

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, Федин Матвей Владимирович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, директор Международного томографического центра СО РАН (главный научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии), даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Виль Веры Андреевны на тему: «Ацилпероксиды и электрический ток: органический синтез с участием окислительных процессов» на соискание ученой степени доктора 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, директор Международного Томографического Центра СО РАН (главный научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии)

Подпись д.ф.-м.н., член-корр. РАН М.В. Федина
удостоверяю
Ученый секретарь МТЦ СО РАН



М.В. Федин



к.х.н. Л.В. Яньшолё

31 июля 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Виль Веры Андреевны
«Ацилпероксиды и электрический ток: органический синтез с участием
окислительных процессов» по специальности 1.4.3 – Органическая химия
на соискание ученой степени доктора химических наук

Фамилия, имя, отчество	Федин Матвей Владимирович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества)
Ученое звание	член-корреспондент РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МТЦ СО РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Лаборатория ЭПР спектроскопии
Почтовый индекс, адрес организации	630090 Россия, Новосибирск, Институтская, 3а
Веб-сайт	https://www.tomo.nsc.ru/
Телефон	+7-913-467-55-27
Адрес электронной почты	mfedin@tomo.nsc.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1) Igor A. Zayakin, Ivan V. Kurganskii, Ashok Keerthi, Martin Baumgarten, Alexey A. Dmitriev, Nina. P. Gritsan, Svyatoslav E. Tolstikov, Renad Z. Sagdeev, Alexander A. Korlyukov, Evgeny V. Tretyakov, Matvey V. Fedin Nitronyl Nitroxyl Diradical with Pyrene Backbone: Synthesis, Quantum Chemical and X/Q-Band EPR Study // Applied Magnetic Resonance. – 2025. Vol. 56. – P. 125-135. 2) Alexander S. Chuprin, Anna V. Vologzhanina,

Pavel V. Dorovatovskii, Yulia H. Budnikova, Vera V. Khrizanforova, Artem S. Bogomyakov, Matvey V. Fedin, Valentin V. Novikov, Yan Z. Voloshin Stabilization of a given type of 3d-metal-centered cage complexes via encapsulation and/or hydrogen abstraction // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2024. – Vol. 164. – Article number 112395.

3) Kseniya A. Koshenskova, Denis N. Nebykov, Anastasia V. Razvalyaeva, Alexandr O. Panov, Vladimir M. Mokhov, Fedor M. Dolgushin, Dmitriy E. Baravikov, Nikolay P. Simonenko, Tatiana L. Simonenko, Valery G. Shtyrlin, Anton V. Ermolaev, Matvey V. Fedin, Andrey V. Khoroshilov, Igor L. Eremenko, Irina A. Lutsenko [CuII-Hfur-imidazole] compounds as precursors of efficient hydrogenation and reductive alkylation catalysts in flow systems // *Polyhedron*. – 2024. – Vol. 248. – Article number 116744.

4) Konstantin V. Zaitsev, Svyatoslav E. Tolstikov, Artem S. Bogomyakov, Sergey L. Veber, Renad Z. Sagdeev, Matvey V. Fedin Light-induced spin-state switching in heterospin complexes of Cu(hfac)₂ with pyridine-based nitroxides // *Dalton Transactions*. – 2025. – Vol. 54. – P. 811-820.

5) Xiaoyu Zhao, Ivan Kurganskii, Ayhan Elmali, Jianzhang Zhao, Ahmet Karatay, Gloria Mazzone, Matvey V. Fedin Electron transfer and intersystem crossing in the coumarin-anthracene electron donor-acceptor dyads // *Dyes and Pigments*. – 2023. – Vol. 218. – Article number 111480.

6) Daniel Duvinage, Farzin Mostaghimi, Mattis Damrath, Julian Spils, Pascal Komorr, Danila S. Odintsov, Matvey V. Fedin, Leonid A. Shundrin, Stefan Mebs, Jens Beckmann Synthesis and Single-Electron Oxidation of Bulky Bis(m-terphenyl)chalcogenides: The Quest for Kinetically Stabilized Radical Cations // *Chemistry A. European Journal*. – 2023. – Vol. 29. Article number e202203498.

