

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.222.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 18.11.2014 г. № 14

О присуждении Крылову Игорю Борисовичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Окислительное С-О сочетание алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами» по специальности 02.00.03 (Органическая химия) принята к защите 17 июня 2014 г., протокол № 8, диссертационным советом Д 002.222.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Соискатель Крылов Игорь Борисович 1988 года рождения, в 2011 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом с отличием ВСА 1043661, работает инженером-исследователем в ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — доктор химических наук, доцент Терентьев Александр Олегович.

Официальные оппоненты:

Травень Валерий Федорович (доктор химических наук, профессор, декан ВХК РАН, факультета Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева);

Кочетков Константин Александрович (доктор химических наук, заведующий Лабораторией гомолитических реакций элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук) дали **положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук в своем **положительном заключении**, подписанном Касаикиной Ольгой Тарасовной (доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией жидкофазного окисления ИХФ РАН) указала, что диссертационная работа И. Б. Крылова по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Крылов Игорь Борисович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям методологии органического синтеза, окислительных процессов, свободнорадикальных реакций, изучению механизмов реакций в органической химии, химии β -дикарбонильных соединений.

На автореферат поступило 8 положительных отзывов: д.х.н. А. Л. Перкеля (Профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ, г. Кемерово); д.х.н. В. В. Чапуркина (Профессор кафедры органической химии ВолгГТУ, г. Волгоград); д.х.н. Б. С. Орлинсона (Директор ЦКП «ФХМИ» ФГБОУ ВПО ВолгГТУ, г. Волгоград); д.х.н. В. Н. Одинокова (Заведующий лабораторией органического синтеза ИНК РАН, г. Уфа) и д.х.н., члена-корреспондента РАН У. М. Джемилева (Директор ИНК РАН, г. Уфа); к.х.н. Ю. В. Карпычева (Начальник лаборатории ОАО «ГосНИИ «Кристалл», г. Дзержинск); д.х.н. А. В. Аксенова (Заведующий кафедрой химии СКФУ, г. Ставрополь) и к.х.н. Д. А. Лобача (Доцент кафедры химии СКФУ, г. Ставрополь); д.х.н. А. В. Васильева (Заведующий кафедрой химии СПбГЛТУ, Санкт-Петербург); Prof. Dr. В. А. Азова (Professor, University of Bremen, Bremen, Germany). Изложенные замечания по работе не носят принципиального

характера, относятся к оформлению автореферата и сводятся к неполноте описания методик проведения синтеза, выделения продуктов; определения их выходов, структуры и чистоты; обсуждения образования побочных продуктов и механизма реакции. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и опубликованных по теме диссертации статьях.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. Смит В. А. (В.н.с. лаб. №11 ИОХ РАН); д.х.н. Дильман А. Д. (Заведующий лаб. №8 ИОХ РАН); д.х.н., Беленький Л. И. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Веселовский В. В. (Заведующий лаб. №7 ИОХ РАН); чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Громов С. П. (Заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН); д.х.н., проф. Ширинян В. З. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Пивницкий К. К. (В.н.с. лаб. №7 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Травень В. Ф. (Декан ВХК РАН, факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева); д.х.н., проф. Ракитин О. А. (Заведующий лаб. №31 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Иоффе С. Л. (В.н.с. лаб. №42 ИОХ РАН); д.х.н. Хомутов А. Р. (В.н.с. лаборатории молекулярных основ действия физиологически активных соединений ИМБ РАН); чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Нифантьев Н. Э. (Заведующий лаб. №52 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Шелимов Б. Н. (В.н.с. лаб. №33 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **31 опубликованную работу**, в том числе **9 работ по теме диссертации**, из которых **3 опубликованы в рецензируемых научных изданиях**. Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях, подготовленных Крыловым И.Б. и опубликованных в ведущих международных журналах, каждая из них посвящена одному из 3 типов реакций окислительного C-O сочетания, обнаруженных и изученных автором. Остальные 6 публикаций по теме диссертации являются тезисами докладов на научных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Terent'ev A.O., Krylov I.B., Sharipov M.Y., Kazanskaya Z.M., Nikishin G.I. Generation and cross-coupling of benzyl and phthalimide-N-oxyl radicals in a cerium(IV) ammonium nitrate/N-hydroxyphthalimide/ArCH₂R system // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68. – Issue 50. – P. 10263-10271. DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.018
2. Terent'ev A.O., Krylov I.B., Timofeev V.P., Starikova Z.A., Merkulova V.M., Ilvovaisky A.I., Nikishin G.I. Oxidative C-O Cross-Coupling of 1,3-Dicarbonyl

Compounds and Their Heteroanalogues with N-Substituted Hydroxamic Acids and N-Hydroxyimides // *Adv. Synth. Catal.* – **2013**. – Vol. 355. – Issue 11-12. – P. 2375-2390. DOI: 10.1002/adsc.201300341

3. Krylov I.B., Terent'ev A.O., Timofeev V.P., Shelimov B.N., Novikov R.A., Merkulova V.M., Nikishin G.I. Iminoxyl Radical-Based Strategy for Intermolecular C-O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes // *Adv. Synth. Catal.* – **2014**. – Vol. 356. – Issue 10. – P. 2266-2280. DOI: 10.1002/adsc.201400143

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны процессы окислительного C-O сочетания оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами (СН-реагенты), а также N-гидроксифталимида (ОН-реагент) с алкиларенами и родственными соединениями (СН-реагенты).

Предложены и экспериментально обоснованы радикальные механизмы осуществленных впервые в ходе диссертационной работы процессов окислительного C-O сочетания с участием оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов.

Доказано образование N-оксильных радикалов из ОН-реагентов в условиях разработанного окислительного сочетания с β -дикарбонильными соединениями с применением спектроскопии ЭПР, что подтверждает предложенный механизм.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано селективное протекание реакции окислительного C-O сочетания оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями под действием одноэлектронных окислителей и родственных окислительных систем ($\text{Mn}(\text{OAc})_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$, $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ и др.).

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы доступные и широко применяемые окислители и окислительные системы, а также

базовые классы органических соединений: оксимы, β -дикарбонильные соединения, алкиларены и др.

Изложены экспериментальные и литературные данные, позволившие предложить вероятные механизмы обнаруженных процессов сочетания.

