

Председателю
диссертационного совета
24.1.092.01,
академику Егорову М.П.

**О согласии ведущей
организации по диссертации**

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» дает согласие на выполнение функций ведущей организации по диссертации

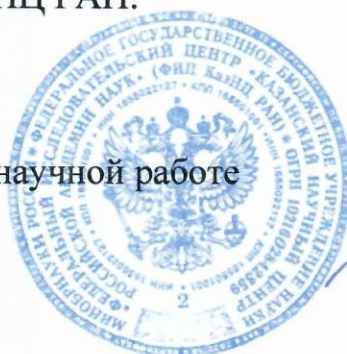
Сегиды Олега Олеговича

**«Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с
-СН, -ОН и -NH фрагментами: применение в процессах окислительного
сочетания»**

представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Обсуждение данной диссертационной работы предполагается в лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Зам. директора по научной работе



В.М. Чернов

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертации **Сегиды Олега Олеговича** на тему «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3. Органическая химия**

<p>Полное и сокращенное наименование организации</p>	<p>Почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»</p>		<p>Сведения о лице, утвердившем отзыв</p>		<p>Основные работы работников ведущей организации по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет</p>
	<p>Почтовое отделение государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ФИЦ КазНЦ РАН</p>		<p>Фамилия Имя Отчество</p>	<p>Ученая степень Должность</p>	
<p>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ФИЦ КазНЦ РАН</p>	<p>Почтовый адрес: 420111, Российская Федерация, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261. Телефон: (843)2319000 Эл. почта: presidium@knc.ru Сайт: https://knc.ru/</p>		<p>Калачев Алексей Алексеевич</p>	<p>Доктор физико-математических наук</p>	<p>1. Kalinin A.A., Fazleeva G.M., Burganov T.I., Islamova L.N., Dudkina Y.B., Kadyrova A.A., Vakhonina T.A., Khamatgalimov A.R., Mukhtarov A.S., Katsyuba S.A., Budnikova Y.H., Balakina M.Y., Bazarov V.V. Indolizine-based chromophores with octatetraene π-bridge and tricyanofurane acceptor: synthesis, photophysical, electrochemical and electro-optic properties // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. V. 386. Art. No. 112125. 2. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Musina E.I., Karasik A.A., Budnikova Y.H. Electrochemical and catalytic properties of nickel(ii) complexes with</p>
	<p>Структурное подразделение, готовящее отзыв лаборатории фосфорорганических лигандов и электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН</p>		<p>Директор</p>		
	<p>Сведения о лицах, подготовивших отзыв Мусина Эльвира Ильгизовна</p>		<p>Доктор химических наук</p>	<p>Ведущий научный сотрудник</p>	

				<p>bis(imino)acenaphthene and diazadiphosphacyclooctane ligands // Mendeleev Communications. 2020. V. 30. № 3. P. 302-304.</p> <p>3. Strel'nik I.D., Musina E.I., Karasik A.A., Sizov V.V., Grachova E.V., Gurzhiy V.V., Melnikov A.S., Kolesnikov I.E. Binuclear gold(I) phosphine alkynyl complexes templated on a flexible cyclic phosphine ligand: synthesis and some features of solid- state luminescence // Inorganic Chemistry. 2020. V. 59. № 1. P. 244-253.</p> <p>4. Musina E.I., Wittmann T.I., Musin L.I., Balueva A.S., Shpagina A.S., Litvinov I.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. Dynamic covalent chemistry approach toward 18-membered P₄N₂macrocycles and their nickel(II) complexes // Journal of Organic Chemistry. 2020. V. 85. № 22. P. 14610-14618</p> <p>5. Kalinin A.A., Islamova L.N., Shmelev A.G., Fazleeva G.M., Fominykh O.D., Dudkina Y.B., Vakhonina T.A., Levitskaya A.I., Sharipova A.V., Mukhtarov A.S., Khamatgalimov A.R., Nizameev I.R., Budnikova Y.H., Balakina M.Y. D-π-A Chromophores with a quinoxaline core in the π-bridge and bulky aryl groups in the acceptor: synthesis, properties, and femtosecond nonlinear optical activity of the</p>
--	--	--	--	--

chromophore/PMMA guest-host materials // Dyes and Pigments. 2021. V. 184. Art. No. 108801.