7) Artem S. Poryvaev, Eva Gjuzi, Anastasiya A. Yazikova, Daniil M. Polyukhov, Yana N. Albrekht, Aleksandr A. Efremov, Nikita A. Kudriavykh, Vadim V. Yanshole, Frank Hoffmann, Michael

	Fröba, Matvey V. Fedin Blatter Radical-Decorated Silica as a Prospective Adsorbent for Selective NO Capture from Air // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15. – P. 5191-5197. 8) Xue Zhang, Mikhail Ivanov, Zhijia Wang, Manon H. E. Bousquet, Xi Liu, Yan Wan, Jianzhang Zhao, Antonio Barbon, Daniel Escudero, Denis Jacquemin, Matvey V. Fedin Confinement of the Triplet States in π-Conjugated BODIPY Dimers Linked with Ethynylene or Butadiynylene Bridges: A Different View on the Effect of Symmetry // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – Vol. 61. – Article number e202210419. 9) Yong Zhang, Junyi Qiu, Bicheng Zhu, Matvey V. Fedin, Bei Cheng, Jiaguo Yu, Liuyang Zhang ZnO/COF S-scheme heterojunction for improved photocatalytic H₂O₂ production performance // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 444. – Article number 136584. 10) Mikhail N. Uvarov, Mikhail S. Plekhanov, Vladimir A. Zinoviev, Vadim V. Yanshole, Matvey V. Fedin, Leonid V. Kulik Free radicals in organic semiconductors during photooxidation: Thin films of polymers P3HT and PCDTBT vs small molecules DRCN5T and BTR // Chemical Physics Letters. – 2020. – Vol. 754. – Article number 137647. 11) Sergey V. Tumanov, Sergey L. Veber, Svyatoslav E. Tolstikov, Natalia A. Artiukhova, Victor I. Ovcharenko, Matvey V. Fedin Exchange interactions in photoinduced magnetostructural states of copper(ii)-nitroxide spin dyads // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49. – P. 5851-5858.
0-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


31.07.25

д.ф.-м.н., член-корр. РАН М.В. Федин

Подпись д.ф.-м.н., член-корр. РАН М.В. Федина удостоверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н. Л.В. Яньшолё



31.07.2025

ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора физико-математических наук М. В. Федина
на диссертационную работу **Виль Веры Андреевны** на тему
**«АЦИЛПЕРОКСИДЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК:
ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ С УЧАСТИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ»**
на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
1.4.3 – Органическая химия

Актуальность темы научно-квалификационной работы Виль В.А. связана с развитием новых направлений в органическом электросинтезе с целью получения сложных соединений, а также с развитием методов синтеза ацилпероксидов с вовлечением сложноэфирной группы в реакции пероксидирования. Оба направления идейно объединены участием/вовлечением окислительных процессов и высокоактуальны для получения целевых органических соединений эффективными синтетическими методами.

Целью диссертационной работы является создание селективных методов построения связей С-С и С-гетероатом с использованием ацилпероксидов и электрического тока как эффективных окислителей различной природы. Для достижения поставленной цели автор ставит и решает ряд четко сформулированных задач.

Научная новизна исследования и полученных результатов обусловлена тем, что в работе развиты методы построения связей С-С и С-гетероатом с использованием ацилпероксидов и электрического тока, не реализованные ранее и представляющие существенное развитие в области по ряду принципиальных аспектов. В частности, показано, что окисление ацилпероксидами протекает либо путем переноса электронов от субстрата к окислителю с образованием новой С-О связи, либо по механизму металлокомплексного катализа с образованием С-О связи. В то же время, электрохимическое окисление протекает путем отрыва электронов от субстрата с образованием электрон-дефицитного интермедиата и новых связей С-С и С-гетероатом. Эти выводы являются обобщением целого ряда систематических исследований окислительных процессов, приводящих к образованию новых связей.

Практическая значимость работы обусловлена появлением новых эффективных методов синтеза циклических ацилпероксидов, позволяющим получать данные соединения из более доступных дешевых исходных реагентов, а также применимостью ряда полученных соединений в сельском хозяйстве (фунгицидная активность) и в промышленности.

Содержание диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, первой главы, содержащей литературный обзор, четырех глав, описывающих основное содержание работы, главы, содержащей описание экспериментальной части исследований, и выводов.

Во введении автор обосновывает актуальность проблемы, ставит основные цели и задачи исследования, обсуждает научную новизну и значимость работы, основные формальные детали и показатели работы.

В первой главе приводится литературный обзор, включающий описание методов синтеза биспероксидов, циклических ацилпероксидов, циклических диацилпероксидов, а также характеристику химических свойств циклических диацилпероксидов.

Во второй главе приводятся результаты исследования процессов пероксидирования сложноэфирной группы. Предложена методология синтеза циклических ацилпероксидов путем взаимодействия кетоэфиров с пероксидом водорода с вовлечением в реакции пероксидирования сложноэфирной группы. Кроме того, развиты методы синтеза ранее неизвестных классов органических пероксидов - β -гидроперокси- β -пероксилактонов и γ -гидроперокси- γ -пероксилактонов. Наконец, показано, что при взаимодействии спиртов с β -кетозфирами и пероксидом водорода в ходе трехкомпонентной циклизации образуется β -алкокси- β -пероксилактоны, представляющие собой новый класс пероксидов.

Третья глава посвящена методологии создания С-О связи с использованием ацилпероксидов. В частности, открыто нестандартное окислительное С-О сочетание, где диацилпероксид выступает в роли окислителя и О-компонента одновременно. Также обнаружены и исследованы нестандартные способы активации органических пероксидов, изучены механизмы процессов Ni- и Pd-катализируемого окислительного С-О сочетания.