Изучено влияние структуры исходных СН- и ОН-реагентов, природы окислителя и других факторов на выход целевого продукта окислительного С-О сочетания.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Созданы новые методы окислительного сочетания, а именно: впервые осуществлено окислительное С-О сочетание оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами (СН-реагенты); разработан новый метод сочетания N-гидроксифталимида (ОН-реагент) с алкиларенами.

Определены границы применения предложенных методов.

Представлены разработанные препаративные методики окислительного С-О сочетания, которые позволяют получать О-замещенные производные гидроксиламина с высокими выходами из доступных исходных соединений. Большинство продуктов является новыми веществами, родственными по структуре веществам с широким спектром биологической активности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C спектроскопия ЯМР, элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по окислительным процессам, родственными обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоит в: разработке условий селективного окислительного С-О сочетания алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их

аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами; исследовании влияния различных факторов на выход целевых продуктов сочетания, в особенности, природы окислителя и структур исходных субстратов; разработке экспериментов по установлению механизма обнаруженных процессов, в том числе с применением ЭПР спектроскопии; интерпретации данных физико-химических методов анализа; подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Крылову Игорю Борисовичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 20, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Ученый секретарь

Диссертационного совета д.х.н. Родиновская Л.А.

18 ноября 2014 г.

Подписи Г.И. Никишина и Л.А. Родиновской заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н. И.К. Коршевец



СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 002.222.01

при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки

Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

от 18 ноября 2014 г.

Заместитель председателя: чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Ученый секретарь: д.х.н. Родиновская Л.А.

На заседании Совета присутствуют следующие члены Совета:

1. Никишин Г.И.	чл.-корр. РАН	02.00.03
2. Родиновская Л.А.	д.х.н.	02.00.03
3. Беленький Л.И.	д.х.н., проф.	02.00.03
4. Бубнов Ю.Н.	академик	02.00.03
5. Веселовский В.В.	д.х.н., проф.	02.00.10
6. Громов С.П.	чл.-корр. РАН	02.00.03
7. Дильман А.Д.	д.х.н.	02.00.03
8. Злотин С.Г.	д.х.н., проф.	02.00.03
9. Иоффе С.Л.	д.х.н., проф.	02.00.03
10. Краюшкин М.М.	д.х.н., проф.	02.00.03
11. Махова Н.Н.	д.х.н., проф.	02.00.03
12. Нифантьев Н.Э.	чл.-корр. РАН	02.00.10
13. Петросян В.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
14. Пивницкий К.К.	д.х.н., проф.	02.00.10
15. Ракитин О.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
16. Семёнов В.В.	д.х.н.	02.00.03
17. Смит В.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
18. Томилов Ю.В.	д.х.н., проф.	02.00.03
19. Усов А.И.	д.х.н., проф.	02.00.10
20. Хомутов А.Р.	д.х.н.	02.00.10

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Защищает кандидатскую диссертацию **Крылов Игорь Борисович**. Официальные оппоненты: проф. Травень Валерий Федорович (РХТУ им. Д.И. Менделеева) и д.х.н. Кочетков Константин Александрович (ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова). Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук. Научный руководитель: доцент Терентьев Александр Олегович. Название не буду читать, вы сами покажете, оно уже есть на экране. Слово предоставляется Родиновской Людмиле Александровне для ознакомления с документами диссертанта.

Д.х.н. Родиновская Л.А.: Читает документы.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Есть ли вопросы? Вопросов нет. Спасибо. Игорь Борисович, Вам слово для доклада. Пожалуйста.

Крылов И.Б.: Выступает с докладом.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Есть ли вопросы? Да, пожалуйста.

Д.х.н. Смит В.А.: Скажите пожалуйста, у Вас во всех случаях реакции были гомогенными или гетерогенными или смешанные случаи есть, когда где-то гомогенные, где-то гетерогенные. Вы сравниваете окислители, но условия то разные.

Крылов И.Б.: Действительно, в зависимости от окислителя и используемого растворителя фазовый состав реакции отличается. Но в работе использовались хорошо известные окислители, в том числе в растворителях, в которых они часто используются, то есть свойства этих окислителей хорошо известны.

Д.х.н. Смит В.А.: Покажите какую-нибудь таблицу, чтобы разговор был конкретным. Вот например эту. У Вас триацетат марганца растворим в уксусной кислоте?

Крылов И.Б.: Он достаточно плохо растворим в уксусной кислоте, и реакция идет по мере его растворения.

Д.х.н. Смит В.А.: Но MnO_2 вовсе не растворим?

Крылов И.Б.: Совершенно верно.

Д.х.н. Смит В.А.: Значит какой смысл сравнивать? Речь тут идет просто о том, что хорошо, что плохо.

Крылов И.Б.: Цель экспериментов, приведенных в таблице была не только в сравнении, но и в поиске оптимальных условий, поэтому естественно, использовались разные по природе окислители. Помимо этого я могу сказать, что в случае марганец-содержащих окислителей реакция по-видимому происходит в растворе, и во всех случаях, какой бы марганец-содержащий окислитель мы не использовали большое значение имеют промежуточно образующиеся ионы марганца (III). В целом, да, процесс сложен, в зависимости от окислителя меняется эффективность процесса.

Д.х.н. Смит В.А.: Покажите последний слайд, там где выводы. Что Вы имеете в виду, когда говорите о потенциально биологически активных соединениях? Это вообще термин абсолютно неопределенный, вообще, любое соединение является потенциально биологически активным, любое, серная кислота, например.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Еще как.

Д.х.н. Смит В.А.: Какой смысл использования этого термина, не имеющего строгого смысла?

Крылов И.Б.: При составлении этой фразы я руководствовался тем, что полученные продукты близки по структуре к определенным соединениям с биологической активностью, но поскольку спектр биологической активности этих соединений, к которым наши по структуре близки, очень широк, конкретизация на данном этапе затруднительна.

Д.х.н. Смит В.А.: Я просто против использования терминов, не имеющих строгого значения. Вы могли бы сказать аналогов биологически активных соединений, потому что это действительно аналоги. А потенциально биологически активные, этот термин использовался лет 30-40, тогда же и подвергся жесточайшей критике, он исчез, а теперь воскрес снова.

Крылов И.Б.: Спасибо за замечание. Имелась в виду именно аналогия с известными биологически активными соединениями.

Д.х.н. Дильман А.Д.: У меня такой вопрос. У Вас везде примеры, где один кислый водород, а обычные 1,3-дикарбонильные соединения с двумя кислыми водородами, незамещенные — что будет?

