

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, Васильев Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Ярёмченко Ивана Андреевича на тему: «Циклические пероксиды: решение проблемы селективного пероксидирования ди- и трикетонов» 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, заведующий кафедрой химии, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова»



А.В. Васильев

Общественно-ручную подпись
Васильева А.В.
Ф.И.О.
Управление по кадрам
У ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С.М. Кирова»
удостоверяет
Иванов И.И.
« 29 » декабря 20 15 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Ярёмченко Ивана Андреевича
 «Циклические пероксиды: решение проблемы селективного
 пероксидирования ди- и трикетонов»
 по специальности 1.4.3 – Органическая химия
 на соискание ученой степени доктора 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 – органическая химия)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ СПбГЛТУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Кафедра химии
Почтовый индекс, адрес организации	194021, г. Санкт-Петербург, Институтский переулок, д. 5Б.
Веб-сайт	https://www.spbftu.ru
Телефон	+7-812-217-92-46
Адрес электронной почты	i_himii@spbftu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебника за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1. Puzanov A. I., Zakusilo D. N., Boyarskaya I. A., Ivanov A. Y., Spiridonova D. y. V., Kryukova M. A., Vasilyev A. V. Synthesis of Unsaturated 1,6-Diketones and 1,6-Diols from Muconic Acid // The Journal of Organic Chemistry. – 2025. – Т. 90, № 23. – С. 7555-7566.</p> <p>2. Konoplev M. V., Khoroshilova O. V., Boyarskaya I. A., Spiridonova D. V., Vasilyev A. V. Reactions of Dimethyl Ester of Acetylene</p>

Dicarboxylic Acid (DMAD) with Arenes Under the Superelectrophilic Activation Conditions // ChemistrySelect. – 2025. – T. 10, № 5.

3. Efimov I. V., Sokolov V. A., Vasilyev A. V., Kumar Y., Khushal, D'Alterio M. C., Talarico G., Voskressensky L. G. Regio- and stereoselective synthesis of 5-(trichloromethyl)-isoxazolines // New Journal of Chemistry. – 2025. – T. 49, № 41. – C. 17987-17996.

4. Zhelonkina Y. V., Khoroshilova O. V., Ivanov A. Y., Boyarskaya I. A., Pelipko V. V., Makarenko S. V., Vasilyev A. V. Reactions of Alkyl β -Nitroacrylates with Arenes in Triflic Acid: Synthesis of Oximes of Alkyl 2,3-Diaryl-3-oxopropanoates // ChemistrySelect. – 2023. – T. 8, № 39.

5. 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 // New Journal of Chemistry. – 2023. – T. 47, № 39. – C. 18492-18516.

6. Kalyaev M. V., Ryabukhin D. S., Ivanov A. Y., Boyarskaya I. A., Borovkova K. E., Nikiforova L. R., Salmova J. V., Taraskin A. O., Puzyk A. M., Vasilyev A. V. Hydroarylation of carbon-carbon double bond of furanic conjugated enones by arenes under superelectrophilic activation: synthesis and evaluation of antimicrobial activity of novel furan derivatives // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2023. – T. 59, № 9-10. – C. 646-656.

7. Kochurin M. A., Ismagilova A. R., Zakusilo D. N., Khoroshilova O. V., Boyarskaya I. A., Vasilyev A. V. Reactions of linear conjugated dienone structures with arenes under superelectrophilic activation conditions. An experimental and theoretical study of intermediate multicentered electrophilic species // New Journal of Chemistry. – 2022. – T. 46, № 25. – C. 12041-12053.

8. Khoroshilova O. V., Boyarskaya I. A.,

	<p>Vasilyev A. V. Synthesis of α-(Trifluoromethyl)styrenes and 1,3-Di(trifluoromethyl)indanes via Electrophilic Activation of TMS Ethers of (Trifluoromethyl)benzyl Alcohols in Brønsted Acids // The Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Т. 87, № 23. – С. 15845-15862.</p> <p>9. Igushkina A. V., Golovanov A. A., Vasilyev A. V. Michael Addition of 3-Oxo-3-phenylpropanenitrile to Linear Conjugated Enynones: Approach to Polyfunctional δ-Diketones as Precursors for Heterocycle Synthesis // Molecules. – 2022. – Т. 27, № 4.</p> <p>10. Borisova M. A., Ryabukhin D. S., Yu. Ivanov A., Boyarskaya I. A., Shabalin D. A., Zelenkov L. E., Yu. Schmidt E., Trofimov B. A., Vasilyev A. V. Transformations of 5-Hydroxy-1-pyrrolines in Strong Brønsted Acids: Experimental and Theoretical Study of Intermediate Cationic Species // European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Т. 2022, № 30.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Неявляюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>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)?</p>	<p>Не являюсь</p>

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

AK

/Васильев А.В./



Собственноручную подпись

Васильева А.В.

