

СТЕНОГРАММА

Заседания диссертационного совета 24.1.192.02 на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский
институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской
академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск

19 июня 2026 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником лаборатории «Химическая инженерия и молекулярный дизайн» исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Антонкиным Никитой Сергеевичем на тему: «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Научный руководитель: д.х.н. Постников Павел Сергеевич

Официальные оппоненты:

Ферштат Леонид Леонидович, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), г. Москва.

Толстиков Святослав Евгеньевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва.

На заседании присутствовали 21 члена диссертационного совета из 25, в том числе:

1) Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, председатель	1.4.16
2) Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., доцент РАН, зам. председателя	1.4.3
3) Патрушев Сергей Сергеевич	к.х.н., учёный секретарь	1.4.16
4) Артемьев Александр Викторович	д.х.н, член совета	1.4.4
5) Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н., член совета	1.4.3
6) Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., член совета	1.4.4
7) Борисевич София Станиславовна	д.х.н., член совета	1.4.16
8) Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3
9) Иванов Андрей Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3
10) Казанцев Максим Сергеевич	д.х.н., член совета	1.4.4
11) Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., член совета	1.4.3
12) Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., член совета	1.4.16
13) Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3
14) Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., член совета	1.4.3
15) Постников Павел Сергеевич	д.х.н., член совета	1.4.3
16) Ткачев Алексей Васильевич	д.х.н., член совета	1.4.3
17) Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3
18) Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., член совета	1.4.4
19) Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., член совета	1.4.16
20) Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., член совета	1.4.4
21) Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., член совета	1.4.16

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Итак, доброе утро всем! Во-первых, рад приветствовать нового члена нашего диссертационного совета – Борисевич Софью Станиславовну. Её, я думаю, представлять не надо. Не так давно она блестяще защитила докторскую диссертацию и теперь вошла в наш совет. Она заменила Гатилова Юрия Васильевича, который ушёл

на заслуженный отдых. Ну и теперь у нас будет новый специалист, который хорошо по докингу скажет, по молекулярному моделированию и так далее, что весьма полезно. Так, что сегодня, что у нас сегодня по повестке дня? Один вопрос. Это диссертация Антонкина Никиты Сергеевича на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности «Органическая химия». В зале присутствует 21 член диссертационного совета. Из них 9 по специальности рассматриваемой диссертации. Кворум есть, и мы можем приступить к работе. Отмечу, что у нас сегодня присутствуют все иногородние члены диссертационного совета. Замечательно, что они смогли найти возможность присутствовать сегодня у нас. Так, а теперь Сергей Сергеевич, вам слово.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Доброе утро, уважаемые коллеги! В диссертационном деле Антонкина Никиты Сергеевича имеются заявление, поданное 9 апреля 2026 года, копия диплома об окончании аспирантуры и приложение к нему, тоже, 2025 года, справка о сдаче кандидатских экзаменов по специальности 1.4.3 «Органической химии», список научных трудов, отзыв научного руководителя доктора химических наук Постникова Павла Сергеевича, профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета, заключение организации, в которой выполнялась диссертация – это Томский политехнический университет, отзыв ведущей организации, ей выступил Институт элементоорганических соединений РАН, город Москва. Два отзыва официальных оппонента: доктора химических наук, профессора РАН Ферштата Леонида Леонидовича, заведующего лабораторией азотсодержащих соединений ИОХ РАН и кандидат химических наук Толстикова Святослава Евгеньевича, старшего научного сотрудника лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН. В совет пришли три отзыва на автореферат и проект заключения дисс. совета тоже имеется. У меня всё. Никита Сергеевич, можете приступать к докладу.

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Доброе утро, уважаемые коллеги! Сегодня я расскажу вам про своё диссертационное исследование, название которого вы видите на слайде, а я приступлю непосредственно к докладу. Начну с небольшого введения вообще про соединения

гипервалентного иода, которые являются большой группой органических соединений, представленных в первую очередь λ^3 - и λ^5 -иоданами, соответственно, производными иода (III) и иода (V). Они имеют некоторые различия в типичной реакционной способности. Так, λ^3 -иоданы в основном известны как переносчики функциональных групп в различных окислительных превращениях. В то время как производные иода (V) известны как селективные окислители для различных органических субстратов, но в первую очередь как селективные окислители спиртов в соответствующие карбонильные соединения. Также стоит отметить, что за последнее время довольно активно используются производные иода (III) в рамках невалентного катализа.

Ну и среди всего многообразия соединений гипервалентного иода отдельное место занимают псевдоциклические иоданы – это такие производные, где в орто-положении к атому иода находится какой-либо донор электронной плотности, координированный на этот самый атом иода, что часто приводит к улучшению растворимости, повышенной активности в различных реакциях и нередко к уникальной реакционной способности. Среди всех псевдоциклических иоданов наиболее изучены O-координированные производные. При этом N-координированные иоданы были известны единичными примерами до недавнего времени. Какое-то время назад нашей научной группой были предложены синтетические подходы к N-координированным производным иода (III) и данное диссертационное исследование является как бы логическим продолжением данных работ и ставит своей целью разработку синтетических подходов к новым N-координированным производным иода (V) и исследования уже известных, преимущественно псевдоциклических, производных в контексте новой реакционной способности в фотохимических реакциях.

Начали мы исследование как раз с получения новых производных, основываясь на успехах, которые предшествовали в случае синтеза производных иода (III). Они демонстрировали некоторые улучшенные свойства по сравнению со своими часто используемыми O-координируемыми аналогами, мы перешли уже к получению λ^5 -иоданов. Тут также стоит отметить, что в литературе известно довольно мало примеров потенциально N-координированных λ^5 -иоданов, но ни для одного из них нет подтверждённой структуры.

Начали мы это исследование с синтеза ряда орто-азоилиодбензолов. Подходы к их синтезу можно разделить на как бы таких несколько подгрупп: это конденсации с 2-иодобензойной кислотой, с 2-иодобензальдегидом, на азид-алкиновое циклоприсоединения в случае 1,2,3-триазольного производного и на нуклеофильное замещение атома фтора в случае индазольных и пиразольного производного. Получив соответствующий ряд иодоаренов, мы перешли к получению уже непосредственно N-координированных λ^5 -иоданов с использованием Oxone'a как дешёвого и безопасного окислителя. К сожалению, для производных **2.2i**, **2.2j** и **2.2k** мы наблюдали либо низкую конверсию субстрата, либо смесь продуктов по данным ЯМР. Для иоданов **2.2c**, **2.2d** и **2.2e** мы наблюдали остановку реакции на стадии получения только производных иода (III). Но вот для производных **2.2a** и **2.2b** нам удалось в реакции с Oxone'ом получить соответствующие целевые λ^5 -иоданы и для соединения **2.2a** был также показан синтез на граммовые загрузки без снижения выхода.

Отдельный интерес представляют вот эти три производных **2.2f**, **2.2g** и **2.2h**, которые, по всей видимости, оказываются водорастворимыми. Так, мы наблюдали полную конверсию субстратов в данных реакциях, однако не наблюдали выпадения осадков из реакционной массы, что обычно характерно для λ^5 -иоданов. По ЯМР-спектрам с реакционной массы мы наблюдали фактически один набор сигналов. Чтобы подтвердить, что мы действительно получаем λ^5 -иоданы, водорастворимые λ^5 -иоданы, на примере одного из производных, а именно иодана **2.2f**, мы провели встречный синтез из соответствующего иодоарена **2.1f** с использованием диметилдиоксирана, который часто используется для получения λ^5 -иоданов. Получили искомое соединение. Подтвердили его структуру, в том числе рентгеноструктурным анализом и потом сравнили спектры ЯМР с полученного производного со спектрами реакционной массы с Oxone'ом и однозначно подтвердили, что мы получаем производное иода (V), но его выделение затруднено вследствие высокой растворимости, что является редкостью в целом для λ^5 -иоданов.

Далее, одним из частых опасений при использовании производных гипервалентного иода, в частности λ^5 -иоданов является их потенциальная взрывоопасность. Так, мы провели некоторые термические анализы для полученных с Oxone'ом производных. Действительно, для соединения **2.2b** — триазольного производного — во время анализа мы наблюдали взрыв и довольно высокую энтальпию

разложение. Но при этом для соединения **2.2a** мы не наблюдали взрыва во время анализа и его энтальпия разложения сравнима с таковой для часто применяемого окислителя на основе λ^5 -иоданов – 2-иодоксибензойной кислоты или IBX. Кроме того, стоит отметить, что иоданы **2.2a** и **2.2b** исходя из их температуры разложения и согласно «правилу 100 K» могут быть безопасно использованы при стандартных условиях и не требует специального температурного контроля.

Оценив безопасность применения данных производных, мы перешли к изучению их реакционной способности на примере наиболее классической реакции для производных иода (V) – это окисление спиртов до карбонильных соединений. В качестве модельного спирта был взят 1-фенилэтанол. К сожалению, оба производных в отсутствие добавок в хлороформе показали довольно низкую активность. Однако при использовании трифторуксусной кислоты в качестве добавки мы наблюдали уже значительное превращение соответствующего спирта в кетон. Так как соединение **2.2a**, индазольное производное, показало себя чуть активнее, дальнейшая оптимизация проводилась для него. Также, к сожалению, оно и в других более полярных растворителях, в том числе и при нагреве, показало довольно низкую активность. Далее, принимая во внимание возможность образования более активного карбокси-легированного производного, как в случае образования DMP из IBX. Мы протестировали в качестве добавки уксусный ангидрид и при трёхкратном избытке его по отношению к нашему иодану мы получили количественное превращение спирта в соответствующий кетон. Также тут стоит отметить, что при использовании трифторуксусного ангидрида мы хоть и наблюдали довольно быстрое окисление спирта, но конкурирующая реакция ацилирования мешала добиться более высоких выходов продукта. И наконец, для того чтобы подтвердить, что мы не имеем дело просто с кислотной активацией нашего иодана за счёт гидролиза уксусного ангидрида, мы провели реакцию с соответствующим количеством уксусной кислоты и наблюдали лишь следы образования ацетофенона.

Определившись с оптимальными условиями, мы перешли к апробации данного метода на ряде спиртов. Были протестированы как вторичные, так и первичные спирты. Для большинства активных бензильных и аллильных производных мы наблюдали полную конверсию спирта. В частности, здесь некоторые сниженные выходы, в основном связан с процедурой выделения или летучестью продукта. Исключение составляют только алифатические производные, которые известны как

менее активные для реакции окисления и в данном случае мы наблюдали неполную конверсию субстрата, то есть у нас в реакционной массе оставался спирт, ввиду чего выходы снижены. Кроме того, без каких-либо добавок нам удалось провести окисление фенилметилсульфида до соответствующего сульфоксида с довольно хорошим выходом. К сожалению, нам не удалось провести α,β -дегидрирование карбонильных соединений в различных условиях, хотя эта реакция известна для некоторых других λ^5 -иоданов. Ну и так как мы получаем новые производные, хотелось сравнить их также с известными. Сравнение в данном случае также проводилось с IBX как часто применяемым окислителем на основе реагентов иода (V). И мы однозначно показали, что в наших оптимальных условиях соединение **2.2a** значительно превосходит IBX, но при этом, к сожалению, соединение **2.2b** оказалось менее активным. Мы связываем это с образованием вот такого диацетокси-производного более активного, чем исходный иодан. Чтобы это подтвердить мы провели реакцию в отсутствие спирта и через 5 часов наблюдали полное растворение осадка λ^5 -иодана и по ЯМР подтвердили полную конверсию соединения **2.2a**. К сожалению, нам не удалось выделить иодан **2.2a'** препаративно ввиду большой гигроскопичности, однако мы подтвердили его структуру с помощью рентгено-структурного анализа, как и всех остальных полученных N-координированных λ^5 -иоданов и однозначно показали наличие контакта между атомами азота и иода в данных производных, что относит их к псевдоциклическим производным. Кроме того, по всей видимости данная координация влияет также на супрамолекулярную сборку. Так, если мы сравним с IBX, где присутствуют множественные межмолекулярные контакты. В случае иодана **2.2a** мы наблюдаем димерное строения и эти димеры связаны между собой довольно длинными межмолекулярными взаимодействиями.

