

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Бермешев Максим Владимирович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Вильман Виктории Александровны на тему: «Иницируемые электроном реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических связей» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 –органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
заместитель директора по научной работе Института
синтетических и полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова РАН

М.В. Бермешев

Подпись д.х.н., член-корр. РАН М.В. Бермешева
удостоверяю

Ученый секретарь ИСПИМ РАН

к.х.н. Е.В. Гетманова



Сведения об официальном оппоненте

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

Фамилия, имя, отчество	Бермешев Максим Владимирович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03 — высокомолекулярные соединения)
Ученое звание	член-корреспондент РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИСПИМ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Дирекция
Почтовый индекс, адрес организации	117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Веб-сайт	https://ispm.ru/
Телефон	+7-926-133-03-61
Адрес электронной почты	m.bermeshev@ispm.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1) M. A. Guseva, D. A. Alentiev, D. S. Bakhtin, I. L. Borisov, R. S. Borisov, A. V. Volkov, E. Sh. Finkelshtein, M. V. Bermeshev. Polymers based on exo-silicon-substituted norbornenes for membrane gas separation // Journal of Membrane Science. – 2021. – Т. 638. – С. 119656. 2) D. A. Alentiev, M. V. Bermeshev. Design and synthesis of porous organic polymeric materials from norbornene derivatives // Polymer Reviews.

– 2022. – T. 62. – №. 2. – C. 400-437.

3) I. V. Nazarov, E. V. Bermesheva, K. V. Potapov, Khesina Z. B., M. M. Il'in, E. K. Melnikova, M. V. Bermeshev. Palladium complex with tetrahydronaphthyl-substituted diimine ligand as a catalyst for polymerization of norbornenes and diazoacetates // *Mendeleev Communications*. – 2021. – T. 31. – №. 5. – C. 690-692.

4) A. I. Wozniak, E. V. Bermesheva, I. L. Borisov, S. A. Rzhevskiy, A. A. Tyutyunov, S. O. Ilyin, M. A. Topchiy, A. F. Asachenko, M. V. Bermeshev. Making accessible soluble silicon-containing polynorbornenes: hydrosilylation of vinyl-addition poly (5-vinyl-2-norbornene) // *Polymer Chemistry*. – 2023. – T. 14. – №. 48. – C. 5274-5285.

5) M. A. Zotkin, D. A. Alentiev, S. V. Shorunov, S. E. Sokolov, N. N. Gavrilova, M. V. Bermeshev. Microporous polynorbornenes bearing carbocyclic substituents: Structure-property study // *Polymer*. – 2023. – T. 269. – C. 125732.

6) A. I. Wozniak, A. O. Lunin, A. F. Asachenko, M. A. Topchiy, S. A. Rzhevskiy, E. V. Bermesheva, M. V. Bermeshev. Hydrogermylation of Addition Poly (5-vinyl-2-norbornene) // *Polymer Science, Series C*. – 2024. – T. 66. – №. 2. – C. 217-225.

7) E. I. Medentseva, A. P. Khrychikova, E. V. Bermesheva, I. L. Borisov, D. I. Petukhov, G. O. Karpov, A. A. Morontsev, O. V. Nesterova, M. V. Bermeshev. CO₂-separation performance of vinyl-addition polynorbornenes with ester functionalities // *Journal of Membrane Science*. – 2024. – T. 705. – C. 122916.

8) M. A. Zotkin, D. A. Alentiev, R. S. Borisov, A. A. Kozlova, I. L. Borisov, M. G. Shalygin, M. V. Bermeshev. Polynorbornenes with carbocyclic substituents: A perspective approach to highly