«И.О.»
Управление по кадрам
У ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С.М. Кирова»
удостоверяет

Васильев А.В.
19 » декабря 2016 г.

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича на диссертационную работу Ярёменко Ивана Андреевича «Циклические пероксиды: решение проблемы селективного пероксидирования ди- и трикетонов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Ярёменко И.А. направлена на создание новой стратегии синтеза стабильных ди- и трициклических пероксидов на основе реакций ди- и трикетонов с пероксидом водорода в присутствии кислот. Разнообразные циклические пероксиды – 1,2,4-триоксоланы (озониды), 1,2-диоксоланы, 1,2-диоксаны, 1,2,4,5-тетраоксаны – проявляют многие виды биологической активности. Представители ряда циклических пероксидов выделены из природных источников, например, артемизинин и веррукулоген, являющиеся лекарственными препаратами. К настоящему времени получен целый ряд структурных аналогов природных циклических пероксидов и новых соединений этих классов, которые используются в качестве эффективных биологически активных веществ. В связи с этим *актуальность диссертационной работы Ярёменко И.А.* обусловлена важностью разработки методов синтеза новых ди- и трициклических пероксидов, которые могут найти широкое практическое применение в фармакологии и агрохимии. Следует особо отметить, что до начала исследований диссертанта практически не было известно никаких сведений о получении полициклических пероксидов из ди- и трикетонов. В прямом смысле слова Ярёменко И.А. был «первопроходцем» на этом сложном научном пути.

В литературном обзоре диссертации рассмотрены вопросы, касающиеся синтеза ациклических и моноциклических пероксидов из разнообразных исходных субстратов с использованием кислот Льюиса на основе соединений Sn, Ti, Sc, Yb, In, В и др., а также гетерополикислот (фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой). Проанализированы синтетические возможности и ограничения разных методов получения пероксидов. На основе анализа литературных данных автор диссертации делает обоснованный вывод о перспективности пероксидирования поликарбонильных соединений в присутствии кислотных реагентов. Что и было реализовано впервые в диссертационной работе Ярёменко И.А. для ди- и трикарбонильных соединений.

В результате выполненного исследования достигнуты следующие основные результаты. Реализован синтез мостиковых 1,2,4-триоксоланов (озонидов) из δ -дикетонов и пероксида водорода в условиях гомогенного катализа эфиром трёхфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ или тетрахлоридом олова(IV) SnCl_4 , а также гетерогенного катализа модифицированной формой фосфорномолибденовой кислоты, нанесённой на силикагель. Получены разнообразные каркасные пероксиды и дипероксиды. Разработаны методы синтеза большой группы ди- и трициклических аминокпероксидов из δ -дикетонов или β, δ' -трикетонов и перекиси водорода с использованием в качестве источника азота водного аммиака, ацетата аммония, гидразидов кислот. Что особенно поразительно, были получены устойчивые аминокпероксиды, имеющие в своей структуре, казалось бы, не совместимые по своим окислительно-восстановительным свойствам функциональные группы: амино и пероксидную!

Используя довольно простую методику проведения экспериментов (водный раствор перекиси водорода, комнатная температура, кислота, органический растворитель, реакция на воздухе), Ярёменко И.А. открыл целую серию регио- и стереоселективных превращений карбонильных соединений в труднодоступные циклические пероксиды.

Следует специально заметить, что автор диссертации не ограничился только получением пероксидов, но и исследовал их химические реакции, демонстрирующие уникальный синтетический потенциал этих веществ. Были проведены реакции как затрагивающие пероксидную группу, так и с её сохранением, последнее является очень важным для химии пероксидов. Это также привело к получению представителей новых классов органических соединений.

Полученные в диссертационной работе вещества надёжно охарактеризованы физико-химическими методами анализа: ЯМР, РСА, масс-спектрометрия. Обсуждены спектральные особенности полученных веществ, проведено отнесение сигналов в спектрах ЯМР для структур веществ.

Диссертантом предложены обоснованные многостадийные механизмы исследуемых превращений с привлечением экспериментальных данных ЯМР и теоретических квантово-химических расчетов.