Крылов И.Б.: Мы пробовали провести реакцию с незамещенными бета-дикарбонильными соединениями. По-видимому, в этом случае продукт сочетания образуется, но он неустойчив, претерпевает фрагментацию с разрывом N-O связи. В результате реакции был выделен фталимид, что как раз и свидетельствует о разрыве N-O связи. И также мы основывались на том, что подобная фрагментация производных N-гидроксифталимида с атомом водорода при атоме углерода известна в литературе.

Д.х.н. Беленький Л.И.: У меня два вопроса, первый вопрос совсем простой. Насколько стабильны продукты вашей реакции?

Крылов И.Б.: Эти продукты стабильны при хранении при комнатной температуре за исключением некоторых единичных случаев, например, соединение с галоген-заместителем в бета положении. А также они устойчивы в условиях реакции, в уксусной кислоте, даже если температура реакции будет повышена до 80-100 °С в течение времен порядка часа с продуктами ничего не происходит.

Д.х.н. Беленький Л.И.: И второй вопрос. Из доклада мне казалось, что у Вас имеются просто предположения о механизме, а вот во втором выводе говорится, что радикальные механизмы экспериментально обоснованы. Какие конкретно экспериментальные данные Вы получили?

Крылов И.Б.: Действительно по установлению механизма было проведено большое количество экспериментов, лишь некоторые из которых прозвучали в докладе, так как время доклада ограничено. В случае реакции сочетания с бета-дикарбонильными соединениями механизм был предложен, прежде всего, на основании однозначного доказательства образования N-оксильных радикалов в условиях реакции методом спектроскопии ЭПР. В том числе, были проведены

даже количественные измерения ЭПР, в которых было показано, что под действием окислителей, эффективных в окислительном С-О сочетании, из оксима образуются высокие концентрации иминоксильного радикала, в некоторых случаях оксим даже почти количественно превращается в иминоксильный радикал. Таким образом, образование радикала не может быть каким-то побочным процессом, не имеющим отношения к основной реакции. Что касается одноэлектронного окисления бета-дикарбонильных соединений, то эта стадия также представляется очень вероятной, так как при исследовании влияния окислителя на выход продукта сочетания было опробовано большое число окислителей, и среди них были эффективны только те, для которых известно из литературы свойство проводить одноэлектронное окисление дикарбонильных соединений. Что касается сочетания с алкиларенами, окисление алкиларенов в этой системе протекает именно под действием фталимид-N-оксильного радикала, а не церий (IV) аммоний нитрата, эта первая стадия процесса описана в литературе, обычно N-гидроксифталимид используют в качестве радикального медиатора окисления алкиларенов до карбонильных соединений, а в нашем случае удалось осуществить окислительное С-О сочетание. Далее, почему мы утверждаем, что не образуется бензильного катиона. Во-первых, реакция проходит с высокими выходами в таких растворителях, как, например, уксусная кислота. В случае образования бензильного катиона следовало бы ожидать образования бензилацетата, однако этого не наблюдается. Более того, был проведен дополнительный эксперимент, в котором моделировали образование бензильных катионов: использовали бензиловый спирт, кислоту, в остальном условия соответствовали условиям окислительного С-О сочетания. В этом случае как раз наоборот, не образовывался продукт сочетания с N-гидроксифталимидом, а образовывался бензилацетат. Т.е. показано, что исследуемая реакция окислительного С-О сочетания протекает не через нуклеофильную атаку N-гидроксифталимида по бензильному катиону, а именно через радикальную рекомбинацию.

Д.х.н. Беленький Л.И.: Вы говорили что иминоксильный радикал из оксима у Вас количественно получается. Вы не пробовали сначала его сгенерировать и потом добавить второй компонент?

Крылов И.Б.: Его можно сгенерировать, но поскольку он устойчив только в растворе в течение некоторого времени, то в чистом виде его получить нельзя. Реакцию так как Вы говорите провести можно, но с препаративной точки зрения для достижения большего выхода более удачным является смешение дикарбонильного соединения с оксимом и потом добавление окислителя.

Д.х.н. Беленький Л.И.: Я понимаю, что для выхода это хорошо, но вот сделали радикал в растворе, количественно, добавить туда ацетоуксусный эфир или что у Вас там, что будет?

Крылов И.Б.: Реакция пойдет, если в смеси будет содержаться дополнительное количество окислителя, потому что сам радикал с дикарбонильным соединением не реагирует, если нет еще дополнительно одноэлектронного окислителя.

Д.х.н. Веселовский В.В.: Скажите пожалуйста, вот недавно я смотрел обзор по дезоксимированию, и практически все окислители, которые Вы использовали используются для этой цели. К тому же видите, у Вас в правой части таблицы некоторые выходы крайне низки. Может это как раз и связано с протеканием дезоксимирования исходных оксимов?

Крылов И.Б.: Да, в диссертации я подчеркивал, что практически все марганец-содержащие окислители ранее использовались для дезоксимирования оксимов, а в данном случае удастся уловить этот образующийся N-оксильный радикал и предотвратить его более глубокое окисление. Побочные продукты дезоксимирования (кетоны) наблюдались в случае оксимов без электроноакцепторных групп.

Чл.-корр. РАН Громов С.П.: Меня заинтересовала реакция окислительного сочетания с алкиларенами, прежде всего с толуолом. Скажите пожалуйста, а

гетероаналоги вы не пробовали, например альфа-, бета-, гамма-пиколин, метилпиридины? Там протекает такая реакция?

Крылов И.Б.: Она может протекать, но с пиколинами мы получили низкие выходы, вероятно, из-за того, что в кислых условиях реакции пиридиновый атом азота гетероцикла протонируется.

Чл.-корр. РАН Громов С.П.: Не пробовали ли Вы сочетать перекись водорода с какими либо из металл-содержащих окислителей? Возможно это позволило бы увеличить выход?

Крылов И.Б.: Да, было проведено достаточно много экспериментов, в которых использовались пероксиды или молекулярный кислород в качестве окислителей с добавлением каталитических количеств солей металлов. Но в этом случае реакция сопровождалась побочным процессом гидроксирования и, иногда, фрагментации дикарбонильного соединения с потерей ацильного фрагмента и образованием альфа-дикарбонильного соединения. Тем не менее нельзя исключить, что если приложить большие усилия к подбору окислительной системы, то удастся реализовать обнаруженную в работе реакцию селективно с каталитическим количеством металла.

