

Отзыв официального оппонента
Васильева Александра Викторовича
на диссертационную работу Постникова Павла Сергеевича
«Реагенты на основе гипервалентного иода: от получения и химических свойств
к плазмон-индуцируемым превращениям органических веществ»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальностям 1.4.3 Органическая химия и 1.4.4 Физическая химия

Современные актуальные научные исследования приобретают всё больший и больший междисциплинарный характер, когда объединённые усилия специалистов из разных областей наук приводят к достижению важных результатов. Примерами такого плодотворного сотрудничества являются совместные исследования химиков и биологов, биологов и медиков, физиков и материаловедов и пр.

Диссертационная работа Постникова П.С. представляет собой междисциплинарное исследование в областях органического синтеза, физической химии и материаловедения. Актуальность данной работы обусловлена важностью разработки новых методов получения соединений гипервалентного иода, применением этих соединений для синтеза новых веществ и материалов, а также изучением плазмон-индуцируемых превращений органических веществ на поверхности металлов.

Диссертационная работа состоит из трех взаимосвязанных частей.

Первая главная часть работы посвящена разработке методов синтеза соединений гипервалентного иода. В результате путем окисления иодаренов оксоном получены соответствующие пентавалентные производные иода. С помощью протонирования иодоксибензойной (IBX) и иодозобензойной (IBA) кислот в суперкислоте $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) или в пара-толуолсульфокислоте (TsOH) получены трифлатные производные IBX-OTf и IBA-OTf и тозилатное производное IBA-OTs. Данные гипервалентные производные показали высокую эффективность в окислении первичных спиртов до альдегидов; окислительном [3+2] присоединении оксимов к нитрилам с образованием 1,2,4-оксадиазолов; присоединении к алкинам с их дальнейшим переводом в иодвинилтрифлаты; получении бициклических изоксазолинов и др. синтетически значимых превращениях.

Отдельный раздел в этой части диссертации уделён получению диарилиодиониевых солей. Автором диссертации предложен новый высокоэффективный способ получения таких веществ на основе взаимодействий иодаренов с ароматическими соединениями под действием оксона в кислой среде. Подробно изучены синтетический потенциал и границы применимости данного метода. Получены целые серии новых диарилиодиониевых солей, имеющих разнообразные заместители в ароматических кольцах. Дополнительно, на примере превращений таких

солей, содержащих кислотную бороновую группировку в арильном ядре, продемонстрировано промежуточное генерирование нестабильных и высоко реакционноспособных аринов (аренов с ацетиленовой связью), которые были вовлечены в различные превращения.

Таким образом, в этой части исследования Постниковым П.С. по сути предложена новая методология органического синтеза, базирующаяся на использовании соединений гипервалентного иода. Это имеет большое значение для развития органической химии.

Во второй части диссертации представлены результаты по ковалентной модификации поверхности золота с помощью иодониевых и диазониевых солей, в том числе с использованием плазмонных технологий. В результате этой части работы впервые получен целый ряд материалов, содержащих пришитые к золотым подложкам арильные радикалы с различными заместителями. Синтезированные материалы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и др. Это создает основу для получения новых гибридных материалов с уникальными свойствами.

Третья заключительная часть исследования была направлена на исследование плазмон-индуцируемых реакций пришитых к поверхности металла органических молекул. Такие реакции позволяют активировать многие химические процессы. В диссертации Постникова П.С. показана эффективность этого подхода для реализации следующих трансформаций: «клик»-азид-алкинное циклоприсоединение, гидрирование, полимеризации и др. Данные реакции протекают при активации плазмонных переходов лазером с длиной волны 780 нм и не требуют использования катализаторов, в отличие от термических вариантов этих превращений. Полученные материалы могут являться сенсорами для обнаружения определенных молекул. При этом объем проделанной работы настолько велик, что не укладывается в допустимые рамки по описанию результатов в брошюре по научному докладу.

Следует особо отметить комплексный характер исследований Постникова П.С., направленный как на синтез новых органических веществ ряда гипервалентного иода, так и на их использование и в органическом синтезе и для получения новых материалов.

Большинство результатов в диссертации Постникова П.С. получены впервые и являются абсолютно новыми!

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в широком исследовании реакций окисления и протонирования разнообразных иодаренов,

приводящих к получению соединений гипervalентного иода; разработке способов модификации поверхности золота с помощью иодониевых и диазониевых солей; исследовании плазмон-индуцируемых разнообразных превращений пришитых к поверхности золота органических молекул.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в синтезе целых серий новых производных гипервалентного иода, получении с их помощью органических веществ (альдегидов, 1,2,4-оксадиазолов, винилтрифлатов, изоксазолинов); получении новых полифункциональных материалов, содержащих органические молекулы ковалентно-связанные с поверхностью золота, которые можно использовать в качестве сенсоров для детектирования гликопротеина, углекислого газа, гидроксильных радикалов, серосодержащих гетероциклов.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты опубликованы в 37 статьях в высокорейтинговых международных химических журналах, входящих в первый и второй квартили, и доложены на 17 российских и международных конференциях. Следует особо отметить, что такое значительное количество научных статей было опубликовано Постниковым П.С. и соавторами за довольно короткий период времени с 2016 по 2021 гг.

По диссертации нет серьезных концептуальных замечаний.

Имеется следующий вопрос по диссертационному материалу. Большинство плазмон-иницируемых реакций изучено на поверхности золота. Будут ли протекать такие же превращения на поверхности других металлов, например, меди?

Замечание по заключению и выводам по диссертации. Представленные автором работы выводы носят общий описательный характер. Необходимо было сформулировать более ёмкие и содержательные выводы по проделанным исследованиям, так, чтобы при чтении выводов было понятно, в чем состоят главные, детальные, конкретные достижения работы. Другими словами, выводы должны быть изложены так, чтобы было ясно: что и как получено, каковы закономерности исследованных процессов, какие свойства у полученных веществ.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Постников П.С. выполнил актуальное, многоплановое и

объемное научное исследование, имеющее большое значение для органической химии, физической химии и материаловедения.

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся вопросами органического синтеза и получения новых материалов: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Уральский федеральный университет, Казанский федеральный университет и др.

Диссертационная работа Постникова П.С. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании исследований выполненных автором разработаны теоретические положения и экспериментальные методы, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области органической химии по получению и применению новых соединений гипервалентного иода, а также в областях физической химии и материаловедении по разработке способов модификации поверхности металлического золота органическими молекулами и применению плазмон-индуцируемых реакций для осуществления реакций связанных с поверхностью золота органических радикалов.

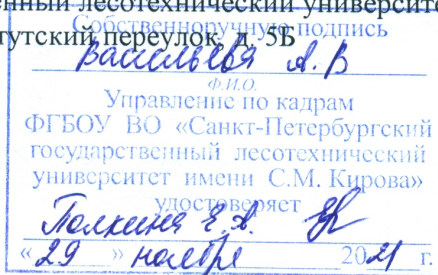
Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Постников Павел Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальностям 1.4.3 Органическая химия и 1.4.4 Физическая химия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), профессор (по кафедре органической химии), директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности СПбГЛТУ им. С. М. Кирова



Васильев А. В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова»
194021, г. Санкт-Петербург, Институтский переулок, д. 5Б
Телефон: +7 905-254-5309
E-mail: aleksvasil@mail.ru



29 ноября 2021 г.