Таким образом, на защиту выносится метод синтеза новых N-гетероцикл-координированных псевдоциклических λ^5 -иоданов прямым окислением 2-азоилиодбензолов действием Oxone[®], экспериментальное подтверждение псевдоциклического характера их структуры и метод окисления спиртов с использованием 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазола в качестве окислителя.

Ну и закончив с получением новых производных мы вернулись уже к нашим производным иода (III), к N-координированным иодониевым солям и обратили своё внимание на изонитрилы, как известные, C1-синтоны в реакциях 1.1-присоединения и

подумали, что вот такая структура могла бы приводить к реакции [4+1]-циклоприсоединения, что является вообще редкостью для линейных иодониевых солей. Они в основном выступают как C1-синтоны вот в таких каскадных циклизациях или, в исключительных случаях, как C2-синтоны. Далее, просмотрев литературу, мы как бы обнаружили, что в целом реакции солей довольно слабо изучены в контексте реакций с изонитрилами, и все они ограничиваются вот такими циклизациями. Но если такая циклизация ввиду строения изонитрила невозможна, то, по всей видимости возможна добавка какого-то внешнего нуклеофила, и в данном случае мы провели вот такую реакцию с образованием соответствующих бензамидов и решили её изучить.

Провели небольшую оптимизацию, пришли вот к таким условиям. Тут немного я подробнее остановлюсь на некоторых этапах оптимизации. Так, например, отсутствие основания или использование слабого основания приводит к гидролизу соответствующего изонитрила до формамида. При проведении контрольной реакции с форманилидом мы не наблюдали значительного расходования соответствующего форманилида и лишь следовое количество продукта, соответственно данный процесс снижает выход целевой реакции. При попытке увеличить количество изонитрила, мы наблюдали уже процессы олигомеризации, то есть присоединения более чем одной молекулы к интермедиатам и зафиксировали данные побочные продукты с помощью ГХ-МС. Кроме того, если использовать вместо неорганических оснований, например, третичные амины, то оказывается, что выход падает довольно сильно плюс мы обнаруживаем продукты присоединения самих аминов вместо воды. То есть, как видно, другие нуклеофилы кроме воды, также можно использовать, по всей видимости, в этой реакции. Ну и кроме того, по всей видимости, выход также может падать из-за того, что третичные амины довольно активно могут вовлекаться в редокс-процесс и нарушать как бы вот этот фоторедокс-цикл.

Ну и закончив с оптимизацией, мы перешли уже к апробированию реакции на ряде как иодониевых солей, так и изонитрилов. Здесь хочется сказать, что для иодониевых солей с электронно-акцепторными заместителями реакция идёт значительно лучше, исключение составляет иодониевая соль с 3,5-ди(трифторметил)-заместителями, которая ввиду своей довольно низкой растворимости в системе ацетонитрил-вода показывала сниженные выходы.

Также важным аспектом изучения реакционной способности иодониевых солей является их реакция с несимметричными диарилиодониевыми солями. Почему это важно? Потому что несимметричные диарилиодониевые соли значительно доступнее синтетически, чем симметричные аналоги и при высокой селективности переноса одного из арильных фрагментов предпочтительнее использовать несимметричные диарилиодониевые соли. Так мы протестировали некоторое количество уходящих групп. Лучше всего себя показал в качестве заместителя 2,4,6-триметоксифенил. Далее мы зафиксировали уже уходящую группу и варьировали те арилы, которые мы хотели бы, чтобы переносились на изонитрил, то есть вступали в данную реакцию. Здесь мы опять наблюдали лучшую реакционную способность диарилиодониевых солей с акцепторным заместителем. Ну и, дабы показать, что стерический фактор в меньшей степени влияет на эту селективность, мы провели реакцию с 4,4'-замещённой солью. И здесь опять показана высокая селективность переноса именно электронодефицитного фрагмента.

Таким образом, на защиту выносится новая фоторедокс-катализируемая реакция арилирования изонитрилов симметричными и несимметричными иодониевыми солями с образованием N-замещённых бензамидов.

Ну и переходя уже непосредственно к реакции [4+1]-циклоприсоединения, в ходе изучения вот этой реакции мы как бы многое поняли о поведении этих двух реагентов вместе и уже в условиях оптимизированных для получения бензамидов, вовлекли N-координированную иодониевую соль **2.8'**. Получили лишь следы соответствующего бензида от вот этого фенильного радикала. А основной продукт был такой конденсированный изоиндол, который был выделен с выходом 56% и полностью охарактеризован, в том числе и рентгеноструктурным анализом. Далее, после также оптимизации, где нам удалось снизить количество основания до эквимольных количеств, заменить металлсодержащий катализатор на органическое и самое главное – повысить выход целевого продукта. Кроме того, нами были протестированы различные уходящие группы, то есть вот эти вторые арильные фрагменты. Несмотря на то, что во всех случаях мы наблюдали довольно высокую селективность и неплохие выходы, лучше всего себя показала тиенил-замещённая иодониевая соль.

Значит, после окончания оптимизации мы перешли опять же к апробированию данной методики на ряде изонитрилов. Были протестированы как ароматические, так и алифатические изонитрилы. В случае ароматических изонитрилов были проварьированы некоторые заместители различные. Стоит отметить, что в целом для ароматических изонитрилов мы не наблюдали значительного изменения выхода в зависимости от заместителей. Они где-то все составляли от 80% до 90%. Чего нельзя сказать об алифатических изонитрилах, которые показывали некоторое снижение выхода до 50 и 40%, соответственно, для циклогексильного и трет-бутильного производного.

Также стоит отметить, что важно, особенно в контексте фотохимических реакций, что нам удалось без перехода к проточным системам масштабировать реакцию в 30 раз до граммовых масштабов, то есть, собственно, от 0,1 миллимоля субстрата до трёх миллимоль субстрата. Далее более, как мне кажется, интересная часть, связанная с различными иодониевыми солями, где мы уже смогли проварьировать азагетероциклы, которые есть в структуре иодониевой соли. Тут также мы наблюдали схожие выходы для разных бензимидазольных производных. Исключение составляет несимметричное вот такое нитро-замещенное производное, которое давало два изомера в соотношении примерно один к одному, которые получилось разделить и отдельно охарактеризовать их структуру с помощью рентгеноструктурного анализа. Также хочется отметить, что в случае некоторых производных, например, продукт **2.9m**, который был получен из 4,5-дифенилимидазольного производного, при замене изонитрила или иодониевой соли на менее стерически нагруженную, то есть либо при использовании незамещённого имидазола, либо при использовании 4-замещённого изонитрила вместо 2,6-замещённого изонитрила мы получали повышенные выходы относительно продукта **2.9m**.

К сожалению, это не сработало в случае пиразольного-производного, где при замене изонитрила с 2,6-замещённого на 4-замещённый, мы не наблюдали практически никакого изменения выхода. Также стоит отметить, нам удалось получить продукты с 1,2,3- и 1,2,4- триазолами. Кроме того, нами был предположен механизм реакции на основе контрольных экспериментов и некоторых литературных данных. Так, по нашему мнению, при возбуждении катализатора... При поглощении катализатором видимого излучение он переходит в возбуждённое состояние,

восстанавливает иодониевую соль до соответствующего арильного радикала, который атакует молекулу изонитрила с получением имидоильного радикала. Оба этих радикала были зафиксированы в реакции с ТЕМПО как ловушкой радикалов посредством масс-спектрометрии высокого разрешения. Далее, по всей видимости, происходит радикальная циклизация, что, с одной стороны, широко известно, что данные, циклизации для изонитрилов протекают по радикальному механизму. Но также при добавлении нуклеофила мы не наблюдали присоединения ацетата, в данном случае, к данному интермедиату, то есть, по всей видимости, его окисление до катиона происходит не на стадии имидоильного радикала, а уже после циклизации и после депротонирования мы получаем наш целевой продукт **2.9**.

Таким образом, на защиту выносится новая фоторедокс-катализируемая реакция формального [4+1]-циклоприсоединения псевдоциклических N-координированных иодониевых солей к изонитрилам с образованием конденсированных изоиндолов.

Выводы представлены на слайде. Зачитать? Зачитать. Хорошо.

Показано, что прямое окисление 2-азоилиодаренов Oxone[®] приводит к образованию новых представителей N-гетероцикл-координированных λ^5 -иоданов с экспериментально подтвержденной координацией гипервалентного атома иода и атома азота в гетероцикле.

Исследование термической стабильности и реакционной способности полученного N-координированного 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазола выявило его схожую стабильность и большую активность в реакции окисления 1-фенилэтанола в присутствие уксусного ангидрида по сравнению с часто применяемым окислителем на основе иода(V) – IBX или 2-иодоксибензойной кислоты.

Разработан удобный и практичный метод окисления спиртов в соответствующие карбонильные соединения действием системы 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол/уксусный ангидрид в мягких условиях.

Впервые обнаружена новая фоторедокс-катализируемая реакция арилирования изонитрилов симметричными и несимметричными диарилиодониевыми солями с образованием соответствующих N-замещенных бензамидов и показано, что для успешного протекания реакции необходимы добавки нуклеофилов.

Открыта новая для диарилиодониевых солей реакция формального [4+1]-циклоприсоединения изонитрилов к N-координированным иодониевым солям, протекающая с формированием связей C-C и C-N, в условиях фоторедокс-катализа.

Разработан удобный метод фоторедокс-катализируемого получения конденсированных изоиндолов по реакции N-координированных иодониевых солей с изонитрилами.

Экспериментальными методами с использованием радикальных ловушек показано, что реакции фоторедокс-катализируемого арилирования изонитрилов иодониевыми солями протекают с образованием арильных радикалов, образующихся в результате расщепления связи C-I.

Далее слайд с научной новизной и так далее. Спасибо за внимание. Я буду рад ответить на ваши вопросы и выслушайте замечания. Я верну выводы, наверное.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Да нет, не надо.

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Не надо? О'кей.

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

Никита Сергеевич, такой, наверное, дилетантский немножко вопрос. Значит, вы показываете, что иод у вас образует псевдоцикл с координированной связью N-I. При этом у вас в соединении, ну, например, это бензимидазол или имидазол, есть второй азот, который технически может образовать нормальную связь, сделав, ну, если хотите, аналог IBX'a, но связь будет не O-I, а N-I. При этом, понятно, что доказательства структуры у вас рентген, но мы все понимаем, что рентген не видит водороды, и, по сути, мы говорим об интерпретации длин связей. Да? Ну, если так вдуматься, как вы можете твёрдо сказать, что у вас какой из азотов включил и почему вы уверены, что это псевдоцикл, а не цикл?

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Сейчас я вернусь. У меня есть лёгкий ответ и тяжёлый на этот вопрос. Значит, тут таких производных нет, где есть другой азот.

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

Да.

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Но вообще, мы из иодониевых солей, в случае λ^3 -иоданов, например, да? Из них можно получать подобные производные, ну, только аналоги трёхвалентного производного – ИВА. Там, наверное, всё-таки нужно привлекать для точного определения какой азот, нужно всё-таки привлекать квантово-технические расчёты, что часто делается сейчас вообще в анализе невалентных взаимодействий. Кроме того, я не уверен, но мне кажется, какую-то электронную плотность всё равно видит X-ray. Ну, это не точно обычно, но, наверное, тоже на это можно как-то сослаться. Но я думаю, что расчёт всё-таки это самое точное.

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

То есть, я правильно понимаю, что вот в ситуации молекул, когда нету NH и нету возможности. Ну, вот тут здесь у меня нет вопросов, в случае бензимидазола, по сути, вы просто по аддитивной схемы предполагаете тоже, что в общем, но технически там мог быть другой цикл, правда?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Давайте структуры этих соединений покажем.

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да, давайте покажу. Значит тут...

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

Нет, не тут.