Д.х.н. Ширинян В.З.: У меня вопрос по механизму сочетания с алкиларенами. Во-первых, если реакция протекает по радикальному механизму, видите ли Вы, например, получение из толуола или ксилола различных аренов? Во-вторых, если это по радикальному механизму протекает, то почему у Вас, например, не образуются из ксиолов различные оксимирования по алкильным заместителям. Такое ощущение, что это не радикальный механизм, поскольку тогда видели бы очень много различных продуктов радикальной реакции.

Крылов И.Б.: Продуктов гоморекомбинации бензильных радикалов не наблюдалось, но это нас абсолютно не удивило, потому что селективность всех процессов, обнаруженных в настоящей диссертационной работе, по-видимому, основывается на том, что есть O-радикал, который более стабилен и присутствует в более высоких концентрациях в реакционной смеси и C-

радикал, который генерируется медленнее и присутствует в на порядок меньших концентрациях. В результате, С-радикалы перехватываются О-радикалами и реакция проходит селективно.

Д.х.н. Ширинян В.З.: С ксилолом у Вас образуется биспродукт?

Крылов И.Б.: Нет, потому что в случае сочетания с алкиларенами, в отличие от сочетания с бета-дикарбонильными соединениями, использовался избыток СН-реагента, и поэтому получали продукт монозамещения, по одной из метильных групп. Помимо избытка, образованию побочных продуктов препятствует вводимый фталимид-N-оксильный заместитель, который все же несколько деактивирует метильную группу, к которой присоединен, к дальнейшей атаке фталимид-N-оксильным радикалом.

Д.х.н. Пивницкий К.К.: По поводу дезоксимирования, Вы сказали, что если не добавлять субстрата, то при генерации этого О-радикала происходит дезоксимирование?

Крылов И.Б.: Одно из возможных направлений — это дезоксимирование.

Д.х.н. Пивницкий К.К.: Можно ли из этого считать, что реакции дезоксимирования протекают по радикальному механизму? Дело в том, что эти реакции протекают и со многими другими окислителями, которые не являются одноэлектронными, и там, по-видимому, радикальный механизм не возможен.

Крылов И.Б.: Совершенно верно, образование N-оксильных радикалов — это лишь один из возможных путей, который реализуется под действием металл-содержащих окислителей, особенно одноэлектронных. Многие другие окислители атакуют атом азота оксима, и дезоксимирование может протекать по нерадикальному механизму.

Д.х.н. Травень В.Ф.: Влияние рН на эти процессы Вы как-нибудь отмечали? Вы говорите о кислых условиях, но у Вас там есть и нейтральные растворители.

Крылов И.Б.: На данном этапе этот вопрос специально не исследовался. В случае сочетания с бета-дикарбонильными соединениями оптимальный растворитель — уксусная кислота — подразумевает кислую среду, а в случае

сочетания с алкиларенами церий (IV) аммоний нитрат является кислотным реагентом.

Д.х.н. Травень В.Ф.: А опыты в ацетонитриле?

Крылов И.Б.: В ацетонитриле реакция хорошо протекала с перхлоратом железа, в этом случае когда перхлорат железа (III) окисляет бета-дикарбонильное соединение и оксим выделяется кислота, поэтому условия опять получаются кислотными.

Д.х.н. Травень В.Ф.: К катализу эти работы имеют отношение? У Вас там две публикации в каталитическом журнале, с чем это связано?

Крылов И.Б.: Катализ тут в некотором роде присутствует. Например, в сочетании алкиларенов с N-гидроксифталимидом последний одновременно является и медиатором окисления и реагентом для сочетания. А в случае окислительного сочетания с бета-дикарбонильными соединениями одна из систем, которая была использована, это перманганат калия с добавлением каталитических количеств ацетата кобальта. В данном случае соль кобальта выполняет роль катализатора.

Д.х.н. Ракитин О.А.: 13 слайд можно пожалуйста? Вот у Вас очень интересный пример, где в сочетании с оксимом образуется смесь двух изомеров (E/Z изомеров). Вопрос вот какой, сохраняется ли это соотношение изомеров от исходного оксима к продукту сочетания? Это могло бы говорить и о механизме.

Крылов И.Б.: Соотношение изомеров отличается, и это не противоречит механизму, потому что для иминоксильных радикалов известна конфигурационная нестабильность, в отличие от оксима в радикале конфигурация C=N связи может меняться.

Д.х.н. Иоффе С.Л.: Скажите пожалуйста, есть ли у Вас какие-нибудь концентрационные исследования, т.е. зависимости выхода продукта от концентрации или все проводилось в стандартных условиях?

Крылов И.Б.: Концентрации менялись при масштабировании синтеза, естественно мы непропорционально меняли количество растворителя. Можно

сказать, что результат реакции не сильно зависит от концентраций, другими словами, реакция в широком диапазоне концентраций протекает селективно с высокими выходами.

Д.х.н. Хомутов А.Р.: Не пробовали ли вы у продуктов сочетания с алкиларенами снимать защитную группу, для получения соответствующего гидросиламина?

Крылов И.Б.: Мы не стали этого делать, поскольку это уже описанная синтетическая трансформация, которая может быть легко осуществлена с высоким выходом для таких продуктов.

Д.х.н. Хомутов А.Р.: Я спросил это потому, что в химии гидросиламинов достаточно ограничен синтетический потенциал, обычно исходят из спирта или галоидного алкила, чтобы получить О-замещенные гидросиламины. А в Вашем случае, в случае алкиларенов, можно в принципе говорить о новом пути синтеза, когда Вы из толуола получаете О-бензилгидросиламин, такого не было в химии гидросиламинов ранее никогда, я бы с этой точки зрения хотел бы посмотреть, может быть это возможно.

Крылов И.Б.: Были единичные примеры, в случае сочетания с алкиларенами, то есть, если первые две реакции (на слайде) вообще не были известны, то один пример препаративного сочетания N-гидросифталимида с алкиларенами есть, сочетание проводили в других условиях по сравнению с данной работой. И действительно, в работе много внимания уделено именно N-гидросифталимиду, потому что этот реагент является основным для введения в молекулы фрагмента гидросиламина за счет того, что потом легко удалить фрагмент фталевой кислоты.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Пожалуйста, еще вопросы?... Спасибо, и я предоставляю слово научному руководителю, Александру Олеговичу Терентьеву.

