

## Отзыв

официального оппонента доктора химических наук Ферштата Леонида Леонидовича на диссертацию Антонкина Никиты Сергеевича на тему «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 относятся к важному классу химических веществ, которые являются незаменимыми реагентами в органическом синтезе и открывают широкие возможности селективной окислительной функционализации различных структур. На сегодняшний день исследование новых аспектов в развитии синтетической методологии органического синтеза неразрывно связано с использованием соединений гипервалентного иода, что диктует необходимость понимания ключевых закономерностей реакционной способности данного класса соединений, а также расширение библиотеки доступных представителей. Поэтому диссертационная работа Антонкина Н.С. посвящена актуальной проблеме современной органической химии — синтезу и исследованию новых N-координированных соединений гипервалентного иода. **Актуальность** работы определяется несколькими факторами. Во-первых, соединения гипервалентного иода являются важными реагентами в органическом синтезе, однако большинство известных производных представлены O-координированными системами, тогда как N-координированные аналоги остаются недостаточно изученными. Во-вторых, развитие методологии фоторедокс-катализа открывает новые возможности для активации этих реагентов в мягких условиях. В-третьих, работа направлена на решение практических задач органического синтеза, включая окисление спиртов и синтез конденсированных гетероциклов. В связи с этим, диссертационное исследование Антонкина Н.С., направленное на разработку синтетических подходов к новым псевдоциклическим N-координированным соединениям гипервалентного иода(V) и исследование уже известных производных в контексте новой реакционной способности в фотохимических реакциях является, безусловно, **актуальным**.

Диссертационная работа Антонкина Н.С. построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, включающих аналитический обзор литературы, обсуждение результатов, включающее исследуемые подходы к синтезу N-координированных иоданов и изучению их реакционной

способности в реакциях окисления и фоторедокс-процессах, экспериментальную часть, выводов, а также списка цитируемой литературы и списка сокращений и условных обозначений.

**Обзор литературы**, представленный в первой главе диссертации, является подробным и хорошо структурированным. Антонкин Н.С. последовательно рассматривает различные типы псевдоциклических соединений гипервалентного иода, начиная с исторического контекста открытия этого класса веществ и заканчивая современными приложениями. Особенно ценным является систематическое разделение обзора по типам координации соединений гипервалентного иода (О-координированные и N-координированные) и степеням окисления иода ( $\lambda^3$  и  $\lambda^5$ ). Обзор демонстрирует глубокое знание автором предметной области и включает более сотни литературных источников. Важно отметить, что представленный обзор литературы грамотно подводит читателя к непосредственной сути описываемых исследований, направленных на восполнение существующего пробела в области развития синтетической методологии N-координированных иоданов.

В **обсуждении результатов** подробно представлены все этапы работы, включая синтетические исследования по синтезу N-координированных иоданов и изучению их реакционной способности в реакциях окисления и фоторедокс-процессах. В результате проведенных исследований разработан удобный метод синтеза, в том числе и на граммовом масштабе, новых N-гетероцикл-координированных псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов на основе (2-иодфенил)азолов с использованием Oxone® как дешевого и безопасного окислителя. Важно отметить, что в работе представлены данные по первичной оценке термической стабильности полученных соединений гипервалентного иода для определения возможности безопасной работы с ними. Кроме того, автор успешно реализовал метод синтеза N-замещенных бензамидов через арилирование изонитрилов с помощью иодониевых солей в мягких фоторедокс-каталитических условиях и создал метод получения различных поликонденсированных производных изоиндола на основе фоторедокс-катализируемого формального [4+1]-циклоприсоединения N-координированных псевдоциклических иодониевых солей и изонитрилов. Каждый этап исследования Антонкина Н.С. сопровождался достаточно подробной и детальной оптимизацией условий проведения реакции, что дополнительно свидетельствует в пользу высокой квалификации диссертанта.

**Экспериментальная часть** диссертации содержит методики синтеза всех полученных соединений, включая спектральные и аналитические данные. **Достоверность** полученных в работе результатов определяется набором независимых физико-химических методов исследования (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия), которые были использованы диссертантом при выполнении работы. Отдельно стоит отметить, что в экспериментальной части приведены фотографии использованных автором установок для проведения фотохимических превращений, что является весьма наглядным.

