

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Томилов Ю.В. (председатель), д.х.н., проф. Баранин С.В., д.х.н., проф. Семенов В.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Радулова Петра Сергеевича «Синтез циклических пероксидов из β -дикетонов, δ -дикетонов, β,γ' -трикетонов и H_2O_2 »**, (научный руководитель – член-корр. РАН, проф. РАН д.х.н. Терентьев А. О.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Радулова П.С. «Синтез циклических пероксидов из β -дикетонов, δ -дикетонов, β,γ' -трикетонов и H_2O_2 » посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Диссертационная работа направлена на развитие химии стабильных циклических пероксидов, которая открывает новое неизведанное пространство для поиска лекарств и средств защиты растений. Несмотря на более чем вековую историю химии пероксидов, до сих пор стоит проблема их селективного синтеза. В настоящее время существует ряд методов синтеза пероксидов простого строения, как циклических, так и ациклических, на основе монокарбонильных соединений и пероксида водорода. Карбонильные соединения являются доступными и привлекательными субстратами для синтеза циклических пероксидов. Наличие нескольких карбонильных групп в одной молекуле способствует образованию сложной смеси продуктов как пероксидного, так и не пероксидного строения, что значительно усложняет или делает практически невозможным их разделение и установление структуры. Селективный синтез

пероксидов из ди- и трикарбонильных соединений является очень сложной задачей и остается мало изученной областью в химии.

Органические пероксиды нашли свое широкое применение в низкотемпературной полимеризации: стирола, бутадиена, хлорвинила, акрилатов и этилена. Несмотря на успех использования пероксидов в полимерной промышленности, только недавно химики и фармакологи начали обращать на них внимание, как на фармацевтически значимые молекулы. Это прежде всего связано с тем, что применение их в качестве основы для лекарственных средств не представлялось возможным в виду низкой стабильности существующих пероксидов и отсутствия подходов к получению стабильных структур со связью O-O. Кроме того, биологическую активность органических пероксидов часто связывают с образованием активных форм кислорода, а также неселективным взаимодействием образующихся в ходе разрыва пероксидного фрагмента O-центрированных радикалов с биологическими мишенями.

На сегодняшний день установлено, что циклические органические пероксиды могут быть стабильными и обладают широким спектром биологической активности, а именно, противомаларийной, противогельминтной, противораковой, рострегуляторной и фунгицидной. **Новизна работы** заключается в открытии подходов к созданию новых типов стабильных циклических пероксидов из дикетонов, трикетонов и пероксида водорода, обладающих полезными прикладными свойствами. Разработан общий метод синтеза мостиковых 1,2,4-триоксоланов (озонидов) без использования озона на основе кислотно-катализируемой реакции 1,5-дикетонов с H_2O_2 . Создан катализатор $H_{3+x}PMo_{12-x}^{+6}Mo_x^{+5}O_{40}/SiO_2$ для синтеза мостиковых 1,2,4-триоксоланов и мостиковых 1,2,4,5-тетраоксанов в гетерогенных условиях. Разработан метод селективной конденсации β,γ' -трикетонов и пероксида водорода открывающий путь к синтезу ранее

неизвестных стабильных трициклических моно- и дипероксидов. Установлены факторы, влияющие на их селективную сборку и стабильность.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке методов селективного синтеза циклических пероксидов из ди- и трикарбонильных соединений и H_2O_2 в гомогенных условиях. Разработан доступный и эффективный катализатор для получения циклических пероксидов из дикарбонильных соединений и H_2O_2 в гетерогенных условиях. Установлено, что мостиковые озониды проявляют активность против малярийного плазмодия *Plasmodium falciparum* (3D7), цитотоксическую активность и высокую селективность по отношению к раковым клеткам печени (HepG2) и легких (A549). Мостиковые 1,2,4,5-тетраоксаны проявляют высокую фунгицидную активность по отношению фитопатогенным грибам, поражающих сельскохозяйственные культуры. **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, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР 1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе, высокого разрешения) и элементного анализа. 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 состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным процессам окислительного сочетания с образованием связи сера-азот.

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 Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований №9 и 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 02.00.03 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 20 публикаций, в том числе 7 по теме диссертации. Из них **7 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 7 по теме диссертации), 2 патента РФ, 48 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 13 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Синтез циклических пероксидов из β -дикетон α , δ -дикетон α , β,γ' -трикетон α и H_2O_2 » Радулова П.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. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Радулова П.С. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., Приходченко Петр Валерьевич, заведующий лабораторией пероксидных соединений и

материалов на их основе ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН и д.х.н., Перекалин Дмитрий Сергеевич, заведующий лабораторией функциональных органических соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН) и ведущая организация (ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Радулова П.С. по теме «Синтез циклических пероксидов из β -дикетонов, δ -дикетонов, β,γ' -трикетоннов и H_2O_2 » принято 30 сентября 2020 года на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Томилов Ю.В.

д.х.н., проф. Баранин С.В.

д.х.н., проф. Семенов В.В.

Подписи д.х.н., проф. Томилов Ю.В., д.х.н., проф. Баранин С.В., д.х.н., проф. Семенов В.В., заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



 И. К. Коршевец

30 сентября 2020