Д.х.н. Терентьев А.О.: Выступает с отзывом о Крылове И.Б. (отзыв прилагается).

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо, мы слушаем отзывы, которые поступили в совет.

Д.х.н. Родиновская Л.А.: Зачитывает выписку из протокола межлабораторного коллоквиума лабораторий №13, 30, 31, 14, 33, 34 и 37 ИОХ РАН, отзыв ведущей организации и отзывы, поступившие на автореферат диссертации Крылова И.Б. (документы прилагаются).

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Пожалуйста, ответьте на замечания.

Крылов И.Б.: По отзыву ведущей организации, со всеми замечаниями я согласен. В диссертационной работе был опробован большой набор различных окислителей, поэтому детальное изучение каждой осуществленной реакции не представлялось возможным. Что касается побочных продуктов реакции, в случае сочетания с бета-дикарбонильными соединениями иногда наблюдалось гидроксирование, а также фрагментация с потерей ацильного фрагмента и формированием альфа-дикарбонильного соединения. Из оксимов иногда образовывались кетоны, продукты дезоксимирования. В случае сочетания с метиларенами по спектру ^1H ЯМР иногда наблюдали образование альдегида. Теперь несколько комментариев по замечаниям в отзывах на автореферат диссертации. К вопросу Перкеля Александра Львовича о мерах по предотвращению контакта реакционной смеси с молекулярным кислородом и возможности реакции С-радикалов с молекулярным кислородом. В подавляющем большинстве осуществленных реакций никаких предосторожностей не предпринималось, реакции проводились в атмосфере воздуха. При этом выход реакции не возрастал при проведении реакции в атмосфере аргона. Вероятно, это объясняется тем, что в разработанных условиях концентрации генерируемых N-оксильных радикалов превосходят концентрации растворенного кислорода воздуха, и поэтому целевое сочетание происходит селективно. По вопросу Орлинсона Бориса Семеновича “достаточно ли данных спектроскопии ЭПР для доказательства образования N-оксильных радикалов и построения на этом объяснения механизма реакции?”. Спектры ЭПР радикалов А и D (изображены на слайде) были описаны в

литературе, и в них является очень характерической константа расщепления на атоме азота, которая позволила однозначно отнести сигналы в спектрах ЭПР именно к изображенным на слайде N-оксильным радикалам. К тому же были проведены количественные измерения ЭПР в случае оксима 2 и иминоксильного радикала D (изображены на слайде), поэтому, эти данные можно считать вполне достоверным доказательством протекания реакции через образование N-оксильных радикалов. Что касается замечаний об отсутствии в автореферате данных по установлению структуры продуктов, отсутствию детальных методик проведения экспериментов и выделения соединений, то все эти данные содержатся в тексте диссертации и в опубликованных по работе статьях. В автореферат эти данные просто не поместились. Для определения выхода соединения выделяли в чистом виде колоночной хроматографией, строение продуктов подтверждалось данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, также для одного из продуктов был осуществлен рентгеноструктурный анализ. По отзыву Карпычева Юрия Владимировича. Под временем реакции подразумевается время от прибавления к смеси субстратов окислителя до начала обработки смеси для выделения продуктов. “Доказывалось ли образование радикалов из бета-дикарбонильных соединений?” — хотелось бы отметить, что предполагаемый механизм не утверждает однозначно образования C-радикалов. Он также допускает образование целевых продуктов в результате взаимодействия N-оксильных радикалов с интермедиатом В (изображен на слайде). По этой же причине факт, что при проведении реакции сочетания динитрила с другими ОН-реагентами (кроме N-гидроксифталимида) не наблюдается конверсии динитрила не противоречит механизму представленному на слайде для дикарбонильных соединений. И по вопросу Александра Викторовича Васильева: “Можно ли провести функционализацию второй метильной группы в ксилолах?” — да, теоретически это возможно, но в данной диссертационной работе использовался избыток алкиларена, поэтому происходила функционализация только одной из метильных групп. Для

получения продукта дизамещения нужно использовать меньшие количества ксилола, но при этом, вероятно, выход продукта будет достаточно низким. Пожалуй у меня все.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо, переходим к обсуждению работы. Я предоставляю слово официальному оппоненту профессору Травеню Валерию Федоровичу.

Д.х.н. Травень В.Ф.: Выступает с отзывом (отзыв прилагается).

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Так, Вам слово для ответа на замечания оппонента.

Крылов И.Б.: Спасибо, Валерий Федорович. Немного об этом уже шла речь, по поводу замечания о механизме реакции сочетания N-гидроксифталимида с алкиларенами. Действительно, известно, что церий (IV) аммоний нитрат — сильный одноэлектронный окислитель, который может окислять в том числе и алкиларены. Поэтому естественно возникает вопрос, почему мы считаем, что именно фталимид-N-оксильный радикал служит для отрыва атома водорода из бензильного положения, а не церий (IV) аммоний нитрат. Под действием церий (IV) аммоний нитрата окисление алкиларенов происходит более медленно, при более высоких температурах, а в присутствии N-гидроксифталимида этот процесс сильно ускоряется и по этой теме есть ряд работ, таким образом общепризнано, что активным интермедиатом в отрыве атома водорода из бензильного положения является именно фталимид-N-оксильный радикал. По вопросу о воспроизводимости определения выходов. Надо сказать, что большое количество экспериментов, которое присутствует в диссертации приводится не случайно. Дело в том, что все многочисленные результаты, приведенные в таблицах по оптимизации условий синтеза, по изучению влияния размера частиц окислителя на выход продукта, скорости подачи окислителя в зону реакции — все эти результаты полностью согласуются и подтверждают предложенный механизм. Многие из экспериментов, особенно ключевые и неочевидные воспроизводились неоднократно, поэтому случайные колебания в выходах были исключены. Во