6. Kalinin A.A., Sharipova S.M., Levitskaya A.I., Dudkina Y.B., Burganov T.I., Fominykh O.D., Katsyuba S.A., Budnikova Y.H., Balakina M.Y. D- π -A Chromophores with quinoxaline core in the π -electron bridge and charged heterocyclic acceptor moiety: synthesis, DFT calculations, photophysical and electro-chemical properties // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021. V. 407. Art. No. 113042.

7. Strel'nik I.D., Dayanova I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Kolesnikov I.E., Kalinichev A., Shmelev A., Islamov D.R., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Musina E.I., Karasik A.A. Deep-blue emissive copper(I) complexes based on p-thiophenylethyl-substituted cyclic bisphosphines displaying photoinduced structural transformations of the excited states // Inorganic Chemistry. 2022. V. 61. № 42. P. 16596-16606.

8. Dolengovski E.L., Gryaznova T.V., Sinyashin O.G., Gavrilova E.L., Kholin K.V., Budnikova Yu.H. Morpholine radical in the electrochemical reaction with quinoline N-oxide // Catalysts. 2023. V. 13. № 9. P. 1279.

					<p>9. Galimova M.F., Kondrashova S.A., Latypov Sh.K., Dobrynin A.B., Zueva E.M., Petrova M.M., Kolesnikov I.E., Musin R.R., Musina E.I., Karasik A.A. Cyclometalated platinum(II) complexes with 10-(aryl)phenoxarsine ligands: synthesis, structure, and photophysical properties // Organometallics. 2023. V. 42. № 18. P. 2661-2671.</p>
--	--	--	--	--	---

Заместитель директора по научной работе



В.М. Чернов

МП

“Утверждаю”

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. Калачев А.А.



“ 11 ” ноября 2024 года

Отзыв

**ведущей организации на диссертационную работу
Сегиды Олега Олеговича «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия**

Актуальность работы. Процессы, основанные на одноэлектронном переносе, дают новые уникальные возможности для активации малых органических молекул. Присоединение электрона обычно приводит к ослаблению некоторых связей, тогда как отрыв электрона создает новые реакционноспособные электрофильные центры и генерирует радикальные частицы. Хотя и стехиометрические химические редокс - реагенты могут осуществлять такой перенос электронов, окислительно-восстановительные процессы также могут управляться внешним подводом энергии. Это произвело революцию в области органического синтеза за последние 15 лет, основанную на новых методах фотоокислительно-восстановительного катализа, электрохимических и других реакциях, их объединяющих. Каждый из этих процессов имеет свои явные преимущества и недостатки. Создание новых органических превращений, которые можно было бы считать атомно-экономными, экологически безопасными, экономически приемлемыми и высокоэффективными является горячей областью химии. Переход к использованию электрического тока или фотокаталитических систем позволяет тонко регулировать условия протекания реакций за счёт подбора параметров электролиза (тока, потенциала, природы электродов и состава электролита) или применения различных фотокатализаторов. Благодаря этому удаётся увеличить селективность и эффективность окислительных процессов, что позволяет вводить в окислительное сочетание различные субстраты, не затрагивая лабильные к окислению группы. Важной задачей является установление таких оптимальных условий и окислительных систем, позволяющих избежать побочных процессов переокисления продуктов.

В настоящей диссертационной работе Сегиды О.О. основное внимание уделяется поиску новых фото- и электрохимических подходов к окислительной функционализации различных соединений с СН-, ОН- и NH- фрагментами, синтезу перспективных строительных блоков для медицинской химии и химии материалов, что подтверждает **актуальность** исследования.

Научная и практическая значимость. Квалификационная работа Сегиды Олега Олеговича исследует превращения с участием свободных радикалов. Благодаря разно-

образию свойств свободные органические радикалы находят широкое применение в различных областях, начиная с процессов селективного окисления органических соединений и заканчивая дизайном магнитных материалов. Одной из главных проблем в этих областях является поиск новых селективных подходов к генерации свободных радикалов. В последнее время в этом направлении стали активно развиваться методы органического фото- и электросинтеза. Для развития этих идей настоящая работа объединяет концепции органического синтеза, а также фото- и электрохимических подходов к активации различных соединений для проведения процессов окислительного сочетания.

