

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

Института элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук
(ИНЭОС РАН),

Член-корреспондент РАН,
доктор химических наук
Трифонов Александр Анатольевич



* «21» мая 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Химия соединений гипервалентного иода (СГИ) является одним из активно развивающихся направлений современной органической химии. Производные иода(III) широко применяются как реагенты переноса функциональных групп, катализаторы невалентного катализа, реагенты модификации поверхности и строительные блоки супрамолекулярного дизайна, а соединения иода(V) – как селективные окислители различных органических субстратов, прежде всего спиртов до карбонильных соединений. Значительный интерес к этим соединениям обусловлен сочетанием высокой реакционной способности, мягких условий применения, функциональной вариативности и возможностью тонкой настройки их свойств за счет изменения лигандного окружения атома иода.

Особое место среди соединений гипервалентного иода занимают псевдоциклические иоданы, в которых донорный атом в *орто*-заместителе координируется на гипервалентный атом иода. Такая внутримолекулярная координация способна существенно изменять физико-химические свойства реагента, включая растворимость, стабильность, строение и реакционную способность. В диссертации справедливо отмечено, что подавляющее большинство известных псевдоциклических соединений гипервалентного иода относится к *O*-координированным производным, тогда как *N*-

координированные аналоги, особенно соединения иода(V), изучены значительно слабее. В частности, до настоящей работы отсутствовали общие синтетические подходы к *N*-гетероцикл-координированным λ^5 -иодам, а их структура и реакционная способность оставались малоисследованными. Восполнение указанных пробелов представляет несомненный фундаментальный и прикладной интерес: оно открывает новый структурный мотив СГИ, расширяет арсенал «зелёных» окислителей и предлагает оригинальные стратегии построения гетероциклических каркасов

В этой связи диссертационное исследование Антонкина Н. С., посвящённое разработке синтетических подходов к новым *N*-координированным иодам и изучению их реакционной способности в окислительных и фотохимических процессах, является, безусловно, **актуальным и своевременным**. Работа отвечает приоритетным направлениям развития современной органической химии, в том числе разделам, связанным с фоторедокс-катализом, химией реакционноспособных интермедиатов и устойчивым синтезом.

Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 66 схем и 4 таблицы. Работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор; обсуждение результатов; экспериментальная часть), выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также списка литературы из 204 наименований.

Литературный обзор (Глава 1) посвящен псевдоциклическим соединениям гипервалентного иода. Автор последовательно рассматривает кислород- и азот-координированные λ^3 - и λ^5 -иоданы, иодониевые соли, их структурные особенности и области применения. Обзор написан квалифицированно, логично структурирован и демонстрирует хорошее владение современным состоянием исследований в области химии гипервалентного иода. Важным достоинством обзора является то, что он не ограничивается формальным перечислением известных реагентов, а подводит читателя к реальной научной проблеме: недостаточной изученности *N*-координированных псевдоциклических иоданов, особенно производных иода(V).

Глава 2 (*обсуждение результатов*) логически структурирована, разделена на тематические подразделы, посвящённые синтезу и характеристике новых λ^5 -иоданов, исследованию их термической стабильности и реакционной способности в окислительных реакциях, а также фоторедокс-катализируемому арилированию изонитрилов. Изложение материала ясное, аргументированное, с привлечением необходимого спектрального и кристаллографического материала.

Экспериментальная часть (Глава 3) подробна, методики синтеза и идентификации соединений описаны корректно и в объёме, достаточном для

воспроизведения. Выводы по работе сформулированы чётко, опираются на полученные экспериментальные данные и отражают основные результаты исследования. Список литературы охватывает классические работы и новейшие публикации в данной области, что подтверждает осведомлённость автора в современном состоянии вопроса.

В **заключении** сформулированы выводы (семь пунктов), которые лаконичны и адекватно отражают содержание работы.

Научная новизна. Впервые предложена и систематически изучена новая группа псевдоциклических реагентов на основе гипервалентного иода(V), содержащих азаетероциклические заместители (индазольные, бензимидазольные, бензотриазольные, пиразольные и др.) в *орто*-положении к атому иода. Разработаны препаративно удобные синтетические подходы к этим соединениям прямым окислением 2-азолилиодаренов системой Oxone® в мягких условиях. Впервые экспериментально, методом монокристалльного РСА, подтверждено внутримолекулярное взаимодействие N···I в структуре псевдоциклических N-координированных λ^5 -иоданов, что является принципиально важным для понимания природы и реакционной способности данного класса соединений. Установлена высокая реакционная способность полученных N-координированных λ^5 -иоданов в реакциях окисления спиртов в присутствии ангидридов карбоновых кислот в качестве промоторов; показано, что 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол проявляет бóльшую активность по сравнению с классическим IBX при сопоставимой термической стабильности. Впервые показана возможность фоторедокс-катализируемого арилирования изонитрилов диарилиодониевыми солями с захватом внешнего нуклеофила, приводящая к региоселективному образованию N-замещённых бензамидов вместо ожидаемых циклических продуктов; изучены закономерности переноса арильного фрагмента для несимметричных иодониевых солей. Открыта принципиально новая для диарилиодониевых солей реакция формального [4+1]-циклоприсоединения N-координированных иодониевых солей с изонитрилами в условиях фоторедокс-катализа, приводящая к образованию аннелированных производных изоиндола с одновременным формированием связей C–C и C–N. С помощью экспериментов с радикальными ловушками установлен радикальный механизм фоторедокс-катализируемых процессов с образованием арильных радикалов в результате гомолитического расщепления связи C–I.

