

## ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Барсемян Яны Артуровны «Синтез циклических ацилпероксидов из  $\beta$ - и  $\gamma$ -кетозэфиров. Превращения диацилпероксидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.**

Диссертационная работа Барсемян Я.А. посвящена поиску и изучению новых методов селективного синтеза органических пероксидов на основе взаимодействия кетозэфиров с пероксидом водорода, развитию синтетической стратегии, направленной на сборку циклических пероксилактонов, на примере пероксидирования  $\beta$ - и  $\gamma$ -кетозэфиров, а также исследованию процессов окислительной функционализации  $C(sp^3)$ -H фрагмента циклическими диацилпероксидами.

Органические пероксиды широко используются в органической химии в качестве окислителей, инициаторов радикальных процессов, в реакциях полимеризации. Стабильные циклические пероксиды характеризуются широким спектром биологической активности, включая противопаразитарную, противоопухолевую, противовирусную и фунгицидную. Получение стабильных циклических ацилпероксидов на основе  $\beta$ - и  $\gamma$ -кетозэфиров является нетривиальной синтетической задачей ввиду различной реакционной способности карбонильной и сложноэфирной групп при взаимодействии с нуклеофилами. Поиск подходов к решению данной задачи может открыть возможности для синтеза новых классов циклических пероксидов. Реакции окислительного сочетания находят активное применение при построении связей C-O, C-S, C-N. Для инициирования подобного типа реакций используются катализаторы различной природы, а также нематериальные реагенты. В работе рассмотрены реакции окислительного сочетания диацилпероксидов с простыми эфирами, кетонами, циклоалканами, протекающие в присутствии солей никеля. В целом, поиск новых подходов к синтезу органических пероксидов и изучение их свойств является актуальным направлением в органической химии.

К наиболее значимым результатам, полученным автором, следует отнести разработку метода синтеза нового класса пероксидов –  $\beta$ -алкокси- $\beta$ -пероксилактонов, основанного на трехкомпонентной конденсации  $\beta$ -кетозэфиров, пероксида водорода и алифатических спиртов ( $C_1$ - $C_4$ ). С привлечением квантово-химических расчетов обоснован механизм образования целевых продуктов реакции. В работе получен широкий ряд различных  $\beta$ -гидрокси- $\beta$ -пероксилактонов с высоким выходом при взаимодействии  $\beta$ -кетозэфиров с пероксидом водорода и серной кислотой.




Автором разработан оригинальный подход к пероксидированию  $\gamma$ -кетозэфиров в присутствии эфирных растворов  $H_2O_2$  и  $BF_3 \cdot Et_2O$ , ведущий к образованию нового класса органических пероксидов –  $\gamma$ -гидроперокси- $\gamma$ -пероксилактонов. Впервые получен стабильный шестичленный интермедиат Криге при взаимодействии  $\gamma$ -гидроперокси- $\gamma$ -пероксилактона с трифенилфосфином. В работе определены основные стереоэлектронные факторы, благоприятствующие стабильности пероксидного каркаса  $\gamma$ -OR- $\gamma$ -пероксилактонов и препятствующие протеканию перегруппировки Байера-Виллингера.

Экспериментальные исследования выполнены на высоком профессиональном уровне с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа (рентгеноструктурный анализ, ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения). Принципиальных замечаний по работе нет. Представленная в автореферате работа является интересным, многоплановым и законченным исследованием. Результаты исследований представлены в 19 работах, в том числе в 6 статьях в цитируемых научных журналах, доложены на представительных научных конференциях. По результатам работы получен патент РФ.

Выполненное Барсегян Я.А. исследование соответствует паспорту специальности 1.4.3 – «Органическая химия» (химические науки) по формуле и областям исследования (п. 1-7). По актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, (пп 9-14), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Данная диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития органической химии, а её автор – Барсегян Яна Артуровна – заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
«Механизмы органических и биохимических процессов»,  
д.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия,  
Смолянинов Иван Владимирович  
414056, Астраханская область, г. Астрахань,  
ул. Татищева 16, тел. +7 8512614197, e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

  
15.05.2023

