

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
"Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук",
доктор химических наук А.В. Иванов



"05" сентября 2022 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Власенко Юлии Александровны
«Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных
соединений гипервалентного иода»,
представленной на соискание степени кандидата химических наук по специальности:
1.4.3. Органическая химия

Тенденции развития современной органической химии направлены на переход к энерго- и ресурсосберегающим методам с минимизацией использования тяжелых металлов. Химия соединений гипервалентного иода, как активно развивающаяся в последние десятилетия область, является удобным инструментом на пути реализации поставленных задач. Соединения гипервалентного иода уже зарекомендовали себя высоко реакционноспособными эффективными реагентами для широкого ряда окислительных трансформаций органических молекул, а также в качестве источников электрофилов. Привлекательность данных реагентов для синтетической органической химии заключается в относительной простоте получения, доступности и высокой реакционной способности. Однако, высокая реакционная способность часто сопряжена с недостатками – в частности, низкой стабильностью самих реагентов или же невысокой селективностью превращений. Структурные модификации реагентов, такие как, например, введение *орто*-заместителей, позволяют стабилизировать реагенты и добиваться улучшения характеристик, что является одной из задач представленного исследования. Вместе с тем, стабилизация реагентов на основе гипервалентного иода азотистыми гетероциклами является весьма перспективной задачей, однако, практически не изученной.

В связи с этим, диссертационная работа Власенко Юлии Александровны, выполненная в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, посвященная синтезу, исследованию структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода, безусловно, является актуальной.

Об актуальности работы и высоком научном уровне полученных результатов свидетельствует поддержка исследований научными фондами РНФ, РФФИ и Мегагрантом в рамках 220ПП, а также полученные соискателем Стипендия Правительства РФ и Стипендии Президента РФ для обучения за рубежом.

Диссертационная работа (всего 203 стр.) включает список сокращений, введение, литературный обзор (с 12 по 33 стр.), обсуждение результатов собственных исследований (с 34 по 83 стр.), экспериментальную часть, выводы, а также список цитируемой литературы (158 наименований).

Литературный обзор обобщает данные по синтезу и реакционной способности псевдоциклических и циклических азот-координированных соединений гипервалентного иода.

Из обзора следует, что химия азот-координированных соединений гипервалентного иода до 2017 года была вовсе неизученной областью. А результаты последних 4 лет исследований демонстрируют большой интерес к представителям класса соединений гипервалентного иода, координированным с азотистыми гетероциклами, нашедших применение в α -функционализации кетонов, бифункционализации алкенов и иных окислительных превращениях. В связи с этим, актуальной задачей является разработка синтетических подходов к новым представителям азот-координированных соединений гипервалентного иода и раскрытие их синтетического потенциала.

Таким образом, литературный обзор полностью соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Власенко Ю.А. в данной области химии, дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Стоит отметить, что литературные данные, представленные в обзоре, хорошо и подробно обсуждены. Очевидно, что обзор позволил автору определиться с актуальным направлением исследований в рамках данной тематики, сформулировать цели и задачи работы.

Диссертационная работа отличается завершенностью и представляет собой полный цикл исследований: от разработки синтетических подходов к новому классу реагентов, систематического исследования термической стабильности до раскрытия синтетического потенциала полученных соединений.

В качестве результата, Власенко Ю.А. разработаны синтетические подходы к новому классу азот-координированных производных гипервалентного иода на основе арилгетероциклов. Термические исследования демонстрируют уникальное сочетание растворимости, стабильности и высокой реакционной способности полученных реагентов. В результате исследований реакционной способности автором было выявлено критическое влияние координации азот-иод на селективность нуклеофильного замещения в иодониевых солях, что является фундаментально важным для химии гипервалентного иода. С использованием полученных автором азот-координированных солей был разработан метод *орто*-функционализации арилгетероциклов. А новые имидазол-содержащие циклические иодониевые соли, полученные с использованием дешевых и доступных реагентов, являются удобными прекурсорами для бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов.

Результаты, полученные соискателем и представленные во второй главе диссертации, имеют существенное значение для синтетической органической химии, и химии гипервалентного иода, в частности, как с фундаментальной, так и синтетической точки зрения, и демонстрируют **несомненную научную новизну и оригинальность**. Разработанные автором простые и удобные синтетические подходы к различным классам

гетероциклических производных гипервалентного иода, *орто*-функционализированным арилгетероциклам и бензо[5,1-*b*]имидазотиазолам носят общий характер, будут полезны для функционализации и конструирования вариативных гетероциклических систем для области материаловедения и фармацевтической химии и представляют несомненную практическую значимость.

Обоснованность, достоверность и новизна полученных в работе результатов и сделанных выводов базируется на детальном экспериментальном наблюдении и поэтому не вызывает сомнений. Для подтверждения своих заключений Власенко Ю.А. использовала широкий круг современных физико-химических методов. Выделение и очистка соединений осуществлены методами экстракции, осаждения, хроматографии и кристаллизации.

Очевидно, что автором проделана большая, сложная теоретическая и синтетическая работа, потребовавшая высокой квалификации, знаний современных методологий органического синтеза, современных физико-химических методов установления структуры органических соединений.

