

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

05.06.2023 № 12204-1-0215/492

на № _____ от 7 апреля 2023

Председателю Диссертационного совета Д
24.1.092.01, созданного на базе Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Институт органической химии им. НД. Зелинского
РАН», доктору химических наук,
академику М.П. Егорову

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Барсегян Яны Артуровны «Синтез циклических ацилпероксидов из β - и γ -кетозэфиров. Превращения диацилпероксидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Отзыв будет подготовлен в соответствии с требованиями и направлен в диссертационный совет в установленное время.

Руководитель организации,
Директор ИОНХ РАН
д.х.н., член-корреспондент РАН



/ В.К. Иванов /

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Барсегян Яны Артуровны на тему
«Синтез циклических ацилпероксидов из β - и γ -кетоефиров. Превращения
диацилпероксидов», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИОНХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Веб-сайт	http://www.igic.ras.ru/
Телефон	8 (495) 952-07-87
Адрес электронной почты	info@igic.ras.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Medvedev A. G., Triphenyllead Hydroperoxide: A 1D Coordination Peroxo Polymer, Single-Crystal-to-Single-Crystal Disproportionation to a Superoxo/Hydroxo Complex, and Application in Catalysis / Medvedev A.G., Grishanov D.A., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Tripol'skaya T.A., Ottenbacher R.V., Bryliakov K.P., Shames A.I., Lev O., Prikhodchenko P.V. // <i>Inorganic Chemistry</i>. – 2022. –V. 61. – №. 21. – P. 8193. 2. Medvedev A. G., Non-covalent interactions of the hydroperoxo group in crystalline adducts of organic hydroperoxides and their potassium salts. / Buldashov I.A.; Medvedev A.G.;

Mikhaylov A.A.; Churakov A.V.; Lev O.; Prikhodchenko P.V. // *CrystEngComm.* – 2022. –V. 24. – P. 6101.

3. Medvedev A. G., Fast Quantum Approach for Evaluating the Energy of Non-Covalent Interactions in Molecular Crystals: The Case Study of Intermolecular H-Bonds in Crystalline Peroxosolvates / Medvedev A. G., Churakov A. V., Navasardyan M. A., Prikhodchenko P. V., Lev O., Vener M. V. // *Molecules.* – 2022. –V. 27. – №. 13. – P. 4082.
4. Mikhaylov A. A., Green synthesis of zinc sulfide-reduced graphene oxide composite and its application in sodium-ion batteries / Mikhaylov A. A., Medvedev A. G., Buldashov I. A., Fazliev T. M., Mel'nik E. A., Tripol'skaya T. A., Sladkevich S., Nikolaev V. A., Lev O., Prikhodchenko, P. V. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2022. –V. 910. – P. 164769.
5. Vener M. V., Comparison of Proton Acceptor and Proton Donor Properties of H₂O and H₂O₂ in Organic Crystals of Drug-like Compounds: Peroxosolvates vs. Crystallohydrates / Vener M. V., Churakov A. V., Voronin A. P., Parashchuk O. D., Artobolevskii S. V., Alatorsev O. A., Makhrov D.E., Medvedev A. G., Filarowski, A. // *Molecules.* – 2022. –V. 27. – №. 3. – P. 717.
6. 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.

7. 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.
8. 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., Navasardyan M. A., Tripol'skaya T. A., Lev O., Prikhodchenko P. V. // *Crystengcomm*. –2020. –V. 22. – Issue 16. – P. 2866-2872.
9. 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.
10. Mikhaylov A. A., Enhanced thermal buffering of phase change materials by the intramicrocapsule 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.

11. Medvedev A. G., Hydroperoxo double hydrogen bonding: stabilization of hydroperoxo 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.
12. Churakov A. V., Cyclic dipeptide peroxosolvates: 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.
13. 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.