Свободные O-центрированные N-оксильные радикалы занимают особое место среди свободных радикалов благодаря их повышенной стабильности и широкому кругу структур и свойств. Препаративная электрохимия N-оксильных радикалов остаётся малоизученной и сложной областью. Ранее фталимид-N-оксильный радикал (PINO) в электрохимии использовался исключительно как медиатор окисления в различных электрокаталитических процессах, однако сам он не вступал в процессы сочетания. В настоящей диссертационной работе была разработана система, состоящая из уникальной пары основание/электролит, для электрохимической генерации фталимид-N-оксильного радикала в неразделённой ячейке. Впервые электрохимически полученный PINO радикал был введён в реакцию присоединения к двойной C=C связи с получением диоксифталимидов.

Использование отщепления малой стабильной молекулы (например, CO, CO₂, N₂) в качестве движущей силы в органическом синтезе открывает путь к получению соединений, труднодоступных другими методами. Одной из наиболее динамично развивающихся тем в этой области является радикальная трансформация винилазидов. Винилазиды являются уникальными перехватчиками радикалов – при присоединении к ним свободного радикала происходит отщепление молекулы азота, в результате чего азидогруппа превращается в N-центрированный иминильный радикал, который затем может претерпевать различные превращения. В настоящем исследовании удалось впервые осуществить перехват иминильного радикала, полученного из винилазида, фталимид-N-оксидом. Благодаря этому получены продукты, содержащие редкий ациклический фрагмент N-O-N. Обнаруженная реакция между винилазидами и N-гидроксифталимидом была реализована как в электрохимической системе, так и под действием соединений гипervalентного иода(III). В случае последнего способа отсутствует необходимость хроматографической очистки целевых продуктов.

Было открыто фотохимическое превращение винилазидов в енаминоны при участии альдегидов и декавольфрамата тетрабутиламмония $(n\text{-Bu}_4\text{N})^+\text{W}_{10}\text{O}_{44}^{4-}$ в качестве фотокатализатора при облучении видимым светом. Предложена масштабируемая методика синтеза енаминонов в проточном фотореакторе. Продемонстрировано применение полученных енаминонов для синтеза труднодоступных пирролов и азиринов.

Органокатализ в последние десятилетия стал одним из основных способов активации органических молекул. Используя данный подход, удаётся достичь высокой селективности и эффективности при проведении различных процессов без участия сильных окислителей и восстановителей. Одним из актуальных направлений в этой области является электрокатализ с участием соединений гипervalентного иода.

Химия соединений гипервалентного иода обладает богатой историей применения в органическом синтезе. Несмотря на высокую селективность и эффективность окислительных процессов, протекающих под действием соединений гипервалентного иода, при их использовании происходит образование стехиометрического количества отходов. Одним из перспективных направлений для решения этой проблемы являются электрокаталитические подходы, в которых соединения иода используются в субстехиометрических количествах. В рамках диссертационного исследования был разработан подход к получению 1,3,5-замещённых пиразолов из гидразонов α,β -ненасыщенных кетонов в присутствии каталитического количества иодбензола, из которого в ходе электрохимического превращения образуется необходимый для успешного протекания медиатор окисления – соединение иода(III).

Таким образом, описанные процессы имеют не только научную ценность, связанную с развитием различных фундаментальных аспектов фотохимических и электрохимических превращений, но и огромное синтетическое значение, продемонстрированное в реакциях с субстратами разной природы, то есть имеют и **практическую значимость**.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационное исследование включает в себя введение, обзор литературы на тему «Радикальные превращения винилазидов», обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Библиографический список включает 235 источников. Работа изложена на 165 страницах печатного текста, включая схемы, рисунки и таблицы.

Работа построена традиционно. Во введении обоснованы актуальность, научная и практическая значимость темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. Рассмотрению результатов, полученных непосредственно автором, предшествует литературный обзор, который обобщает накопленный материал в области радикальных реакций винилазидов, синтезу кетонов, енаминов, фенантридинов, гетероциклических соединений, нитрилов и иминов.

Диссертационная работа Сегида О.О. очень хорошо построена методически. Обсуждение результатов разбито на пять блоков, которые соответствуют фундаментальным аспектам изучаемых реакций окислительного сочетания алкенов, винилазидов, альдегидов, N-гидроксиимидов и гидразонов α,β -непредельных кетонов с образованием связей C-C, C-N, C-O, N-O. Первая часть посвящена реакции присоединения сгенерированного электрохимически фталимид-N-оксильного радикала к алкенам. Вторая часть описывает результаты исследований реакции винилазидов с электрохимически сгенерированным фталимид-N-оксильным радикалом. Третья часть посвящена реакции винилазидов с N-гидроксифталимидом под действием соединения гипервалентного иода. В четвертой части изучен фотохимический синтез енаминонов из винилазидов и альдегидов при участии декавольфрамата тетрабутиламмония. Последний раздел обсуждения результатов охватывает синтез пиразолов из гидразонов α,β -непредельных кетонов с использованием электрохимически генерированных соединений гипервалентного иода.