всех таблицах приводятся выходы выделенных продуктов, чтобы исключить возможную погрешность в определении выхода из-за потерь при выделении продукта колоночной хроматографией, также проводился контроль состава смеси продуктов реакции по спектрам ^1H ЯМР. Что касается методики количественного определения концентрации иминоксильного радикала по спектру ЭПР. Действительно, количественные измерения ЭПР встречаются в работах по органической химии значительно реже, чем качественное наблюдение радикалов, однако закономерности, влияющие на интенсивность сигнала в спектре ЭПР, хорошо изучены, тут играет роль ряд факторов помимо концентрации радикала, положение образца в резонаторе прибора, растворитель. Эти факторы были учтены и более того, их учет не представляет научной задачи, для специалистов в области ЭПР количественные измерения являются достаточно рутинной процедурой, просто более трудоемкой, чем качественное наблюдение спектра радикала. Что касается использования стехиометрических количеств окислителей. В работе предпринимались попытки заменить стехиометрические количества металл-содержащих окислителей каталитическими с применением более экологичных окислителей, пероксидов и кислорода. Продукт сочетания был получен, однако выход не превышал 40%, вероятно выход можно увеличить более тонким подбором условий. По вопросу о возможности рассмотрения синтезированных продуктов сочетания в качестве предшественников соответствующих гидроксисоединений. Действительно, в литературе описаны методы селективного расщепления связи N-O в такого рода соединениях, например, может быть использован карбонил молибдена. Под действием этого реагента происходит восстановительное расщепление связи N-O с образованием соответствующих гидроксисоединений. Но как правило, соединения, содержащие в своей структуре фталимид-N-оксильный фрагмент используются именно как предшественники O-замещенных гидроксиламинов, то есть удаляется фрагмент фталевой кислоты с образованием соединения с

фрагментом O-NH₂, потому что такие соединения сложно получить иным способом. Кажется, я ответил на все вопросы.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Счетная комиссия предлагается в таком составе: Нифантьев Николай Эдуардович, Иоффе Сема Лейбович и Хомутов Алексей Радиевич. Ну а теперь, второй оппонент, Константин Александрович, Вам слово, пожалуйста.

Д.х.н. Кочетков К.А.: Выступает с отзывом (отзыв прилагается).

Крылов И.Б.: Спасибо, Константин Александрович. Со всеми замечаниями я согласен. Действительно, представляет интерес изучение электрохимическими методами процесса одноэлектронного окисления бета-дикарбонильных соединений. И не только с фундаментальной точки зрения, но и с практической, потому что помимо таких окислителей, как кислород и пероксиды, электрический ток также может рассматриваться, как альтернатива окислителем в стехиометрических количествах. А сложность электрохимического изучения одноэлектронного окисления бета-дикарбонильных соединений заключается в том, что предполагаемый в работе механизм подразумевает не просто одноэлектронный перенос от дикарбонильного соединения, но образование комплекса с металлом, процесс сложен и его не так просто электрохимически промоделировать. Что касается рацемических смесей продуктов с четвертичным атомом углерода. На данном этапе задача разделения энантиомеров не ставилась, внимание было сконцентрировано на изучении механизма и влияния структур субстратов на выход продукта сочетания. Однако, как и было отмечено Константином Александровичем, механизм реакции, подразумевающий образование комплекса дикарбонильного соединения с переходным металлом дает возможность предположить, что введение хиральных лигандов позволит осуществить энантиоселективный вариант реакции.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Теперь я обращаюсь к присутствующим, кто хотел бы что-то сказать по диссертации. Николай Эдуардович, пожалуйста.

Чл.-корр. РАН Нифантьев Н. Э.: Вообще говоря, про эту работу уже все сказано. Очень хорошая работа, это подтверждено прекрасными публикациями, актуальность и интересность работы следует из обилия вопросов, причем разноплановых вопросов. Но у нас в ИОХе так устроено, что когда происходит защита диссертации мы на эти работы смотрим немножко шире, не только применительно к данной работе. И в этой связи я хотел бы отметить, что очень хорошо, что эта работа не про пероксиды, и видимо, это первая защита под руководством Александра Олеговича Терентьева по новому направлению, не по синтезу органических пероксидов. И в этой работе, видимо, заложено большое и широкое направление исследований.

Д.х.н. Шелимов Б.Н.: Я хотел бы кратко прокомментировать ту часть работы Игоря Борисовича, где речь идет о ЭПР спектроскопии, поскольку я не органический химик, а занимаюсь вот как раз применением спектроскопических методов в катализе и знаю довольно хорошо ситуацию в этой области. Я совершенно согласен с тем, что сказал Александр Олегович в своей характеристике диссертанта. Действительно, в очень многих работах предполагается образование свободных радикалов, пишутся многочисленные механизмы с их участием, но мало кому удается их увидеть, а тем более доказать, что это действительно главные участники этих процессов. Вот здесь, в работе Игоря Борисовича, мы имеем как раз такой, я бы сказал, уникальный случай, когда удалось это доказать с большой долей вероятности, потому что ему удалось обнаружить такую систему, в которой время жизни свободных радикалов позволяет их детально исследовать. Практически он работает методом ЭПР *in situ*, в том смысле, что он вводит в резонатор ЭПР спектрометра исходную реакционную смесь, он может наблюдать, как растет концентрация этих радикалов, он может измерить ее количественно, и он может наблюдать, как эти радикалы постепенно гибнут, чего же более. В тех результатах, которые он получил, концентрация свободных радикалов бывает до 90% от исходного вещества, поэтому остается мало сомнений в том, что эта реакция идет действительно через эти самые радикалы. Я хочу также сказать,

что мы сравнительно недавно сотрудничаем с Игорем Борисовичем и с лабораторией №13, в основном результаты, которые он сегодня демонстрировал, были получены без моего участия. Но эта работа очень успешно развивается в настоящее время. Как и во всякой хорошей работе, в этой работе есть потенциал продолжения, потому что помимо идентификации радикалов и измерения их концентрации можно еще мерить их кинетику этим методом, а тогда, если дойти до величин констант скорости и сравнить их с константами, характерными для стабильных продуктов, то это будет уже практически стопроцентным доказательством предложенного механизма. В заключение еще несколько слов о диссертанте, я присоединяюсь к положительному мнению научного руководителя и оппонентов, и считаю, что Игорь Борисович очень одаренный человек. В том, что касается ЭПР спектроскопии, он очень быстро освоил технику эксперимента и начал самостоятельно работать. Если мне такое будет позволено, я бы рекомендовал очень уважаемым членам ученого совета поддержать эту работу и своим положительным голосованием присудить ему степень кандидата химических наук. Спасибо за внимание.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо. Есть ли еще желающие что-то сказать? Я хотел бы обратить Ваше внимание еще вот на что, тут было зачитано, что он является соавтором 16 статей, в диссертации только 3 статьи, то есть остальные 13 были сделаны по другой тематике, то есть подход к этой диссертации шел годами, он начинал со школьной скамьи, за плечами-то большая химическая работа кроме диссертации, которая представлена сегодня. Вам заключительное слово.