Руководитель организации,

Директор ИОНХ РАН

д.х.н., член-корреспондент РАН



В.К. Иванов

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук д.х.н., член-корреспондент РАН
Иванов Владимир Константинович

«5» июня 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

БАРСЕГЯН ЯНЫ АРТУРОВНЫ

«Синтез циклических ацилпероксидов из β - и γ -кетозэфиров. Превращения диацилпероксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Барсегян Я.А. в соответствии с п.24 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 в редакции Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 N 335, от 02.08.2016 N 748, от 29.05.2017 N 650, от 28.08.2017 N 1024, от 01.10.2018 N 1168, от 20.03.2021 N 426, от 11.09.2021 N 1539, от 26.09.2022 N 1690, от 26.01.2023 N 101, с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 26.05.2020 N 751), отмечаем следующее:

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационное исследование, выполненное Барсегян Я.А., направлена на раскрытие как фундаментальных, так и прикладных аспектов химии

ацилпероксидов. К фундаментальной части работы следует отнести вовлечение сложноэфирной группы в реакции пероксидирования и использование никеля как катализатора реакций окисления органическими пероксидами. Прикладным аспектом работы стало создание синтетических подходов к новым классам органических моноацилпероксидов и разработка методов окислительного C–O сочетания с участием диацилпероксидов.

Повышенный интерес в области химии органических пероксидов связана их высокой практической значимостью. Традиционно органические пероксиды находят применение в качестве окислителей, вулканизирующих агентов и инициаторов полимеризации. Открытие высокой мощной биологической активности в ряду стабильных пяти- и шестичленных циклических пероксидов стимулировало поиск новых классов органических пероксидов и создание селективных методов их синтеза. В связи с этим, создание новых подходов к органическим пероксидам и исследование их свойств является **актуальной задачей** современной органической химии.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Барсегян Я.А., изложенная на 178 страницах, построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 267 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, ее научная новизна и практическая значимость.

В литературном обзоре собраны и описаны известные на данный момент исследования, посвященные методам синтеза и свойствам циклических диацилпероксидов. Информация хорошо структурирована и дает представление о состоянии исследований в данной области.

Обсуждение результатов логически построено и состоит из 5 разделов. В первом разделе представлена трехкомпонентная конденсация β -кетозэфиров, H_2O_2 и спиртов, приводящая к β -алкокси- β -пероксилактонам (алкокси-аналогам интермедиатов Криге реакции Байера-Виллигера), следующий раздел посвящен

разработанному методу получения β -гидроперокси- β -пероксилактонов (предшественников стабильных 5-членных интермедиатов Криге). В третьей части описан разработанный подход к ранее недоступному классу органических пероксидов – γ -гидроперокси- γ -пероксилактонам, а также первый пример 6-членного интермедиата Криге. В заключительных двух разделах представлены результаты открытых реакций окислительного C–O сочетания простых эфиров, кетонов и алканов с диацилпероксидами рассмотрены.

Экспериментальная часть диссертации выполнена на высоком практическом и теоретическом уровне. Строение и структура полученных автором соединений надежно подтверждены данными элементного анализа, спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурным анализом и электронным микроскопом.

Выводы четко сформулированы и отражают полученные в работе результаты.

По теме диссертации автором опубликовано 6 статей в международных журналах, получен 1 патент РФ. Кроме того, результаты работы неоднократно представлялись на российских и международных конференциях.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов работы Барсегян Я.А. и полностью соответствует диссертации.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Открыты подходы к синтезу новых классов циклических ацилпероксидов на основе взаимодействия β - и γ -кетозэфиров с пероксидом водорода.

Впервые осуществлена трёхкомпонентная циклизация β -кетозэфиров, пероксида водорода и спиртов с получением нового класса пероксидов – β -алкокси- β -пероксилактонов. Показано, что спирты могут играть роль второго нуклеофильного партнера в реакциях с бифункциональным дикарбонильным электрофилом.

Предложен метод получения β -гидроперокси- β -пероксилактонов из β -кетозэфиров с использованием доступных реагентов – водного раствора пероксида водорода и серной кислоты. Созданный метод позволил получить широкий ряд β -

гидроперокси- β -пероксилактонов с высокими выходами, несмотря на возможность протекания перегруппировок с разрывом углерод-углеродной связи в системе пероксид водорода/серная кислота/вода.

Предложен подход к синтезу ранее неизвестного класса органических пероксидов – γ -гидроперокси- γ -пероксилактонов на основе взаимодействия γ -кетозэфиров и пероксида водорода в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Впервые получен стабильный 6-членный интермедиат Криге – γ -гидрокси- γ -пероксилактон. Ранее считалось, что соединения такого строения неустойчивы и претерпевают перегруппировку Байера-Виллигера.