Экспериментальная часть, кроме общей части описания методов и оборудования, включает разделы, соответствующие разделам обсуждения результатов, содержит описание примененных в работе оригинальных методик синтеза соединений, а также данные по их выделению в индивидуальном виде и физико-химическим свойствам.

Сегидя О.О. провел трудоемкое поисковое исследование фото- и электрохимически индуцированных превращений соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами, направленных на разработку различных селективных реакций окислительного сочетания путем вовлечения образующихся высоко реакционноспособных интермедиатов, идентифицированных современными физико-химическими методами, в первую очередь, ЭПР.

Диссертант впервые продемонстрировал, что система электролит/основание $[\text{руН}]\text{ClO}_4/\text{ру}$ может быть использована для генерации фталимид-N-оксильного радикала из N-гидроксифталимида. В разработанных условиях была реализована электрохимическая реакция двойного присоединения фталимид-N-оксильного радикала к алкенам с образованием продуктов диоксиимидирования.

Важным достижением можно считать обнаружение реакции электрохимически сгенерированного фталимид-N-оксильного радикала с винилазидами, в результате которой образуются O-фталимидоксимы. Установлено, что данная реакция протекает через стадии радикального присоединения, элиминирования малой молекулы — N_2 и последующей рекомбинации образующегося N-центрированного иминильного радикала. За счёт такой необычной последовательности превращений целевые продукты обладают редким для органической химии ациклическим фрагментом N-O-N.

Сегидя О.О. предложил новый метод синтеза O-фталимидоксимов из винилазидов и N-гидроксифталимида под действием соединений гипервалентного иода(III). Оптимизированные условия позволяют получать целевые продукты с аналитической чистотой без использования хроматографических методов очистки.

Особенно следует отметить предложенный подход, позволяющий образовывать ацильные радикалы из альдегидов, с последующим их присоединением к винилазидам в фотохимических условиях при облучении видимым светом при участии декавольфрамата тетрабутиламмония $(\text{n-Bu}_4\text{N})^+\text{W}_{10}\text{O}_{24}^{4-}$. В ходе дальнейших превращений происходит образование иминильного радикала, превращение его в имин, последующая таутомеризация которого приводит к образованию целевого енаминона. Обнаруженное превращение реализовано как в периодическом, так и проточном в режиме. Показана возможность образования пирролов, азиринов и аминоспиртов из полученных продуктов.

Диссертант успешно синтезировал пиразолы из гидразонов α,β -ненасыщенных кетонов в электрохимических условиях в присутствии субстехиометрических количеств иодбензола, который является прекурсором активной частицы $(\text{PhI}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)$. Обнаруженный процесс является необычным примером объединения органокатализа с органической электрохимией.

Диссертанту постоянно предстояло преодолевать трудности при достижении поставленных целей, а именно искать способы избегания или подавления нежелательных реакций, и достигнутые результаты смело можно назвать большим успехом талантливого синтетика.

Важно, что разработанные методики синтеза надежны и легко масштабируемы.

Принципиально важным результатом следует считать разработку новых путей генерации высоко реакционноспособных интермедиатов, установление закономерностей реакционной способности прекурсоров и выбор селективных акцепторов этих радикалов. Поэтому данные наблюдения вносят большой вклад в понимание реакционной спо-

способности соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами в радикальных процессах, а также в методологию синтеза гетероциклических производных на их основе.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие реакции присоединения-сочетания соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами, перспективными для создания лекарственных кандидатов и других биологически активных соединений.

Обобщая достигнутые автором результаты, следует отметить, что основными достижениями этой трудоемкой работы являются следующие:

1. Создание новых управляемых селективных методов синтеза практически значимых гетероциклических соединений с использованием фото- и электрохимических методов окисления и генерации установленных высоко реакционноспособных радикалов, предложенные механизмы реакций с их участием.