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Нет, я понял, слайд долго грузится, скорее всего. Там картинки в очень высоком разрешении просто. Значит, тут, значит, это не совсем просто по аналогии потому, что если перейти к иодониевым солям, где есть анион, да? То их можно депротонировать, и тогда у вас вот здесь уже не будет протона и вот эта вот связь, она станет покороче. Наверное, на основе этого можно говорить о том, что всё-таки, когда это протонированная иодониевая соль или иодан, то мы, наверное, всё-таки имеем дело вот с такой координацией пиридинового азота. Это ещё, наверное, связано с тем фактом, что, так как вот такое взаимодействие в целом характерно для соединений гипервалентного иода, то, наверное, наличие вот здесь пиридинового азота, а не пиррольного типа, наверное, всё-таки оно благоприятствует тому, что именно этот азот был в эту сторону повернут, т.к. у него пара «торчит» сюда, а у этого вверх, из плоскости. Но я думаю, что всё-таки если такое публиковать, то лучше посчитать.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Слушайте, а есть какие-то доказательства, что псевдоциклы сохраняются и в растворе, а не только в кристалле?

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Да, Ольга.

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

Пока далеко от этих слайдов не ушли. Вообще изначально там звучало так, что когда появляется вот эта внутримолекулярная какая-то донорно-акцепторная связь, то улучшается растворимость. Что за растворимость вы имели в виду? Потому что в общем случае обычно мы подразумеваем, что любая внутримолекулярная связь как бы наоборот ухудшает растворимость за счёт того, что теряется связь с растворителем.

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да, тут как бы в случае этих производных тут как бы двоякая ситуация. Потому что с одной стороны, я с вами согласен, но с другой стороны, за счёт того, что у вас одна из... Как бы иод в таких соединениях образует много вторичных взаимодействий. Он пытается такой плоский квадрат сделать и за счёт того, что у вас есть в самой молекуле какая-то часть, которая может координировать на этот иод, количество вот этих межмолекулярных контактов, оно обычно сокращается или они просто ослабляются. Обычно, ну, говорят, что из-за этого увеличивается растворимость. Так как все кристаллы вот этих соединений были выращены из воды, кроме диацетокси-производного, то они действительно по сравнению с классическим IBX, например, намного более высокую растворимость имеют.

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

А какой растворимости вы заинтересованы? В полярных или в неполярных?

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Ну, о растворимости в неполярных растворителях тут говорить не приходится. Но в случае именно данных производных мы очень заинтересованы в растворимости в воде, именно поэтому вот данное производное мы не использовали при окислении, при дальнейшем изучении реакционной способности. Хочется найти для него какие-то объекты потому, что водорастворимость в целом для λ^5 -иоданов – это редкая вещь.

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А зачем нужна водорастворимость?

соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Обычно у них активность того, как они что-нибудь окисляют, она очень тесно связана с тем, как они растворяются. Поэтому, если вы что-то хотите окислять в воде, то хотелось бы, чтобы они растворялись в воде. Ну, хотя бы в какой-то степени.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ваш процесс, вот где вы там вы окисляли спирт в кетон, тут же вода не нужна.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Ну, здесь вода не нужна. Ну, поэтому мы их и не использовали. Вот этот самый растворимый реагент здесь.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Сергей Сергеевич.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Так, для окисления 2-азолилидоаренов, вы использовали Охоне. И вы показали, что не все субстраты можно успешно окислить. Не пробовали ли вы проводить реакции в органических растворителях уже с использованием органических перекисей? Тем более, что ранее на слайде было показано, что такие примеры возможны.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да. Спасибо за вопрос. Значит, мы хотели сделать такие реагенты, которые можно удобно получать с помощью Охоне. Именно поэтому, хоть мы и получили с помощью диметилдиоксирана вот это производное, мы его не использовали в окислении и остановились только на тех производных, которые мы можем получить с Охоне'ом. Отвечая прямо на вопрос: нет, мы не пробовали проводить реакции с какими-то перекисями. Но тут не очень большой выбор, на самом деле, потому что пероксикислоты, например, 3-хлорпербензойная кислота, надуксусная кислота, они обычно приводят только к производным иода (III). Так что тут выбора особого, кроме вот этого или его каких-то аналогов не остаётся. Это не очень удобный метод, но дабы вот нам подтвердить как-то, что мы получаем, его пришлось использовать как бы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Гидроперекиси тоже нельзя использовать? Гидроперекись трет-бутила, например.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Нет, наверное, я думаю, нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Максим.

Член диссертационного совета – д.х.н. Казанцев Максим Сергеевич

Спасибо за ваш доклад. У меня, наверное, вопрос несколько продолжение вот предыдущий про растворимость, про межмолекулярные связи. Вот можно четырнадцатый слайд? Если я правильно понял, вы только что сказали, что за счёт того, что образуется вот эта внутримолекулярная связь, растворимость улучшается из-за того, что с растворителем взаимодействие как бы ослабляется. А здесь вы говорили, что из-за наличия вот этой внутримолекулярной связи у нас образуется такая супрамолекулярная архитектура, вот структура. Можете поподробнее рассказать? Как если бы не было этой связи, у нас бы как-то по-другому было бы?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Значит, давайте я буду показывать, наверное. Вот, если у вас нет вот этой связи. Вот о чём я говорил, может, я недостаточно точно выразился. Но я согласен с тем, что когда у вас появляются внутримолекулярные связи, то у вас обычно сольватация хуже происходит. Но тут у нас как бы, с одной стороны, сольватация хуже происходит. Но, с другой стороны, из-за того, что у вас есть вот здесь, вот этот короткий контакт. У вас не происходит этого короткого контакта с другой молекулой. Потому что если у вас иодан какой-то, где здесь нету заместителя или он маленький какой-то и не координирован, то у вас будет здесь другая молекула, ну, соседняя молекула иодана. Вследствие этого как бы ну большее количество межмолекулярных контактов и с этим связывают обычно низкую в целом для иоданов.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Спасибо за доклад. Можно предпоследний слайд, двадцать девятый, по-моему. Вот у вас большое количество было реакций фотохимических, спектрофотометрия проводилась?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

А вы наблюдали промежуточные продукты? Вот у вас есть там окисленные формы сенсibilизатора, да? И вообще много промежуточных. Вы должны были на спектрах как-то наблюдать эти изменения. Наблюдали вы их?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Таких исследований не было.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Ну, например, рутений (II)/ рутений (III) у вас переходил.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Нет, мы таких исследований мы не проводили. Про фотометрические исследования. Я имел в виду, что мы просто снимали спектры как бы с реакционной массы, с субстратов.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Понятно, в ходе фотолиза не проводили.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да-да.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Тогда здесь вопросы отпадают. Но квантовые выходы определяли?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Для этой реакции – да. Они довольно низкие оказались.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Меньше 0,1?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Меньше 0,1.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шелковников Владимир Владимирович

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А H^+ виде чего уходит?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

А мы же основание, основание же добавляем. И просто, ну, тут можно было основание, наверное, нарисовать сверху.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Леонид.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

Никита Сергеевич, спасибо за доклад. Вопрос по этому же слайду. Вот для доказательства радикального процесса, радикального механизма вы использовали ТЕМРО в качестве ловушку. Почему ТЕМРО? Не могли взять нормальную ловушку радикальную? Ну, диамагнитную. Тогда сразу было бы видно методом ЭПР, что радикальный процесс идет. Почему именно ТЕМРО?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Не знаю, как будто довольно распространённый реагент. То есть хорошо, хорошего объяснения, наверное...

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

А нитроны? Вот настолько хорошо изучены разные типы нитронов как радикальные ловушки. То есть, если у вас процесс радикальный, вы холостой поставили – ничего нет, поставили с катализатором – у вас появился спектр.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Мы не пробовали. Наверное, потому что в литературе часто встречается просто ТЕМРО.

Член диссертационного совета – д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич

А скажите, а у вас вот ТЕМРО вы когда анализировали. Там следовые количества димеризации?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Вот этого больше, чем вот этого.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Александр Давидович, когда делал свою лекцию, у него как раз были некие сомнения по поводу того, что ТЕМРО является универсальным вариантом.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да, я согласен с тем, что оно не всегда перехватывает, но нам повезло, у нас перехватывает.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Вот соединения вот эти типа 2.9, они устойчивы? К гидролизу, например.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да. Вот тут это в диссертацию не вошло, но есть ещё некоторая реакционная способность уже самих вот этих изоиндолов. Значит, мы проводили, пробовали гидролиз просто кислотный в надежде, что мы сможем вот здесь гидролизовать и получать, ну, любые имины как бы. Но оказалось, что предпочтительно вот здесь связь рвется. И мы получаем, соответственно, ну, вот такой бензамид. В случае восстановления мы получали такой бензильный амин здесь. Ну, то есть аналог как бы амида, но только восстановленный.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Остался вопрос? Ну ладно, хорошо.

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

Никита Сергеевич, можно десятый слайд.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Конечно.

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

Десятый, предыдущий. Я знаю, что этот вопрос задают вам с завидной регулярностью. Я имею в виду в группе Павла Сергеевича. Окислителей, которые позволяют перевести спирт в альдегид или кетон в зависимости от того, где находится ваша группа, существует довольно много. Ну, не знаю, вот если посмотреть на третий и четвёртый опыт, где вы добавляете трифторуксусную кислоту, это по сути, ну, если хотите, это аналог окисления Сверна, да? Вот прямо классика, да? Только у вас вместо ДМСО ваша система также с двумя оксо-группами. Можно ли сказать в чём сверхзадача поиска нового селективного или, ну точно не дешёвого, да, про иод говорим, окислителя для именно такого процесса. Где там сложность? И как вы определили необходимость наличия ещё одного окислителя для подобных, для перехода ОН к кето- или альдегидной группе?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Спасибо за вопрос, я его немножко разобью. Значит, что касается именно вот данного окисления и ряда спиртов, который на следующем слайде будет. Это скорее как бы характеристика нового реагента, который мы получаем. Мы показываем, что он окисляет селективно первичные спирты, что он, там хорошо в одних условиях и хуже в других условиях работает. Как бы это такая методологическая работа больше в этом смысле.

Что касается: зачем? Значит, зачем мы начали? Потому что в случае трёхвалентных производных подобный подход дал ряд преимуществ. И там селективности, например, нуклеофильного замещения и в стабильности в некоторых случаях, в скорости окислительных превращений. И мы как бы подумали, что вот эта замена в псевдоциклических производных какого-то фрагмента с кислородом на N-гетероциклы вот эти, она, видимо, какое-то преимущество даёт. Значит, ну и в данном случае мы тоже это наблюдали в виде увеличенной растворимости в воде и, что самое главное, в растворах даже слабых кислот, то есть где-то в десятипроцентной «уксуске» всё растворяется вообще идеально.

Касательно приложения того к каким-то более сложным вещам. Я не вижу, вот, наверное, уехала Елена Владимировна Степановна, вот она, значит, мы сейчас с ней тестируем окисление всяких сахаров, которые довольно чувствительными субстратами являются. И, видимо, если найти... То есть это как бы такая разбивка спектра. То есть, есть сильные окислители, которые всё окисляют, есть те, которые вообще ничего не окисляют. И вот где-то посередине, если вам нужен какой-то специфический субстрат окислить, вы можете из чего-то выбрать.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Можно несколько вопросов? Спасибо за доклад, тоже мне очень понравилась работа. У меня вопрос такой первый пошире. Так сказать, фундаментальный. Вообще скажите, вот это вот что-то по природе связи не то чтобы по природе, по энергетике что-то можно сказать, вот этот контакт, то, что просто, примерно хотя бы.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Тут сложно, потому что сейчас стало опасно говорить, что это какая-то связь, когда ты не являешься там специалистом по рентгеноструктурному анализу и там какой-то структурной химии, потому что нет расчётов для этого. Соответственно, многие говорят: «Ну тогда и как бы контакт есть, какой он — непонятно». Как бы вот о чём-то. Поэтому я аккуратно тут обхожусь с этим и говорю, что просто контакт есть, чисто геометрически его можно зафиксировать. Как бы в литературе известно, там просто геометрически говорят, что есть контакт, ну, как бы о том, какой там вклад каких-то...

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Я понял, спасибо. Хорошо, а можно... Где вот из исходного получают окислением. Ну, в смысле, из иодоарена самого. А да-да-да, вот это, да-да, вот это. Вот любопытно в соединении, вот в этом стартовом соединении **2.1f**. Вот в нём тоже наблюдается такой контакт? Известно что-то?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Наверное, нет, потому что при переходе от моновалентного иода к там трёх- или пятиявалентному. У него вот эта как бы область положительного потенциала, она смещается как бы «на бок». А в случае моновалентного, она продолжением как бы вот этой сигма-связи является. Поэтому навряд ли здесь есть какое-то взаимодействие.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Понятно. И ещё можно вопрос по седьмому слайду, где вот только водорастворимые соединения вопрос по соединению **2.2h**. Любопытно, как доказывается ЯМР, что положение атома водорода на среднем атоме азота?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да, тут скорее нужно было как-то нарисовать и я как-то нарисовал, но на самом деле это, по всей видимости, в общем случае для 1,2,3-триазолов наиболее устойчивое положение. Положение, ну, наиболее населённое, как положение таутомера. В данном случае по ЯМР – это тяжело сказать, наверное, было. Ну, по тому, что мы снимали, то есть просто снималась реакционная масса, и мы смотрели просто, что у нас один как

бы набор сигналов, и у нас нет исходника. Ну, значит, какой-то, по всей видимости иодан мы получили. Но в данном случае просто не стоял вопрос об их использовании. Мы показали, как бы на примере одного наиболее просто синтетически доступного субстрата, что действительно возможно получить водорастворимый реагент. Вот, ну тут это скорее просто из общих литературных каких-то представлений, что это наиболее... Я забыл слово. В общем это основной таутомер.

Член диссертационного совета – д.х.н. Артемьев Александр Викторович

Спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Вы меня извините, я не запомнил номер вашего слайда, где у вас были проведены реакции *орто*-иодфторбензола с циклическими аминами. Значит, в автореферате это страница 7. Ага, вот это. Вот скажите мне, для начала, вот вы использовали *орто*-иодфторбензола. А почему вы, например, не стали использовать *орто*-иодхлорбензол, *орто*-иодбромбензол, *орто*-дииодбензол вот в этих же реакциях?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Потому что фтор известно, что хорошо... Просто является хорошо уходящей группой при вот таких нуклеофильных замещениях. Думаю, из-за этого просто.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Это да. Это так, да. Хорошо. Вот в связи с использованием иодфторбензола. У меня такой вопрос возникает. У вас, значит, цифры сейчас переведу, почему вот для синтеза фенилтриазольного производного **2.1b**, ну это по автореферату я пишу страница 7, был использован процесс, включающий реакцию *орто*-иоданилина с рядом соединений, в том числе с участием азиды натрия. При этом происходило у вас, по вашему предположению, промежуточное образование азидо-производного, в квадратных скобках приведено. Вот. И дальше вот это уже азидо-производное вы вводили в реакцию с фенилацетиленом. У меня вопрос такой: а почему нельзя было провести реакцию *орто*-иодфторбензола с азидом натрия с тем, чтобы заменить атом фтора на азидо-группу получить с солидным... Получить не предполагаемое

промежуточное соединение – азидо-производное, а реальное и проводить реакции не только с фенилацетиленом, но может быть с другими производными ацетилена.

Дело в том, что азид-ион является очень сильным нуклеофилом. Вы, наверное, это знаете. Его константа нуклеофильности, я сейчас приведу цифры. Константа нуклеофильности азидо-группы равна 4,0. Тогда как у воды константа нуклеофильности – единица, у фтор-аниона – 2,0, у хлора-иона – 2,7, у гидроксильного аниона – 3,5, у бром-аниона – 3,5. Кроме того, известна реакция паранитрофторбензола с азидом натрия. Она происходит в диметилформамиде с добавкой воды. При этом происходит замена атома фтора или фтор-аниона на азидо-группу и получается пара-азидонитробензол. Кроме того, известна реакция взаимодействия тетра-фторпиримидина с азидом, с азид-анионом. При этом происходит вхождение как одной группы, азидо-группы, с заменой атома фтора, так и двух групп по положениям 4 и 4,6. Вот почему бы вам не обратиться к этой реакции, а не использовать фторанилин? *Орто*-фторанилин, наверное, используют для синтеза *орто*-фториодбензола по реакции Бальца-Шимана, но это уже детали.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Да, я согласен, что, наверное, можно много синтетических подходов, более выигрышных, менее выигрышных найти. Тут, наверное, я просто скажу, что я работал долго с diazonиевыми солями до того, как начал работать с иодониевыми солями. И я знаю, что я могу прийти, вот это поставить, пойти домой. Прийти и поставить уже клик-реакцию. Вот, наверное, много подходов разных и более...

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

И всё-таки: почему вы не попробовали реакцию *орто*-фториодбензола с азидом натрия?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Как-то даже не подумали об этом, но, наверное, это хорошее замечание.

Член диссертационного совета – д.х.н. Платонов Вячеслав Евдокимович

Ага, хорошо. Теперь ещё у меня один вопрос. Такой. В вашей работе довольно подробно исследован синтез ряда бензамидов с использованием различных

симметричных и несимметричных иодониевых солей и изонитрилов. Вот. Высказано соображение о протекании в механизме этой реакции с участием арильного радикала. Правда, непонятно, образуются ли у вас при этом диарил с помощью арильного радикала. Вот. Вопрос такой: можно ли сравнить ваши данные по получению бензамидов с классическим способом их синтеза – ацилированием хлорангидридами ароматических кислот анилина и его производных. Вот каково преимущество в вашем случае? Лично я некоторый элемент преимущества у вас вижу. А вы?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Надеюсь, я тоже. Я согласен, и это потом будет ещё далее в ответах на вопросы. Синтетическая применимость вот в обычном, да, понимании данного метода... Ну, я могу даже открыть, будет понятно, про что я говорю. Вот. Наверное даже, открою ряд. Всем заметно, наверное, что не очень высокие выходы в ряде случаев. И, наверное, синтетическую применимость в сравнении с классическими методами там ацилирования аминов, там, ну, любыми производными каким-то кислот. Наверное, здесь поспорить сложно, но есть некоторые факты. Значит. Несмотря на то, что, да, вот эта реакция получается условно хлорангидрид и там вводите уже, она давно известна, и для ряда производных она отлично себя показывает. Интересно, что когда мы вот эту работу делали, то оказалось, что некоторые из этих амидов неизвестны, что неожиданным оказалось. Ну и самое основное то, что альтернативные методы синтеза всё равно довольно активно развиваются, публикуются и известны в литературе, и в том числе, метод в целом арилирования изонитрилов с использованием каких-либо арилирующих агентов. Однако фотохимические методы, то есть какие-то мягкие способы активации, известны крайне мало. Конкретно для вот такой реакции их известно только два. В одном случае используется большое количество изонитрила, то есть там пять эквивалентов, а в другом случае вот этот арилирующий агент вместо иодониевой соли — это бромбензол. Только для него попробовали, и там выходы вообще максимальные – 50%. Так что в каком-то развитии фотохимических методов мы предполагали, что использование более активного арилирующего агента позволит как-то лучше проводить эту реакцию с меньшими избытками реагентов или с большими выходами. Вот. Но в целом, наверное, именно синтетических преимуществ вот как рабочий метод, наверное, довольно дорого получится. В этом смысле я согласен.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, ещё вопросы есть? Да.

Зам. председателя диссертационного совета – д.х.н. Тихонов Алексей Яковлевич

Слайд десятый, пожалуйста. Вот у вас таблица по реакции окисления, и вы использовали трифторуксусную кислоту, уксусный ангидрид, трифторуксусный ангидрид. А в чём специфика использования уксусного ангидрида? А если возьмёте трифторуксусную кислоту, такой же избыток, как уксусного ангидрида, выход не повысится?

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Возможно повысится. Специфика в том, что когда вы добавляете трифторуксусную кислоту, то у вас происходит активация за счёт того, что у вас просто протонируется данное производное. А в случае использования уксусного ангидрида, вы получаете уже более активный окислитель сам по себе. То есть, у вас, во-первых, в реакционной массе присутствует, хоть и присутствует кислота, но значительно более слабая уксусная кислота по сравнению с трифторуксусной кислотой. Вот поэтому, возможно, проведение каких-то реакций с более чувствительными субстратами.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Я думаю, вопросов достаточно. Спасибо.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Вам спасибо!

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Переходим к следующему этапу. Это выступление научного руководителя, доктор химических наук Постников Павел Сергеевич, профессора международной

научно-исследовательской лаборатории «Невалентные взаимодействия в химии материалов» Томского политехнического университета.

Научный руководитель соискателя – д.х.н. Постников Павел Сергеевич

Спасибо, коллеги. Спасибо, что послушали. Это была долгая работа, но с точки зрения самого соискателя я могу, конечно, охарактеризовать его только лучшим образом. Ну, во-первых, Никита Сергеевич, не просто сам это сделал. Вот это тот редкий аспирант, которому нужно показать направление, и он пойдёт по нему самостоятельно. Потом главное так это чуть-чуть контролировать. Вот всё, что вы видели, это было сделано его руками с высочайшей квалификацией, с высочайшим синтетическим уровнем, с высочайшим вниманием к результатам и к их надёжности, потому что Supporting information собрать на 150 листов со всеми-всеми данными, вот это вот да. Поэтому, конечно же, человек, на мой взгляд, уже давно заслуживает присуждения вообще степени, давно готов, давно созрел к настоящему достижению. Поэтому со своей стороны, как научный руководитель, я могу только рекомендовать, собственно, соискателя. Ну, а работу вы видели.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Павел Сергеевич. Так, теперь слово предоставляется Сергею Сергеевичу для оглашения документов, поступивших в адрес совета.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Начнём традиционно с заключения организации, в которой выполнялась работа, это Томский политехнический университет. Диссертация «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов». по специальности 1.4.3 «Органическая химия» выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета. Соискатель Антонкин Никита Сергеевич в 2025 году окончил аспирантуру Томского политехнического университета по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология. Основное место работы соискателя лаборатории «Химическая инженерия

и молекулярный дизайн» Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета, основная должность младший научный сотрудник. Справка о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплине 1.4.3. «Органическая химия» выдана в 2025 году. Сведения о сдаче остальных кандидатских экзаменов приведены в приложении к диплому об окончании аспирантуры по специальности 18.06.01 Химическая технология.

Тема диссертационной работы утверждена решением Учёного совета Томского политехнического университета от 26.02.2026, протокол №1, научный руководитель Постников Павел Сергеевич, доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета. Диссертация Антонкина Никиты Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые подходы к синтезу N-координированных псевдоциклических соединений гипервалентного иода и их реакционной способности в фотохимических и некоторых других превращениях. А по итогам обсуждения принято следующее заключение, что актуальность темы сомнений не вызывает. Данное диссертационное исследование является логическим продолжением цикла работ, посвящённых химии N-координированных иоданов, и призвано вывести на новый уровень методы их получения, знания о структуре и свойствах данных соединений, а также открыть их новые реакции.

Результаты, представленные в диссертационной работе, полученные при непосредственном участии соискателя. Соискатель осуществил литературный анализ соответствующей области, внёс вклад в определение направления работы, постановка исследовательских задач и подготовку научных публикаций по теме исследований. Химические эксперименты были проведены соискателем или под его непосредственным руководством, включая планирование, выполнение реакций, выделение и очистку продуктов. Соискатель провёл идентификацию структур и чистоты продуктов при помощи анализа спектральных данных. Достоверность исследований и научная новизна сомнений не вызывают. В качестве практической значимости следует отметить, что был разработан удобный метод синтеза, в том числе и на граммовом масштабе новых N-гетероцикл-координированных λ^5 -иоданов на основе (2-иодфенил)азолов с использованием Oxone'a как дешёвого и безопасного окислителя. Разработан метод синтез N-замещённых бензамидов через арилирование изонитрилов с помощью иодониевых солей в мягких фоторедокс-каталитических

условиях. И разработан метод получения различных конденсированных производных изоиндола на основе фоторедокс-катализируемого формального [4+1]-циклоприсоединения N-координированных иодониевых солей и изонитрилов. Метод масштабирован на граммовые количества без существенного падения выходов.