Теоретическая значимость диссертации заключается в существенном расширении представлений о структуре, природе вторичных взаимодействий и реакционной способности псевдоциклических соединений гипервалентного иода. Впервые охарактеризованный мотив N···I-координации в λ^5 -иоданах создаёт фундаментальную основу для дальнейшего конструирования новых классов гипервалентных реагентов с

заданными свойствами. Установленные закономерности фоторедокс-генерации арильных радикалов из *N*-координированных иодониевых солей вносят вклад в современную теорию каскадных радикальных процессов с участием изонитрилов.

Практическая значимость работы определяется разработкой трёх препаративно ценных синтетических методов: масштабируемого, в том числе на граммовый масштаб, синтеза новых *N*-гетероцикл-координированных псевдоциклических λ^5 -иоданов с использованием дешёвого и безопасного окислителя Oxone®; эффективного метода окисления первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединений системой 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол/ Ac_2O в мягких условиях, превосходящей по активности традиционные реагенты; оригинальных фоторедокс-каталитических протоколов получения *N*-замещённых бензамидов и конденсированных производных изоиндола, представляющих интерес как структурные мотивы биологически активных соединений и функциональных материалов.

Полученные результаты могут быть использованы в практике научно-исследовательских лабораторий, работающих в области органического синтеза, медицинской химии, фотокатализа, материаловедения.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается использованием современных методов органического синтеза и физико-химического анализа. Структура и чистота синтезированных соединений подтверждены методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а для ряда структур – методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Экспериментальная часть работы выполнена в соответствии с общепринятыми принципами органического синтеза. Продукты реакций выделялись методами экстракции, фильтрации, перекристаллизации и колоночной хроматографии. Для известных соединений приведённые физико-химические характеристики согласуются с литературными данными, а для новых соединений использован комплекс современных аналитических методов. Выводы диссертации логично следуют из представленных экспериментальных данных.

В результате проделанной работы опубликованы **3 статьи** в международных журналах (*Adv. Synth. Catal.*, *Chem. Commun.* и *Beilstein J. Org. Chem.*), а также результаты исследований прошли широкую апробацию на 5 конференциях с публикацией тезисов докладов.

Содержание **автореферата** в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

При общем высоком уровне работы и положительной оценке полученных результатов можно высказать ряд **замечаний и пожеланий**,

которые носят в основном дискуссионный и рекомендательный характер и не снижают её общей научной ценности:

- 1) Схема 2.3 (стр. 54). В случае окисления арилиодидов 2.1c, 2.1d и 2.1e с помощью Oxone® вместо ожидаемых λ^5 -иоданов образуются λ^3 -иоданы 2.2c, 2.2d и 2.2e. Есть ли объяснение почему?
- 2) В работе отсутствуют кривые ТГ-ДСК для соединения 2.2f.
- 3) Таблица 1. Почему не пробовали использовать для окисления 1-фенилэтанола λ^5 -иодан 2.2f?
- 4) Схема 2.9 (стр. 69). Пробовали ли использовать для облучения реакции источники света с разными длинами волн?
- 5) Стр. 55. Вместо ссылки на «рис. 26» должно быть «рис. 2.1».

Ни одно из замечаний не ставит под сомнение достоверность выводов или ценность полученных результатов. В целом, качество проведённого исследования очень высокое и диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу. В работе решена актуальная научная задача, имеющая существенное значение для развития химии гипервалентного иода и фоторедокс-катализа.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты можно рекомендовать следующим научным и образовательным организациям, работающим в области органической химии и синтеза гетероциклических соединений: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН (Казань), Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН (Нижний Новгород), Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (Москва), Уфимский институт химии УФИЦ РАН (Уфа), Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург), Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (Иркутск), Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (Москва), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург) и других профильных организациях науки и высшего образования.

Заключение

Диссертационная работа Антонкина Н. С. по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура–свойство» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, **Антонкин Никита Сергеевич**, несомненно заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и утверждены на расширенном совместном семинаре лабораторий Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений №136 и Асимметрического катализа №116 ИНЭОС РАН (протокол №5 от 18 мая 2026 г.), присутствовало 14 человек (из них, 3 доктора химических наук и 7 кандидатов химических наук).

Отзыв составил:

доктор химических наук **Ларионов Владимир Анатольевич**
(специальность – 1.4.3. Органическая химия)
заведующий лабораторией
Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Телефон: +7 (499) 135 5047

E-mail: lariонов@ineos.ac.ru

Сайт организации: <https://ineos.ac.ru/>

Я, Ларионов Владимир Анатольевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку.

Подпись Ларионова В.А. заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.  / Гулакова Е. Н. /



21 мая 2026 г.