

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, Магдесиева Татьяна Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 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 химических наук, профессор кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Т.В. Магдесиева



**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                                                                                                                       | Магдесиева Татьяна Владимировна                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Гражданство                                                                                                                                  | РФ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация                                          | Доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Ученое звание                                                                                                                                | Профессор                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом                                                                                     | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом                                                                                | ФГБОУ ВО МГУ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Ведомственная принадлежность организации                                                                                                     | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Полное наименование кафедры                                                                                                                  | Кафедра органической химии                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Почтовый индекс, адрес организации                                                                                                           | 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Веб-сайт                                                                                                                                     | <a href="http://www.chem.msu.ru/">http://www.chem.msu.ru/</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Телефон                                                                                                                                      | +7-495-939-30-65                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Адрес электронной почты                                                                                                                      | <a href="mailto:tvm@org.chem.msu.ru">tvm@org.chem.msu.ru</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций) | 1) Kozhunova Elena Yu, Sentyurin Vyacheslav V., Inozemtseva Alina I., Nikolenko Anatoly D., Khokhlov Alexei R., Magdesieva Tatiana V. Redox-Active Water-Soluble Low-Weight and Polymer-Based Anolytes Containing Tetrazine Groups: Synthesis and Electrochemical Characterization // Polymers. – 2025. – Vol. 17. – P. 60.<br>2) Levitskiy Oleg A., Smirnov Daniil O., Magdesieva Tatiana V. Multi-electron processes with potential compression/inversion: a novel approach for resolving spectra of individual redox states // Electrochimica Acta. – 2025. – Vol. 536. – Article |

number 146761.

3) Sentyurin Vyacheslav V., Levitskiy Oleg A., Yankova Tatiana S., Grishin Yuri K., Lyssenko Konstantin A., Goloveshkin Alexander S., Alabugin Igor V., Magdesieva Tatiana V. Double Spin with a Twist: Synthesis and Characterization of a Neutral Mixed-Valence Organic Stable Diradical // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – Vol. 146. – I. 38. – P. 26261-26274.

4) Levitskiy Oleg A., Sentyurin Vyacheslav V., Bogdanov Alexey V., Magdesieva Tatiana V. Electrochemical potential gap in radicals: why organic radicals do not disproportionate in solution? Electrochimica Acta. – 2023. – Vol. 460. – Article number 142632.

5) Dmitrieva A. V., Levitskiy O. A., Grishin Y. K., Magdesieva T. V. A new oxidatively stable ligand for the chiral functionalization of amino acids in Ni(II)-Schiff base complexes // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 19. – P. 566–574.

6) Levitskiy O. A., Aglamazova O. I., Grishin Y. K., Magdesieva T. V. Reductive opening of a cyclopropane ring in the Ni(II) coordination environment: a route to functionalized dehydroalanine and cysteine derivatives // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 18. – P. 1166–1176.

7) Levitskiy O. A., Aglamazova O. I., Dmitrieva A. V., Magdesieva T. V. Diastereomeric Ni(II) Schiff-base cysteine derivatives: non-covalent interactions and redox activity // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 388. – Article number 138537

8) Magdesieva T. V. Ni(II) Schiff-base complexes as chiral electroauxiliaries and methodological platform for stereoselective electrochemical functionalization of amino acids // The Chemical Record. – 2021. – Vol. 21. – P. 2178–2192.

9) Levitskiy O. A., Grishin Y. K., Magdesieva T. V. [1,2]-Shift in chiral Ni(II) Schiff-base derivatives: conversion of  $\alpha$ -thiobenzylated amino acid into the cysteine derivative // ChemistrySelect. – 2021. – Vol. 6. – P. 3313–3317.