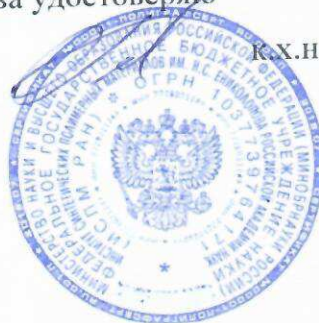
	permeable gas separation membranes // Journal of Membrane Science. – 2024. – Т. 702. – С. 122786. 9) M. A. Zotkin, D. A. Alentiev, N. N. Gavrilova, M. V. Bermeshev. Porous organic polymers derived from norbornenes based on methyl-substituted anthracene // Polymer. – 2025. – С. 128829. 10) D. A. Alentiev, M. V. Bermeshev, A. V. Volkov, I. V. Petrova, A. B. Yaroslavl'tsev. Palladium Membrane Applications in Hydrogen Energy and Hydrogen-Related Processes // Polymers. – 2025. – Т. 17. – №. 6. – С. 743. 11) F. A. Andreyanov, A. O. Lunin, D. A. Alentiev, S. O. Ilyin, I. L. Borisov, M. V. Bermeshev. Polynorbornenes with orthosilicate moieties: Synthesis, gas separation performance, and structure–property study // Separation and Purification Technology. – 2025. – Т. 364. – С. 132252. 12) A. P. Khrychikova, E. I. Medentseva ^a, E. V. Bermesheva, I. L. Borisov, A. I. Wozniak, P. P. Lezhnin, K. S. Sadovnikov, Xiang-Kui Ren, M. M. Il'in, V. P. Shantarovich, M. V. Bermeshev. Vinyl-addition polynorbornenes based on renewable feedstock: Synthesis and gas transport properties // Separation and Purification Technology. – 2025. – С. 133997.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь

Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Подпись д.х.н., член-корр. РАН М.В. Бермешева удостоверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН

д.х.н. Е.В. Гетманова



ОТЗЫВ

официального оппонента

доктора химических наук Бермешева Максима Владимировича

на диссертационную работу Вильман Виктории Александровны на тему

«Иницилируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических связей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия

1. Актуальность выбранной темы диссертационной работы и значимость полученных результатов для науки и практики

Представленная диссертационная работа Вильман Виктории Александровны посвящена фундаментально и практически важной области – реакциям разрыва и образования химических связей, иницилируемым переносом электрона, включая процессы «катализа электроном» и явления апконверсии электрона. Актуальность темы обусловлена тем, что электронный перенос лежит в основе огромного числа химических превращений в конденсированных средах, однако для многих систем, особенно включающих радикальные и цепные стадии, механистические представления остаются неполными и требуют системного экспериментального анализа. Диссертационная работа В.А. Вильман непосредственно формулирует эту проблему и связывает её с современными концепциями электрона как каталитически активного «реагента», позволяющего запускать циклы при существенно субстехиометрическом расходе электронов.

Практическая значимость работы определяется тем, что обнаруженные и изученные электроиницилируемые процессы открывают путь к более «мягким», безопасным и экологичным методам проведения реакций, традиционно опирающихся на переходные, в том числе благородные металлы. В диссертации предложены подходы к проведению практически важных реакций гидрометаллирования (гидроборирования и гидросилилирования карбонильных соединений) без использования металлокомплексов, при этом превращения реализуются как в электрохимическом, так и в химическом одноэлектронном режиме, что соответствует принципам «зелёной химии» и снижает потенциальные риски токсичности/металлических примесей в продуктах.

На уровне прикладной перспективы такие результаты важны для разработки новых селективных восстановительных и функционализирующих методик в органическом и элементоорганическом синтезе, а также для рационального проектирования процессов, где управление цепными стадиями и редокс-активными интермедиатами критично для эффективности и воспроизводимости.

2. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения и выводы в диссертации выдвинуты на основе полученных экспериментальных данных, а также известных сведений из литературы.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (включая электрохимические подходы, ЯМР-спектроскопию для идентификации продуктов и интермедиатов), а также проведением контрольных экспериментов, направленных на разделение вкладов цепных процессов, инициирования и обрыва цепей. Рассмотрение нескольких типов субстратов (с разрывом связей C-C и Si-Si, а также реакций анион-радикалов с гидридами Si и B) демонстрирует системность подхода и позволяет экстраполировать сформулированные закономерности в пределах рассматриваемого класса электроиницируемых превращений.