По результатам исследования опубликовано три статьи в рецензируемых научных международных журналах. Это статья в *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2023 год, затем *Chemical Communications*, 2025 год, и *The Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2025 год, и пять тезисов докладов на конференциях различного уровня. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.3 «Органическая химия», а именно пунктам:

- выделение и очистка новых соединений,
- открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования,
- развитие рациональных путей синтеза сложных молекул.

Диссертация «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов» Антонкина Никиты Сергеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия». Заключение принято на заседании научного семинара Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ТПУ. Присутствовало на заседании 10 человек. В результате проголосовало: «за» – 10, «против» – 0, «воздержались» – 0. Протокол № 4 от 16 марта 2026 года. Заключение подписано председателем научного семинара Мариной Евгеньевной Трусовой, доктором химических наук, доцентом, директором Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ТПУ, секретарём заседания Прокофьевой и учёным секретарём ТПУ Новиковой. Заключение утверждено проректором по науке и стратегическим проектам ТПУ Алексеем Сергеевичем Гоголевым 7 апреля 2026 года.

Далее у нас идёт отзыв ведущей организации, которой выступил ИНЭОС РАН. Отзыв, сразу скажу, что был подготовлен доктором химических наук Ларионовым Владимиром Анатольевичем, заведующим лабораторией стереонаправленного синтеза биоактивных соединений, ИНЭОС РАН.

В отзыве сказано, что химия соединения гипервалентного иода является одним из активно развивающихся направлений современной органической химии. Производные иода (III) широко применяются как реагенты переноса функциональных групп, катализаторы невалентного катализа, реагенты модификации поверхностей и строительные блоки супрамолекулярного дизайна, а соединение иода (V) как селективные окислители различных органических субстратов, прежде всего спиртов до карбонильных соединений. Значительный интерес к этим соединениям обусловлен сочетанием высокой реакционной способности и мягких условий при их применении, функциональной вариативности и возможности тонкой настройки их свойств за счёт изменения лигандного окружения атома иода.

Особое место среди соединений гипервалентного иода занимают псевдоциклические иоданы, в которых атом в *орто*-заместителе координируется на гипервалентный атом иода. Такая внутримолекулярная координация способна существенно изменить физико-химические свойства реагента, включая растворимость, стабильность, строение и реакционную способность. В диссертации справедливо отмечено, что подавляющее большинство известных псевдоциклических соединений гипервалентного иода относится к O-координированным производным, тогда как N-координированные аналоги, особенно соединения иода (V) изучены значительно слабее. В частности, до настоящей работы отсутствовали общие синтетические подходы к N-гетероцикл-координированным λ^5 -иоданам, а их структура и реакционная способность оставались малоисследованными. Восполнение указанных пробелов представляет несомненный фундаментальный и прикладной интерес. Оно открывает новый структурный мотив соединений гипервалентного иода, расширяет арсенал «зелёных» окислителей и предлагает оригинальные стратегии построения гетероциклических каркасов.

В этой связи диссертационное исследование Антонкина Никиты Сергеевича, посвящённое разработке синтетических подходов к новым N-координированным иоданам и изучение их реакционной способности в окислительных и фотохимических процессах является, безусловно, актуальным и современным. Работа отвечает приоритетным направлениям развития современной органической химии, в том числе разделам, связанным с фоторедокс-катализом, химией реакционноспособных интермедиатов и устойчивым синтезом.

Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 66 схем и 4 таблицы. Работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть), выводов, списков сокращений и условных обозначений, а также списка литературы из 204 наименований.

Далее идёт детальный обзор каждой главы, в главе 3 (экспериментальная часть) подробно показаны методики синтеза и идентификация соединений, описаны корректно и в полном объёме и достаточны для воспроизведения. Выводы по работе сформулированы чётко, опираются на полученные экспериментальные данные и отражают основные результаты исследования. Список литературы охватывает классические работы и новейшие публикации данной области, что подтверждает осведомлённость автора в современном состоянии вопроса. В заключении сформулированы выводы (семь пунктов), которые лаконичны и адекватно отражают задержание работы.

Научная новизна и теоретическая значимость сомнений не вызывает. Практическая значимость работы определяется разработкой трёх препаративно ценных синтетических методов: масштабируемого, в том числе на граммовый масштаб, синтеза новых N-гетероцикл-координированных λ^5 -иоданам с использованием дешёвого и безопасного окислителя Oxone; эффективного метода окисления первичных, вторичных спиртов до карбонильных соединений в системе 1-(2-иодфенил)-1*H*-индазол/уксусный ангидрид в мягких условиях превосходящего по активности традиционные реагенты; оригинальных фоторедокс-каталитических протоколов получения N-замещённых бензамидов и конденсированных производных изоиндолов, представляющих интерес как структурные мотивы биологически активных соединений и функциональных материалов.

Полученные результаты могут быть использованы в практике научно-исследовательских лабораторий, работающих в области органического синтеза, медицинской химии, фотокатализа и материаловедения.

Достоверности результатов диссертации обеспечения использовании современных методов органического синтеза и физико-химического анализа. Структура и частота синтезированных соединений подтверждены методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а для ряда структур и

методом монокристалльной рентгеновской дифракции. Экспериментальная часть работы выполнена в соответствии с общепринятыми принципами органического синтеза, продукты реакции выделялись методами экстракции, фильтрации, перекристаллизации и колоночной хроматографии. Для известных соединений приведены физико-химические характеристики, согласующиеся с литературными данными, а для новых соединений использован комплекс современных аналитических методов. Выводы диссертации логично следуют из представленных экспериментальных данных.

В результате проделанной работы опубликованы три статьи в международных журналах, а также результаты исследования прошли широкую апробацию на пяти конференциях с публикацией тезисов докладов. Так, содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы. При общем высоком уровне работы и положительной оценке полученных результатов, можно высказать ряд замечаний и предложений, которые носят в основном дискуссионный и рекомендательный характер и не снижают её общей научной ценности.

1) Схема 2.3 на странице 54. В случае окисления **2.1c**, **2.1d** и **2.1e** с помощью Охоне вместо ожидаемых образуются λ^3 -иоданы. Есть ли объяснение почему?

2) В работе отсутствуют кривые ТГ-ДСК для соединения **2.2f**.

3) Таблица 1. Почему не пробовали использовать для окисления 1-фенилэтанола λ^5 -иодан **2.2f**?

4) Схема 2.9, страница 69. Пробовали ли использовать для облучения реакции источники света с разными длинами волн?

5) Страница 55, вместо ссылки на рисунок 26 должна быть на рисунок 2.1.

Ни одно из замечаний не ставит под сомнение достоверность выводов или ценность полученных результатов. В целом качество проведённого исследования очень высокое и диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу. В работе решена актуальная научная задача, имеющая существенное значение для развития химии гипервалентного иода и фоторедокс-катализа. Таким образом, в заключении диссертационной работы Антонкина Никиты Сергеевича по своим целям и задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствует паспорту специальности 1.4.3 «Органическая химия».

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости работы отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ No 842 от 24.09.2013 (действующая редакция), а, её автор, Антонкин Никита Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и утверждены на расширенном совместном семинаре лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений № 136 и асимметрического катализа № 116, ИНЭОС РАН, протокол №5 от 18 мая 2026 года. Присутствовало 14 человек, из них три доктора химических наук и семь кандидатов химических наук. Отзыв составил Ларионов Владимир Анатольевич. Про него я уже всё сказал. Его подпись заверена учёным секретарём Кулаковой Еленой Николаевной 21 мая 2026 года. Отзыв ведущей организации утверждён директором Института элементоорганических соединений РАН, член-корреспондентом РАН, доктор химических наук Трифоновым Александром Анатольевичем, 21 мая 2026 года.

В совет поступили три отзыва на автореферат с высокой оценкой работы. Зчитаю те замечания, которые возникли у составителей отзывов.

Так, первый отзыв составлен член-корреспондентом РАН, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории новых физико-химических проблем, Института физической химии и электрохимии РАН Мартыновым Александром Германовичем. Александр Германович пишет, что по существу работы замечаний не имеется, вместе с тем хотелось бы задать уточняющий вопрос. Из текста автореферата непонятно, в чём именно состояла проблема выделения водорастворимых иоданов **2.2f-h**. Можно ли использовать их водные растворы для окисления спиртов без выделения соответствующих производных гипервалентного иода?

Второй отзыв составлен доктором химических наук, доцентом, профессором кафедры физической органической химии Санкт-Петербургского государственного университета Кинжаловым Михаилом Андреевичем. Михаил Андреевич спрашивает первый вопрос: при окислении алифатических спиртов, таких как 5-фенилпентанол и октанол, выходы соответствующих альдегидов составили 40 и 31% соответственно. Предпринимались ли попытки повысить конверсию за счёт увеличения времени

реакции или использования более полярного растворителя? И чем, по мнению автора, обусловлена столь высокая селективность процесса, позволяющая полностью избежать образования карбоновых кислот? И второй вопрос: в реакции [4+1]-циклоприсоединения в качестве фотокатализатора был выбран 4CzIPN. Проводилось ли сравнение с другими органическими фотокатализаторами и в чём именно заключается преимущество данного фотокатализатора в данной системе?

Третий отзыв, подписанный доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником лаборатории металлоорганических координационных полимеров, ИНХ СО РАН Потаповым Андреем Сергеевичем. У Андрея Сергеевича тоже возникло два вопроса. Первое: в тему диссертации вынесено понятие «N-координированные иоданы», однако наличие связи N-I, показанной пунктиром на всех схемах в автореферате, в работе подтверждается только геометрическими критериями. Это углом N-I-O, близким к 180°, и межатомным расстоянием N-I, которое меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и иода. Поскольку это вынесено в тему диссертации, хотелось бы видеть более развёрнутый анализ с привлечением, в частности, квантовых химических расчётов. И второе: при попытке ознакомиться с кристаллическими структурами представленных соединений выяснилось, что не все из них доступны в Кембриджской базе структурных данных (обновление май 2026 года). Нет структуры **2.2f**, а также показанных на схеме 2.14. У меня на этом всё. Никита Сергеевич, можете ответить на вопрос ведущей организации и авторефераты.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Схема 2.3, страница 54... Так, ну, значит, текст вопроса выведен на слайд, выделен жирным. По поводу вот этого. В литературе не встречается систематическое изучение того какие иод-производные склонны к тому, чтобы они окислялись до λ^5 -иоданов или их окисление там в большинстве случаев остановится на λ^3 -иоданах. Есть для каких-то простых иодаренов подобные данные, но, когда есть сложные заместители, таких данных вообще нет. Поэтому достаточно обоснованного объяснения этому факту просто нет.

Так, дальше. В работе отсутствует кривые ТГ-ДСК для соединения **2.2f**. Это правда. Согласны с этим замечанием. Ну, я думаю, из доклада понятно, с чем это связано.

Так, почему не пробовали использовать для окисления 1-фенилэтанол λ^5 -иодан **2.2f**? Это пиразольное производное, которое водорастворимое. В данном случае, как я уже говорил в докладе, мы планировали, что будет разработан метод, который очень просто позволяет получать данные λ^5 -иоданы. Такой метод был разработан, для него было получено два новых окислителя. И вот для них мы как бы и оценивали их реакционную способность в реакциях окисления спиртов. Значит, но так как было много вопросов об этом, поэтому мы вот сделали некоторый эксперимент. Вот, добавили сюда ещё вот **2.2f**. В целом он показывает вот активность какую-то среднюю между наиболее активным производным индазольным **2.2a** и IBX. Я вот эту картинку далее не вставлял, там есть похожие вопросы, но как бы вот.