Крылов И.Б.: Выступает с благодарностями.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо, присаживайтесь. Я прошу счетную комиссию подойти сюда и начать приглашать всех голосующих.

После перерыва:

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Внимание, внимание, счетная комиссия докладывает результаты голосования.

Чл.-корр. РАН Нифантьев Н. Э.: Дорогие товарищи, счетная комиссия рассмотрела все бюллетени, посчитала. Роздано бюллетеней 20, осталось не розданных 4, оказалось в урне 20, за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет. Поздравляю Вас всех с замечательным ученым советом, с успешной защитой, а Вас Геннадий Иванович, я поздравляю особенно, потому что это не первое поколение Ваших учеников, Вашей школы.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Спасибо, но прежде нужно утвердить протокол счетной комиссии. Есть предложение утвердить и протокол счетной комиссии и заключение диссертационного совета. Кто за? Все за. А вот теперь мы поздравляем, Игорь Борисович, поздравляем с защитой кандидатской диссертации, желаем новых успехов! Всем спасибо за внимание.

ПОСТАНОВИЛИ: что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны процессы окислительного С-О сочетания оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами (СН-реагенты), а также N-гидроксифталимида (ОН-реагент) с алкиларенами и родственными соединениями (СН-реагенты).

Предложены и экспериментально обоснованы радикальные механизмы осуществленных впервые в ходе диссертационной работы процессов окислительного С-О сочетания с участием оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов.

Доказано образование N-оксильных радикалов из ОН-реагентов в условиях разработанного окислительного сочетания с β -дикарбонильными соединениями с применением спектроскопии ЭПР, что подтверждает предложенный механизм.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано селективное протекание реакции окислительного С-О сочетания оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями под действием одноэлектронных окислителей и родственных окислительных систем ($Mn(OAc)_3$, $Fe(ClO_4)_3$, $Co(OAc)_2/KMnO_4$, $Mn(OAc)_2/KMnO_4$ и др.).

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы доступные и широко применяемые окислители и окислительные системы, а также базовые классы органических соединений: оксимы, β -дикарбонильные соединения, алкиларены и др.

Изложены экспериментальные и литературные данные, позволившие предложить вероятные механизмы обнаруженных процессов сочетания.

Изучено влияние структуры исходных СН- и ОН-реагентов, природы окислителя и других факторов на выход целевого продукта окислительного С-О сочетания.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Созданы новые методы окислительного сочетания, а именно: впервые осуществлено окислительное С-О сочетание оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами (СН-реагенты); разработан новый метод сочетания N-гидроксифталимида (ОН-реагент) с алкиларенами.

Определены границы применения предложенных методов.

Представлены разработанные препаративные методики окислительного С-О сочетания, которые позволяют получать О-замещенные производные гидроксиламина с высокими выходами из доступных исходных соединений. Большинство продуктов является новыми веществами, родственными по структуре веществам с широким спектром биологической активности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C спектроскопия ЯМР, элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по окислительным процессам, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоит в: разработке условий селективного окислительного С-О сочетания алкиларенов, β-дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами; исследовании влияния различных факторов на выход целевых продуктов сочетания, в особенности, природы окислителя и структур исходных субстратов; разработке экспериментов по установлению механизма обнаруженных процессов, в том числе с применением ЭПР спектроскопии; интерпретации данных физико-химических методов анализа; подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Крылову Игорю Борисовичу учёную степень кандидата химических наук.

На основании обсуждения и результатов тайного голосования **присудить Крылову Игорю Борисовичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.**

Заместитель председателя

диссертационного совета чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Ученый секретарь

Диссертационного совета д.х.н. Родиновская Л.А.

18 ноября 2014 г.

Подписи Г.И. Никишина и Л.А. Родиновской заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н. И.К. Коршевец



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

ПРОТОКОЛ

18.11.2014 № 14

Москва

[заседания диссертационного]
совета Д 002.222.01 при ИОХ РАН

Присутствовали: 20 членов совета (из них 15 докторов наук по специальности диссертации – 02.00.03- органическая химия) и 50сотрудников ИОХ РАН и приглашенных.

Председатель: чл.-корр. Г.И. Никишин
Секретарь: д.х.н. Л.А. Родиновская

Повестка дня:

Защита диссертации **Крылова Игоря Борисовича**

1. СЛУШАЛИ: защиту диссертации **Крыловым Игорем Борисовичем** (ИОХ РАН) на тему **«Окислительное С-О сочетание алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами»** по специальности 02.00.03 (Органическая химия)

Вопросы задавали: д.х.н., проф. Смит В. А. (В.н.с. лаб. №11 ИОХ РАН); д.х.н. Дильман А. Д. (Заведующий лаб. №8 ИОХ РАН); д.х.н., Беленький Л. И. (В.н.с. лаб.№3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Веселовский В. В. (Заведующий лаб. №7 ИОХ РАН); чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Громов С. П. (Заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН); д.х.н., проф. Ширинян В. З. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Пивницкий К. К. (В.н.с. лаб. №7 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Травень В. Ф. (Декан ВХК РАН, факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева); д.х.н., проф. Ракитин О. А. (Заведующий лаб. №31 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Иоффе С. Л. (В.н.с. лаб. №42 ИОХ РАН); д.х.н. Хомутов

А. Р. (В.н.с. лаборатории молекулярных основ действия физиологически активных соединений ИМБ РАН)

И.Б. Крылов отвечает на вопросы.

Выступление научного руководителя д.х.н.А.О. Терентьева.

Л.А. Родиновская зачитывает заключение ИОХ РАН (выписка из протокола межлабораторного научного коллоквиума лабораторий № 13, № 30, № 31, № 33, № 34, № 37 и № 14 ИОХ РАН), отзыв ведущей организации (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) и поступившие отзывы на автореферат диссертации И.Б. Крылова.

И.Б. Крылов отвечает на замечания, содержащиеся в отзывах.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н. В.Ф. Травеню

И.Б. Крылов отвечает на замечания оппонента.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н. К.А. Кочеткову

И.Б. Крылов отвечает на замечания оппонента.

