

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, Васильев Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Сегиды Олега Олеговича на тему: «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» 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.

Д.х.н., профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО СПбГЛТУ им. С.М. Кирова

 А.В. Васильев



«05» ноября 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Сегиды Олега Олеговича
«Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$
и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания»
по специальности 1.4.3 – органическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Васильев Александр Викторович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	СПбГЛТУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Институт химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности
Почтовый индекс, адрес организации	194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5, 2 учебное здание
Веб-сайт	https://spbftu.ru/
Телефон	8 (812) 217-93-72
Адрес электронной почты	aleksvasil@mail.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Zalivatskaya, A. S.; Ryabukhin, D. S.; Tarasenko, M. V.; Ivanov, A. Y.; Boyarskaya, I. A.; Grinenko, E. V.; Osetrova, L. V.; Kofanov, E. R.; Vasilyev, A. V. Metal-free hydroarylation of the side chain carbon-carbon double bond of 5-(2-arylethenyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles in triflic acid. Beilstein J. Org. Chem. 2017, 13, 883–894.

2. Vasilyev A.V. Acetylene Radical-Cations in Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 2017, 14 (3)
3. Saulnier S., Golovanov A.A., Vasilyev A.V. A controlled tandem transformation of conjugated enynones with arenes under superelectrophilic activation leading to aryl-substituted dienones and indenones. *RSC Adv.*, 2016, 6, 103546-103555
4. Zalivatskaya A.S., Golovanov A.A., Boyarskaya I.A., Kruykova M.A., Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. Triflic acid promoted transformations of linear-conjugated enynones and their reactions with arenes. Synthesis of dihydropyranones, conjugated dienones, and indanes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, N. 18, P. 2634-2649.
5. Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. Synthesis of 1-trifluoromethylindanes and close structures. *Organics*. 2021, V. 2, No. 4, P. 348-364.
6. Gorbunova Y., Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. AlBr₃-Promoted stereoselective anti-hydroarylation of the acetylene bond in 3-arylpropynenitriles by electron-rich arenes: synthesis of 3,3-diarylpropenenitriles. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2021, V. 17, P. 2663-2667.
7. Khoroshilova O.V., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. Synthesis of α -(trifluoromethyl)styrenes and 1,3-di(trifluoromethyl)indanes via superelectrophilic activation of TMS-ethers of (trifluoromethyl)benzyl alcohols in Brønsted acids. *Journal of Organic Chemistry*. 2022, V. 87, N. 23, P. 15845-15862.
8. Sokolov V.A., Golushko A.A., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. Cyclization of 1-aryl-4,4,4-trichlorobut-2-en-1-ones into 3-trichloromethylindan-1-ones in triflic acid. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2023, V. 19, P. 1460-1470.
9. Khoroshilova O.V., Borovkova K.E., Nikiforova L.R., Salmova J.V., Taraskin A.O., Spiridonova D.V., Vasilyev A.V. TfOH-promoted multichannel transformations of trifluoromethyl side chain substituted thiophene and furan families to access antimicrobial agents.

	<p>New Journal of Chemistry. 2023, V. 47, N. 39, P. 18492-18516.</p> <p>10. Kalyaev M.V., Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. Oxidative monofluorination of 1,4-diiodo(dibromo)-2,3,5,6-tetramethylbenzenes in the system PbO₂-HF-Py-CH₂Cl₂. Russian Journal of Organic Chemistry. 2024, V. 60, No. 1, P. 56-60.</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 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	Не являюсь

опубликованным работам по
теме _____ диссертационного
исследования?



/ А.В. Васильев

«05» ноября 2024 г.



Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича
на диссертационную работу Сегиды Олега Олеговича «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Генерирование новых связей углерод-углерод, углерод-гетероатом для синтеза новых соединений является важнейшей задачей в органической химии. Одним из синтетических методов создания таких связей выступает окислительное сочетание, позволяющее путем окисления связей углерод-водород генерировать реакционноспособные свободнорадикальные интермедиаты, которые участвуют в процессах формирования новых связей. В связи с этим *актуальность диссертационной работы* Сегиды О.О. обусловлена важностью разработки методологии органического синтеза на основе фото- и электрохимически индуцированного окислительного сочетания, протекающего с образованием новых связей углерод-углерод, углерод-кислород, углерод-азот

В литературном обзоре диссертации рассмотрены реакции азот-центрированных иминильных радикалов, генерируемых из винилазидов. Многогранные превращения таких свободнорадикальных частиц позволяют проводить регио- и стереонаправленный синтез разнообразных соединений: кетонов, енаминов, фенантридинов, нитрилов, иминов, а также гетероциклов рядов пиррола, имидазопиридина, оксазина, пиразола и др. Автором диссертации подробно проанализированы условия (исходные субстраты и реагенты, растворитель, время, температура), закономерности, возможности и ограничения соответствующих реакций. На основе анализа литературных данных автор диссертации делает обоснованный вывод об эффективности применения иминильных радикалов особенно для получения гетероциклических веществ. При этом, отмечается, что реакции винилазидов, протекающие с перехватом образующихся иминильных радикалов, являются слабо изученными. Необходимы дальнейшие исследования в этой области, что и было реализовано в диссертации Сегиды О.О.