Пробовали ли использовать для облучения реакции источников света с разной длиной волн. Я вывел реакцию, чтобы было видно, о чём идёт речь. Ответ – нет, не пробовали.

Так, страница 55. Вместо ссылки на рисунок 26 должно быть рисунок 2.1. С замечанием полностью согласны.

Так, там оппоненты, по-моему, тут, да? Давайте я пролистаю быстренько, чтобы никто не увидел. В чем состояла трудность выделения водорастворимых иоданов **2.2f-h**. Да, я уже пояснял немного во время выступления. Здесь повторю, что классические они выпадают обычно из реакционной массы, их просто отфильтровывают и промывают подходящими растворителями. Это связано с тем, что они имеют малую растворимость как в воде, так и в органических растворителях за исключением очень полярных растворителей, вроде ДМСО. Вот. В данном случае мы не наблюдали какого-либо осадка в случае данных иоданов. Попытка экстракции или замены растворителя также не приводили к значимому успеху, то есть какого-то значимого выхода таким образом добиться не удавалось. То есть всегда были и в случае экстракции, и в случае попытки растворить это не в воде, кроме ДМСО приводили как бы к неудачам. Почему в ДМСО проблема есть? Потому что оно ещё начинает растворять и неорганическую часть и как бы получается грязный продукт. Вот. Там, по-моему... А, там ещё была часть вопроса про, почему можно ли использовать их растворы. Это известный подход в целом. Он называется каталитическим применением. Это когда у вас есть какой-то иодарен и терминальный окислитель, который у вас постоянно окисляет до нужного вам производного

гипервалентного иода ваш иодарен, который берется менее чем... Ну, в каких-то процентах мольных обычно. И таким образом как бы у вас происходит селективное окисление, более селективное, обычно, окисление, чем при окислении просто вот этим терминальным окислителем каким-то. В данном случае потенциально это возможно, фактов об этом свидетельствующих у меня пока нет.

Так, далее. Так, это Кинжалов Михаил Андреевич, про окисление алифатических спиртов. Нет, попытки не предпринимались ввиду того, что и так мы проводим реакцию в течение 24 часов, не совсем, наверное, рационально ещё больше увеличить это время. Также мы не пробовали использовать более полярный растворитель. Ну, тут нечего больше комментировать. И в целом такая селективность в окислении спиртов до карбонильных соединений довольно характерна для всех производных иода (V). Есть моменты... Есть данные о том, когда получаются кислоты всё-таки вместо альдегидов, но это часто связывают с тем, что в реакционной массе есть вода, и может образоваться 1,1-диол, и одна из этих гидроксильных групп окисляется снова. Но так как у нас реакция проводится с уксусным ангидридом, мы делаем предварительное смешение в течение некоторого времени, поэтому, наверное, вот этими фактами как-то и объясняется.

Так, далее. Значит, к сожалению, так как таблицы оптимизации были довольно большие, то их нецелесообразно было выносить в автореферат. В связи с этим возник этот вопрос. Здесь на слайде приведены те и органические, и неорганические катализаторы, которые мы попробовали в данной реакции. Ну, соответственно, критерием выбора было то, какой выход продукта мы получаем в одинаковых условиях при замене катализатора.

И последние два. Значит, был схожий вопрос во время защиты. Для более глубокого изучения данного взаимодействия, например, вклада различных параметров, безусловно, необходимо привлечение расчётных данных. Однако для утверждения о наличии самого короткого контакта обычно достаточно просто геометрических параметров. И, в целом, данное вторичное связывающее взаимодействие определяется как бы просто геометрически изначально. А ещё ранее даже и структур не было, когда вот его называли ХВ по аналогии с НВ, там даже структур не было, это делалось просто по ЯМР. Люди видели какое-то схожее взаимодействие и так называли его. Тут можно сказать, что опять же для О-координированных иоданов большой массив

данных в общих, в общем как бы случае эти взаимодействия похожи. Вот поэтому мы не утверждаем в работе, не проводим особого глубокого анализа именно как классифицировать это взаимодействие, но утверждение о том, что оно есть, возможно просто на основе геометрических параметров. Так, здесь с замечанием согласны. Данные структуры ещё не были опубликованы. Ну, частности **2.2f**, как я уже говорил, мы для него ищем подходящую, хорошую какую-то интересную реакционную способность, чтобы как бы использовать его преимущества. Вот, по-моему, это все отзывы, которые были зачитаны.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, так, принимаем? Да. Хорошо. Итак, переходим к отзывам официальных оппонентов. И первый наш оппонент – доктор химических наук, профессор РАН Ферштат Леонид Леонидович, заведующий лабораторией азотистых соединений ИОХ РАН, который успешно прорвался к нам и мы очень рады его видеть. Вам слово.

Официальный оппонент – д.х.н., профессор РАН Ферштат Леонид Леонидович

Спасибо, Константин Петрович. Для меня было честью и долгом прорваться сюда, несмотря на любые внешние факторы воздействия. Сразу хочу поблагодарить членов диссертационного совета и диссертанта, и научного руководителя за выбор меня в качестве оппонента по этой замечательной работе. Казалось бы, химия соединений гипервалентного иода развивается ещё с XX века, уже достаточно давно, но в группе Павла Сергеевича всегда находятся какие-то новые точки роста, изыскиваются какие-то ответвления, которые потом прорастают буйным таким цветом и приводят к каким-то очень интересным, значимым, и фундаментальным, и практическим результатам, и которые, собственно, мы сегодня отчасти видели в работе Никиты Сергеевича как части научной группы Павел Сергеевича. Как я сказал, работа мне очень понравилась. На мой взгляд, она очень актуальна. Здесь актуальность она, в общем-то, обоснована такими несколькими факторами. Во-первых, конечно, как уже было сказано, действительно химия соединений гипервалентного иода, в основном это вокруг О-координированных таких производных. И здесь восполняется пробел: а что, если, собственно, атом кислорода заменить на атом серы, неподеленная электронная

пара есть. Ну и почему бы не посмотреть? Действительно здесь показано, что это возможно сделать. И опять-таки реализована практическая значимость, когда с использованием таких полученных производных гипервалентного иода удаётся получать и проводить такую фоторедокс-активацию, разрабатывать новые синтетические методы и таким образом помещать вот эти вот новые полученные соединения гипервалентного иода на ландшафт реагентов органического синтеза, которые, ну, как мне кажется, опять-таки лет через 10 – 15 будут активно уже использоваться химиками-органиками, как сейчас все мы активно используем фенилиодозодиацетат, например. Ну и отдельно хочется отметить, что, конечно, в психологии многих химиков-органиков как-то, наверное, устаканено, что химия гипервалентного иода — это в основном такие производные λ^3 , а здесь вот показано, что очень много можно всего сделать на основе производных λ^5 -иоданов, и это не только мощные окислители, а очень ценные реагенты для самых разнообразных интересных синтетических трансформаций. По структуре работы, как уже было сказано, диссертационная работа построена традиционным образом, состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть), выводы, список сокращений и условных обозначений.

Мне очень понравился обзор литературы. Он очень хорошо структурирован, начинается с такой краткой исторической ретроспективы откуда пошли соединения гипервалентного иода, и грамотно подразделён на λ^3 -, λ^5 -производные, на O- и N-координированные производные. И таким образом, абсолютно логично подводит читателя к сути проводимого диссертантом исследования.

В обсуждении результатов как раз представлены все те исследования, которые мы сегодня видели в докладе Никита Сергеевича. По сути, это три таких значимых самостоятельных синтетических блока. Первый блок по получению тех самых N-координированных производных иоданов. Здесь важно отметить, наверное, ещё квалификацию диссертанта в том плане, что нужно было получить ещё исходные соединения для этих самых иоданов потому, что это не всегда очевидно, не всегда просто. Где-то нужно проводить функционализацию гетероцикла, где-то нужно уже из каких-то иодаренов достраивать азотсодержащий гетероциклический фрагмент. И это каждый раз, естественно, может вызывать какие-то трудности, с которыми диссертант успешно справился. Ну и кроме того, опять-таки, полученные λ^5 -иоданы, некоторые

оказываются немного чувствительными, немного взрывоопасными. Тут опять-таки важна техника эксперимента, что, диссертант и это осознаёт, и, соответственно, аккуратно с этим работает. Пальцы все на месте, я вижу. Вот. Поэтому, и важно ещё, естественно, структурно подтвердить, что действительно эти иоданы полученные отвечают той структуре, которая заявляется в работе. Ну и дальше два таких синтетических блока в развитии этой химии соединения гипервалентного иода. Один, собственно, по арилированию для получения бензамидов в условиях фоторедокс-активации. И другой блок, совершенно тоже оригинальный, совершенно необычный – это результат формального [4+1]-циклоприсоединения, тоже опять-таки в условиях фоторедокс-активации. Здесь также стоит отметить, что в ходе вот почтения диссертации, да, обнаруживается, что диссертант на каждом этапе оптимизировал условия реакции, подбирал условия, смотрел какие-то закономерности, проводил контрольные эксперименты по изучению механизма реакции. То есть максимально скрупулёзно и максимально, так скажем, качественно со всех сторон каждый метод, каждая реакция, каждый подход были изучены. Поэтому, с моей точки зрения, здесь, конечно, всё сделано на высочайшем уровне.

По экспериментальной части тоже, в общем, всё понятно, все полученные соединения грамотно полностью охарактеризованы. Отдельно стоит отметить, что в преамбуле экспериментальной части, там, где перечисляются приборы, спектрометры и так далее, отдельно приведены фотографии фотореакторов, как проводились фотохимические превращения. Это важно, это действительно сейчас требуется для, скажем так, подтверждения воспроизводимости экспериментов. И здесь тоже диссертант обратил на это внимание, очень красивые цветные фотографии, которые, в общем-то, позволяют дополнительно оценить квалификацию диссертанта и постановку фотохимических экспериментов.

Ну, собственно, у меня нет каких-то замечаний по научной-практической значимости. Тут, мне кажется, она совершенно очевидна. Это и получение новых реагентов, и разработка новых синтетических подходов, и фундаментально, и практически это колоссально соответствует мировому уровню исследований. По работе опубликовано три статьи в ведущих профильных журналах: Chemical Communications, Advanced Synthesis and Catalysis и the Beilstein Journal of Organic Chemistry. Пять тезисов докладов на конференции. Автореферат полностью отражает

содержание диссертации. Ну и естественно, поскольку работа мне очень понравилась, поскольку я её читал вдумчиво, поскольку я думал, что можно кое-что из этой работы взять с разрешения автора для обучения студентов в рамках моего спецкурса по спец. орг. синтезу, то, естественно, возникли некоторые замечания и вопросы, которые я сейчас пройдусь кратенько.

Значит, во-первых, в качестве гетероциклических скаффолдов, вот тех самых азотсодержащих гетероциклов в дизайне N-координированных реагентов автор использовал только пятичленные азотсодержащие гетероциклические фрагменты. Возникает вопрос: а можно ли это распространить на шестичленные азотсодержащие гетероциклы, тем более там неподделенная электронная пара азота производных пиридина впереди нам достаточно доступна, да? Проводились ли какие-то попытки в данном случае, что можно на этот счёт сказать?

Значит, выводы номер пять и номер шесть по работе, оба вывода касаются реакции [4+1]-циклоприсоединения, только как бы с разных сторон. С моей точки зрения, эти выводы можно было бы объединить, наверное, в один.

Далее, при оценке возможности безопасной эксплуатации иоданов автор указывает, что для иоданов **2.2a** **2.2b** не наблюдалось взрыва при ударе по образцам металлическим молотком. Страница 10 автореферата, страница 57 диссертации. Это хорошо, но для более точной классификации данных соединений, потенциально взрывчатых, полезно было бы провести, соответственно, экспериментальное определение вот этой чувствительности по стандартам. Опять-таки, это поможет в дальнейшем, я думаю, другим специалистам, которые будут использовать эти реагенты в своей практике.

