

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. Махова Н. Н.; д.х.н., проф. Веселовский В. В.; д.х.н., проф. Иоффе С. Л., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Битюкова Олега Вадимовича «Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока»**, (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 Битюкова О. В. «Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена развитию новых подходов к пероксидированию, ацилоксилированию и галогенированию карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока.

В настоящее время существует широкий ряд методов создания связей углерод-кислород и углерод-галоген на основе реакций нуклеофильного замещения и кросс-сочетания. В последние годы активно развивается альтернативный подход к созданию химических связей - окислительное кросс-сочетание. Этот подход позволяет под действием окислителей *in situ* генерировать из исходных реагентов реакционноспособные частицы,

взаимодействие которых приводит к продукту сочетания. Окислительное сочетание позволяет с высокой атомной эффективностью создавать новые химические связи и, в отличие от классических реакций кросс-сочетания, не требует дополнительных синтетических стадий для введения функциональных групп. Несмотря на значительный прогресс в окислительном сочетании за последние десятилетия, избирательная активация и трансформация определенной связи С-Н остается труднодостижимой целью. Среди всего многообразия реакций сочетания, позволяющих создавать связи С-Х (Х = N, O, S, P, C), образование связи С-О является наименее изученным и наиболее труднодоступным, поскольку для такого типа сочетания особенно остро выражена проблема протекания побочных процессов окисления и фрагментации.

Наряду с методами создания С-О связи, в диссертационной работе уделяется внимание развитию подходов к селективной С-Н функционализации с получением α -галоген карбонильных соединений. В настоящее время методы синтеза таких соединений основаны преимущественно на высокоотходной реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века (бромирование карбоновых кислот молекулярным бромом в присутствии красного фосфора или трибромида фосфора с последующей обработкой реакционной смеси водой или спиртом).

Идея настоящей работы заключается в создании методов окислительной С-О и С-Hal функционализации с использованием различных по природе окислителей: (1) гидропероксидов и их комбинаций с металлами переменной валентности, (2) диацилпероксидов, особенность которых заключается в том, что они одновременно являются и О-компонентами для сочетания, и окислителями, а также (3) электрического тока.

Научная новизна и практическая значимость работы. Открыт ряд процессов окислительного сочетания с образованием связей углерод-кислород на примере сочетания С-реагентов (карбонильных соединений) с О-

реагентами (гидропероксиды, диацилпероксиды, карбоновые кислоты) с применением окислительных систем на основе как химических окислителей, так и электрического тока.

Впервые осуществлено селективное пероксидирование β -дикарбонильных соединений *трет*-бутилгидропероксидом в условиях гетерогенного катализа. Данный результат является нетривиальным, поскольку, как правило, пероксиды склонны к распаду на твердой поверхности в гетерогенных условиях.

Обнаружено, что *трет*-бутилгидропероксид и циклические диацилпероксиды в реакциях окислительного С-О сочетания могут одновременно выполнять две функции: окислителя и О-реагента. На основе этой находки разработан метод пероксидирования α -замещенных барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом и метод ацилоксилирования β -дикарбонильных соединений циклическими диацилпероксидами.

Был расширен подход к созданию связи углерод-кислород, основанный на использовании циклических диацилпероксидов и как окислителей, и как О-компонентов. Обнаружено, что силикагель обладает высокой каталитической активностью в реакции окислительного С-О сочетания β -дикетонов, β -кетозэфиров и β -кетолактонов с диацилпероксидами, а также способствует протеканию последующей реакции декарбоксилирования свободной карбоксильной группы.

Разработан метод электрохимически индуцируемого межмолекулярного С-О сочетания β -дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами. Главной особенностью обнаруженного процесса ацилоксилирования является высокая селективность, несмотря на большое количество возможных путей окисления и восстановления в неразделенной электрохимической ячейке.

Предложен ряд подходов к созданию связи углерод-галоген. Разработана окислительная система на основе солей церия и бромидов щелочных металлов, позволяющая получать эфиры карбоновых кислот и α -бромэфиры карбоновых кислот напрямую из альдегидов. Установлено, что порядок смешения реагентов гетерогенной реакционной смеси определяет направление реакции в сторону селективного образования либо эфиров карбоновых кислот, либо α -бромэфиров карбоновых кислот. Предложенный метод синтеза α -бромэфиров карбоновых кислот расширяет спектр подходов к получению этого класса соединений, которые ранее преимущественно синтезировали по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века.

Разработан универсальный метод синтеза α -галогенкетонов и α,α' -дигалогенкетонов путем последовательного окисления и галогенирования вторичных спиртов с помощью системы пероксид водорода – галогенводородная кислота.

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. Использованы 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 углерод-кислород и углерод-галоген.

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 27 публикаций, в том числе 25 по теме диссертации. Из них **12 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 9 по теме диссертации), 1 патент РФ, 19 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 16 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока» Битюкова О.В. 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 Битюкова О.В. 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., проф. Белоглазкина Е. К., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и к.х.н., с.н.с. Чусов Д. А., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»)) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Битюкова О. В. по теме «Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока» принято 30 сентября 2020 года на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Махова Н. Н.

д.х.н., проф. Веселовский В. В.

д.х.н., проф. Иоффе С. Л.

Подписи д.х.н., проф. Маховой Н. Н., д.х.н., проф. Веселовского В. В., д.х.н., проф. Иоффе С. Л. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

 И. К. Коршевец

30 сентября 2020

