

ОТЗЫВ

официального оппонента Вацадзе Сергея Зурабовича на диссертацию (в виде научного доклада) Постникова Павла Сергеевича на тему:
«РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИПЕРВАЛЕНТНОГО ИОДА: ОТ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ К ПЛАЗМОН-ИНДУЦИРОВАННЫМ ПРЕВРАЩЕНИЯМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия

Актуальность исследования

Особая роль в современной органической химии и органическом материаловедении отводится высокореакционноспособным органическим реагентам, способным вступать в широкий круг превращений. Действительно, соли диазония, карбены, радикалы, ион-радикалы, соли иодония могут эффективно быть использованы как в органическом синтезе, так и при модификации поверхности материалов. При этом наибольший интерес представляют именно соединения гипервалентного иода, бурное развитие химии которых мы наблюдаем последние годы. И если в области органического синтеза и органической химии, вообще, соединения гипервалентного иода уже являются достаточно традиционными реагентами, то в области модификации поверхностей кроется огромное неразработанное поле для исследований. И всякий раз, когда мы начинаем говорить о новых реагентах, новых методах активации – иными словами, о характеристиках и способах управления *химическими процессами*, безусловно, необходимо привлечение знаний и методологии физической химии. Не менее привлекательной областью исследований, формирующейся в самое последнее время, является изучение способности самих материалов влиять на природу и протекание химического превращения. В то же время, как и в любой «молодой» области остаются неотвеченные вопросы и многочисленные вызовы. В этой связи представленная П.С. Постниковым работа, в которой существенное место занимает разработка новых методов трансформации органических веществ в условиях плазмонного катализа и исследование механизмов таких превращений, несомненно, может быть отнесена к **современным и актуальным**.

Цель исследования заключалась в систематическом изучении процессов получения и применения реагентов на основе

гипервалентного иода в органическом синтезе и химии материалов, включая исследование альтернативных подходов к активации иодониевых солей с использованием плазмонного индуцирования химических превращений и дальнейшего развития химии плазмона на поверхности плазмон-активных материалов. Для достижения поставленной цели ставились следующие **задачи**:

- разработка удобных и простых методов синтеза λ^5 - и λ^3 -иоданов и исследование их реакционной способности в окислительных трансформациях органических соединений;
- разработка методов ковалентной модификации поверхности тонких наноразмерных материалов с использованием иодониевых и диазониевых солей как доноров арильных радикалов и создание функциональных материалов;
- Разработка методов активации химических реакций в условиях возбуждения плазмона на поверхности 2D- и 0D-наноматериалов и исследование основных закономерностей данных превращений. [SEP]

Во **Введении** автор показывает необходимость проведения диссертационных исследований, формулирует цели и задачи, а также обозначает положения, выносимые на защиту.

Диссертационное исследование Постникова П.С. выполнялось по трем взаимосвязанным направлениям. (1) Работа была начата с исследования реакционной способности реагентов на основе гипервалентного иода и совершенствованию методов их получения, что позволило предложить несколько концептуально новых и высокоактивных производных гипервалентного иода. (2) Исследование реакционной способности данных реагентов в реакциях ковалентной функционализации поверхностей стало второй тематикой исследований, позволившей как получить новые функциональные материалы, так и пролить свет на механизмы взаимодействия плазмона с органическими веществами. (3) Полученные знания легли в основу третьего направления исследования – разработку новых методов превращений органических веществ на поверхности плазмон-активных объектов и создания функциональных материалов на их основе.

Главной идеей рецензируемой работы является совмещение классической методологии органического синтеза с химией поверхности. Тщательный анализа текста диссертации и публикаций Постникова П.С убедительно показывает, что рецензируемую работу отличает высокий уровень **научной** и **теоретической новизны** и

гипервалентного иода в органическом синтезе и химии материалов, включая исследование альтернативных подходов к активации иодониевых солей с использованием плазмонного индуцирования химических превращений и дальнейшего развития химии плазмона на поверхности плазмон-активных материалов. Для достижения поставленной цели ставились следующие **задачи**:

- разработка удобных и простых методов синтеза λ^5 - и λ^3 -иоданов и исследование их реакционной способности в окислительных трансформациях органических соединений;
- разработка методов ковалентной модификации поверхности тонких наноразмерных материалов с использованием иодониевых и diazonиевых солей как доноров арильных радикалов и создание функциональных материалов;
- Разработка методов активации химических реакций в условиях возбуждения плазмона на поверхности 2D- и 0D-наноматериалов и исследование основных закономерностей данных превращений. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]

Во **Введении** автор показывает необходимость проведения диссертационных исследований, формулирует цели и задачи, а также обозначает положения, выносимые на защиту.

Диссертационное исследование Постникова П.С. выполнялось по трем взаимосвязанным направлениям. (1) Работа была начата с исследования реакционной способности реагентов на основе гипервалентного иода и совершенствованию методов их получения, что позволило предложить несколько концептуально новых и высокоактивных производных гипервалентного иода. (2) Исследование реакционной способности данных реагентов в реакциях ковалентной функционализации поверхностей стало второй тематикой исследований, позволившей как получить новые функциональные материалы, так и пролить свет на механизмы взаимодействия плазмона с органическими веществами. (3) Полученные знания легли в основу третьего направления исследования – разработку новых методов превращений органических веществ на поверхности плазмон-активных объектов и создания функциональных материалов на их основе.