Далее. На странице 61 диссертации и странице 13 автореферата автор указывает, цитирую: «К сожалению, нам не удалось осуществить α,β -дегидрирование карбонильных соединений, которое известно для ряда других производных гипервалентного иода». Схема 2.7. На мой взгляд, это, наверное, скорее может быть даже преимущество, когда можно брать какие-то такие алифатические спирты, вторичные спирты, окислять их, проводить окисление спиртовой группы до карбонильной и не бояться, что у вас, ну, параллельно пройдет более глубокое

окисление. Ну и, собственно, это как раз диссертант в своей работе и показал, что действительно так можно делать.

Далее. Чем обусловлены сравнительно невысокие выходы бензамидов **2.6** в большинстве случаев (ниже 50%) в ходе реакции арилирования. Мы уже вскользь касались этого в ответах на вопросы.

Ну и ряд технических замечаний. При описании мультиплетности спектров ЯМР в экспериментальной части в некоторых случаях присутствуют англицизмы. Словосочетание «положительная ионизация» при описании масс-спектров высокого разрешения представляется избыточным, поскольку для каждого молекулярного иона приводятся соответствующие указания $[M+H]^+$. Ну и в работе присутствует некоторое количество опечаток, несогласованных окончаний. Больше всего меня зацепило, что нужно писать «впоследствии» слитно, да, а не «в последствие» раздельно. Ну вот это вот такое, что меня как бы немножко задело.

Но в целом эти замечания не имеют принципиального характера, никак не снижают общего максимально положительного впечатления о работе. Ну ичитаю результирующую часть по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная работа Антонкина Никиты Сергеевича на тему «Синтез, исследование структуры и реакционной способности в реакциях окисления и фотохимических процессах новых представителей N-координированных иоданов» полностью соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а, её автор, Антонкин Никита Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия». Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Леонид Леонидович. Ответьте, пожалуйста, на вопросы.

Спасибо за очень лестный отзыв и за вопросы и замечания. Значит, первое, в литературе представлен один пример подобного производного с пиридиновым, да, заместителем. То есть, да, потенциально это возможно...Ну, то есть там нет подтверждённой структуры, но, наверное, можно предполагать, что там что-то похожее происходит. То есть потенциально это возможно, но вот в этой работе довольно посредственной оказалась активность у него в окислительных превращениях. Но тут об этом утверждать, как бы, что на них нужно поставить крест, понятно, не нужно, но в рамках работы это не затрагивалось. То есть, наверное, можно изучать и находить какие-то удачные окислители.

Так, далее. С замечанием частично согласен, но это было сделано как бы намеренно, чтобы разделить сам факт того, что реакционная способность неизвестна такая была, и то, что ещё и метод, в том числе с увеличенным масштабом, был отдельно разработан на основе этой реакционной способности.

Далее. С замечаниями мы согласны. Ну, я посмотрел вот это, так как Леонид Леонидович, наверное, эксперт по тому, как нужно тестировать всё, что взрывается. Вот. Значит, я посмотрел, я так понимаю, что там в основном просто молоток стандартизирован. Вот. Да, ну в целом, да, я согласен с тем, что это, да.

Я не знаю, как замечание... Очень благодарен за лестное замечание оппоненту. Согласны с ним, соответственно.

Далее тут небольшой будет развёрнутый ответ. Значит, что мы наблюдали и что мы смогли зафиксировать? Значит, наблюдали мы во время... После реакции плохо растворимые плёнки на стенке реакционного сосуда. То есть, ну, возможно, какая-то полимеризация идёт, плюс мы смогли зафиксировать, можно сказать, возможное начало этого процесса, так как по газовой хроматографии с масс-спектрометрией мы фиксировали продукт как бы начала олигомеризации. Плюс в некоторых случаях фиксировались бифенилы как продукты разложения соли, ну, как бы, которые не привели к образованию бензамида. Далее также, когда вот мы изучали реакцию уже циклоприсоединения вот этого формального, то мы наблюдали, что вообще-то изонитрилы могут реагировать и с амидами в радикальных этих процессах. Но просто вопрос, насколько мы можем это зафиксировать, ну, такая потенциальная возможная

реакция есть, то есть, соответственно, если мы довольно долго ведём реакцию, там присутствуют амиды, возможно, как-то они превращаются во что-то, что похоже на смолу и в связи с этим как-то снижаются выходы. Возможно, здесь хорошей идеей являются протечные реактора. Возможно, это позволит как-то более синтетически применимым метод сделать.

Так, с замечанием мы согласны. Да, тут с замечанием как бы согласны, что по смыслу это избыточное уточнение, но как бы это как будто так очень часто в литературе описывают масс-спектры. Так, русский язык – это не моё, прошу прощения за это.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Леонид Леонидович, удовлетворены?

Официальный оппонент – д.х.н., профессор РАН Ферштат Леонид Леонидович

Да, полностью.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Всё, спасибо. Никита Сергеевич, садитесь пока. Переходим к выступлению второго оппонента. Кандидат химических наук Толстиков Святослав Евгеньевич, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений Международного томографического центра.

Официальный оппонент – к.х.н. Толстиков Святослав Евгеньевич

Всех приветствую. Как известно, что соединение гипервалентного иода – ценный инструмент в органической химии находит широкое применение, поэтому требует всегда поиска новых эффективных путей синтеза, новых объектов, и на это всё нацелена работа Никиты Сергеевича. Я думаю, здесь с актуальностью ни у кого нет никаких вопросов, не вызывает сомнений. Думаю, по обустройству, по структуре работы я не буду сильно углубляться тут. До меня уже Леонид Леонидович всё прекрасно рассказал, описал. Скажу, что мне работа тоже очень понравилась.

Материал хорошо изложен, хорошо структурирован, проиллюстрирован, содержит все необходимые выкладки, разобраны механизмы, прямо действительно приятно такую работу читать и подчерпывать для себя что-то новое и интересное. Могу лишь чуть-чуть придраться к экспериментальной части. Она правда большая, вызывает уважение тот объём работы, который был проделан диссертантом. Ну, у меня лично немножко покорибили такие моменты то, что я не нашёл названий соединения по IUPAC, да, то есть везде мы видим только номера в большинстве случаев. Ну, как-то я привык, что в экспериментальной части названия присутствуют. Вот. И присутствуют некоторые неудачные выражения, которые несколько, так сказать, меня смутили. Ну, это чисто, так сказать, с моей стороны, да, то есть обычно, то есть такие выражения, как «смесь перемешивалась», «реакционная масса кипятилась». То есть принято всё-таки как-то в прошедшем времени от первого лица множественного числа писать методики. Ну так меня учили, и я на это обращаю внимание. Вот. Что ещё? Да, в общем-то, и всё по этой части.

Научная новизна, практическая значимость также не вызывает сомнений, получены новые соединения, разработаны новые подходы к синтезу. Паспортизация выполнена полностью всех необходимых новых соединений и подтверждено строение старых, ну, ранее известных уже. Результаты опубликованы в хороших изданиях в виде трёх статей. Автореферат отражает полностью ключевые моменты диссертации. Здесь никаких вопросов в этой части. То есть хотелось бы перейти к некоторым вопросам, которые у меня возникли в процессе прочтения работы. Часть из них уже здесь озвучивалась. Я, наверное, пропущу тогда.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Нет, озвучьте все.

Официальный оппонент – к.х.н. Толстиков Святослав Евгеньевич

А, все, тогда, ладно. Значит, по какому принципу осуществлялся выбор гетероциклических заместителей в иодоаренах для получения целевых иоданов. Ну, собственно, почему в конечном счёте остановились на выделении только трёх их представителей и не стали как-то дальше расширять линейку и получать их, например, встречным синтезом для изучения их свойств.

Результаты ТГ-ДСК приведены только для соединения **2.2a-b**. Какова термическая стабильность **2.2f**.

Доказательства образования соединения **2.2g** и **2.2h**, ну я, по крайней мере, не нашёл. Хотелось бы их увидеть. Возможно ли то, что процесс окисления останавливается на стадии образования λ^3 -иоданов в данном случае? Почему не получили встречным синтезом, ну, опять же, для расширения группы соединений?

Есть ли предположение почему окисление **2.1c-2.1e** останавливается на стадии образования λ^3 -иоданов? Какие факторы благоприятны для окисления до λ^5 -иоданов?

Для производных **2.2i-2.2k** проводились попытки синтеза иными путями?

С чем связана меньшая окислительная способность соединения **2.2b** по сравнению с **2.2a** и какова она для соединения **2.2f**?

Окислительная способность **2.2a** на примере 1-фенилэтанола автор сравнивает с IBX в условиях наличия в реакционной смеси добавки в лице уксусного ангидрида. При этом активной формой является уже диацетокси-производное **2.2a'**. В этих условиях ацилирование IBX практически не происходит. Не было бы логичным сравнивать не с IBX, а с его ацилированным производным периодианом Десса-Мартина. DMP также обладает хорошей растворимостью, перспективен и не требует использования такого, в некотором плане, проблемного прекурсора – уксусного ангидрида.

В разделе, посвящённом синтезу бензамидов выходы ряда продуктов не превышают 30-50 %. Можно ли считать этот метод синтетически полезным, учитывая наличие альтернативных подходов к получению таких соединений с более высокими выходами? Каковы его преимущества перед классическими методами? Можно ли, собственно, выход повысить?

Выхода алифатических альдегидов **2.3q-2.3r** при окислении с помощью **2.2a** довольно низкие. С чем это может быть связано?

В общем, диссертационная работа, то есть замечания по диссертационной работе носят частный характер и не снижают общую высокую оценку. Работа выполнена на высоком уровне и решает следующие задачи: это разработаны

эффективные масштабируемые методы синтеза новых N-гетероциклоординированных λ^5 -иоданов на основе 2-иодофенилазолов, а также исследованных их свойства; разработан новый метод синтеза N-замещённых бензамидов с использованием иодониевых солей; также разработан и масштабирован метод получения различных поликонденсированных производных изоиндола на основе фоторедокс-катализируемого формального циклоприсоединения.

Работа значительно расширяет синтетические возможности гипервалентного иода в области фотохимии и пополняет его новыми окислительными реагентами. На основе вышеизложенного можно заключить, что диссертация Никиты Сергеевича по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а, её автор, Антонкин Николай Сергеевич, ой, Никита Сергеевич, простите, заслуживает присуждения степени кандидата наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Ответьте, пожалуйста, на вопросы.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Спасибо за отзыв и за вопросы, на которые я сейчас отвечу.

Здесь принцип был очень простой. До этого мы получали λ^3 -иоданы. С ними всё удачно происходило. Часть из этих гетероциклов уже была сварена. Вот. Ну, в общем смысле успех в случае λ^3 -иоданов как бы и определял выбор гетероциклов для исследования уже λ^5 -иоданов, но, как я уже говорил, можно, я думаю, и другие гетероциклы пробовать, но, к сожалению, этого пока мы не сделали ещё.

И почему, в конечном счёте остановились на выделении трёх представителей? По большому счёту, остановились на двух. Ну, я уже отвечал, да, то есть остановились, по сути, на двух. Один просто было важно посмотреть, действительно ли мы получаем вот в данном случае λ^5 -иодан. Это производное пиразола синтетически очень доступно, легко получается, поэтому на его основе и решили, как бы это проверить. Я думаю, что

и остальные тоже нам придётся получить, когда мы будем уже тестировать реакционную способность вот этого иодана.

Термическая стабильность для соединения **2.2f**, за исключением температуры плавления, не изучалась.

Да, возможно. Поэтому там аккуратно написаны водорастворимые реагенты. Значит, ну и изучался в связи с тем. Ну, я уже, по сути, на этот вопрос ответил, да, в связи с тем, что мы хотели разработать как бы метод такой удобный, как бы, где не надо варить DMDO отдельно. Вот, поэтому просто, на самом деле, кроме DMDO вариантов немного. Ещё можно было там, ну, там пару методов есть, наверное, вот, но самый надёжный – это DMDO. И, соответственно, на основе вот этого иодоарена **2.1f**, как я уже сказал, наиболее синтетически доступного, было показано, что действительно примеры водорастворимых реагентов мы получаем.

