

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. Ракитин О. А., д.х.н. Дильман А. Д., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Крылова Игоря Борисовича «Окислительное С-О сочетание алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами»**, (научный руководитель – д.х.н. Терентьев А. О.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Крылова И. Б. “Окислительное С-О сочетание алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена развитию малоизученного класса процессов — окислительного С-О кросс-сочетания, на примере взаимодействия фундаментальных для органической химии типов соединений: оксимов, N-гидроксиимидов, N-гидроксиамидов (O-N реагентов), а также алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов (C-H реагентов).

В последнее десятилетие изучению процессов окислительного кросс-сочетания уделяется повышенное внимание, поскольку они позволяют осуществить образование новой связи между молекулами с высокой атомной эффективностью и, как правило, основаны на доступных исходных соединениях. Для осуществления окислительного сочетания не требуется проведения дополнительных синтетических стадий введения в молекулы функциональных групп (-Hal, -OTf, -BR₂, -SnR₃, -SiR₃, -ZnHal, -MgHal и др.), необходимых в других вариантах кросс-сочетания. Таким образом,

окислительное сочетание — перспективный подход к снижению отходности и количества стадий органического синтеза.

Окислительному С-О сочетанию посвящено более 100 публикаций за последние 5 лет, однако подавляющее большинство разработанных методов сильно ограничено по структуре пригодных для сочетания С- и О-реагентов, часто один из них используется в избытке для подавления побочных процессов. В связи с этими ограничениями возникает проблема поиска новых реакций окислительного С-О сочетания. Также актуальной остается задача изучения механизмов этих реакций, поскольку большинство процессов сочетания, обнаруженных в последние годы, детально не изучены.

Новизна работы. Существенно расширена область применения производных гидросиламина и генерируемых из них О-центрированных радикалов в реакциях окислительного С-О сочетания. Продемонстрирована возможность использования иминоксильных радикалов, генерируемых из оксимов, в селективных межмолекулярных реакциях сочетания. До настоящего времени эти радикалы почти не находили применения в органическом синтезе. Впервые осуществлено окислительное С-О сочетание β-дикарбонильных соединений с производными гидросиламина: оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами. Обнаружено окислительное сочетание N-гидроксифталимида с 2-замещенными малонитрилами и циануксусными эфирами. На основе обнаруженных реакций были разработаны препаративные методы, позволившие получить структурный ряд новых веществ с ключевым фрагментом гидросиламина.

Предложен радикальный механизм реакции, включающий генерирование из производных гидросиламина N-оксильных радикалов, образование которых доказано методом спектроскопии ЭПР.

Показано, что под действием окислителей, таких как $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ и KMnO_4 , протекает реакция окислительного С-О сочетания алкиларенов с N-гидроксифталимидом. Осуществлено препаративное окислительное С-О сочетание алкиларенов и их аналогов с N-гидроксифталимидом (NHPI) под действием церий (IV) аммоний нитрата.

Практическая значимость. Расширена методология окислительного С-О сочетания. Предложенные в работе методы представляют собой эффективный, удобный и экономичный подход к синтезу О-замещенных производных гидроксиламина.

Продукты окислительного С-О сочетания с участием оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов представляют интерес как объекты для биологических испытаний, поскольку присутствующий в них ключевой фрагмент гидроксиламина встречается в структурах соединений с разнообразной биологической активностью.

Степень достоверности. 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 и масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения). 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. Соискатель произвел обширный поиск, анализ и обобщение научной информации по методам окислительного С-О сочетания, а также самостоятельно осуществлял реакции окислительного С-О сочетания, описанные в диссертационной работе. Соискатель самостоятельно выбирал окислители, модельные соединения и условия синтеза, планировал эксперименты по установлению и подтверждению механизмов обнаруженных реакций, в том числе осуществлял пробоподготовку для экспериментов с применением спектроскопии ЭПР. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических 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 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 00.02.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 29 публикаций, в том числе 9 по теме диссертации. Из них **15 статей в журналах, рекомендованных ВАК** (в том числе 3 по теме диссертации), 14 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 6 по теме диссертации).

Диссертационная работа Крылова И. Б. была рассмотрена на межлабораторном коллоквиуме лабораторий 13, 30, 31, 14, 33, 34 и 37 от 5 июня 2014 г., протокол №2.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Окислительное С-О сочетание алкиларенов, β-дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами” Крылова И. Б. 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 Крылова И. Б. 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., Кочетков К. А., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской

академии наук и д.х.н., проф. Травень В. Ф., Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Крылова И. Б. по теме “Окислительное С-О сочетание алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами” принято 17 июня 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.

д.х.н. Дильман А. Д.

Подписи д.х.н., проф. Томилова Ю. В., д.х.н., проф. Ракитина О. А. и д.х.н. Дильмана А. Д. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, д.х.н., проф. Коршевец И. К.

Коршевец И. К.

17 июня 2014 г.

