

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Виль Веры Андреевны
«АЦИЛПЕРОКСИДЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК:
ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ С УЧАСТИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ»
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.3 – Органическая химия

Диссертационное исследование Виль Веры Андреевны направлено на создание методов образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом в результате окислительных процессов с участием двух видов окислителей: ацилпероксидов («вещественных» окислителей) и анодных процессов («чистых» акцепторов электронов). Это очень перспективное, яркое, современное направление химии органических соединений, которое в России развивается в ИОХ им.Н.Д.Зелинского, и новая диссертационная работа продолжает ее замечательные традиции.

Актуальность и практическая значимость диссертационной работы обусловлена необходимостью расширения возможностей методов окислительной функционализации с образованием новой С-О связи, поиском новых подходов к достижению селективности многостадийных процессов окисления/конденсации вследствие образования схожих по реакционной способности редокс-активных интермедиатов при использовании реагентов со множеством С(sp³)-Н связей. Использование органического электросинтеза для создания методов, соответствующих концепции «зеленой химии» весьма актуально.

Научная новизна заключается в том, что в диссертационной работе предложена методология построения связей С-С и С-гетероатом с использованием высокоэффективных окислительных систем различной природы – ацилпероксидов и электрического тока.

Исследование раскрывает фундаментальные закономерности окислительных процессов с участием двух типов окислителей – органических пероксидов и электрического тока. При окислении ацилпероксидами реализуется один из двух типов механизма: 1) Перенос электронов от субстрата к окислителю приводит к образованию новой химической связи углерод-кислород между двумя органическими компонентами. 2) Металлокомплексный катализ, реализуемый через генерацию нестандартных высоковалентных активных металлокомплексных интермедиатов при взаимодействии металлов с окислителем. Этот интермедиат далее вступает во взаимодействие с субстратом, образуя новую связь С-О.

Установлено, что в условиях электрохимического окисления механизм существенно отличается: происходит отрыв электронов от субстрата, что приводит к образованию электрон-дефицитного интермедиата. Этот интермедиат далее вступает во взаимодействие с другими компонентами реакции, образуя новые связи С-С или С-гетероатом в объеме реакционной смеси. Таким образом, окислитель инициирует формирование из субстрата реакционноспособного интермедиата, участвующего в построении новых химических связей через взаимодействие с другими компонентами системы. Проведено систематическое исследование возможностей сборки циклических ацилпероксидов на основе вовлечения сложноэфирной группы в реакции пероксидирования/циклизации. Открыты новые классы пяти- и шестичленных циклических ацилпероксидов. Впервые получены стабильные циклические интермедиаты Криге широко применяемой реакции Байера-Виллигера и их перокси-аналоги. Интермедиаты Криге на протяжении семи десятилетий оставались лишь теоретическим предположением, не поддаваясь экспериментальному обнаружению. Предложен ряд подходов к созданию связей С-С, С-О и С-Hal с участием электрического тока с использованием доступных дикарбонильных соединений, ацетатов енолов, и алкенов в качестве субстратов и карбоновых кислот, спиртов, солей сульфоновых и галогеноводородных кислот в качестве вторых компонентов. Созданы селективные процессы электрохимического синтеза пяти- и шестичленных N-гетероциклических соединений с участием электрического тока, проходящие через многоступенчатые последовательности химических и электрохимических стадий.

Обнаружено, что активные цианирующие частицы могут быть сгенерированы из доступных неорганических тиоцианатов с помощью электрического тока и использованы в электросинтезе цианированных гетероциклических соединений.

Практическая значимость работы определяется разработкой эффективных методов синтеза ранее недоступных циклических ацилпероксидов из доступных β - и γ -кетозэфиров и пероксида водорода. Автором обнаружены ключевые особенности внутримолекулярных взаимодействий в структурах циклических ацилпероксидов, определяющие возможность их получения и устойчивость к перегруппировкам. Выявленные закономерности позволят прогнозировать вероятность сборки пероксидных циклов различного строения и их устойчивость к перегруппировкам. В работе предложен удобный метод получения спироциклопропилмалоноилпероксида, который сделал его легко доступным окислителем в лабораторной практике. Открыто окислительное C–O сочетание, в котором один из реагентов, циклический диацилпероксид, выступает одновременно в роли окислителя и O-компонента. Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию органической химии.

Автор проявил высокую квалификацию и мастерство при разработке комплекса удобных и эффективных для практической реализации синтетических решений для конструирования N-гетероциклических соединений с участием электрического тока, в которых целевая молекула формируется в результате многостадийного каскада как химических, так и электрохимических стадий, на основе трансформаций соединений с C=C и C–H фрагментами. Особенно следует отметить умелое сочетание различных физико-химических методов исследования синтезированных соединений, позволяющих интерпретировать результаты на высоком уровне.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые соединения. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором. В целом, автореферат оформлен блестяще, аккуратно, информативно.

Таким образом, по **актуальности** темы, объему выполненных исследований, **новизне** полученных результатов, методам исследования, **практической значимости** диссертационная работа Виль Веры Андреевны соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, (в том числе п.9) со всеми изменениями и дополнениями в текущей редакции, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований создано новое научное направление в области построения связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, основанное на окислительных процессах с участием базовых окислительных систем различной природы – ацилпероксидов и электрического тока, определены фундаментальные принципы этих процессов, причем электрический ток в результате анодных процессов, напротив, инициирует формирование из субстрата электрон-дефицитного интермедиата, участвующего в построении новых химических связей через взаимодействие с другими компонентами системы, разработаны многочисленные новые реакции и методы синтеза практически важных органических соединений. Разработанные синтетические методы демонстрируют высокую эффективность с точки зрения атомной экономичности и минимизации числа

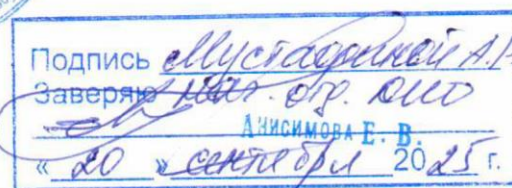
экспериментальных стадий при формировании новых связей С-С и С-гетероатом, предложена методология синтеза циклических ацилпероксидов, а ее автор заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Мустафина Асия Рафаэлевна

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник,
Заведующая лабораторией
Физико-химии супрамолекулярных систем
Место работы: Институт органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова– обособленное
структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
На обработку персональных данных согласна.



20.09.2025



Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова– обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

Факс: (8432)752253

Электронная почта: asiyamust@mail.ru, asiya@iopc.ru