

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе чл.-корр. РАН, д.х.н., Дильман А. Д. (председатель), д.х.н., Баранин С.В., д.х.н. Ферштат Л.Л., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Будникова Александра Сергеевича *«Окислительное сочетание N,O-центрированных радикалов с соединениями, содержащими π -связи углерод-углерод и углерод-кислород»*, (научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Крылов И.Б.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Будникова Александра Сергеевича *«Окислительное сочетание N,O-центрированных радикалов с соединениями, содержащими π -связи углерод-углерод и углерод-кислород»* посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Диссертационная работа направлена на поиск новых реакций окислительного сочетания с участием N,O-центрированных радикалов. Одним из актуальных направлений современного органического синтеза является развитие методологии окислительного сочетания. За счет использования атомов водорода в качестве уходящих групп достигается высокая атомная эффективность, минимизируется количество стадий синтеза и отходов, что отвечает принципам зеленой химии и устойчивого развития. Среди различных типов окислительного сочетания, окислительное C–O сочетание является одним из самых сложных из-за большого количества возможных побочных окислительных процессов, таких как фрагментация, гидроксилирование и глубокое окисление исходных реагентов. Одним из возможных путей решения данной проблемы является применение свободных O-радикалов, которые до недавнего времени считались малоселективными интермедиатами. В настоящей диссертационной работе в качестве таких радикалов были предложены долгоживущие N,O-центрированные радикалы, в

том числе генерируемые *in situ* из доступных *N*-гидроксисоединений. Химия *N,O*-центрированных радикалов привлекает большой интерес благодаря широкому спектру их применения, включая живую радикальную полимеризацию, создание органических батарей и магнитных материалов, применение в качестве контрастных агентов в медицине, спиновых меток. В органическом синтезе *N*-окисильные радикалы традиционно используются в качестве селективных органокатализаторов окисления. В настоящем диссертационном исследовании развивается принципиально новое направление – использование свободных *N,O*-центрированных радикалов одновременно в качестве мягких окислителей и *O*- (*N*-) компонентов для селективных процессов окислительного C–O и C–N сочетания.

Новизна работы. *N,O*-Центрированные радикалы, образующиеся из соответствующих *N*-гидроксисоединений (таких как *N*-гидроксиимиды, гидроксамовые кислоты, оксимы, *N*-гидроксибензотриазол) или использующиеся в свободном виде (диацетилиминоксил), предложены как *O*- и *N*-реагенты для эффективного окислительного C–O (C–N) сочетания с моно- и дикарбонильными соединениями, гетероциклическими СН-кислотами, изоксазолонами, фенолами, а также для окислительной дифункционализации виниларенов и алифатических алкенов. Диоксид азота (IV) был использован для селективного введения нитрогруппы в пиразолоны.

Практическая значимость. До настоящего времени из-за низкой стабильности большинства оксимных радикалов не удавалось получить данные РСА для подтверждения их предполагаемой структуры. В настоящей работе установлено пространственное строение оксимных радикалов путем синтеза кристаллического комплекса диацетилиминоксильного радикала с солью меди (II). Полученный комплекс является первым примером участия σ -радикала в синтезе стабильных магнитных материалов.

Развито направление по использованию диацетилиминоксила как радикального реагента в органическом синтезе. Установлено, что диацетилиминоксил является селективным окислителем по отношению к субстратам, содержащим активированные C–H или Het–H связи, а также эффективным перехватчиком образующихся C-центрированных радикалов.

Осуществлено окислительное С–О сочетание β -дикарбонильных соединений и диацетилиминоксила, в котором последний выступает одновременно в роли окислителя и О-компонента для сочетания. Показано, что данная реакция катализируется добавками оснований, кислот и солей меди – нетипичными катализаторами для радикальных реакций. Открыт принципиально новый процесс в химии *N,O*-центрированных радикалов – окислительное С–О сочетание 3-замещенных ацетилацетонатных комплексов меди с диацетилиминоксилом.

Разработан метод окислительного С–О сочетания *N*-гидроксисоединений с барбитуровыми кислотами и кислотами Мельдрума. На примере диацетилиминоксильного радикала показано, что *N*-оксильный радикал может выступать одновременно в качестве окислителя и О-компонента в обнаруженном С–О сочетании.

Открыт безметалльный подход к окислительному С–О сочетанию различных СН-субстратов, в том числе неактивированных, с *N*-гидроксиимидами под действием ди-*трет*-бутилпероксида. Разработанный метод применим для функционализации кетонов, сложных эфиров и карбоновых кислот, которые являются крайне сложными объектами для окислительной СН-функционализации.

Продемонстрировано селективное присоединение *N*-гидроксифталимида и кислорода воздуха к стиролам с использованием *трет*-бутилгидропероксида как радикального инициатора при комнатной температуре.

На примере диацетилиминоксила впервые осуществлено межмолекулярное присоединение оксимных радикалов по двойным С=C связям. Открыта необычная зависимость выхода продукта от степени замещения при двойной связи алкена: наиболее высокие выходы были получены со стерически загруженными алкенами. Показано, что диацетилиминоксил может вступать не только в реакции с образованием связей С–О и О–Н, но также выступать в качестве *N*-радикала с образованием связи С–N.

Разработан масштабируемый и атом-экономичный метод синтеза нового структурного класса фунгицидов – 4-нитропиразолин-5-онов. Полученные вещества обладают высокой фунгицидной активностью, сравнимой с активностью современных коммерческих действующих веществ. Определены ключевые структурные закономерности, отвечающие за проявление наблюдаемой активности.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, синтезированных в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , элементного анализа, а также ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и электронного микроскопа. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя. Соискатель произвел обширный поиск, анализ и обобщение научной информации по методам синтеза *N*-гидроксисоединений, дикарбонильных соединений и их комплексам, а также другим исходным веществам.

Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты (физико-химические исследования выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками ФГБУН ИОХ РАН в Отделе структурных исследований). Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 47 публикаций (в том числе 22 по теме диссертации). Из них **15 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 11 по теме диссертации), 1 патент РФ, 31 тезис на всероссийских и международных конференциях (в том числе 11 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения и новизне полученных результатов диссертационная работа «Окислительное сочетание *N,O*-центрированных радикалов с соединениями, содержащими π -связи углерод-углерод и углерод-кислород» Будникова А.С. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Коллоквиум и лабораторный рецензент рекомендуют диссертационную работу Будникова А.С. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 24.1.092.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (Щекотихин Андрей Егорович, профессор РАН, доктор химических наук, директор ФГБНУ "Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе", зав. Лабораторией химической трансформации антибиотиков, Воскресенский Леонид Геннадьевич, профессор РАН, доктор химических наук, декан факультета физико-математических и естественных наук, заведующий кафедрой органической химии ФГАОУ ВО "Российский университет дружбы народов" и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный

томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Будникова А.С. по теме “Окислительное сочетание *N,O*-центрированных радикалов с соединениями, содержащими π -связи углерод-углерод и углерод-кислород” принято 20 июля 2023 года на заседании диссертационного совета Д 24.1.092.01.

чл.-корр. РАН, д.х.н. Дильман А.Д.

д.х.н. Баранин С.В.

д.х.н. Ферштат Л.Л.

Подписи чл.-корр. РАН, д.х.н. Дильмана А. Д., д.х.н. Баранина С.В., д.х.н. Ферштата Л.Л. заверяю

И.о. ученого секретаря ИОХ РАН, с.н.с.

к.х.н.



Е. В. Стародубцева

20 июля 2023