

## Отзыв об автореферате диссертации

### **Ярёменко Ивана Андреевича «ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ: РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОГО ПЕРОКСИДИРОВАНИЯ ДИ- И ТРИКЕТОНОВ», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия**

Органические пероксиды представляют несколько типов (подклассов) соединений, достаточно разнообразных по структуре, которые объединяет наличие лабильной -О-О- связи, связанной с одним (гидропероксиды) или двумя атомами углерода. Многие из них нашли широкое применение в органическом синтезе, в том числе промышленном, в качестве эффективных окислителей или инициаторов радикальных процессов. Большой интерес представляют наиболее устойчивые циклические пероксиды, обнаруженные среди природных веществ, проявляющие разнообразную биологическую активность и играющие важную роль в биологических процессах.

Поиск новых эффективных и селективных путей получения циклических пероксидов для создания веществ с ценными биологическими свойствами, так же как и создание методов синтетической модификации циклических пероксидов, внедренных в фармацевтическую практику, являются востребованными и актуальными задачами для современной органической, медицинской и агрохимии. В этой связи актуальность диссертационного исследования Ивана Андреевича Ярёменко, направленного на разработку совокупности методов селективного синтеза новых типов стабильных циклических пероксидов на основе ди- и трикетов, включая аза- и аминпероксиды, не вызывает сомнения.

Автором убедительно обоснован выбор объектов исследования, набора ди- и трикетонных, в которых кетогруппы разделены углеродными линкерами различной длины, линейного и разветвлённого строения, малоизученных в подобных превращениях. В качестве окислительной системы была выбрана перекись водорода, более «мягкий» селективный и безопасный окислитель по сравнению с озоном, что позволило Ивану Андреевичу разработать без озоновый метод синтеза озонидов.

В результате обширных и детальных исследований, автору удалось найти и предложить синтетические подходы для селективного получения на основе ди- и

трикетонов целого спектра ди- и трициклических систем, включающих наряду с пероксидными мостиками насыщенные окса- и азациклы: тетрагидро- фурановый, пирановый и пипиридиновый.

Следует особо отметить, что многие из превращений, открытых Иваном Андреевичем в ряду циклических озонидов, являются удивительными и непредсказуемыми, поскольку протекают с сохранением пероксидного мостика в восстановительных условиях, условиях щелочного гидролиза или при введении амидной, аминной или азидной функции в молекулы пероксидов.

Хотелось бы отметить открытую реакцию селективного превращения мостиковых озонидов в  $\alpha$ -галогензамещенные- $\delta$ -кетоефиры, а также перегруппировку аминпероксидов в функционализированные тетрагидрофураны под действием солей железа (II). Для соединений, которые были получены в этих превращениях альтернативные методы синтеза не были известны.

Выявленные и обобщенные закономерности при проведении ранее неизученных реакций позволили автору разработать концепцию для прогнозирования возможности получения новых типов устойчивых пероксидов, что вносит значительный вклад в развитие фундаментальных представлений органической химии.

В диссертационной работе Ярёмко Ивана Андреевич очень четко прослеживается нацеленность на прикладную, практическую значимость результатов, как в части разработки удобных, эффективных и селективных методов получения новых типов циклических пероксидов из ди-и трикетонов, так и нахождение их полезных биологических свойств.

Важным практическим результатом является обнаружение направленных и контролируемых трансформаций циклических пероксидных систем: озонидов, трициклических монопероксидов и аминпероксидов под действием солей металлов переменной валентности, приводящих к селективному образованию практически значимых продуктов -  $\alpha$ -галогензамещённых- $\delta$ -кетоефиров,  $\alpha$ -гидрокси- $\delta$ -дикетонов и 2,5-замещенных тетрагидрофуранов.

Отдельно следует отметить разработку методов селективного пероксидирования  $\beta$ - и  $\delta$ -дикетонов пероксидом водорода в гетерогенных условиях

и создание катализаторов для этих целей на основе фосфорномолибденовой гетерополикислоты.

Найденная автором диссертационного исследования фунгицидная активность для ряда полученных пероксидов и выявленные среди них соединения-лидеры, проявляющие высокую активность в отношении различных фитопатогенов, вызывающих грибковые заболевания и наносящие большой ущерб сельскому хозяйству и пчеловодству, позволили открыть новое направление в агрохимии. Практическая ценность полученных результатов подтверждается шестью патентами на изобретение РФ.

Вопросы и замечания к автореферату диссертационной работы И.А. Ярёменко.

Следует отметить, что органические пероксиды не являются отдельным классом органических соединений, как указывает автор, а подразделяются по химической структуре в соответствии со структурно схожими классами органических соединений (надкислоты, гидропероксиды, пероксиэфиры и т.д.), и также классифицируются по их активности (в зависимости окислительного потенциала, стабильности, способности к детонации и тд).

Данные, приведенные в таблицах 1 и 2, показывают, что природа кислоты оказывает заметное влияние на стереоспецифичность превращения, меняя соотношение *цис-/транс* изомеров, вплоть до инверсии. В чем причина, в автореферате это никак не обсуждается?

Судя по данным таблицы 1, образование циклических пероксидов **2** из ациклических  $\delta$ -дикетонных при кислотном катализе является достаточно быстрым процессом с невысоким барьером активации. Получение аминокпероксидов **23** (Схема 12) также проходит в мягких условиях, но уже при основном катализе. Можно ли предположить, что пероксиды **2** также подвергаются перегруппировке по аналогичному маршруту, в присутствии кислот Брендстеда, меняя соотношение стереоизомеров?

Вопрос к схеме 15: какая стадия является лимитирующей в предлагаемой последовательности превращений?

В целом, знакомство с авторефератом Ивана Андреевича Ярёменко позволяет сделать заключение, что все цели и задачи, поставленные в работе, выполнены, а

положения, выносимые на защиту, надежно подтверждены экспериментальными результатами. Достоверность результатов исследований подтверждают публикации в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus, WoS, CA). Материалы диссертационной работы обсуждались на профильных конференциях международного уровня.

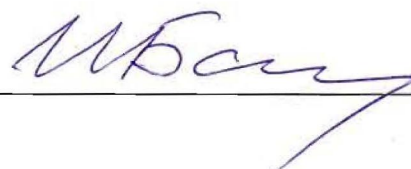
По объему, актуальности, новизне, практической значимости полученных результатов, сделанных на их основе выводов и обобщений, выполненная Иваном Андреевичем Ярёмченко работа представляет комплексное научное исследование, которое вносит весомый вклад в развитие фундаментальной и синтетической органической химии и имеет значительную теоретическую и практическую ценность. Диссертационная работа является законченным научно-квалификационным исследованием и полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук. Автор диссертационного исследования Иван Андреевич Ярёмченко – заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Директор Института химии СПбГУ,

доктор химических наук, доцент

по специальности

02.00.03 - Органическая химия



И.А. Балова

Почтовый адрес: Санкт-Петербург, 199034,

Университетская наб. д. 7/9

Тел.: (812) 363-67-22

E-mail: [i.balova@spbu.ru](mailto:i.balova@spbu.ru)

Наименование организации:

Институт химии СПбГУ ФГБОУ ВО

«Санкт-Петербургский государственный университет»