Так, есть так, уже тоже частично отвечал, таких предположений, достаточно обоснованных, нет. Ну, вот. Это особо не представлено в литературе. Мы этот тоже момент не изучали. Как бы сам факт образования λ^3 -иоданов, он как бы есть как факт, это не наши целевые продукты, в целом часть из них уже известна была до этого, поэтому как просто почему, ну, как причины, почему из них не были получены λ^5 -иоданы.

Так, нет, не проводились. Для производных **2.2i-2.2k** проводились ли синтезы иными путями? Нет, не проводились.

Так, значит, ну, картинку для **2.2f** я уже показывал, где показано, что он где-то по середине между IBX и наиболее активным производным **2.2a**. Значит, касательно соединения, триазольного производного **2.2b**, там, очевидно, была более низкая растворимость, и, по всей видимости, или очень, ну, там очень долгое было, видимо, образование вот этого какого-то аналога диацетокси-производного. С чем это связано, пока не очень понятно. То есть, вот я показывал, если вы помните картинку, где фотография реакции, где сначала осадок, потом всё растворено, вот это за 5 часов всегда достигалось для **2.2a** соединения. Но вот для соединения **2.2b** мы даже по прошествии 24 часов наблюдали всё равно осадок, то есть, по всей видимости, просто вот это диацетокси-производное хуже образуется в этом случае.

Значит, тут почему не сравнили...? Почему не сравнили с DMP? Потому что вы как бы получаете как будто аналог DMP? Да, всё, что написано про DMP, это, безусловно, правда. Не написано, почему. Ну, у него есть и недостатки, то, что он требует особых условий хранения. Вот. Потом тут в вопросе самом такой, как бы, чуть-чуть, «tricky», что называется. Значит, да, конечно, DMP сам, когда вы его используете, не требует добавок уксусного ангидрида, но, чтобы его получить, нужно его погреть в уксусном ангидриде, ну, как бы как в растворителе. Так что тут вопрос, да, как бы, ну, основное, что почему мы сравниваем с IBX? Потому что мы получаем, те реагенты, которые являются прекурсорами для вот условно диацетокси-производного. То есть, условно, мы получаем аналоги IBX, потому что IBX является прекурсором DMP. Но только, чтобы получить DMP, вам нужно его погреть в уксусном ангидриде там с добавками кислоты. А чтобы получить нашу производное, вы можете делать, это *in situ*, соответственно, у вас есть стабильный, хранящийся на воздухе прекрасно при комнатной температуре, который вы можете в реакции самой превратить в нестабильный аналог DMP. Вот. Поэтому именно из этих соображений это не сравнивалось с DMP. Ну, если сравнивать с DMP, то здесь много что будет проигрывать, очевидно, да, скажем?

Так, значит, также уже это, ну, как бы, что это такой, как бы такая точка в работе, которая всех привлекает. Ну, я просто повторю немного, что да, по сравнению с классическими методами именно синтетическая применимость, если вы хотите синтезировать бензамиды, наверное, вы не будете так делать. Вот. Но, как я говорил, уже альтернативные методы активно развиваются. И вот один из методов – это как раз арилирование изонитрилов с последующим присоединением воды. В основном это всё проводится с металлами при нагреве, мало примеров более мягкой активации. Вот мы как бы сначала думали, что мы возьмём такой более активный арилирующий агент, и всё будет у нас здорово. Получилось тоже здорово, я считаю, но не настолько, насколько мы ожидали. Пусть это синтетический, не такой... Не такую большую синтетическую применимость этот метод имеет, но он нам дал очень много именно в контексте понимания того, как с этим лучше работать вообще. Потому что, как я уже говорил, в целом я уже не про фотохимические реакции, а в целом, я говорю, что реакции иодониевых солей с изонитрилами известно там буквально несколько работ. Так, значит, ну это продолжение тут, это как бы для проформы так, чтоб всё было.

Выход алифатических альдегидов **2.3q-2.3r** при окислении с помощью **2.2a** довольно низкие. С чем это может быть связано? Известно, что алифатические спирты намного хуже окисляются, чем активированные аллильные или бензильные, потому что у них вот этот протон, который в α -положении, он как бы менее подвижен. И низкие выходы и неполная конверсия, ну то есть, в основном низкие выходы, связаны с неполной конверсией просто исходного спирта.

Так, замечание. Так, тут я со всем с этим согласен. Спасибо большое, что замечаете это. Единственное, вот тут, вы, наверное, я как бы согласен. Вы, наверное, имеете в виду, что, когда в экспериментальной части идёт, допустим, структура, потом название и шифр, и потом двоеточие и как синтезировалось? Да. Потому что я очень долго не мог понять, потому что у меня вот идёт описание экспериментальной процедуры, и в конце написано название по IUPAC. Было получено такое-то соединение. Так что я тут согласен, что это может быть не так, как привычно всем оформлено, но там их не вообще нет. Вот. Так. А, всё, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Удовлетворены?

Официальный оппонент – к.х.н. Толстиков Святослав Евгеньевич

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Итак, мы дошли до общей дискуссии. Кто хотел бы выступить?

Член диссертационного совета – д.х.н. Иванов Андрей Викторович

Нельзя же без дискуссии.

Да, уважаемые коллеги, я думаю, что мы сегодня так хорошо поработали, что формально хотя бы что-то сказать надо. Безусловно, работа вызвала столько вопросов именно потому, что у неё есть две характерные черты. С одной стороны, это академическая любимая черта – проявление традиционных исследований некой

школы, за которые нас очень часто ругают, потому что считают, что «вот, одно и то же, обсасываем» и так далее, что многим не нравится. Но тем не менее академичность подхода и общность исследований огромного коллектива на протяжении многих лет, который, ну, он здесь имеет место быть, это, безусловно, развитие традиционной школы. И мы это видим. С другой стороны, мы хорошо видим, что эта школа постоянно ищет, во-первых, новые применения, новые идеи и, самое главное, она всё время находится вот на том, что называется таким американским словом – фронтир, но слово старое, слово из времён освоения Америки, да? Поэтому вот фронтирность этих исследований тоже нужно отметить. Опирается на последние достижения, всё время обсуждаются подходы с масштабированием. Да, смешно смотрится масштабирование на грамм, но тем не менее, это тенденция времени и эта тенденция здесь отражена.

Это нельзя не отметить, но я хотел бы отдельно сказать о том, что далеко не всегда сам соискатель производит такое хорошее впечатление. Я думаю, все согласятся, что нет ни малейшего сомнения, что абсолютно всё человек сделает сам. Через него прошли все статьи, он понимает абсолютно чётко, зачем он это делал, как он это делал. И в данном случае, с учётом того, что кандидатская — это квалификационная работа, я считаю, что перед нами точно состоявшийся кандидат, безусловно, призываю все голосовать за присуждение степени кандидата химических наук.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Андрей Викторович. Так, больше желающих нет? Ну, на мой взгляд, всё совершенно очевидно. Весь ход сегодняшней защиты говорит о том, что у нас готовый кандидат наук, которому осталось только формально подтвердить нашему дисс. совету, и сейчас вам заключительное слово.

Соискатель – Антонкин Никита Сергеевич

Так. Ага. Спасибо всем, что пришли. Но какие-то люди не могли не прийти. Так что вам спасибо особенно, потому что вы были обязаны. Спасибо оппонентам. В особенности, да, тем, кто преодолел большой путь сюда. Ну и тем, кто преодолел менее большой путь, ну, пешком, наверное, я надеюсь. Вот, для спорта, так сказать. Спасибо диссертационному совету, отдельное спасибо научному руководителю. Павел

Сергеевич Постников, доктор химических наук. Уважаемый человек. Ну, я не знаю, много слов нету, просто спасибо за всё.

Значит, спасибо всем гостям, которые приехали из Томска, которые пришли из Новосибирска, которые были тем более не обязаны сюда приходить и всё равно пришли. Вот это очень здорово. Кто-то даже приехал.

Так, ещё я пару человек упомяну, значит, хочется упомянуть человека-студента, Метальникову Надежду, которая очень много помогает в экспериментальной работе. Вот. Потом хочется упомянуть с другой стороны. Её сегодня нет, я не знаю, я вообще ей скинул ссылку, но у неё сейчас, возможно, пять или четыре утра, так что возможно, Власенко Юлия Александровна не слушает сейчас, но ей, в общем, спасибо за то, что она была как бы то, что называется мини-боссом, когда я был в магистратуре, потом начало аспирантуре, и она поставила мне, значит, то, как я отношусь к научной работе. И самое главное, умела очень подобрать слова для мотивации.

В целом выражаю благодарность всем своим друзьям, всем своим коллегам, потому что каждый из них как-то на меня повлиял, что я сегодня здесь стою. Вот. Всем спасибо. Было очень приятно здесь выступить в этом прекрасном совете.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Переходим к процедуре голосования. Сергей Сергеевич, вам слово.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Так, уважаемые коллеги, в счётную комиссию предлагается выбрать Лузину Ольгу Анатольевну, Шелковникова Владимира Владимировича и Иванова Андрея Викторовича. Для процедуры голосования всё готово, комиссия может приступить. Кто за? За такую комиссию? Против? воздержались? Единогласно. Комиссия может приступить к работе.

Проходит процедура тайного голосования

Член диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна

Так, уважаемые коллеги, комиссия готова огласить результаты. Быстро закончила свою работу. На заседании присутствовал 21 член совета, по профилю рассматриваемой диссертации – 9, розданных бюллетеней – 21, осталось не розданных – 4. Оказалось в урне бюллетене – 21. Из них «за» – 21, «против» – 0, «недействительных» – 0.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Кто за утверждение протокола счётной комиссии? Против? Воздержались? Единогласно. Ну что, поздравляю. Действительно блестящая защита. Всем была разослана. Вот. Хорошо, что Алексей Васильевич его внимательно читает. Заключение. Так, Никита Сергеевич, это для вас.

Член диссертационного совета – д.х.н. Ткачев Алексей Васильевич

В проекте заключения, которое было разослаано, есть множество лишних запятых, я их предлагаю выкинуть.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Глубоко «за».

Член диссертационного совета – д.х.н. Ткачев Алексей Васильевич

Есть несколько лишних слов, которые предлагаю убрать, и есть недостающие слова маленькие, которые предлагаю вставить. Я всё это отметил, я вам передам. Здесь ещё вот, что написано: «на автореферат диссертации поступило два положительных отзыв.» Во-первых, падежов не хватает.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Да, падежов не хватает.

Член диссертационного совета – д.х.н. Ткачев Алексей Васильевич

По-моему, три, а не два. И ещё я предлагаю не повторять вслед за автором-соискателем термины типа фоторедокс-катализируемые условия. Просто оставить фотокатализируемыми и всё.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Хорошо.

Член диссертационного совета – д.х.н. Ткачев Алексей Васильевич

Это проще и понятнее. Потому что фоторедокс, как-то, кажется, больше на лабораторной журнал. Ну, собственно, и всё.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

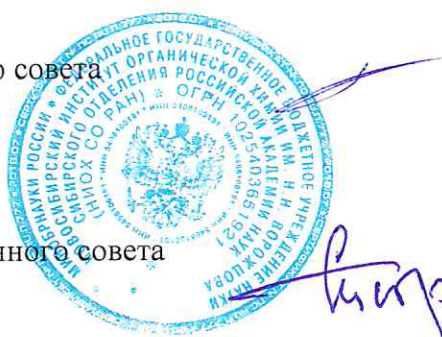
Так, спасибо. Кто за то, чтобы принять заключение с учётом вот этих исправлений? Против? Воздержались? Всё. Всем большое спасибо за работу. Теперь уже не для записи.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор РАН

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н.



Волчо К. П.

Патрушев С. С.