

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Антонкина Никиты Сергеевича** «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Соединения гипервалентного иода ( $\lambda^3$ - и  $\lambda^5$ -иоданы) являются ценными инструментами в современном органическом синтезе, благодаря их широкому применению в целом ряде процессов, включая галогенирование, окисление, аминирование, гетероциклизацию, а также образование C–C связей. Более того, на основе гипервалентного иода активно развиваются каталитические системы и разрабатываются новые энантиоселективные реакции с использованием хиральных производных. Среди многообразия соединений иода(III) и иода(V) особое положение занимают псевдоциклические производные. Внутримолекулярная координация донора электронной плотности не только стабилизирует гипервалентный центр, но и кардинально улучшает растворимость, а также значительно усиливает реакционную способность таких систем. Однако подавляющее большинство известных псевдоциклических соединений гипервалентного иода (СГИ) построено на O-координированных структурах, в то время как N-координированные аналоги остаются крайне малоизученными. Диссертационная работа Н.С. Антонкина направлена на восполнение этого пробела. Работа посвящена разработке подходов к синтезу и исследованию свойств новых N-гетероцикл-координированных  $\lambda^5$ -иоданов, а также изучению процесса фоторедокс-катализируемого радикального арилирования в ряду иодониевых солей в реакциях с изонитрилами, что, несомненно, является актуальным для современной органической химии.

**Характеристика диссертации.** Диссертация изложена на 155 страницах, состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, результаты и обсуждение, экспериментальная часть), выводов и списка литературы (204 источника). Работа хорошо структурирована, иллюстрирована 24 рисунками и 66 схемами.

Введение содержит чёткую постановку задач и корректно определяет научную новизну. Литературный обзор (Глава 1) посвящен получению и применению псевдоциклических производных гипервалентного иода. Рассмотрены синтез и применение O-координированных  $\lambda^3$ -иоданов, их хиральных представителей и иодониевых солей, также уделено пристальное внимание O-координированным  $\lambda^5$ -иоданам. Представлена актуальная информация, касающаяся N-координированных представителей  $\lambda^3$ - и  $\lambda^5$ -иоданов. Данная глава написана полно, критична и логично подводит к цели исследования — показано, что N-координированные  $\lambda^5$ -иоданы действительно остаются «белым пятном» в современной органической химии.

Глава 2 представляет основной объём результатов работы.

В разделе 2.1 диссертации представлены результаты по синтезу, исследованию реакционной способности и особенностях строения новых N-гетероцикл-координированных  $\lambda^5$ -иоданов. Из соответствующих 2-азолиидбензолов (индазол, триазол, пиразол) окислением Oxone® в смеси MeCN/H<sub>2</sub>O получены и выделены 2 новых иодана **2.2a** (1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол, выход 72–81%) и **2.2b** (1-(2-иодилфенил)-4-

фенил-1,2,3-триазол, 64%). Для пиразольного производного **2.2f** из-за высокой растворимости в воде использовали встречный синтез с применением DMDO (выход 95%). На примере иодана **2.2a** продемонстрирована возможность масштабирования синтеза с применением Oxone® в граммовых количествах с хорошим выходом 75%. Исследована термическая стабильность двух полученных соединений. Показано, что иодан **2.2b** разлагается со взрывом при 218.5 °C ( $\Delta H_{\text{разл}} = 312$  кДж/моль), тогда как производное **2.2a** более стабильно и не претерпевает взрыва. Оба соединения безопасны для применения в процессах при комнатной температуре («правило 100 К»). Изучена реакционная способность **2.2a** и **2.2b** в процессах окисления спиртов. Показано, что в отсутствие добавок данные иоданы неактивны. Использование добавки в лице  $\text{As}_2\text{O}$  (3.9 экв.) приводит к образованию более реакционноспособного диацетокси-производного **2.2a'**, которое значительно активнее классического окислителя IBX. Метод применим к широкому кругу первичных и вторичных спиртов. Также продемонстрирована возможность окисления тиоанизола до сульфоксида с помощью **2.2a**. Методом РСА для  $\lambda^5$ -иоданов **2.2a,b,f,a'** впервые экспериментально подтверждено внутримолекулярное вторичное взаимодействие  $\text{N}\cdots\text{I}$  (длины контактов 2.649–2.708 Å).