Научная новизна работы заключается в:

- впервые выполненном комплексном экспериментальном исследовании механизмов электроиницируемого разрыва связей C-C и Si-Si на модельных системах с установлением ключевых стадий механизмов данных реакций;
- экспериментальном подтверждении высокой величины апконверсии электрона (~50 ккал/моль) при восстановлении триазилиндиона; установлении механизма, принципиально отличающегося от типичных сценариев одноэлектронного переноса тем, что в каталитическом процессе наблюдается одновременное образование двух связей;
- впервые предложенной и подтвержденной гипотезе направленного взаимодействия анион-радикалов с гидридами (на основе Si и B), катализируемого переносом электрона, что расширяет теоретические рамки классических каскадов ET/PT и позволяет ввести альтернативный сценарий, сочетающий электронный перенос и перенос атома водорода;
- теоретической значимости работы, связанной с развитием современных концепций редокс-катализа, восходящих к работам R. Marcus и последующим идеям электрон-катализа (A. Studer, D. Curran), которые в диссертации рассматриваются как методологическая основа для интерпретации цепных электроиницируемых процессов.

В диссертационной работе подробно исследованы электроиницируемые превращения на ряде конкретных модельных субстратов: бензпинакол (разрыв связи C-C), 1,2-дисила-3,5-циклогексадиен (разрыв связи Si-Si), 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-дион (апконверсия электрона и образование C-N-связей), а также реакции анион-радикалов бензофенона, бензохинона и O₂ с гидридами кремния и бора. Показано, что ряд процессов протекает в

электрокаталитическом (цепном) режиме при субстехиометрическом расходе электронов и может быть использован как основа для более «мягких» подходов к гидросилилированию/гидроборированию и родственным реакциям без привлечения катализаторов на основе тяжёлых или благородных металлов. Всё это подчёркивает высокую практическую значимость полученных результатов.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Научные положения диссертационной работы обоснованы широким массивом экспериментальных результатов, полученных в ходе последовательных и детальных исследований электроинициируемых процессов разрыва и образования химических связей. Ключевые выводы опираются на комплексный анализ модельных систем, позволяющий проследить влияние среды (природы растворителя), присутствия воды/кислорода, а также условий переноса электрона на развитие цепных и электрокаталитических режимов превращений. Важным фактором обоснованности является сопоставление экспериментальных наблюдений с современными литературными данными по электронному переносу и концепции «электрона-катализатора», что обеспечивает корректную интерпретацию механистических схем и повышает доказательность сформулированных положений.

Выводы диссертации непосредственно отражают содержание выполненных исследований; они логично следуют из представленных данных и аргументированы. Сформулированные рекомендации и обобщения, касающиеся условий реализации «катализа электроном» и роли апконверсии электрона в поддержании электрокаталитических циклов, являются обоснованными и согласуются с экспериментальной частью работы.

4. Оценка содержания диссертационной работы, ее завершенность

Диссертационная работа изложена хорошим научным языком и представляет собой целостное, завершенное научное исследование, оформленное в соответствии с нормами и требованиями, предъявляемыми к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук. Структура диссертации классическая, включает в себя: введение, литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2) и экспериментальную часть (глава 3), выводы и результаты, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, который насчитывает 176 ссылок.