Следует особо отметить, что в диссертации в главе 1 «Литературный обзор» процитировано около 50 ссылок, однако, в разделах главы 2 «Обсуждение результатов» приводятся дополнительные литературные сведения, поясняющие данные, полученные диссертантом. Таким образом, при написании диссертации Сегида О.О. проработал значительный объем литературных данных – более 200 источников.

В своей диссертационной работе на первом этапе Сегида О.О. реализовал синтез большой группы диоксифталиимидов путем электрохимического синтеза с участием N-гидроксифталиимида, как источника фталиимид-N-оксильных радикалов, и алкенов, по двойной связи углерод-углерод которых присоединяются данные радикалы.

Далее проведено исследование реакций винилазидов и N-гидроксифталиимида в условиях электрохимического окисления, что привело к разработке синтеза бисфталиимидных производных альфа-гидроксиоксимов. При этом решена трудная стереохимическая задача по установлению E-/Z-конфигурации оксимов. Такие же целевые соединения синтезированы Сегидой О.О. путем реакции тех же исходных веществ под действием окислителя – производного гипервалентного иода [бис(трифторацетокси)иодо]бензола. Получение одних и тех же веществ разными путями с помощью электрохимического и химического окислений указывает на общий механизм данных превращений, протекающих через промежуточное образование фталиимид-N-оксильного радика, который в реакции с винилазидом дает иминильный радикал.

Следующая часть диссертационной работы посвящена синтезу сопряженных аминокетонов путем фотохимической реакции между винилазидами и альдегидами при участии декавольфрамата тетрабутиламмония, являющегося фотокатализатором. Установлено, что ключевыми интермедиатами этого превращения являются ацильные радикалы, генерируемые из альдегидов в условиях реакции.

В заключительной части диссертационного исследования Сегида О.О. показал, что гидразоны α,β -ненасыщенных кетонов в электрохимических условиях в присутствии иодбензола, как прекурсора активного производного гипервалентного иода, переходят в соответствующие пиразолы. Данная реакция представляет собой редкий пример объединения органокатализа и электрохимии.

В диссертации проведена большая работа по оптимизации электрохимических реакций по подбору растворителя и фонового электролита, а также оптимизация других окислительных и фотохимических реакций.

Строение всех синтезированных соединений надежно установлено с помощью физико-химических инструментальных методов анализа: ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для регистрации короткоживущих свободнорадикальных интермедиатов исследуемых реакций использованы данные спектроскопии ЭПР и циклической вольтамперометрии. Подробно рассмотрены и обоснованы предполагаемые механизмы и интермедиаты изучаемых превращений.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в предложении методологии органического синтеза, направленной на создание новых связей C–C, C–N, C–O на основе реакций C-, N-, O-центрированных радикалов,

генерируемых из N-гидроксифталимида, винилазидов и альдегидов в условиях электро-, фото- или химического окисления.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке новых методов синтеза труднодоступных производных вицинальных диолов, альфа-гидроксиоксимов, сопряженных аминокислот, пиразолов и др., имеющих большое значение для медицинской химии и материаловедения.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты представлены в 5 статьях в международных химических журналах по профилю органической химии, а также доложены на всероссийских и международных конференциях с публикаций 14 тезисов докладов.

По диссертации имеются следующие *вопросы и замечания*.

1. Можно ли провести гидролиз соединений **1.3** для удаления фталимидных фрагментов и получения вицинальных диолов?

2. Можно ли предложить какой-либо химический или физический метод для установления конфигурации диастереомеров **1.3n,о**?

3. Не указано соотношение стереоизомеров для вещества **2.3n** (стр. 116). Если, в отличие от др. веществ этого ряда, получен один изомер, то как это можно объяснить?

4. На основании каких данных установлена Z-конфигурация аминокислот **4.3**?

5. Вещества **2.3a-e** (табл. 2.2, стр. 76) и **3.3a-e** (табл. 3.2, стр. 83-84) имеют одинаковое строение, но почему-то пронумерованы по-разному?

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основные достоинства диссертационной работы. Сегида О.О. выполнил актуальное, многоплановое и объемное научное исследование в области органической электро- и фотохимии. В работе содержится *решение задачи*, существенной для органической химии по разработке методов генерирования новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Диссертация Сегида О.О. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, осуществлен синтез больших групп разнообразных труднодоступных веществ. Это позволяет классифицировать данную диссертационную работу как серьезное научное достижение в области органической химии.

С результатами работы следует ознакомить научные и образовательные организации, работающие в области органического синтеза: химический факультет

Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Северо-Кавказский федеральный университет, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова и др.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Секиды Олега Олеговича на тему: «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» **полностью соответствует** требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Сегида Олег Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.03 Органическая химия), профессор, директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности СПбГЛТУ им. С. М. Кирова

Васильев Александр Викторович

8 ноября 2024 г.

Контактные данные:

Телефон: +7 905-254-5309

E-mail: aleksvasil@mail.ru

194021, г. Санкт-Петербург, Институтский переулок, д. 5Б.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова».

Телефон: +7 (812) 670-92-46

E-mail: public@spbftu.ru