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы не вызывают сомнений. Она обоснована созданием метода синтеза новой группы псевдоциклических реагентов на основе гипервалентного иода, содержащих азаетероциклы в *орто*-положении к атому иода. Антонкиным Н.С. впервые экспериментально подтверждено внутримолекулярное взаимодействие  $\text{N}\cdots\text{I}$  в структуре псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов. Кроме того, диссертантом успешно разработан метод арилирования изонитрилов симметричными и несимметричными иодониевыми солями с образованием N-замещенных бензамидов и показана возможность формального [4+1]-циклоприсоединения псевдоциклических N-координированных иодониевых солей к изонитрилам с образованием конденсированных изоиндолов.

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных рецензируемых научных изданиях (Advanced Synthesis & Catalysis, Chemical Communications, Beilstein Journal of Organic Chemistry), индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов научно-квалификационных работ. Результаты работы были также апробированы на 5 различных российских и международных конференциях. Представленные публикации в научных журналах и тезисы докладов на конференциях позволяют сделать вывод о том, что основные результаты работы знакомы научной общественности.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Достоверность и новизна выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений.

**По работе имеется ряд замечаний и предложений, которые не снижают общее положительное впечатление от исследования:**

1. В качестве гетероциклических скаффолдов в дизайне N-координированных иоданов автор использовал только 5-членные

азотсодержащие гетероциклические фрагменты. Возможно ли распространить представленные разработки на аналогичные структуры, включающие 6-членный азотсодержащий гетероциклический фрагмент (или фрагменты с другим размером цикла)?

2. Выводы №5 и №6 целесообразно было бы объединить в один, поскольку они посвящены одной и той же реакции.
3. При оценке возможности безопасной эксплуатации иоданов автор указывает, что «для иоданов **2.2a–2.2b** не наблюдалось взрыва при ударе по образцам металлическим молотком» (стр. 10 автореферата, стр. 57 диссертации). Для более точной классификации данных соединений как потенциально взрывчатых субстанций полезно было бы оценить их чувствительность к удару и трению в соответствии со стандартами STANAG.
4. На стр. 61 диссертации и стр. 13 автореферата автор указывает, что «К сожалению, нам не удалось осуществить  $\alpha,\beta$ -дегидрирование карбонильных соединений, которое известно для ряда других производных пятивалентного иода (Схема 2.7)». На взгляд оппонента, этот факт можно рассматривать как преимущество для хемоселективного окисления алифатических спиртов, что и было продемонстрировано в работе.
5. Чем обусловлены сравнительно невысокие выходы бензамидов **2.6** (в большинстве случаев <50%) в ходе реакции арилирования?
6. При описании мультиплетности в спектрах ЯМР в экспериментальной части в некоторых случаях присутствуют англицизмы.
7. Словосочетание «положительная ионизация» при описании масс-спектров высокого разрешения представляется избыточным, поскольку для каждого молекулярного иона приводится соответствующее указание  $[M+H]^+$ .
8. В работе присутствует некоторое количество опечаток, несогласованных окончаний; следует писать «впоследствии», а не «в последствие».

Вышеприведенные замечания не имеют принципиального характера и не умаляют значимости диссертационного исследования.

**Заключение по диссертационной работе.** Резюмируя вышесказанное, можно утверждать, что Антонкиным Н.С. выполнено оригинальное научное исследование в области разработки новых методов синтеза N-координированных иоданов, а также их применению в реакциях

окисления и фоторедокс-процессах. Диссертантом успешно выявлены закономерности протекания изученных реакций, что позволило распространить исследованные подходы для получения обширной гаммы целевых соединений. Результаты проведенных исследований представляют существенный интерес для исследователей, работающих в области органической и элементоорганической химии.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная работа Антонкина Никиты Сергеевича на тему «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов», **полностью соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Антонкин Никита Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (по специальности 02.00.03 Органическая химия), профессор РАН, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Ферштат Леонид Леонидович

«29» мая 2026 г.

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, дом 47.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН

Тел.: +7(963)-601-12-82, e-mail: fershtat@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Л.Л. Ферштата удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец