

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Приходченко Петр Валерьевич, д.х.н., согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Радулова Петра Сергеевича «**Синтез циклических пероксидов из β-дикетонов, δ-дикетонов, β,γ'-трикетонов и H₂O₂**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия в диссертационный совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

д.х.н., П.В. Приходченко
заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе
ИОНХ им. Н.С. Курнакова.



Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Приходченко Петр Валерьевич

2. Ученая степень: доктор химических наук

3. Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:

4.1.Navarasardyan Mger A., DL-Piperidinium-2-carboxylate bis(hydrogen peroxide): unusual hydrogen-bonded peroxide chains / Navarasardyan Mger A., Grisharov Dmitry A., Prikhodchenko Petr V., Churakov Andrei V. // *Acta Crystallographica Section E-Crystallographic Communications.* –2020. –V. 76. – P. 1331-+.

4.2.Lakshmi V., Probing electrochemical reactivity in an Sb₂S₃-containing potassium-ion battery anode: observation of an increased capacity / Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Zhang C., Ramireddy T., Rahman M. M., Cizek P., Golberg D., Chen Y., Lev O., Prikhodchenko P. V., Glushenkov A. M. // *Journal of Materials Chemistry A.* –2020. –V. 8. – Issue 22. – P. 11424-11434.

4.3. Mikhaylov A. A., Hydrogen peroxide sol-gel coating of microencapsulated phase change materials by metal oxides / Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Grishanov D. A., Sladkevich S., Xu Z. C. J., Sakharov K. A., Meker S., Prikhodchenko P. V., Lev O. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* –2020. –V. 95. – Issue 3. – P. 649-660.

4.4.Churakov A. V., Stabilization of hydrogen peroxide by hydrogen bonding in the crystal structure of 2-aminobenzimidazole perhydrate / Churakov A. V., Grishanov D. A., Medvedev A. G., Mikhaylov A. A., Vener M. V., Navarasardyan M. A., Tripol'skaya T. A., Lev O., Prikhodchenko P. V. // *Crystengcomm.* –2020. –V. 22. – Issue 16. – P. 2866-2872.

4.5.Mikhaylov A. A., Green synthesis of a nanocrystalline tin disulfide-reduced graphene oxide anode from ammonium peroxostannate: a highly stable sodium-ion battery anode. Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Grishanov D. A., Edison E., Srinivasan M., Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P. V., Lev O. // *Acs Sustainable Chemistry & Engineering.* –2020. –V. 8. – Issue 14. – P. 5485-5494.

4.6.Mikhaylov A. A., Enhanced thermal buffering of phase change materials by the intramicroparticle sub per mille cnt dopant / Mikhaylov A. A., Sladkevich, S.

Medvedev A. G., Prikhodchenko P. V., Gun J., Sakharov K. A., Xu Z. C. J., Kulish V., Nikolaev, V. A., Lev O. // *Acs Applied Materials & Interfaces*. –2020. –V. 12. – Issue 14. – P. 16227-16235.

4.7.Medvedev, A. G., Hydroperoxy double hydrogen bonding: stabilization of hydroperoxy complexes exemplified by triphenylsilicon and triphenylgermanium hydroperoxides / Medvedev, A. G., Grishanov D. A., Churakov A. V., Mikhaylov A. A., Lev O., Prikhodchenko P. V. // *Crystengcomm*. –2020. –V. 22. – Issue 11. – P. 1922-1928.

4.8.Churakov, A. V., Cyclic dipeptide peroxyisolvates: first direct evidence for hydrogen bonding between hydrogen peroxide and a peptide backbone / Churakov, A. V., Grishanov, D. A., Medvedev A. G., Mikhaylov A. A., Tripol'skaya T. A., Vener M. V., Navasardyan M. A., Lev O., Prikhodchenko P. V. // *Crystengcomm*. –2019. –V. 21. – Issue 33. – P. 4961-4968.

4.9.Shames, A. I., Unusual stabilization of zinc peroxide by manganese oxide: mechanistic understanding by temperature-dependent epr studies / Shames, A. I., Lev O., Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Gun J., Prikhodchenko P. V. // *Journal of Physical Chemistry C*. –2019. –V. 123. – Issue 34. – P. 20884-20892.

5. **Полное название организации, являющейся основным местом работы на момент подписания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

6. **Должность оппонента:** Заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ им. Н.С. Курнакова.

д.х.н.,

заведующий Лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе
ИОНХ им. Н.С. Курнакова.

П.В. Приходченко



О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Радулова Петра
Сергеевича «Синтез циклических пероксидов из δ -
 β,γ' -трикетонов и H_2O_2 »,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.03 - Органическая химия

Диссертационное исследование, выполненное Радуловым П.С., посвящено сразу нескольким научным направлениям. Это поиск и разработка селективных методов получения циклических органических пероксидов из доступных карбонильных соединений и пероксида водорода в гомогенных условиях. Кроме того, создан катализатор $H_{3+x}PMo_{12-x}^{+6}Mo_x^{+5}O_{40}/SiO_2$ для синтеза пероксидов в гетерогенных условиях. Установлено, что полученные в работе мостиковые озониды проявляют активность против малярийного плазмодия *Plasmodium falciparum* (3D7), цитотоксическую активность и высокую селективность по отношению к раковым клеткам печени (HepG2) и легких (A549). Мостиковые 1,2,4,5-тетраоксаны проявляют высокую фунгицидную активность по отношению к фитопатогенным микроорганизмам, поражающим сельскохозяйственные культуры. В работе присутствует одновременно и фундаментальная составляющая, и прикладная. С учетом этого диссертацию следует признать крайне актуальной.

