

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Вильман Виктории Александровны
«Иницилируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N,
O-B, O-Si) химических связей»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия

Диссертация Вильман В.А. является самостоятельной, оригинальной научно-исследовательской работой, посвященной одному из актуальных направлений современной химии – инициации реакций разрыва и образования химических связей путем переноса электрона. Данное направление рассматривает электрон в качестве катализатора, принимающего активное участие в химических процессах, способного самостоятельно инициировать каталитические циклы.

Работа автора, являющаяся развитием концепции электрона-катализатора, предлагает принципиально новый подход, рассматривающий реакции анион-радикалов с гидридами, иницилируемых электроном, а не традиционными катализаторами гидрометаллирования.

Автором впервые предложен альтернативный механизм активации химических связей в реакциях с гидридами, сочетающий перенос электрона и атома водорода, позволяющий исключить использование тяжёлых металлов в качестве катализаторов, что ранее считалось невозможным.

Научная новизна заключается в том, что в работе развивается идея ап-конверсии электрона в экзергонических процессах, представляющая собой сенсibilизированную триплет-триплетную аннигиляцию двух (или более) частиц (реагентов), результатом которой является образование одной высокоэнергетической частицы в синглетном состоянии (электрона), выполняющей роль катализатора при образовании или разрыве химических связей.

Автором впервые проведено комплексное исследование электроиницируемых процессов разрыва важнейших в органической химии связей C-C и Si-Si и экспериментально установлены их механизмы. Показано, что восстановление такого модельного соединения, как 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этанediол, приводит к разрыву связи C-C с последующим замыканием электрокаталитического цикла, а для 1,2-дисила-3,5-циклогексадиена подтверждён механизм электроиницируемого разрыва Si-Si связи. Экспериментально установлен новый тип электрокаталитических процессов, в которых продукт переноса электрона стабилен, но в присутствии воды или кислорода запускается цепная радикальная реакция, сопровождающаяся количественным элиминированием диметилсиланона.

Экспериментально подтверждена предсказанная ранее высокая величина ап-конверсии электрона (50 ккал/моль) при восстановлении 1,2,4-триазиолин-3,5-диона, причем, в ходе иницилируемого переносом электрона данного каталитического процесса наблюдается одновременное образование двух химических связей. Это принципиально отличает данную реакцию от ранее известных, где электронный перенос приводил лишь к формированию одной связи, как, например, в реакциях димеризации анион-радикалов.

В работе, впервые предложена и подтверждена гипотеза направленного взаимодействия анион-радикалов с гидридами, катализируемого переносом электрона. Показано, что реакции с гидридами на основе кремния и бора приводят к целевым продуктам гидроэлементации.

Практическая значимость работы отражается в получении данных о принципиально новых электроиницируемых процессах, позволяющих проводить потенциально важные реакции гидроборирования и гидросилилирования карбонильных соединений без

использования тяжёлых или благородных металлов. Показано, в частности, что данные реакции эффективно протекают как в условиях электрохимического восстановления, так и при использовании химических одноэлектронных восстановителей, например, щелочных металлов.

Отмечая актуальность диссертационного исследования, его научную новизну и значимость, следует высказать следующие замечания:

1. При описании результатов исследования автор приводит данные квантово-химических расчетов, однако не указывает, какими методами эти расчеты проводились, в каком приближении, с каким базисом.

2. При описании результатов исследования автор не приводит подробных данных, какими методами было установлено строение полученных продуктов реакций, за исключением соединения **2** (^1H ЯМР) и соединений **12**, **16**, **17** (РСА). В отношении последних соединений, также отсутствуют объяснения, чем мотивирован выбор данных спектральных (структурных) методов.

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости выполненной автором работы. Обсуждаемое диссертационное исследование **соответствует требованиям п.9 Положения ВАК РФ о присуждении ученых степеней**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, **Вильман Виктория Александровна** заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Доктор химических наук
(02.00.03 – Органическая химия),
доцент кафедры «Техносферная безопасность,
метрология и технология материалов»
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Чувашский государственный
университет им. И.Н. Ульянова»



Муковоз Муковоз Петр Петрович

29.01.2026

Почтовый адрес:
428015, Чувашская Республика,
г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15
Телефон: +79033967866
E-mail: mpp27@mail.ru