2. Разработка метода электрохимической генерации фталимид-N-оксильного радикала и использование его в реакции присоединения к алкенам и винилазидам. Существенный вклад сделан в препаративную электрохимию N-оксильных радикалов, которая до работ Сегиды О.О. оставалась сложной и малоизученной. Реакция винилазидов с N-гидроксифталимидом также реализована под действием соединения гипервалентного иода, которые получены в окислительных условиях. Важно отметить, что разработанный метод отличается высокой синтетической применимостью, поскольку позволяет получить целевые продукты без использования колоночной хроматографии. В ходе реакции продукты выпадают в осадок из реакционной смеси, затем фильтруются, промываются метанолом и высушиваются. Полученные таким образом O-имидоксимы являются аналитически чистыми.

3. Эффективный фотохимический синтез енаминонов из винилазидов и альдегидов при участии декавольфрамата тетрабутиламмония. Следует отметить, что разработанный фотохимический синтез енаминонов был успешно реализован в проточном режиме, а результаты масштабируются.

4. Использование электрохимически генерируемых соединений гипервалентного иода в синтезе пиразолов из гидразонов α,β -непредельных кетонов в присутствии иодбензола в гексафторизопропаноле.

Несомненным достоинством работы является широкий охват различных типов субстратов, вовлеченных в фотохимические и электрохимические превращения, что позволило провести системный анализ влияния как структуры и природы реагентов, так и фотокатализаторов и других важных добавок на селективность процесса, выходы ценных продуктов.

Достоверность. Несомненным достоинством работы является широкое использование автором комплекса современных методов исследования – физико-химических, в том числе спектральных (ИК-, ЯМР-, масс-спектрокопия высокого разрешения (HRMS)), а также методов ЭПР и вольтамперометрии, элементного анализа. Полученные данные служат подтверждением достоверности сделанных в работе выводов.

Оценивая в целом замечательную диссертационную работу Сегиды О.О., следует отметить, что она вносит заметный вклад в развитие представлений о радикальных превращениях в электрохимических и фотохимических условиях, в создание новых подходов к активации соединений, содержащих -СН, -ОН и -NH фрагменты, использованию

образующихся высоко реакционноспособных интермедиатов в различных селективных реакциях окислительного сочетания.

В качестве замечаний можно отметить следующие моменты:

1. Цель работы «создание электрохимических и фотохимических методов активации соединений, содержащих СН-, ОН- и NH-фрагменты, и использование их в реакциях окислительного сочетания с образованием С-О, С-С, С-N, N-О связей» - обозначена очень широко, поскольку в мире много коллективов работает в этой области, много публикаций, и можно сказать, что в литературе уже созданы различные электрохимические и фотохимические методы активации соединений, содержащих СН-, ОН- и NH-фрагменты, и использованы в реакциях окислительного сочетания с образованием новых связей. Должна быть более конкретная и четкая цель с отличительными признаками, так, чтобы достичь ее в рамках одной работы.

2. В текстах диссертации и автореферата количество пропущенного электричества обозначено как F /моль, что не совсем точно. Фарадей (F) имеет размерность Кулон на моль (Кл/моль), то есть всегда относится к молю вещества. Следовало бы заменить все данные обозначения на « F » на моль конкретного вещества или просто количество F по этому веществу.

3. В части электрохимических работ реализуемые превращения протекают в атмосфере воздуха. Известно, что кислород воздуха может легко восстанавливаться на катоде с образованием анион-радикальных реакционноспособных форм, которые могут принимать участие в исследуемых превращениях – влиять на выходы, механизм и т.д. В тексте диссертации этот факт никак не учитывается. Возможно, использовались какие-то техники для предотвращения влияния подобных явлений на обнаруженные процессы?

4. На с. 79 диссертации автор пишет «Электрохимическая реакция в стандартных условиях для синтеза О-фталимидоксимов (Таблица 2.1, опыт 19) в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила (ТЕМРО), 1,1- дифенилэтилена и бутилгидрокситолуола (ВНТ) (Схема 2.1, а) приводила к значительному снижению выхода продукта **2.3a**, что указывает на радикальный характер исследуемого процесса», хотя в главе 2.5 автор сам указывает, что ТЕМРО и ВНТ являются легкоокисляемыми соединениями. Вероятно, в данном случае наблюдается отсутствие реакции вследствие того, что радикальные перехватчики сами могут вступать в электрохимические превращения раньше, чем исходные соединения?