5. Основные замечания и рекомендации к диссертационной работе

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации активно используется концепция «электрона-катализатора», однако остаётся недостаточно прояснённым вопрос о предельно возможной «каталитической производительности» одного подведённого электрона, т.е. о максимально достижимом числе превращённых молекул субстрата на 1 электрон (аналог TON, отнесённый к подведённому заряду). В частности, в работе показаны режимы субстехиометрического расхода электронов, но природа ограничения «TON по электрону» и факторы, которые в реальных системах «дезактивируют» электрон-катализатор, обсуждены не в полной мере. Было бы полезно специально рассмотреть (и по возможности количественно оценить) побочные процессы, снижающие эффективность: паразитные электрохимические реакции на электроде и фоновое восстановление примесей, необратимые ловушки анион-радикалов/радикалов (кислород, следы воды, протонодоноры), рекомбинация/диспропорционирование активных частиц, цепной обрыв, а также необратимые превращения интермедиатов, приводящие к «потере» активного электрона из каталитического цикла. Такое обсуждение (например, через баланс заряда, оценку кулоновской эффективности, сравнение условий, влияющих на длину цепи) позволило бы чётче определить границы применимости концепции «электрона-катализатора» и повысило бы практическую ценность выводов.
2. Тезис о разработке удобных и экологичных методов гидроборирования/гидросилилирования карбонильных соединений без применения катализаторов на основе тяжёлых металлов, сформулированный и отлично продемонстрированный в представленной диссертации, выглядит убедительно. Вместе с тем, для усиления практической значимости и обобщаемости результатов целесообразно расширить ряд исследованных карбонильных субстратов (включив, например, алифатические и ароматические кетоны/альдегиды с различными функциональными группами) либо выделить отдельный подраздел, посвящённый масштабируемости, селективности и функциональной толерантности предложенных условий.
3. В диссертации показано, что превращение замещённого 1,2-дисила-3,5-циклогексадиена в присутствии кислорода приводит к элиминированию фрагмента SiMe_2 (через образование силоксановых продуктов), однако данный аспект изложен скорее, как сопутствующий результат. Между тем, постадийный

механизм элиминирования SiMe_2 (природа возможных интермедиатов, роль O_2 на отдельных стадиях, последовательность элементарных актов переноса электрона/атома) представляет самостоятельный интерес и мог бы дополнительно усилить механистическую часть работы. В этой связи было бы целесообразно, по возможности, привести результаты экспериментов и/или обсуждение, направленных на прояснение стадийности процесса (например, использование ловушек интермедиатов, сопоставление кинетических режимов, анализ состава продуктов на ранних степенях превращения).

Данные вопросы и рекомендации не влияют на общую высокую положительную оценку оппонируемой диссертационной работы, которая представляет собой систематическое, логически выстроенное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне. Проведенные научные исследования и надежная интерпретация полученных результатов бесспорно демонстрируют высокий профессиональный уровень диссертанта.

6. Публикации, отражающие основное содержание работы

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 работах: четырех статьях в рецензируемых изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК и входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также тезисах 4 докладов на всероссийских и международных конференциях различного уровня. Тематика журналов соответствует паспорту специальности, а содержание работ полностью соответствует материалам диссертационной работы.

7. Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертационной работы

Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе, отражает все основные положения, выдвинутые к защите.

8. Заключение о соответствии диссертационной работы критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертационная работа Вильман Виктории Александровны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в соответствии с п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку в ней представлены научно обоснованные решения в области органической химии, а именно систематически исследованы инициируемые переносом электрона реакции разрыва связей C-C, Si-Si, и другие,

сопровождающиеся образованием новых связей C-N, O-B, O-Si, что позволило существенно уточнить механизм данных реакций и создать платформу для разработки новых методов синтеза многих ключевых органических соединений с использованием реакций гидрометаллирования, а ее автор Вильман Виктория Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия.

На обработку персональных данных согласен.

Официальный оппонент:

Бермешев Максим Владимирович



«03» февраля 2026 г.

доктор химических наук (02.00.06 (1.4.7) – Высокомолекулярные соединения), доцент, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН).

E-mail: m.bermeshev@ispm.ru; тел.: +7 926 133 03 61.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70.

E-mail: getmanovaev@ispm.ru; тел.: +7 (495) 332-58-27 / +7 (495) 335-91-00. Сайт организации: <https://ispm.ru/>

Подпись доктора химических наук, доцента, члена-корреспондента РАН, заместителя директора по научной работе Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

К.Х.Н.



Е.В. Гетманова

«03» февраля 2026 г.