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

1. В автореферате (стр. 3) и диссертации (стр. 7) приводится ошибочный термин «азогетероциклы» (в общей сложности 4 раза). Согласно номенклатуре гетероциклических соединений при наличии атома азота в цикле необходимо использовать приставку «аза-». Обобщающий термин в данном случае – азагетероциклы.
2. В автореферате (стр. 7, 20) и диссертации (стр. 15, 37, 38, 65, 81) используется термин «монокристаллическая рентгеновская дифракция». Например, на стр. 7 автореферата: «Монокристаллическая рентгеновская дифракция позволила доказать...». В данном случае обычно используется термин «метод монокристаллической рентгеновской дифрактометрии», который, строго говоря, является последовательной частью метода рентгеноструктурного анализа (РСА). Последний термин также широко используется в работе, и, возможно, именно им и стоило ограничиться.
3. В автореферате на стр. 8 некорректно сформулировано предложение «ЯМР ^1H эксперимент на примере соли **3c** в ДМСО- d_6 показал сдвиг сигналов бензимидазольных протонов в *сильные поля* до 0.2 м.д...». Его стоило сформулировать следующим образом: «ЯМР ^1H эксперимент на примере соли **3c** в ДМСО- d_6 показал сдвиги сигналов бензимидазольных протонов в *сильное поле* до 0.2 м.д...».
4. В автореферате на стр. 17 и в диссертации на стр. 72 низкий выход (3 %) триазола **9d** объясняется «сложностью и многокомпонентностью системы». При наличии комментария по поводу низкого выхода в реакции стоило его более детализировать и снабдить дополнительными механизмическими подробностями.
5. В автореферате (стр. 17, 18, 19) а также диссертации (стр. 73, 74, 83) соискателем используется термин «металлические катализаторы». В данном

случае, скорее всего, уместнее было бы использовать термин «катализаторы на основе солей и комплексов металлов». В качестве одного из преимуществ реакции на схеме 53 в диссертации приводится факт отсутствия «металлических катализаторов» в условиях протекания представленного взаимодействия (стр. 83). По смыслу данного утверждения, ранее изученные реакции предполагали наличие таких катализаторов, однако данный факт в диссертации не обсуждается и ссылки на такие работы не приведены.

6. В диссертации широко используется фраза «тесный контакт», а также «близкий контакт» и «короткий контакт» между атомами азота или кислорода и атомом иода. Возможно, данные термины стоило более детально обсудить и привести пределы численных значений длин таких «интимных» взаимодействий в рассматриваемых классах соединений, руководствуясь, в том числе, литературными данными.
7. В тексте диссертации соединение 40 описано как псевдоциклическое, однако на схеме 4 соединение 40 приведено как ациклическое.
8. В разделе «1.2.1 Реакционная способность псевдоциклических N-координированных λ^3 -иоданов» не пронумерованы подразделы описанных реакций. Это стоило бы сделать для удобства и внести данные подразделы в оглавление.
9. Текст диссертации достаточно хорошо выверен. Количество допущенных орфографических, пунктуационных и стилистических ошибок очень невелико. Однако на некоторые из них можно обратить внимание:
В заголовке Главы 2 отсутствует фраза «Обсуждение результатов»
Стр. 9: «Разработан удобный селективный *методы орто-функционализации*»;
Стр. 34: «Как известно, наличие координирующего заместителя во 2-м положении относительно иода в бензольном кольце *способен* в значительной степени влиять...»;
Стр. 36: «...или периодатом натрия [33] в сочетании с AcOH представлялось *не рациональным*»;
Стр. 94: «...что позволяло получить *иодоарен* 79h1 – 79j1, 74h1»;
Стр. 94: «Объединенный органический слой промывали *брином* и ...»
Стр. 180: «Реакционная масса была *отфильтрована* через небольшой слой *Celite*, *просыто* MeCN (30 мл), далее растворитель был удален при пониженном давлении...»;
Стр. 180: «*После этого*, к реакционной массе были добавлены вода (5 мл) и *brine* (10 мл)...»
Стр. 181: «*Желтоватое* медленно кристаллизующийся порошок»;
Экспериментальные подробности стоит описывать в едином стиле: (стр. 94): «После реакционную массу *охлаждали* до комнатной температуры и *добавляли* к ней воду...»; (стр. 98): «После перемешивания в течении 45 минут при комнатной температуре *были добавлены*...»
При оформлении стоит использовать единый термин для работ при пониженном давлении. В экспериментальной части используются термины: стр. 108: «при пониженном давлении», стр. 129: «под пониженным давлением», стр. 89: «под вакуумом».

Высказанные замечания преимущественно носят дискуссионных/редакционный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, которую можно характеризовать как завершенное научное исследование, а совокупность ее результатов – как значимое научное достижение в области органической 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; выявление закономерностей типа «структура – свойство»).

Основные результаты работы в достаточной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus (в том числе 1 обзор по теме диссертации). Результаты работы широко представлены на всероссийских и международных конференциях (тезисы 7-ми докладов).

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему.

Диссертационная работа Власенко Ю.А. представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся фундаментальными вопросами и технологиями в области синтетической органической химии, фармацевтической химии, химии природных соединений, а также области материаловедения.

Результаты исследования могут быть использованы в организациях, работающих в области органического синтеза, в частности, в практике лабораторий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного университета, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, и в ряде других организаций науки и высшего образования.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода» по актуальности темы, новизне, объему, 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 химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв о диссертационной работе Власенко Ю.А. заслушан, обсужден и утвержден на научном семинаре сотрудников лаборатории элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН (протокол № 11 от 30.08.2022 года).

Доктор химических наук (органическая химия), заведующий лабораторией элементоорганических соединений, ведущий научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук"

Сокращенно: ФГБУН ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН

М.Ю. Москалик

Почтовый адрес:

664033, Иркутск, Фаворского, 1

ФГБУН Иркутский институт химии

им. А.Е. Фаворского СО РАН

Рабочий телефон: +7(3952)511425

Сотовый телефон: +7(908)6440276

E-mail: moskalik@irioch.irk.ru

