

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Власенко Юлии Александровны

«Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «1.4.3. Органическая химия»

В последнее десятилетие химия соединений гипервалентных иода (как другие направления, связанные с проявлением необычных структур и связанных ними свойств) претерпевает поистине период бурного роста. Действительно достаточно упомянуть развитие синтетических приемов с использованием гипервалентного иода и широкое внедрение подобных соединений в практику органокатализа, что является попыткой замены широко распространенной металлокомплексной катализа на более «зеленые» технологии. Еще одним побудительным моментом для осуществления данной работы можно назвать нарастающее в мире соревнование по поиску и установлению природно нековалентных взаимодействий $X...Y$, где X, Y – это любые элементы Периодической системы.

Представленное к рассмотрению диссертационное исследование вносит существенный как теоретический вклад в развитие химии соединений гипервалентного иода, так и практический вклад в области создания полигетероароматических конденсированных систем и синтетических подходов *орто*-функционализированным арилгетероциклам. Настоящее исследование сконцентрировано на разработке методов синтеза новых реагентов гипервалентного иода, стабилизированных азотистыми гетероциклами. Тенденция развития синтетических подходов в современном органическом синтезе: реагенты на основе гипервалентного иода нашли широкое применение в качестве экологически безопасной альтернативы катализаторам на основе переходных металлов, не уступающей им в каталитической активности. Исследования последних двух десятилетий в данной области выявили различные закономерности «структура-реакционная способность», в частности, критическое влияние заместителей в *орто*-положении бензольного кольца относительно атома иода. Наряду с хорошо изученными кислород-стабилизированными реагентами, азот-стабилизированные аналоги представлены менее разнообразно, однако демонстрируют высокую реакционную способность в широком ряде превращений органических веществ, как отмечается в литературном обзоре.

Диссертационная работа Власенко Ю.А. изложена на 203 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 53 схемы и 4 таблицы, выводы, список цитируемой литературы (158 наименований). Названия всех основных разделов, в которых приводятся литературные данные и обсуждаются результаты собственных исследований соискателя, в полной мере соответствуют своему содержанию.

Литературный обзор, изложенный в Главе 1, посвящен известным на сегодняшний день азот-стабилизированным реагентам гипервалентного иода (то есть, тем, в которых наблюдается донирование электронной плотности от атома азота к атому иода; такое донирование принято считать стабилизирующим). Соискателем проведен анализ литературных данных о синтезе и особенностях структуры псевдоциклических и циклических N-координированных λ^3 -иоданов. Вторая же часть обзора сконцентрирована на реакционной способности азот-содержащих λ^3 -иоданов в широком спектре превращений органических веществ - α -тозилоксилировании и карбоксилировании кетонов, бисфункционализации алкенов и иных окислительных превращениях, а также в качестве реагентов для переноса функциональных групп. Примечательной является слабая изученность тематики (25 работ, опубликованных по тематике исследований, большая часть которых приходится на последние 5 лет). Именно поэтому совершенно закономерным является желание соискателя уделить пристальное внимание раскрытию потенциала данного научного направления.

Стоит отметить то, что исследования в направлении разработки методов синтеза иодониевых солей, содержащих азотистые гетероциклические фрагменты, в литературе ранее, до начала данного исследования, практически не упоминаются. В то же время это открывает путь к удобным и простым методам конструирования конденсированных полигетероароматических систем и модификации гетероциклов различными функциональными группами. Именно поэтому стоит однозначно признать **цель настоящей диссертационной работы**, сформулированную как *«разработка синтетических подходов к новым классам соединений гипервалентного иода, содержащих в своей структуре азотистые гетероциклы, исследование их структуры и стабильности, а также оценка синтетической применимости полученных реагентов»* **актуальной и обоснованной.**

Для достижения поставленной цели соискателем было сформулировано **четыре задачи**, успешное решение которых должно было позволить ей завершить запланированные исследования. Так, сформулированные задачи формируют последовательные поднаправления исследований:

- синтез новых классов реагентов, а именно, N-стабилизированных соединений гипервалентного иода на основе производных 2-(2-иодфенил)бензимидазола и имидазолсодержащих циклических иодониевых солей;
- анализ термической стабильности широкого ряда N-координированных соединений гипервалентного иода;
- оценка их реакционной способности полученных реагентов для методы *орто*-функционализации арилзамещенных гетероциклов и синтеза бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов.