Разработан метод ацилоксилирования $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ субстратов (простых эфиров, кетонов и алканов) диацилпероксидами, в котором пероксид выполняет как роль окислителя, так и источника ацилокси фрагмента. Обнаружено, что эффективными катализаторами данного превращения являются соединения никеля. Предложенный метод расширяет спектр подходов к активации пероксидной связи металл-содержащими соединениями, в которых ранее использовались преимущественно такие металлы как медь, железо, кобальт.

Достоверность основных положений и выводов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием большого числа взаимодополняющих физико-химических методов исследования веществ и материалов.

Замечания по работе

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако при прочтении диссертационной работы возникает ряд вопросов.

1. Чем обусловлен выбор количества кислоты (порядка 10 экв.) в реакции трехкомпонентной конденсации β -кетозэфиров, пероксида водорода и спиртов? Как повлияет дальнейшее увеличение количества кислоты на выход гидропероксо и метокси производных (Таблица 1.1)?
2. Согласно квантово-химическим расчетам с применением сольватационной модели реакция β -кетозэфира с пероксидом водорода более выгодна по

сравнению с метанолом на 1.8 ккал/моль. Чем обусловлен более высокий выход алкоксипроизводного в реакции трехкомпонентной конденсации? Чем обусловлен выбор воды в качестве растворителя в сольватационной модели SMD, когда в качестве растворителя применяется метанол (120 экв)? Как изменятся результаты расчетов в среде метанола? Возможно ли образование гидроперексопроизводного из метоксипроизводного при взаимодействии избытка безводного пероксида водорода в соответствующем растворителе?

3. В работе описан первый пример 6-членного интермедиата Криге, полученный взаимодействием γ -гидроперокси- γ -пероксилактона **10a** с трифенилфосфином. Были ли получены аналогичные гидроксосоединения с другими γ -гидроперокси- γ -пероксилактонами?
4. Были ли проведены реакции трехкомпонентной конденсации γ -кетозэфиров, пероксида водорода и спиртов?
5. Возможно ли выделение β -гидроперокси- β -пероксилактонов и γ -гидроперокси- γ -пероксилактонов в виде аддуктов за счет подбора соответствующих кокофрмеров, содержащих протоноакцепторные группы (трифенилфосфиноксид, N-оксиды)? Кроме того, это позволит стабилизировать неустойчивые соединения и провести исследование строения гидроперексопроизводных, которые, в основном, выделены в виде масел, методом рентгеноструктурного анализа.
6. Имеет ли место и как регулируется разложение пероксидов катализаторами – солями переходных металлов, при окислительном сочетании диацилпероксидов с простыми эфирами и кетонами?
7. В тексте диссертационной работы отсутствует описание кристаллической структуры и упаковки для кристаллических соединений, охарактеризованных методом рентгеноструктурного анализа. Какие водородные связи реализуются в кристалле и какова их роль в стабилизации кристаллических соединений?

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-квалификационную работу, направленную на решение актуальных научных проблем вовлечения сложноэфирной группы в реакции пероксидирования и селективного окисления $C(sp^3)-H$ связи органическими пероксидами. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материал диссертационного исследования изложен в 6 статьях, опубликованных в ведущих мировых рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, 1 патенте РФ и 12-ти тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты работы и ее выводы могут быть использованы в ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОРХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, а также в учебных курсах химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. По тематике, методам и объектам исследования, предложенным научным положениям диссертационная работа Барсегян Яны Артуровны на тему «Синтез циклических ацилпероксидов из β - и γ -кетозэфиров. Превращения диацилпероксидов» соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.3 – органическая химия.

Заключение по работе

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, Барсегян Яна Артуровна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия (соответствие пунктам паспорта специальности: 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).

Диссертационная работа обсуждена и единогласно одобрена на заседании лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе в ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, протокол № 5 от 15 мая 2023.

05 июня 2023 г.

Кандидат химических наук,
с.н.с. лаборатории пероксидных
соединений и материалов на их основе
ФГБУН ИОНХ РАН

Медведев Александр Геннадьевич

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: 8(495)952-07-87

e-mail: info@igic.ras.ru