В четвертой главе приводятся результаты исследования образования С-С и С-О связей в окислительных процессах с участием электрического тока. В том числе, предложены методы ацилоксилирования, оксигалогенирования и перфторметилирования различных субстратов.

Пятая глава посвящена синтезу гетероциклических соединений с формированием С-С и С-N связей электрохимическими методами. Разработаны методы электрохимического синтеза 5- и 6-членных N-гетероциклических соединений из С-Н соединений в неразделенной двухэлектродной ячейке. Также предложена методика цианирования с использованием тиоцианатов как менее токсичных и более доступных реагентов по сравнению с цианидами. Далее, изучена фунгицидная активность наиболее перспективных синтезированных гетероциклических соединений. Также показаны возможности использования органических пероксидов как инициаторов полимеризации и

кросс-сшивающих агентов.

Шестая глава, экспериментальная часть, посвящена детальному описанию экспериментальных процедур, примененных в ходе представленных в диссертации исследований, а также описанию физико-химических данных синтезированных соединений.

Наконец, автор формулирует основные выводы исследования.

Работа завершается списком цитируемой литературы, содержащим 712 источников.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов.

Достоверность представленных выводов и результатов не вызывает сомнений ввиду использования комплексного подхода, сочетающего различные комплементарные экспериментальные и теоретические исследования. Подтверждением достоверности также является публикация результатов диссертации в ведущих рецензируемых журналах, включая высокорейтинговые журналы.

По работе имеются следующие замечания:

1) Ряд реакций, рассмотренных в диссертационной работе, предполагает радикальные стадии (например, Схемы 3.18-3.19, 3.27-3.28, 4.13, 5.13). Одним из информативных методов изучения короткоживущих радикальных частиц является применение спиновых ловушек с детектированием с помощью ЭПР спектроскопии. Вероятно, по крайней мере, некоторые из представленных в диссертационной работе механизмов реакций могли бы быть дополнительно подтверждены методом спиновых ловушек.

2) На Схеме 3.29 проиллюстрирована относительная стабильность высоко- и низкоспиновых состояний для продуктов окислительного присоединения ацетата металла по пероксидной связи. Не вполне понятна цель проведения расчетов для соединений кобальта и меди, у которых все возможные состояния парамагнитны. Кроме того, было бы целесообразно подробнее обсудить сравнение соединений с участием никеля и палладия, т.к. в обоих случаях основное состояние не является парамагнитным.

3) На стр.17 в подписи к Схеме 1.1, по всей видимости, имеются в виду инициаторы радикальных реакций, а не радикальные инициаторы (т.е. инициаторы, сами являющиеся радикалами).

4) На стр.127, говоря об использовании электрического тока как окислителя для процессов межмолекулярного окислительного C-C, C-O и C-N сочетания, было бы корректнее называть его немолекулярным или неатомным окислителем.

5) При обсуждении электрохимического синтеза фторированных кетонов подробно обсуждается влияние кислорода на механизм реакции. Однако в главе 5, посвященной электрохимическому синтезу гетероциклических соединений, данный путь практически не рассматривается. Стоило бы дать пояснения, почему путь с участием кислорода был исключен из рассмотрения в этих случаях.

6) В главе 3 показано, что циклические диацилпероксиды являются более сильными окислителями по сравнению с нециклическими родственными соединениями. Было бы целесообразно сформулировать причины такой реакционной способности.

7) В работе имеется незначительное количество опечаток и грамматических неточностей.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы как от законченной работы, выполненной на высоком современном научно-техническом уровне.

Основные положения диссертационной работы отражены в 33 опубликованных работах в высокорейтинговых международных журналах.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа Виль Веры Андреевны на тему «Ацилпероксиды и электрический ток: органический синтез с участием окислительных процессов» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности «1.4.3. Органическая химия» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой развиты ранее недоступные селективные методы построения связей C-C и C-гетероатом с использованием ацилпероксидов и электрического тока как эффективных окислителей. Совокупность развитых методов и примеров их использования в органическом синтезе можно рассматривать как новое направление исследований с большим потенциалом практических приложений.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия, в том числе диссертация соответствует п. 1, 2, 3, 7 паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

Считаю, что диссертационная работа «Ацилпероксиды и электрический ток: органический синтез с участием окислительных процессов» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям (в том числе п. 9) «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор, Виль Вера Андреевна, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент

Федин Матвей Владимирович

Доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН,

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Директор, главный научный сотрудник МТЦ СО РАН



М.В. Федин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а.

Тел.: +7 383 333-31-52. Факс: +7 383 333-13-99

Электронная почта: mfedin@tomo.nsc.ru, itc@tomo.nsc.ru

24 сентября 2025 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись директора, чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. Федина М.В. заверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН, к.х.н.


26.09.2025

Л.В. Янышолё