Диссертационная работа Радулова П.С. построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 296 наименований.

В литературном обзоре собрано и описано большинство известных на данный момент работ по методам синтеза органических пероксидов с использованием кислот Льюиса. Автором проведен критический анализ,

имеющейся информации и сделаны важные заключения. Представленный обзор логически связан с проведенным диссертационным исследованием. Дополненный собственными результатами автора, литературный обзор может быть рекомендован для публикации в высокорейтинговом международном журнале.

Обсуждение результатов логически разбито на четыре раздела. Первый посвящен разработанному общему методу синтеза мостиковых 1,2,4-триоксоланов (озонидов) без использования озона на основе кислотно-катализируемой реакции 1,5-дикетонов с H_2O_2 . Второй включает в себя создание катализатора $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}^{+6}\text{Mo}_x^{+5}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ для синтеза мостиковых 1,2,4-триоксоланов и мостиковых 1,2,4,5-тетраоксанов в гетерогенных условиях. Третий раздел посвящен разработке метода селективной конденсации β,γ' -трикетонов и пероксида водорода, открывающий путь к синтезу ранее неизвестным стабильным трициклическим моно- и дипероксидам. Установлены факторы, влияющие на их селективную сборку и стабильность. В четвертом разделе представлены прекрасные результаты по исследованию цитотоксичности и селективности полученных в работе органических пероксидов по отношению к раковым клеткам HepG2, а также фунгицидной активности по отношению к 16-ти исследованным штаммам фитопатогенным микроорганизмам. Важным преимуществом найденных соединений является их простой синтез из коммерчески доступных недорогих соединений, что позволяет говорить о потенциальном масштабировании разработанных методик в соответствующих технологических процессах.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение всех полученных автором соединений надежно подтверждено данными элементного анализа, спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения. Строение девяти представителей синтезированного ряда пероксидов подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

Основные итоги диссертационной работы сводятся к следующему:

1. Создан общий подход к селективному синтезу стабильных мостиковых 1,2,4-триоксоланов (озонидов) без использования озона на основе конденсации δ -дикетонов с H_2O_2 .
2. Открыт подход к управляемой селективной сборке ранее неизвестных трициклических моно- и дипероксидов на основе β,γ' -трикетонов и пероксида водорода.
3. Разработан доступный и эффективный катализатор $H_{3+x}PMo_{12-x}^{+6}Mo_x^{+5}O_{40}/SiO_2$, позволяющий в гетерогенных условиях синтезировать мостиковые 1,2,4,5-тетраоксаны и мостиковые 1,2,4-триоксоланы (озониды) из β -, δ -дикетонов и H_2O_2 с высоким выходом.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, **научная новизна** работы, её выводы и практическая значимость замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для фармакологии и медицины, а также для агропромышленного комплекса. Мостиковые озониды проявляют активность против малярийного плазмодия *Plasmodium falciparum* (3D7), цитотоксическую активность и высокую селективность по отношению к раковым клеткам печени (HepG2) и легких (A549). Мостиковые 1,2,4,5-тетраоксаны проявляют высокую фунгицидную активность по отношению к фитопатогенным микроорганизмам, поражающим сельскохозяйственные культуры.

Важным технологическим преимуществом Мостиковых 1,2,4-триоксоланов и 1,2,4,5-тетраоксанов является их простой синтез из коммерчески доступных недорогих соединений, в то время как существующие

По диссертационной работе Радулова П.С. есть ряд вопросов и замечаний.

1. Во введении и далее в тексте диссертации автор использует термин «пероксиды», не всегда указывая, что речь идет об органических

пероксидах. Вместе с тем известен целый ряд неорганических и элементоорганических циклических пероксидов, многие из которых обладают высокой стабильностью.

2. В диссертационной работе в синтезах в качестве реагента используется безводный раствор пероксида водорода в диэтиловом эфире, который получают экстракцией пероксида водорода из 37% водного раствора и последующей сушкой над безводным сульфатом магния. Как подтверждается отсутствие воды в реагенте, и как наличие воды влияет на протекание и выход реакций 1,5-дикетонов с H_2O_2 ?
3. В работе не приведены данные по исследованию химического состава и морфологии катализатора до и после его использования, а также после регенерации и повторного использования.

В целом, отмеченные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности, не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе. Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему в области органического синтеза, медицинской химии и получения практически важных молекул. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материал диссертационного исследования отражен в 7 статьях, опубликованных в ведущих мировых рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и 13-ти тезисах докладов на российских и международных конференциях.

По тематике, методам и объектам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Радулова Петра Сергеевича на тему «Синтез циклических пероксидов из β -дикетонов, δ -дикетонов, β,γ -трикетонов и H_2O_2 » соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.03 – органическая химия в области исследований: 1. Выделение и очистка новых соединений; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами;

10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

По своей актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует требованиям п.п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Радулов Петр Сергеевич, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук,

12 ноября 2020г.

заведующий лабораторией пероксидных

соединений и материалов на их основе

ФГБУН Институт общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российская академия наук

Приходченко П.В.

Почтовый адрес: 119991, Москва,

Ленинский проспект, 31

Тел.: +7 (495) 955-48-50

e-mail: prikhman@gmail.com

