

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 Академику РАН М.П. Егорову

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией №133 ИНЭОС РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Фоменкова Дмитрия Игоревича на тему: «Синтез органических пероксидов с применением озона и пероксида водорода. Свободнорадикальные превращения гидропероксидов» 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Заведующий лабораторией
№133 ИНЭОС РАН



д.х.н. Д.С. Перекалин

Подпись Д.С. Перекалина заверяю:
ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Е.Н. Гулакова

«25» ноября 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Фоменкова Дмитрия Игоревича
 «Синтез органических пероксидов с применением озона и пероксида водорода.
 Свободнорадикальные превращения гидропероксидов»
 по специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Перекалин Дмитрий Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.08)
Ученое звание	-
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Лаборатория функциональных элементоорганических соединений (ЛФЭС) №133
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru
Телефон	+7 (916) 456-24-90
Адрес электронной почты	dsp@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1. Sokolov, A. S., Korabelnikova, V. A., Ananikov, V. P., Michurov, D. A., Lozinsky, V. I., Perekalin, D. S. / Photochemically induced formation of adhesive hydrogels from sodium alginate, acrylamide, and iron sandwich complexes // Chemical Communications. – 2023. – Т. 59. – №. 70. – С. 10532-10535.</p> <p>2. Komarova A. A., Perekalin D. S. / Noble Metal versus Abundant Metal Catalysts in Fine Organic Synthesis: Cost Comparison of C–H</p>

- Activation Methods // Organometallics. – 2023. – T. 42. – №. 13. – C. 1433-1438.
3. Shvydkiy N. V., Rimskiy K. V., Perekalin D. S. / Cyclobutadiene platinum complex as a new type of precatalyst for hydrosilylation of alkenes and alkynes // Applied Organometallic Chemistry. – 2023. – T. 37. – №. 3. – C. e7008.
4. Kolos A. V., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. / Catalytic and Stoichiometric Reactions of the Parent Olefin Rhodium (I) Complex with Alkynes // Organometallics. – 2022. – T. 41. – №. 21. – C. 3038-3043.
5. Pototskiy, R. A., Boym, M. A., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. / Synthesis of the Sterically Shielded Rhodium (I) Arene Complex by Cycloaddition of the Phosphorous-Substituted Alkyne // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2022. – T. 648. – №. 18. – C. e202200231.
6. Komarova A. A., Muratov D. V., Perekalin D. S. / Cyclopentadienyl rhodium (III) complexes as catalysts for the insertion of phenyldiazoacetate into E–H bonds // Mendeleev Communications. – 2022. – T. 32. – №. 4. – C. 482-484.
7. Trifonova, E. A., Ankudinov, N. M., Chusov, D. A., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. / Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach // Chemical Communications. – 2022. – T. 58. – №. 47. – C. 6709-6712.
8. Sokolov, A. S., Polezhaev, A. V., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. / Generation of Cyclopentadiene for Diels–Alder Reactions by Visible-Light Irradiation of Iron Sandwich Complexes // Helvetica Chimica Acta. – 2022. – T. 105. – №. 4. – C. e202100246.
9. Pototskiy, R. A., Boym, M. A., Nelyubina, Y. V., & Perekalin, D. S. / Synthesis of Ruthenium Catalysts with a Chiral Arene Ligand Derived from Natural Camphor // Synthesis. – 2022. – T. 54. – №. 21. – C. 4721-4726.
10. Ankudinov N. M., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. / Planar Chiral Rhodium Complexes of 1, 4-Benzoquinones // Chemistry–

A European Journal. – 2022. – Т. 28. – №. 18. – С. e202200195.

11. Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., Sundararaju, B., Perekalin, D. S. / Synthesis of Overloaded Cyclopentadienyl Rhodium (III) Complexes via Cyclotetramerization of tert-Butylacetylene // Organometallics. – 2021. – Т. 40. – №. 22. – С. 3712-3719.

12. Ankudinov, N. M., Chusov, D. A., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. / Synthesis of Rhodium Complexes with Chiral Diene Ligands via Diastereoselective Coordination and Their Application in the Asymmetric Insertion of Diazo Compounds into E–H Bonds // Angewandte Chemie. – 2021. – Т. 133. – №. 34. – С. 18860-18868.

13. Shvydkiy N. V., Petrushina T. N., Perekalin D. S. Cyclobutadiene Rhodium Complexes as Catalysts for the Synthesis of Amides from Electron-rich Arenes, Tosyl Azide and CO // ChemCatChem. – 2021. – Т. 13. – №. 12. – С. 2873-2878.

14. Shved, A. M., Zhmurov, P. A., Gutsul, E. I., Perekalin, D. S. / Patterning of various materials by the photochemical reaction of [(C 5 H 5) Fe (C 6 H 6)]+ complex with salicylate dyes // New Journal of Chemistry. – 2020. – Т. 44. – №. 42. – С. 18157-18161.

15. Pototskiy, R. A., Kolos, A. V., Nelyubina, Y. V., & Perekalin, D. S. / Rhodium Catalysts with a Chiral Cyclopentadienyl Ligand Derived from Natural R-Myrtenal // European Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Т. 2020. – №. 37. – С. 6019-6025.

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

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Фоменкова Дмитрия Игоревича «Синтез органических пероксидов с применением озона и пероксида водорода. Свободнорадикальные превращения гидропероксидов» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Д.И. Фоменкова посвящена разработке новых методов синтеза органических пероксидов. Эта тематика привлекает большое внимание благодаря обнаруженной в конце 20 века высокой биологической активности пероксосоединений, что привело к созданию противомаларийных препаратов на основе артемизинина, отмеченных Нобелевской премией 2015 года. Поскольку пероксидное звено обладает высокой реакционной способностью и при этом достаточной химической стабильностью, весьма вероятно что подобные соединения могут быть использованы и во многих других областях. Поэтому задача, поставленная в данной диссертационной работе, безусловно является актуальной.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Литературный обзор посвящен синтезу органических пероксидов с применением озона, что напрямую соответствует теме работы. Обзор детален (около 50 схем и 100 ссылок), написан хорошим языком, и дает хорошую перспективу для анализа собственных результатов автора.

Обсуждение результатов диссертации состоит из четырех основных разделов, объединенных общей темой. Первый раздел посвящен синтезу несимметричных гем-дипероксидов с помощью озонлиза алкенов, второй – озонлизу семикарбазонов присутствии спиртов, третий – расщеплению циклических гидропероксидов под действием солей железа с образованием ω -галоген производных эфиров карбоновых кислот, четвертый – синтезу дипероксидов (1,2,4,5-тетраоксанов) в присутствии ионообменных смол в качестве катализаторов. Завершается диссертация кратким разделом об исследовании фунгицидной активности некоторых из полученных соединений. Обсуждение также написано логично и хорошо иллюстрировано.

Экспериментальные исследования выполнены и изложены на высоком современном уровне. В частности, полученные соединения охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрами высокого разрешения и элементным анализом. Высокая чистота спектров (которые можно найти в приложении к публикациям) показывает аккуратность и мастерство экспериментатора. Учитывая это, **полученные автором экспериментальные результаты следует считать полностью достоверными.**

Среди несомненных достоинств диссертации следует отметить следующее:

1. Разработан необычный метод синтеза несимметричных гем-дипероксидов с помощью реакции озонлиза алкенов в присутствии гидропероксидов.
2. Исследовано перспективное направление в химии озона – озонлиз двойных связей $\text{C}=\text{NR}$. Показано, что наиболее эффективными и удобными субстратами являются О-метил-оксимы и семикарбазоны кетонов. На основе этой реакции предложены методы одностадийного синтеза ω -галоген эфиров.
3. В работе тщательно оптимизированы условия реакции и использованы широко доступные реагенты (за исключением, пожалуй, озона), что делает возможным применение результатов автора в реальной лабораторной практике.

Представленная работа выполнена на высоком уровне. Однако, выполняя свою роль, оппонент должен озвучить ряд небольших замечаний и вопросов:

1. В разделе 2 для реакции с озоном использованы семикарбазоны полученные только из циклических алифатических кетонов (за одним исключением). В результате остается неясной совместимость предложенного метода с функциональными группами, хотя, судя по литературному обзору, она может быть достаточно высока (например, субстрат 140 на стр. 27 содержит тройную связь, а также группы OMs и OTIPS). Аналогично, в разделе 3 при последующем расщеплении продуктов $\text{R}_2\text{C}(\text{OR})\text{OOH}$ в качестве перехватчиков S -радикалов использованы только галогенид и псевдо-галогенид ионы, хотя потенциальное разнообразие реагентов заметно шире (см., например, статью *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 2431).

2. В разделе 4 диссертации не обсуждаются возможные преимущества использования ионообменной смолы в качестве катализатора синтеза пероксидов по сравнению с использованными ранее минеральными кислотами. По-видимому, основным преимуществом может быть более простое выделение продуктов, реализация процесса в проточном реакторе или многократное использование смолы. Имеет смысл проверить последние два предположения на практике, так как теоретически ионообменная смола может деградировать в присутствии перекиси водорода или переходить в пероксо-форму с группами RSO_2-OOH . Были проведены подобные эксперименты? Важно ли в этой реакции смещение равновесия за счет удаления воды (например, в результате сорбции на смоле) или достаточно кислотного катализа?
3. В некоторых редких случаях при обсуждении результатов не хватает сопоставления с литературными данными. Так, например, на стр. 34 автор пишет «..образование несимметричного геминального биспероксида **2a** [при результате озонолиза в присутствии $tBuOOH$] было совершенно неожиданным». Однако ранее, в литературном обзоре на стр. 22 приводится пример аналогичной реакции, опубликованной в *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6597.
4. Соединение **2d** (стр. 79 диссертации и стр. 10 автореферата) описано как смесь четырех диастереомеров, хотя исходя из стереохимии возможно существования лишь двух пар энантиомеров. В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C этого соединения действительно наблюдается четыре набора характеристичных сигналов, однако неясно как их правильно интерпретировать. Напротив, соединение **2g** неожиданно образуется в виде единственного изомера, но в тексте диссертации это никак не комментируется.
5. В диссертации и автореферате нет сквозной нумерации соединений, из-за чего возникает путаница – несколько разных веществ обозначены одним и тем же номером.

Разумеется, сказанное выше не снижает общей высокой оценки работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора в ведущих рецензируемых научных журналах включая Organic Letters и Journal of Organic Chemistry подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты автора могут быть использованы в работе ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Представленная диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «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 её автор **Фоменков Дмитрий Игоревич** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3 – Органическая химия.**

28.11.2024

д.х.н. Перекалин Д. С.

Заведующий лабораторией №133

ФГБУН Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1.

Телефон: +7-499-135-9367; E-mail: dsp@ineos.ac.ru

Подпись Перекалина Д. С. заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН



к.х.н. Е. Н. Гулакова