В разделе 2.2 диссертантом изучена реакционная способность иодониевых солей в фоторедокс-процессах с изонитрилами. Обнаружено, что в присутствии воды и фотокатализатора  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  при облучении синим LED светом диарилиодониевые соли (ДАИС) и изонитрилы образуют не продукты циклизации, а N-замещенные бензамиды. Проведена полная оптимизация условий, наилучшие результаты достигнуты с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (10:1). Показана применимость метода к широкому ряду симметричных ДАИС и ароматических/алифатических изонитрилов. Также изучена селективность переноса арильного фрагмента с использованием несимметричных иодониевых солей в реакциях с изонитрилами. Установлено, что предпочтительно переносится более электронодефицитный арильный радикал и селективность обусловлена термодинамическими факторами стадии восстановления иодониевой соли. В рамках исследования обнаружена новая реакция формального [4+1]-циклоприсоединения для псевдоциклических N-гетероцикл-координированных иодониевых солей. Благодаря наличию нуклеофильного атома азота в орто-заместителе реакция с изонитрилами в фоторедокс-условиях приводит к образованию труднодоступных аннелированных изоиндолов. Разработан эффективный метод синтеза таких гетероциклов. Показана возможность его масштабирования в граммовых количествах. Контрольные эксперименты с радикальными ловушками (TEMPO, BHT) подтвердили радикальный механизм циклизации.

Экспериментальная часть (Глава 3) изложена на 47 страницах, содержит описания индивидуальных и общих процедур синтеза. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Используются сертифицированные исходные вещества, современные методы анализа (ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , масс-спектрометрия высокого разрешения, РСА). Для целевых иоданов проведён ДСК-анализ. Воспроизводимость методик подтверждена масштабированием (граммовые синтезы).

Выводы обоснованы и соответствуют содержанию работы.

Основные результаты опубликованы в трёх статьях в рецензируемых международных журналах (Advanced Synthesis and Catalysis (IF 4.0), Chemical

Communications (IF 4.2), The Beilstein Journal of Organic Chemistry (IF 3.6)), а также прошли апробацию на 5 конференциях российского и международного уровня.

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы** не вызывают сомнений. Впервые предложен и реализован прямой метод синтеза N-гетероцикл-координированных  $\lambda^5$ -иоданов окислением соответствующих 2-азоилиодбензолов доступным и экологичным окислителем Oxone®. Синтезированы индазольное (**2.2a**), триазольное (**2.2b**), пиразольное (**2.2f**) производные, для которых методом РСА впервые экспериментально подтверждено внутримолекулярное взаимодействие  $N\cdots I$ , отвечающее за псевдоциклическую структуру. Изучена термическая стабильность полученных соединений, показана возможность их безопасного использования при комнатной температуре. Обнаружено, что *in situ* образуемое диацетоксипроизводное  $\lambda^5$ -иодана **2.2a** является более активным окислителем спиртов, чем классический **IBX**, что представляет собой важное практическое достижение. Второе крупное направление работы – фоторедокс-катализируемые реакции иодониевых солей с изонитрилами. Впервые осуществлено арилирование изонитрилов диарилиодониевыми солями с последующим присоединением воды, приводящее к N-замещённым бензамидам. Изучена селективность переноса арильного фрагмента для несимметричных солей, предложен обоснованный радикальный механизм. Наиболее значимым результатом является открытие новой реакции формального [4+1]-циклоприсоединения между N-координированными иодониевыми солями и изонитрилами, ведущей к образованию труднодоступных конденсированных изоиндолов. Эта реакция не имеет аналогов для иодониевых солей и представляет собой удобный метод построения полициклических систем.

Работа выполнена и оформлена хорошо, автореферат полностью отражает ключевые моменты диссертации, а также ее логику.

По содержанию рецензируемой работы можно выделить следующие вопросы и замечания.

### Вопросы

- По какому принципу осуществлялся выбор гетероциклических заместителей в иодаренах для получения целевых иоданов? Почему в конечном счете остановились на выделении 3 представителей и не стали расширять линейку, например, встречным синтезом?
- Результаты ТГ-ДСК приведены только для **2.2a,b**, какова термическая стабильность **2.2f**?
- Доказательства образования соединений **2.2g** и **2.2h** не представлены. Возможно ли то, что процесс окисления останавливается на стадии образования  $\lambda^3$ -иоданов в данном случае? Почему их не получили встречным синтезом для расширения группы?
- Есть предположение, почему окисление иодаренов **2.1c–2.1e** останавливается на стадии образования  $\lambda^3$ -иоданов? Какие факторы благоприятны для окисления до  $\lambda^5$ -иоданов?
- Для производных **2.2i–2.2k** проводились ли попытки синтеза иными путями?