|                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                            | <p>10) Levitskiy O. A., Aglamazova O. I., Grishin Y. K., Paseshnichenko K. A., Magdesieva T. V. Electrochemical transformations of chiral Ni(II) Schiff base derivative of serine: a route to novel structures // <i>ChemElectroChem</i>. – 2020. – Vol. 7. – P. 3361– 3367.</p> <p>11) Levitskiy O. A., Aglamazova O. I., Grishin Y. K., Paseshnichenko K. A., Soloshonok V. A., Moriwaki H., Magdesieva T. V. Solvent-triggered stereoselectivity of <math>\alpha,\alpha</math>cyclopropanation of amino acids in the Ni(II) chiral coordination environment // <i>Dalton Transactions</i>. – 2020. – Vol. 49. – P. 8636– 8644.</p> <p>12) Levitskiy O. A., Aglamazova O. I., Soloshonok V. A., Moriwaki H., Magdesieva T. V. Which stereoinductor is better for asymmetric functionalization of <math>\alpha</math>-amino acids in a nickel(II) coordination environment? Experimental and DFT considerations // <i>Chemistry A. European. Journal</i>. – 2020. – Vol. 26. – P. 7074–7082.</p> |
| 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                                                                                                                                                                                                                                     | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

|                                                                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?                                           |            |
| 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 |

/  / Т.В. Магдесиева



## Отзыв

Официального оппонента на диссертационную работу  
**Виль Веры Андреевны «Ацилпероксиды и электрический ток:  
органический синтез с участием окислительных процессов»,**  
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по  
специальности: 1.4.3 – Органическая химия

Современные требования химии устойчивого развития ставят перед химиками новые, все более сложные задачи, связанные с атом-экономичностью синтетических процессов, высокой селективностью, низкой токсичностью и дешевизной используемых реагентов, их применимостью к синтезу аналогов сложных природных структур и т.п. Важнейшим и чрезвычайно актуальным направлением исследований является создание новых реагентов, открывающих возможность реализации новых типов химических превращений даже для, казалось бы, хорошо изученных классов соединений. Еще одна «горячая» область исследований – это поиск новых путей прямой активации C-H связей, открывающих возможность пост-функционализации сложных органических структур. В этом плане химическая и электрохимическая активация дополняют друг друга. В последние годы внедрение электрохимических методов в синтетическую практику становится все более популярным, и это вполне оправдано. Электрохимическая активация не требует введения в реакцию дополнительных редокс-реагентов (поскольку эту функцию выполняет электрод), а также позволяет управлять скоростью процесса.

Два вышеперечисленных направления достаточно гармонично переплетены в диссертационном исследовании В.А. Виль. Оно объединяет целый комплекс разработок, связанных с реализацией химических окислительных процессов с участием ацилпероксидов и ряда электроокислительных процессов, которые позволили существенно расширить инструментарий методов окислительной функционализации органических молекул. Синтетический потенциал органических пероксидов на сегодняшний день раскрыт явно недостаточно, поэтому поиск синтетических подходов к новым классам органических пероксидов и разработка препаративных окислительных превращений с их участием является актуальной задачей. Создание селективных методов каскадной окислительной функционализации на электроде для конструирования N-гетероциклических соединений представляет большой фундаментальный интерес, как расширение представлений о реакционной способности интермедиатов и способах их

генерации. Таким образом, *актуальность* диссертационной работы Виль В.А. не вызывает сомнений.

Структура диссертационной работы является традиционной и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (712 наименований). Обсуждение результатов, полученных диссертантом, предваряет хорошо структурированный и грамотно написанный обзор литературы, в котором рассмотрены известные ранее методы синтеза и химические свойства соединений с биспероксидным и ацилпероксидным фрагментом. Это не просто перечисление ранее полученных данных по близкой тематике, а критический анализ, приводящий к фундаментальным выводам, которые во многом определили постановку задачи и стратегию, которая была выбрана диссертантом для его собственных исследований.

Обсуждение результатов состоит из четырех разделов, каждый из которых решает вполне конкретную важную синтетическую задачу. Все разделы логически взаимосвязаны.

В первом разделе продемонстрированы разработанные методы синтеза, которые позволили открыть доступ к целому ряду новых классов органических пероксидов,  $\beta(\gamma)$ -гидроперокси- $\beta(\gamma)$ -пероксилактонов и  $\beta(\gamma)$ -гидрокси- $\beta(\gamma)$ -пероксилактонов, из кетоэфиров и пероксида водорода. Удивительно, что эти соединения оказались устойчивы, что подтверждено рассмотрением внутримолекулярных стереоэлектронных взаимодействий.

Второй раздел «Обсуждения результатов» демонстрирует широкий синтетический потенциал диацилпероксидов. Автором предложен простой и эффективный метод синтеза спиро-циклопропилмалонил пероксида, что делает его доступным реагентом. На многочисленных примерах показано, что способные к енолизации  $\beta$ -дикарбонильные соединения, а также их гетероаналоги, вступают в реакции окислительного C-O сочетания с диацилпероксидами, что приводит к получению сложных продуктов, содержащих одновременно сложноэфирные (амидные), ацильные и карбоксильные группы в одной молекуле. Введение функционализированных O-фрагментов в перечисленные органические субстраты протекает с высокой атомной эффективностью, что является важным преимуществом разработанных синтетических протоколов. Предложенный подход открывает доступ к «гибридным» структурам, в которых два различных фармпрепарата соединены через 1,3-кетозфирный фрагмент, образующийся при раскрытии диацилпероксида. Безусловно интересна и глава 3.4, в которой описана Ni-катализируемая C(sp<sup>3</sup>)-H функционализация простых эфиров, кетонов и алканов диацилпероксидами с

получением сложных эфиров. Любопытно, что в случае кетонов получаются полуэфиры, которые, как правило, малодоступны.

Окислительное Pd-катализируемое C-O сочетание арилборных кислот с диацилпероксидами (раздел 3.5), которые являются активными O-электрофилами, также приводит к полуэфирам с достаточно хорошим выходом; последующее декарбоксилирование, как правило, не происходит. Это открывает возможность дальнейшей функционализации с усложнением углеродного скелета.

Важно подчеркнуть, что для всех разработанных синтетических процессов автор приводит предполагаемый механизм превращений, что расширяет фундаментальные представления о реакционной способности сложных органических пероксидов.

Третий и четвертый раздел «Обсуждения результатов» посвящены разработке электрохимических окислительных процессов образования связей C-C, C-O и C-Hal. В ряде случаев образующиеся соединения (например, продукт электрохимического ацилоксилирования) структурно близки к тем продуктам, которые получены автором путем химического взаимодействия электрофильных диацилпероксидов с теми же енолизируемыми дикетонами. Такая «параллель» позволяет проследить внутреннее единство «химической» и «электрохимической» части диссертационного исследования.

Разработанные электросинтетические процессы с использованием KBr и KI в качестве медиаторов представляют собой дальнейшее развитие одного из классических направлений ИОХ РАН, основоположником которого является Г.И. Никишин. Такая преемственность поколений демонстрирует эффективность и универсальность данного подхода. Особое восхищение вызывают разработанные электрохимические методы сборки сложных гетероциклических каркасов из доступных предшественников. Это многостадийные оперот превращения, протекающие в электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме. Успешная реализация многостадийных электросинтетических превращений требует большого мастерства, а, может быть, и элемента везения. Наглядный пример - электрохимический синтез тетрагидрохинолинов из иминов и простых эфиров, где имин выступает одновременно как медиатор окисления эфира и перехватчик диазогруппы.

Интересна реакция получения CN-функционализированных гетероциклических соединений с использованием  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в качестве цианирующего агента. Электрохимическое расщепление связи S – CN в органических тиоцианатах хорошо известно, но применительно к неорганическим солям такой подход в органическом электросинтезе ранее не применялся.

Каждое превращение, описанное в перечисленных четырех разделах, продемонстрировано на многочисленных примерах, что подтверждает общность предложенных подходов.

Важно подчеркнуть, что разработанные процессы имеют не только синтетическую ценность. Полученные результаты представляют интерес и с фундаментальной точки зрения, расширяя наши представления об особенностях строения и свойствах циклических органических пероксидов.

В заключительном разделе диссертации представлены результаты тестирования гетероциклических соединений, полученных в работе, на фунгицидную активность против патогенных грибов различных таксономических классов, которые наносят большой ущерб сельскому хозяйству и растениеводству. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности данных классов соединений для дальнейшей разработки химических средств защиты растений на их основе. Это подчеркивает практическую значимость данного диссертационного исследования.

Экспериментальная часть занимает больше половины объема диссертации, поскольку разработан целый ряд новых эффективных синтетических протоколов и получено много новых соединений. Она тщательно выполнена и аккуратно оформлена. Все ранее не описанные соединения охарактеризованы методом HRMS и данными ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Надежность полученных результатов сомнений не вызывает.

