

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Член-корреспондент РАН
Трифонов Александр Анатольевич
01 декабря 2021 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию в виде научного доклада
Постникова Павла Сергеевича
на тему «Реагенты на основе гипервалентного йода: от получения и химических
свойств к плазмон-индуцируемым превращениям органических веществ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальностям 1.4.3. Органическая химия (химические науки),
1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Многие современные задачи научно-технологического развития решаются на стыке различных областей химии, физики и наук о материалах. При этом трансформация традиционных методов и подходов классической органической химии, использование результатов исследований физико-химических закономерностей формирования нано- и макроструктур позволяют разрабатывать концептуально новые подходы для создания материалов на основе органических и неорганических веществ. Такие подходы требуют использования высоко реакционно способных органических реагентов, способных к модификации поверхности с образованием прочных покрытий с требуемыми свойствами для обеспечения стабильности и функциональности в различных областях применения. Реагенты на основе гипервалентного йода являются эффективными неметаллическими реагентами, которые нашли множество применений в качестве высокоселективных окислителей и электрофильных реагентов для различных реакций, включая перегруппировку и α -функционализацию кетонов. Востребованность соединений гипервалентного йода

делает актуальной разработку мягких, безопасных и высокоселективных процедур их синтеза и применения в качестве модификаторов поверхности, что являлось одной из задач представленной работы. Прочные золото-арильные наночастицы, где золото связано с арильным кольцом через связь с углеродом, и пленки, модифицированные с помощью солей диазония или соединений гипервалентного йода, имеют решающее значение для электроники, сенсоров, медицинских имплантатов и материалов для источников питания. При этом разработка альтернативных методов активации иодониевых солей открывает возможность разработки эффективных методов создания материалов с контролируемыми поверхностными свойствами. Генерация органических радикалов с помощью плазмонов и связанная с этим возможность выполнения пространственно-селективной модификации поверхности является одним из наиболее интересных и пока малоизученных направлений реакций, индуцированных плазмонами. В последнее время это явление активно используется для запуска различных химических превращений. Поэтому диссертационная работа Павла Сергеевича Постникова, посвященная синтезу и изучению реакционной способности соединений гипервалентного йода и исследованию плазмон-индуцируемых превращений органических веществ, безусловно, является актуальной.

Ключевой особенностью представленного исследования является совмещение методологии классической органической химии с методами химии поверхности и материалов. В результате такого мультидисциплинарного подхода П.С. Постниковым разработаны новые удобные и простые методы получения широкого ряда новых реагентов на основе гипервалентного йода, которые были использованы для генерирования ариновых интермедиатов и в качестве окислителей с рекордной окисляющей способностью. С использованием полученных автором иодониевых солей и диазониевых солей разработаны методы модификации поверхности тонких пленок золота и других плазмон-активных материалов. Отметим и исследование механизма плазмон-инициируемых трансформаций, включающий внутримолекулярное возбуждение органических молекул, которое также продемонстрировало региоселективный гомолиз C-I связей в структуре иодониевых солей. Новые плазмон-инициируемые трансформации органических функциональных групп на поверхности – восстановление, азид-алкинное циклоприсоединение, гомолиз C-O связи в структуре алкоксиаминов, конденсация нитрилов в триазины показывают перспективность применения разрабатываемого подхода для введения различных функциональных групп при модификации поверхности. Полученные органические

соединения и наноматериалы надежно охарактеризованы с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа. Научная новизна полученных результатов не вызывает сомнения. Практическая значимость представленного исследования подтверждается примерами создания сенсорных материалов и устройств, например, сенсоров для прямого детектирования серосодержащих гетероциклов в топливе и для определения природных гликопротеинов.

Вместе с тем, при прочтении работы возникает ряд вопросов и замечаний:

Чем определялся выбор длины волны облучения при проведении плазмон-инициируемой модификации поверхности золота в пленках и наночастицах? Для концов наностержней золота на рисунке стр. 35 указано 780 нм, а в описании в тексте - 630 нм, при этом для пленок на поверхности оптоволокна использовано облучение при 650 нм (рис на стр. 32).

Для исследования кинетики реакции азид-алкинного циклоприсоединения автором использованы полосы колебаний связи $C\equiv C$ триазольного кольца. При этом на стр. 39 для них указаны значения 2098 и 2023 cm^{-1} , соответственно, а на стр. 40 – 2000 и 2235 cm^{-1} . Остается непонятным, чем вызвана такая разница в положении этих полос при одинаковой природе поверхности и функциональных групп.

Из приведенного на стр. 26 рисунка остается неясным, о каких энергиях (Е, Н, G) и полученных каким методом расчета идет речь.

Весьма элегантно решение является плазмон-индуцированная генерация водорода на модифицированной поверхности Au/Pt пленки для восстановления поверхностных функциональных групп. Интересно, чем вызван эффект синусоидальной формы импульса, использование которого позволило селективно восстанавливать нитрогруппы в присутствии этинильных групп на одной поверхности?

Чем обусловлен выбор различных растворителей при синтезе диарилиодониевых солей (стр.22-24)? Очевидно, что при использовании проточной установки для проведения данного синтеза возможность многократного использования колонки с окислителем (Oxone) обусловлена в том числе степенью расхода данного реагента при однократном проведении реакции (количеством исходного реагента, проходящим через данную колонку), что на наш взгляд требует дополнительного комментария.

Чтение реферата затрудняет отсутствие расшифровки многих сокращений (например, ГПИ, СПИ, mCPBA, NMP- и RAFT-полимеризация, SERS), номеров соединений, схем и рисунков, подписей к рисункам.

Высказанные замечания преимущественно носят дискуссионный/редакционный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, которую можно характеризовать как завершённое научное исследование, а совокупность ее результатов - как крупное научное достижение в области органической и физической химии. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия (области исследований: выделение и очистка новых соединений; открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; развитие рациональных путей синтеза сложных молекул) и 1.4.4. Физическая химия (области исследований: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции).

Результаты исследования можно рекомендовать к использованию в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, МИРЭА - Российский технологический университет, и в ряде других организаций науки и высшего образования.

Научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов работы подтверждены 37 публикациями в ведущих международных рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и WoS (в том числе 3 обзора по теме диссертации) из которых 24 статьи – в журналах Q1. Представление диссертации в виде научного доклада представляется вполне оправданным.

Таким образом, по своей новизне, объему, научному и практическому значению представленная диссертация в виде научного доклада соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор, П.С. Постников, заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.3.

Органическая химия (химические науки), специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден 30 ноября 2021 года на заседании Секции Ученого совета ИНЭОС РАН по элементоорганическим соединениям.

доктор химических наук

руководитель отдела металлоорганических соединений,
заместитель директора по научной работе
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

Профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна

Москва, ул. Вавилова 28,
тел: +7-499-1350061
e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Подпись Белковой Н.В. заверяю
Ученый секретарь Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
к.х.н.



Гулакова Е.Н.