- С чем связана меньшая окислительная способность **2.2b** по сравнению с **2.2a** и какова она у соединения **2.2f**?
- Окислительную способность **2.2a** на примере 1-фенилэтанола автор сравнивает с **IBX** в условиях наличия в реакционной смеси добавки в лице уксусного ангидрида, при этом активной формой является уже диацетокси-производное **2.2a'**. В этих условиях ацилирование **IBX** практически не происходит. Не было бы логичным сравнивать **2.2a** не с **IBX**, а с его ацилированным производным – периодианом Десса-Мартина (**DMP**)? **DMP** также обладает хорошей растворимостью во многих растворителях, селективен, и главное, не требует использования добавок вроде весьма проблемного прекурсора – уксусного ангидрида.
- В разделе, посвящённом синтезу бензамидов, выходы ряда продуктов не превышают 30–50% (например, **2.6aa** – 31%, **2.6ba** – 33%). Можно ли считать этот метод синтетически полезным, учитывая наличие альтернативных подходов к получению N-замещённых бензамидов с более высокими выходами? Каковы его преимущества перед классическими методами? Возможно ли повысить выход?
- Выходы алифатических альдегидов **2.3q**, **2.3r** при окислении с помощью **2.2a** довольно низкие. С чем это может быть связано?

### Замечания

- В тексте присутствуют опечатки. На стр. 54 идет путаница в обозначениях «иодоаренов **2.2**» и «арилиодиды **2.2**» вместо «**2.1**»; « $\lambda^5$ -иоданы **2.1**» вместо «**2.2**». На стр. 67 и 68 рисунки обладают одним номером 2.10. На стр. 68 рисунок 2.10: подпись «**B**» вместо «**Б**», нумерация соединений отличается от такового в тексте — «**5a**, **6aa**» вместо «**2.5a**» и «**2.6aa**», соответственно.
- Стилистика написания экспериментальной части отличается от общепринятой. Нет единообразия в изложении материала. Экспериментальную часть следует писать в прошедшем времени от первого лица множественного числа, избегая формулировок типа «смесь перемешивалась» или «реакционная масса кипятилась» и т.п. Также присутствуют неудачные формулировки: «смесь была оставлена для перемешивания при комнатной температуре в течение 30 мин», «растворитель отгоняли под пониженным давлением», «суспензия дополнительно хранилась при 4 °С в течение ночи» и т.п. Хотелось бы более внимательной редактуры со стороны автора.
- В экспериментальной части, как и вообще в работе, не приведены названия полученных соединений по ИЮПАК, присутствует только номер соединения.

Замечания по диссертационной работе носят частный характер и не снижают ее общую высокую оценку.

Диссертация представляет собой выполненную **на высоком уровне научно-квалификационную работу**, в которой были решены следующие задачи: разработан эффективный и масштабируемый метод синтеза новых N-гетероцикл-координированных  $\lambda^5$ -иоданов на основе (2-иодофенил)азолов, а также исследованы их свойства; разработан новый метод синтеза N-замещённых бензамидов посредством арилирования изонитрилов с использованием иодониевых солей в мягких фоторедокс-каталитических условиях; разработан масштабируемый метод получения различных поликонденсированных производных изоиндола на основе фоторедокс-катализируемого формального [4+1]-

циклоприсоединения N-координированных псевдоциклических иодониевых солей и изонитрилов. Работа значительно расширяет синтетические возможности гипервалентного иода в области фотохимии и пополняет химию новыми окислительными агентами.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Антонкина Никиты Сергеевича на тему «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Антонкин Н.С. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Толстикова Святослав Евгеньевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений. E-mail: [tse@tomo.nsc.ru](mailto:tse@tomo.nsc.ru); тел. (383) 330-81-14, +79139079634

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН); 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а; тел/факс: +7 (383) 333-14-48; e-mail: [itc@tomo.nsc.ru](mailto:itc@tomo.nsc.ru); <http://www.tomo.nsc.ru>.



*[Handwritten signature]*

Толстикова Святослав Евгеньевич

29.05.2026

Подпись к.х.н. С.Е. Толстикова удостоверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН



Ученый секретарь

*[Handwritten signature]* к.х.н. Л.В. Яньшолс

29.05.2026