5. На с. 98 диссертации автор пишет «При введении в реакцию 2,4-динитрофенилгидразона халкона вместо желаемого процесса наблюдалось внутримолекулярное гидроаминирование двойной связи С=С, и вместо целевого пиразола образовывался соответствующий 2-пиразолин». С чем связано такое резкое изменение реакционной способности гидразона при замене электроноакцепторного фрагмента?

6. На с. 67 диссертации указано, что влияние катиона электролита на электрохимическое поведение исходные соединения незаметно, при этом в ходе оптимизации были проведены опыты с одинаковым основанием и прочими параметрами, но с разными перхлоратами. Разница выходов в данных опытах составила порядка 20%. Можно ли утверждать, что влияние катиона незаметно?

7. На с. 11 автореферата и с. 85 диссертации автор пишет, что образующиеся О-

фталимидоксими в случае использования соединения гипервалентного иода в качестве окислителя выпадают в осадок в реакции. Судя по всему, это связано с низкой растворимостью получаемых продуктов в метаноле. Можно ли использовать эту особенность для облегчения выделения фталимидоксимов, полученных электрохимическим способом?

8. На с. 92 показан масштабированный синтез енаминона в проточной фотохимической ячейке, однако её строение и технические характеристики указаны не в полной мере. Для упрощения воспроизведения подобных опытов автору следовало бы указать все необходимые данные (количество витков, время экспозиции) и представить схему данной ячейки.

9. На с. 143 представлены два набора вольтамперограмм. В обоих наборах данных присутствует вольтамперограмма PhI, при этом в случае верхнего графика потенциал окисления PhI составил ~1900 мВ, а в случае нижнего - ~2100 мВ. Чем объясняется такой сдвиг - с разной концентрацией PhI в анализе (2.5 мМ против 0.1 М) или какими-то другими эффектами? Автору следовало бы представить вольтамперограммы с одинаковой концентрацией вещества в анализе.

10. В работах, посвящённых электрохимической генерации фталимид-*N*-оксильного радикала, присутствуют вольтамперограммы для исходных соединений и реакционных смесей. Во всех случаях концентрации соединений имеют порядок 0.1 М. Автору следовало бы использовать более разбавленные растворы для циклической вольтамперметрии для минимизации протекающих токов и более точного разрешения наблюдаемых потенциалов.

11. Есть некоторые опечатки, которых в целом немного, поскольку и диссертация, и автореферат очень хорошо написаны и оформлены: «масштабирован в протоке» (с.93), «электрохимически сгенерированные» (неоднократно в тексте), «иод бензол» (с.94), «до иодид-катиноа» (с. 44), «иодид-радикала» (с.44) и т.д.

Необходимо отметить, что замечания носят лишь частный характер и нисколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Автореферат в общем правильно отражает основное содержание диссертации, которая, в свою очередь, полностью опубликована в 5 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, причем в ведущих мировых журналах в предметной области (Advanced Synthesis and Catalysis (2 статьи), Journal of Org.Chem., Org. Lett., и др.). Уровень журналов, в которой опубликованы результаты диссертационной работы Сегида О.О. чрезвычайно высок и лишней раз подчеркивает мировой уровень обсуждаемых достижений автора.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые структуры и их превращения, в первую очередь при C-H функционализации. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

Содержание диссертации Сегида Олега Олеговича полностью соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений. 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Полученные результаты диссертационной работы Сегида О.О. представляют несомненный интерес для коллективов, работающих в области органической химии, электрохимии и фотокатализа: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Химический факультет), Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН и др.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Сегида О.О. соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года «О порядке присуждения ученых степеней» с в действующей редакции, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на объединенном научном семинаре лаборатории фосфорорганических лигандов и лаборатории электрохимического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», протокол № 2 от 31 октября 2024 года.

Мусина Эльвира Ильгизовна

Доктор хим. наук (специальность 02.100.08 – Химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник Лаборатории фосфорорганических лигандов, ИОФХ им. А.Е. Арбузова –

обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН

тел. +7 (843) (843)273-48-93 (лаб.)

факс: +7 (843) 273-18-72, 273-22-53

e-mail: elli@iorc.ru

Мусина Эльвира Ильгизовна

Я согласна на обработку моих персональных данных

05 ноября 2024



Почтовый адрес:
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Российская Федерация, 420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.