Главной идеей рецензируемой работы является совмещение классической методологии органического синтеза с химией поверхности. Тщательный анализа текста диссертации и публикаций Постникова П.С убедительно показывает, что рецензируемую работу отличает высокий уровень **научной и теоретической новизны** и

очевидная **практическая значимость**. Действительно, в плане примеров *научной новизны* можно привести то, что автором предложен новый реагент с рекордной окислительной способностью, дитрифлат иодоксибензойной кислоты; полученный реагент успешно применен для окисления перфторированных спиртов в мягких условиях. Найдены новые превращения для традиционных реагентов гипервалентного иода, фенилиодозоацетата и N-тозилиминоиданов, в реакциях циклоприсоединения и переноса сульфиминных групп. Разработаны методы генерации 1,2-дегидробензольных интермедиатов в мягких условиях в воде. На основании тщательного анализа экспериментальных данных предложен механизм процесса плазмонной активации иодониевых солей. Получены новые сенсорные системы для детектирования гликопротеина, углекислого газа, гидроксильных радикалов и серасодержащих гетероциклов.

Особо хотел бы отметить замечательные синтетические находки, например, применение шприцевого насоса при синтезе трифторацетатов диарилиодониевых солей в случае активных аренов. К безусловным достоинствам работы оппонент относит дизайн и конструирование проточных реакторов для синтеза диарилиодониевых солей. Не менее впечатляющим выглядит разработанный метод поверхностно-контролируемой функционализации поверхности анизотропных наноматериалов.

Оппонент хотел бы особо отметить прекрасно сформулированные **Выводы** работы – лаконичные и очень ёмкие!

Полученные в ходе исследований результаты и выводы являются в полной мере обоснованными и подтверждены данными с использованием современных физико-химических методов исследования структуры вещества. Структура органических соединений исследовалась с использованием методов монокристаллической рентгеновской дифракции и ядерного магнитного резонанса (ЯМР); чистота полученных соединений оценивалась с использованием методов ЯМР и элементного анализа, кроме того, элементный состав полученных соединений определялся с использованием масс-спектро스코пии высокого разрешения. Полученные наноматериалы охарактеризовывались комплексом физико-химических и спектроскопических методов анализа, таких как: ИК-Фурье, Рамановская спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионный анализ,

просвечивающая и/или сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

При прочтении работы возникли следующие **замечания и пожелания**:

- *стр. 14*: на схеме (не очень удобно, когда рисунки и схемы не имеют нумерации) изображена молекулярная структура, очевидно, IBX-2OTf, однако, нет подписи или других указаний на соответствие данных РСА нарисованной молекуле; это же замечание относится к другим схемо-рисункам, где изображены молекулярные структуры соединений;
- *стр. 26*: что означает рисунок слева внизу? – ответ можно найти только на следующей странице;
- при сравнении продуктов функционализации поверхности диазонируемыми солями и диарилиодониевыми: в первом случае удаляется, в качестве побочного продукта, молекула азота, а во втором – молекула иодарена; не является ли это слишком дорогим методом функционализации?
- рисунок на *стр. 33*: из катиона образуется радикал и нейтральная четноеэлектронная молекула; если для среднего случая понятен источник электронов для превращения катиона в радикал и дальнейшего его распада, то для первого и третьего случаев непонятен источник электронов, необходимых для осуществления превращения; схему на *рис. 34* поэтому следовало бы более подробно обсудить;
- *стр. 37*: чем «полезное» устройство отличается от «неполезного» и «бесполезного»?
- *стр. 38*: в чем причина того, что диазонирующие соли позволяют получать более плотные покрытия, чем диарилиодониевые?
- *редакторские и стилистические*: «отрасль, пронизывающая все глобальные вызовы»; «открыты реакции... реакций» (*стр. 7*); «результаты... находятся в поле современных парадигм» (*стр. 10*); электрононасыщенные – электронообогащенные? иодолей – иодоний? «простое облучение УФ-лампой приводило к увеличению угла смачивания»;

Вышеизложенные вопросы и замечания, однако, не являются принципиальными, не умаляют значения проделанной Постниковым П.С. работы и носят рекомендательный характер.

Высокий научный уровень исследования подтвержден наличием у диссертанта достойных публикаций по теме научного доклада. Результаты проведенных исследований опубликованы в 37 статьях уровня Q1-Q2 (в том числе 3 обзора по теме диссертации) в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и WoS. Результаты работы были неоднократно доложены на различных международных и всероссийских конференциях.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационного исследования. Прделанная работа соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия в областях исследования: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, а также паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в областях исследования: 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (Иркутск), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (Санкт-Петербург), Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург), Уральском федеральном Университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург), Казанском (Приволжском) федеральном университете (Казань), Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (Новосибирск), Северо-Кавказском федеральном университете (Ставрополь) и в других организациях, где проводятся исследования в области органической и физической химии.

На основании проведенного анализа можно констатировать, что диссертационная работа Постникова П.С. на тему "Реагенты на основе гипервалентного иода: от получения и химических свойств к плазмон-индуцированным превращениям органических веществ" представляет

с собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение для развития современного органического синтеза и физической химии поверхности. В результате проведенных исследований предложены оригинальные подходы к созданию функциональных материалов на основе реакций поверхностной ковалентной модификации с использованием иодониевых и диазониевых солей.

Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Постников Павел Сергеевич – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки) и 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович

Доктор химических наук по специальности 02.00.03 (1.4.3) – органическая химия

Профессор по специальности 02.00.03 (1.4.3) – органическая химия

Заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)

Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru

Телефон: +7 (903) 748-7892

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

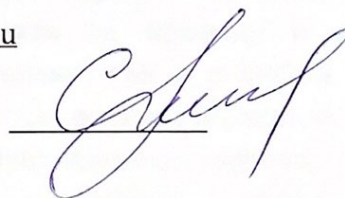
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 (499) 137-2944

Электронный адрес: secretary@ioc.ac.ru

Web-site: <https://zioc.ru/>

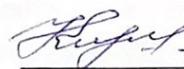
Дата «01» декабря 2021 г.



Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН



 И.К. Коршевец