

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Барсегян Яны Артуровны
«Синтез циклических ацилпероксидов из β - и γ -кетозэфиров. Превращения
диацилпероксидов.»
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

К настоящему времени известны сотни пероксидов и гидропероксидов, получаемых как из синтетического, так и природного сырья (жирных кислот, стероидов и терпенов). Многие пероксиды используются в качестве радикальных инициаторов, например, при полимеризации акрилатов. Промышленные смолы на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот обычно получают радикальной полимеризацией с органическими пероксидами при повышенных температурах. Пероксиды играют важную роль в биологии. Многие аспекты биодеградации или старения связаны с образованием и распадом пероксидов. В связи с этим пероксиды могут быть использованы для дезинфекции и как средства защиты растений. Поэтому разработка новых способов синтеза органических пероксидов является актуальной задачей.

Работа Барсегян Яны Артуровны посвящена поиску новых методов селективного синтеза органических пероксидов на основе взаимодействия кетозэфиров с пероксидом водорода. В целом работа производит впечатление цельного и системного исследования в области органической химии. Выбор объектов исследования (β - и γ -кетозэфиры), практическая значимость (возможность осуществления окислительной $C(sp^3)$ -функционализации с использованием органических пероксидов при катализе соединениями никеля, а также использование доступных реагентов в синтезе β -гидроперокси- β -пероксилактонов) свидетельствуют о том, что работа является современной и актуальной. Доказательство строения полученных соединений осуществлялось диссертантом с привлечением надёжных физико-химических методов, в частности спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения, электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа.

В соответствии с поставленными целями и задачами автором предложен план работы, который заключается в пероксиديровании β - и γ -кетозэфиров с получением 5- и 6-членных ацилпероксидов и окислительном С-О сочетании с участием диацилпероксидов.

Автором предложен метод получения β -гидроперокси- β -пероксилактонов из β -кетозэфиров с использованием доступных реагентов (пероксид водорода, серная кислота, вода). Разработанный автором метод, позволил получить широкий ряд β -гидроперокси- β -пероксилактонов с высокими выходами, несмотря на возможность протекания побочных процессов. В процессе работы обнаружен подход к синтезу ранее неизвестных γ -гидроперокси- γ -пероксилактонов, который основан на реакции γ -кетозэфиров с пероксидом водорода в присутствии эфира трифторида бора.

Диссертантом впервые получен стабильный, не вступающий в перегруппировку Байера-Виллигера, 6-членный интермедиат Криге - γ -гидрокси- γ -пероксилактон.

Автором разработан метод ацилоксилирования нескольких классов органических соединений диацилпероксидами, в котором пероксид выполняет роль как окислителя, так и источника ацилокси-фрагмента. Предложено катализировать данную реакцию с помощью ацетата никеля, который ранее в указанной реакции не исследовался. Установлено, что указанный катализатор не только способен катализировать

ацилосилирование, но и превосходит по эффективности ацетаты марганца и меди и позволяет получать соответствующие целевые продукты реакции с выходом до 90%.

Автореферат написан простым и понятным языком с логическим изложением материала. Замечаний по автореферату нет.

Диссертационная работа Барсемян Яны Артуровны соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий научно-исследовательской лабораторией ПКГФМ
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», кандидат
химических наук (02.00.03 – органическая химия).

Бурмистров Владимир Владимирович

07.06.2017

404130, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Циолковского д.8, кв. 6.

e-mail: vburmistrov@vstu.ru

Тел. +79053382432