Серьезных замечаний по работе нет. Это не удивительно, поскольку представленный материал опубликован в ведущих международных журналах высокого уровня и уже прошел серьезную проверку. Есть некоторые вопросы и пожелания для дальнейших исследований в этой области.

1. В работе синтезированы два новых класса органических пероксидов, циклические  $\beta(\gamma)$ -гидроперокси- $\beta(\gamma)$ -пероксилактоны и  $\beta(\gamma)$ -гидрокси- $\beta(\gamma)$ -пероксилактоны. Согласно общей логике работы, было бы полезно продемонстрировать их синтетический потенциал, хотя бы на паре примеров.
2. При анализе внутримолекулярных орбитальных взаимодействий, объясняющих устойчивость циклических  $\beta(\gamma)$ -гидроперокси- $\beta(\gamma)$ -пероксилактонов и  $\beta(\gamma)$ -гидрокси- $\beta(\gamma)$ -пероксилактонов по сравнению с интермедиатом Криге, ошибочно указываются взаимодействия между двумя антисвязывающими орбиталями ( $\sigma^*\text{Rm} \rightarrow \sigma^*\text{OO}$ ), что невозможно. На самом деле реализуются следующие стереоэлектронные взаимодействия:  $n\text{O} \rightarrow \sigma^*\text{C-Alk}$ ;  $\sigma\text{C-Alk} \rightarrow \sigma^*\text{OO}$ .

3. На базе нового обширного экспериментального материала, полученного в работе, было бы полезно провести фундаментальный сравнительный анализ реакционной способности циклических диацилпероксидов с традиционно используемыми окислителями, такими, как перекись бензоила или CPBA.
4. Схема 1.12 (а/р) и 2.21 (в диссертации): Прямое сравнение устойчивости двух неизомерных продуктов некорректно (соединения 2 и 20); нельзя считать термодинамику, если не указаны все продукты (например, противоион в катионе С).
5. В работе автор проводит корреляцию между стандартным потенциалом  $M^{3+/2+}$  катализатора и выходом продукта ацилоксилирования диоксана. Это не совсем корректно, с учетом обнаруженного сильного влияния противоиона и координационного окружения ( $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  – 78%,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  – следы); см. табл.2.2 (а/р) и 3.14 (дисс).
6. В реакции Ni-катализируемого окислительного С-О сочетания диацилпероксидов с кетонами выходы в основном составляют около 30%. Что остальное?
7. В реакции Pd-катализируемого окислительного С-О сочетания борных кислот с диацилпероксидами выходы близких по структуре циклического и ациклического продуктов **49ac** и **49ad** сильно отличаются (81% и 30%). При этом линейные диацилпероксиды (дибензоилпероксид) в реакцию не вступает вовсе. С чем это может быть связано?
8. Стилистическое замечание: не стоит называть борные кислоты «бороновыми кислотами».

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от работы в целом и не затрагивают ее существо.

Работа производит очень хорошее впечатление. Ее высокий экспериментальный и теоретический уровень сомнений не вызывает. Работа представляет интерес как с точки зрения развития фундаментальных представлений, так и в практическом отношении. Научная новизна представленной работы включает не только оригинальные синтетические находки, но и развивает теоретические представления о возможных механизмах фоторедокс-каталитических процессов.

Текст диссертации и реферата хорошо написан, диссертация аккуратно оформлена, количество опечаток минимально. Полученные результаты опубликованы в виде 33 статей в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК, 4-х патентов и 30 тезисов докладов, т.е. работа прошла апробацию на научных конференциях. Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

Диссертационная работа Виль В.А. соответствует паспорту специальности 1.4.3. - органическая химия.

Подводя итог, можно заключить, что диссертационная работа Виль В.А. по актуальности выбранного направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов, полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 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) и предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Виль Вера Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор Магдесиева Татьяна Владимировна,  
специальность 02.00.03 (1.4.3) – органическая химия

профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские Горы, 1/3; Телефон: (495)939-30-65

Электронная почта: tvn@org.chem.msu.ru

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет

25.09.2025

Личную подпись Магдесиевой Т.В. заверяю:

Проректор МГУ имени М.В. Ломоносова

Член-корр. РАН, д.ф.-м.н., проф., А.А.Федянин