Дополнительно найдено, что ряд синтезированных веществ обладают противомаларийными, цитотоксическими и фунгицидными свойствами. Это

открывает перспективы практического применения результатов диссертационной работы.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в исследовании впервые в мире кислотно-промотируемых превращений ди- и трикетонов с пероксидом водорода, приводящих к селективному получению циклических пероксидов. Установлены закономерности формирования циклических пероксидов, предложены сложные многостадийные механизмы образования целевых пероксидов.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке методов синтеза новых классов полициклических пероксидов, которые показали важные биологические свойства для их использования в медицине и сельском хозяйстве.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью выполнены.

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 и квантово-химических расчётов.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты опубликованы в 31 статье в международных химических журналах по профилю органической химии, 6 патентах, а также представлены в виде 21 доклада на различных конференциях.

По диссертации имеются следующие *вопросы и замечания*.

1. Как автор диссертации объясняет, в целом, стабильность полученных им пероксидов? Многие из этих веществ имеют температуры плавления и не разрушаются при этом. Только ли стерические факторы вокруг пероксидной группировки делают устойчивыми эти вещества? Можно ли использовать предлагаемый автором подход аномальных взаимодействий в пероксидных системах (рис. 2.2, стр. 69 диссертации) для предсказания стабильности ещё не полученных пероксидных структур. Можно ли этот подход применить к объяснению нестабильности (или прогнозированию стабильных, например, циклических структур) так называемых мольозонидов (1,2,3-триоксоланов) – первичных продуктов озонлиза алкенов?

2. Как можно объяснить образование во многих случаях диастереомеров циклических пероксидов, например, соединения **2** (стр. 64, 88), **30** (стр. 111), **43** (стр. 139) и др. Соотношение диастереомеров существенно зависит от условий проведения реакции (см., например, данные табл. 2.1 на стр. 61-62 и табл. 3.1 на стр. 111-112). Почему тот или иной диастереомер получается в большем количестве?

3. Может ли оказать влияние конформация насыщенного шестичленного цикла в пероксидах и аминопероксидах на их стабильность? В используемом подходе аномерных взаимодействий, автор диссертации считает, что все тетрагидропирановые и пиперидиновые фрагменты существуют в конформации «кресло». Однако, в зависимости от имеющихся заместителей, для таких шестичленных циклов могут реализовываться и др. конформации, например, «ванна», особенно для тетрагидропиранов. Будет ли также хорошо работать теория аномерных взаимодействий для конформаций «ванна» или «твист»?

4. Механизм реакции образования циклических аминопероксидов **31** может быть более сложным, чем предлагает автор диссертации на схеме 3.8 на стр. 123. Известно, что окисление иминов перекисями дает оксазиридины. Поэтому, стадия перехода от частицы **C** к интермедиатам **D** и **F** (схема 3.8, стр. 123) вызывает сомнения. Возможно, здесь имеет место промежуточное образование нестабильных оксазиридиновых структур, или реакция изначально идет по другому маршруту, не через стадию генерирования имиона?

5. На основании каких данных установлена конфигурация атома азота в пиперидиновом кольце соединений **43** (схема 3.17, стр. 139)? Для этого атома азота указана экваториальная ориентация его NH(COAr)-заместителя. Может ли этот заместитель иметь аксиальную ориентацию, учитывая наличие в 3-ем положении пиперидинового кольца сложноэфирной группы, с которой NH-заместитель может образовывать внутримолекулярную водородную связь. Не оценивал ли автор диссертации барьер инверсии этого пиперидинового атома азота при изменении аксиальной-экваториальной ориентации заместителя на нём?

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основные достоинства диссертационной работы. Ярёмченко И.А. выполнил актуальное, многоплановое и объемное научное исследование в области органической химии, направленное на развитие стратегии синтеза стабильных циклических пероксидов из карбонильных производных.

Данная диссертация вносит существенный вклад в методологию синтеза ди-, трициклических органических пероксидов, а также в исследование практически полезных свойств таких веществ.

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, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Уральский федеральный университет, Южный федеральный университет и др.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Ярёменко Ивана Андреевича на тему «Циклические пероксиды: решение проблемы селективного пероксидирования ди- и трикетонов» 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 доктора наук, а ее автор, Ярёменко И.А., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.03 Органическая химия), профессор, заведующий кафедрой химии, директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С. М. Кирова

02 марта 2026 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) 217-92-46; E-mail: public@spbftu.ru

Васильев Александр Викторович

Собственноручную подпись

Васильева А.В.

Ф.И.О.

Управление по кадрам

ВО «Санкт-Петербургский

государственный лесотехнический

университет имени С.М. Кирова»

удостоверяет



Васильев Александр Викторович