В прениях выступили: чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Нифантьев Н. Э. (Заведующий лаб. №52 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Шелимов Б. Н. (В.н.с. лаб. №33 ИОХ РАН).

Избирается (единогласно) счетная комиссия в составе: Нифантьев Николай Эдуардович (председатель), Иоффе Сема Лейбович и Хомутов Алексей Радиевич.

Заключительное слово предоставляется И.Б. Крылову.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек (из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 02.00.03 – органическая химия), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (кворум имеется), проголосовал: за - 20, против - нет, недействительных бюллетеней – нет.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны процессы окислительного С-О сочетания оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами (СН-реагенты), а также N-гидроксифталимида (ОН-реагент) с алкиларенами и родственными соединениями (СН-реагенты).

Предложены и экспериментально обоснованы радикальные механизмы осуществленных впервые в ходе диссертационной работы процессов окислительного С-О сочетания с участием оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов.

Доказано образование N-оксильных радикалов из ОН-реагентов в условиях разработанного окислительного сочетания с β -дикарбонильными соединениями с применением спектроскопии ЭПР, что подтверждает предложенный механизм.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано селективное протекание реакции окислительного С-О сочетания оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β-дикарбонильными соединениями под действием одноэлектронных окислителей и родственных окислительных систем (Mn(OAc)₃, Fe(ClO₄)₃, Co(OAc)₂/KMnO₄, Mn(OAc)₂/KMnO₄ и др.).

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы доступные и широко применяемые окислители и окислительные системы, а также базовые классы органических соединений: оксимы, β-дикарбонильные соединения, алкиларены и др.

Изложены экспериментальные и литературные данные, позволившие предложить вероятные механизмы обнаруженных процессов сочетания.

Изучено влияние структуры исходных СН- и ОН-реагентов, природы окислителя и других факторов на выход целевого продукта окислительного С-О сочетания.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Созданы новые методы окислительного сочетания, а именно: впервые осуществлено окислительное С-О сочетание оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов (ОН-реагенты) с β-дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами (СН-реагенты); разработан новый метод сочетания N-гидроксифталимида (ОН-реагент) с алкиларенами.

Определены границы применения предложенных методов.

Представлены разработанные препаративные методики окислительного С-О сочетания, которые позволяют получать О-замещенные производные гидроксиламина с высокими выходами из доступных исходных соединений. Большинство продуктов является новыми веществами, родственными по структуре веществам с широким спектром биологической активности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ¹H и ¹³C спектроскопия ЯМР, элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по окислительным процессам, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоит в: разработке условий селективного окислительного С-О сочетания алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами; исследовании влияния различных факторов на выход целевых продуктов сочетания, в особенности, природы окислителя и структур исходных субстратов; разработке экспериментов по установлению механизма обнаруженных процессов, в том числе с применением ЭПР спектроскопии; интерпретации данных физико-химических методов анализа; подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Крылову Игорю Борисовичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 20, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

Ученый секретарь
Диссертационного совета д.х.н. Родиновская Л.А.

18 ноября 2014 г.

Подписи Г.И. Никишина и Л.А. Родиновской заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН,
к.х.н. И.К. Коршевец



ПРОТОКОЛ № 14

заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.01
при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
от 18 ноября 2014 г.

Состав избранной комиссии: Холматов А.Р., Коршевец С.Д.
Мигрантбева Н.Э. (председатель)

Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по вопросу о присуждении

Крылову Игорю Борисовичу

ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г. № 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59.

В состав совета диссертационного совета дополнительно введены ___ чел.

Присутствовало на заседании _____ членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации _____.

Роздано бюллетеней 20 _____.

Осталось не розданных бюллетеней 4 _____.

Оказалось в урне бюллетеней 20 _____.

Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата химических наук

Крылову Игорю Борисовичу

за 20 _____,
против нет _____,
недействительных бюллетеней нет _____.

Председатель счетной комиссии: Н.Э. Мигрантбева (Н.Э. Мигрантбева)

Члены комиссии: А.Р. Холматов (А.Р. Холматов)

С.Д. Коршевец (С.Д. Коршевец)

Подписи Мигрантбева Н.Э.,
Холматов А.Р., Коршевец С.Д.

заверено

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.

И.К. Коршевец



ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.222.01

К заседанию совета 18 ноября 2014 г., протокол № 14

по защите кандидатской диссертации Крыловым Игорем Борисовичем

по специальности 02.00.03 – органическая химия

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание, шифр специальности	Явка на заседание (подпись)	Получение бюллетеня (подпись)
1	Егоров Михаил Петрович председатель	академик РАН 02.00.03		
2	Никишин Геннадий Иванович заместитель председателя	чл.-корр. РАН 02.00.03		
3	Родиновская Людмила Александровна ученый секретарь	д.х.н. 02.00.03		
4	Беленький Леонид Исаакович	д.х.н. 02.00.03		
5	Бовин Николай Владимирович	д.х.н. 02.00.10		
6	Бубнов Юрий Николаевич	академик РАН 02.00.03		
7	Веселовский Владимир Всеволодович	д.х.н. 02.00.10		
8	Громов Сергей Пантелеймонович	чл.-корр. РАН 02.00.03		
9	Дильман Александр Давидович	д.х.н. 02.00.03		
10	Злотин Сергей Григорьевич	д.х.н. 02.00.03		
11	Иоффе Сема Лейбович	д.х.н. 02.00.03		
12	Книрель Юрий Александрович	д.х.н. 02.00.10		
13	Краюшкин Михаил Михайлович	д.х.н. 02.00.03		
14	Махова Нина Николаевна	д.х.н. 02.00.03		
15	Нифантьев Николай Эдуардович	чл.-корр. РАН 02.00.10		
16	Петросян Владимир Анушаванович	д.х.н. 02.00.03		
17	Пивницкий Казимир Константинович	д.х.н. 02.00.10		
18	Ракитин Олег Алексеевич	д.х.н. 02.00.03		
19	Семёнов Виктор Владимирович	д.х.н. 02.00.03		
20	Смит Вильям Артурович	д.х.н. 02.00.03		
21	Тартаковский Владимир Александрович	академик РАН 02.00.03		
22	Томилов Юрий Васильевич	д.х.н. 02.00.03		
23	Усов Анатолий Иванович	д.х.н. 02.00.10		
24	Хомутов Алексей Радиевич	д.х.н. 02.00.10		

Ученый секретарь совета

д.х.н. Л.А. Родиновская