По мнению оппонента, все основные результаты были получены соискателем в рамках данного цикла исследований. Отмечаю, что содержательная часть диссертационной работы **полностью соответствует** заявленной **цели исследования** и сформулированным **задачам**, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно- и практически значимых результатов.

Уровень научной новизны и практической значимости диссертации Власенко Ю.А. можно оценить как крайне высокий. Действительно, ею предложены новые синтетические подходы к ранее неизвестным структурным типам соединений; проведено исследование термического поведения новых соединений в сравнении с рядом уже известных; разработаны методы синтеза новых гетероциклических систем; в целом, синтезировано и полностью охарактеризовано 163 новых соединения (всего автором получено и использовано 253 соединения).

При проведении научных исследований в рамках данной работы соискателем были проведены и задействованы современные методы органического синтеза, такие как окислительные превращения, циклизация, нуклеофильное замещение, C-H активация и др. Для идентификации и установления структуры продуктов, а также чистоты выделенных соединений применялись необходимые физико-химические и спектральные методы исследований: ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , термогравиметрия с дифференциальной сканирующей калориметрией, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ. Высококвалифицированное применение перечисленных методов обеспечило соискателю получение исчерпывающего набора доказательств строения синтезированных новых соединений, не оставляя никаких сомнений в достоверности полученных экспериментальных данных.

После внимательного ознакомления с текстом диссертационной работы появился ряд уточняющих вопросов, на которые хотелось бы высказать мнение соискателя, либо получить дополнительные пояснения:

- *обзор литературы, обсуждение результатов:* автор несколько раз говорит «тесный контакт между атомами N и I»; хотелось бы знать, что имеется в виду? Какие количественные характеристики этого контакта можно привести? Например, на стр. 65 говорится о «коротком контакте» размером 2.582 Å;
- можно ли получить иодониевые соли (и продукты их трансформации) типа **72**, содержащие ароматический заместитель с электрооакцепторной группой, например, *пара*-нитро?
- *обсуждение результатов, стр. 51:* автор говорит о «крупнотоннажном синтезе» - на взгляд оппонента, некоторые из продуктов функционализации гетероциклов, которые получены автором, могут быть синтезированы другими, более дешевыми/простыми путями (например, **80a** или **80n**);
- *рекомендации:* раздел Актуальность темы исследования можно было бы написать более детально, с указанием имеющихся по проблеме литературных ссылок; для соединения **73g** имело бы смысл провести температурные эксперименты методом ЯМР-спектроскопии;
- *эксперимент:* стр. 128, соединение **79e2**, стр. 177, соединение **80j** – нет анализа; стр. 149 – название соединения **79f** дано по-английски; на стр. 175 приведены данные HRMS с точностью до пятого знака;

- *редакторские*: некоторое количество некорректно использованных запятых; на Рис. 3 плохо видны цифры; Рис. 5 – непонятно, что за молекула типа «Н-О-Н» изображена слева.

Высказанные замечания и вопросы не снижают общую высокую оценку представленного научного исследования.

Считаю, в ходе выполнения исследований соискатель получил обширный экспериментальный материал, который по своей **новизне, объёму** и научному **качеству** является **достаточным** для диссертационной работы. Основные результаты, полученные соискателем, были опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus), а также прошли апробацию в виде 7 устных докладов на российских и международных конференциях. Стоит отметить, что представленная диссертационная работа является **логически завершенным** самостоятельным научным исследованием.

Диссертационная работа «Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода» по актуальности темы, новизне, объёму, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе пп. 9-14 «Положения и присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842 (в ред. Постановлений правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748) и другим требованиям ВАК.

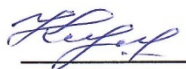
При этом **автор** работы, Власенко Юлия Александровна, **заслуживает присуждения** ей искомой **степени кандидата химически наук** по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
Телефон: +7 (499) 137-2944
Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru
Дата «05» сентября 2022 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:
Ученый секретарь ИОХ РАН
к.х.н.



 И.К. Коршевец