

УТВЕРЖДАЮ:



Проректор по науке и  
трансферу технологий  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ  
Л. Г. Сухих

» 06 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### **федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»**

Диссертация «Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода» выполнена в исследовательской школе химических и биомедицинских технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

В 2012 году Власенко Юлия Александровна поступила в Национальный исследовательский Томский политехнический университет в Институт природных ресурсов по направлению «18.03.03 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики (ХХТ и ХК). В 2016 году окончила бакалавриат с отличием, защитив выпускную квалификационную работу с присвоением квалификации бакалавр по направлению «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

В 2018 году с отличием закончила магистратуру НИ ТПУ, защитила магистерскую диссертацию с присвоением квалификации магистр по направлению «18.04.01 – Химическая технология», профиль «Химическая технология продуктов органического и нефтехимического синтеза».

В 2018 году поступила в аспирантуру ФГАОУ ВО НИ ТПУ по специальности 18.06.01 «Химическая технология органических веществ», в 2021 году переведена на специальность 02.00.03 «Органическая химия (Химические науки)» со сдачей кандидатского минимума.

Научный руководитель – Постников Павел Сергеевич, д.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ.

В ходе обсуждения работы были заданы следующие вопросы, на которые соискатель дал исчерпывающие ответы:

1. *m*CPBA оказался более эффективным для окисления, чем Oxone в серной кислоте, какое у вас есть объяснение этому?

2. Слайд 8. Сочетание высокой стабильности и реакционной способности очень интересно. Мы не первый раз наблюдаем такой эффект, сочетания высокой стабильности и реакционной способности, например, IBXOTf, который даже не взрывается при плавлении, в то же время окислял углеводороды. Какое объяснение здесь Вы находите, в Вашем случае?

3. Слайд 13. Прокомментируйте реакцию в воде.

4. Слайд 13. Конечно, мы много изучали реакционную способность, влияние орто-эффекта, электронных эффектов, даже выявили понятие «пара-эффект». Были случаи, когда производное мезитилена оказывалось менее реакционноспособным, чем, например, производные толуола. Какое объяснение селективности Вы здесь находите?

5. Слайд 4. Здесь Вы переходите от 2-иодбензойной кислоты к Вашим гетероциклам. Обучающий для меня вопрос – а нет ничего поближе, например, амидной иодбензойной кислоты, диметиламид? Чтобы вещества были ближе по структуре; тут заменяется и гетероцикл, и связь иод-азот, а не иод-кислород.

6. Почему Вы начали введение с кислородсодержащих агентов? Разумнее было бы начать с известных азотсодержащих, зачем делать два таких введения?

7. Слайд 8. Здесь внезапно появляется сульфоксидирование, которое никак не обсуждается, и исключительно с точки зрения взаимосвязи «реакционная способность – устойчивость». Может стоит больше упомянуть, что Вы обнаружили, что сульфоксидирование идет, и больше это обсудить.

8. Слайд 13. Зачем нужна была оптимизация, если при исследовании селективности Вы уже добиваетесь количественного выхода? Что Вы оптимизировали?

9. Слайд 15. Насколько вообще синтетически важен этот подход? Какие-то из этих соединений Вашим методом получить проще, чем известными, или нет?

10. Замечание по нумерации веществ в презентации

11. В автореферате применена новая номенклатура, которая будет действовать с приема аспирантов 2022 года. Вопрос - А Совет уже тоже перешел на новую номенклатуру?

**Актуальность диссертационного исследования.** Трендом развития синтетической органической химии является переход к более экологичным и возобновляемым ресурсам. Активно развивающаяся в последнюю четверть века область современного органического синтеза – химия гипервалентного иода является перспективным инструментом для достижения поставленных задач. Реагенты на основе гипервалентного иода уже успели зарекомендовать себя в качестве экологически безопасной альтернативы катализаторам на основе тяжелых металлов, не уступая им в реакционной способности. Активность соединений гипервалентного иода (СГИ) может

варьироваться в широких пределах в зависимости от строения молекулы, причем критическое влияние имеет заместитель в орто-положении иодарена. Наличие координирующей группы в существенной степени оказывает влияние на физико-химические свойства реагентов. Тем не менее, традиционно, химия СГИ концентрировалась на формировании внутримолекулярного контакта атома иода с кислородом. Наличие же гетероциклических фрагментов в структуре СГИ (особенно азогетероциклов) способно привести к созданию новых реагентов с уникальными свойствами за счет формирования контактов между атомом иода(III) и азотом гетероцикла. Разработке новых СГИ, содержащих азогетероциклы, и исследованию их синтетической применимости, посвящено данное исследование.

#### **Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертационной работе**

Представленные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Автором был проведен анализ литературных данных по тематике исследования, внесен вклад в формирование общего направления работы и постановку конкретных задач. Лично автором осуществлена большая часть химических экспериментов, включая выделение и очистку продуктов, структурную идентификацию продуктов с использованием спектральных данных, выращивание монокристаллов для РСА, получение термогравиметрических данных. Часть исследований в данном разделе выполнена магистрантом ИШХБМТ НИ ТПУ Антонкиным Н.С. под непосредственным руководством соискателя. Соискателем внесен существенный вклад в подготовку научных публикаций по теме исследования, также автор представлял доклады о представленных результатах на научных конференциях.

#### **Степень достоверности полученных теоретических и экспериментальных результатов**

Достоверность изложенных в работе результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования структур и тщательностью проведения эксперимента. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, температурой плавления (ДСК), данными рентгеноструктурного анализа. При выполнении данного исследования было синтезировано 253 соединения, из них 163 синтезированы впервые.

#### **Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. Предложены синтетические подходы к новым производным  $\lambda^3$ -иоданов, координированных с азотом, на основе 2-(2-иодфенил)-бензимидазолов и показана их высокая реакционная способность в реакциях синтеза новых N-координированных иодониевых солей.

2. Выявлено, что энергия термического разложения псевдоциклических N-координированных иоданов сильно зависит от их

строения, особенно, от соотношения C/N в молекуле и показано, что менее термически стабильные реагенты проявляют большую активность в окислительных превращениях.

3. Обнаружены селективные реакции взаимодействия псевдоциклических N-координированных иодониевых солей с различными нуклеофилами, приводящие к ценным гетероциклическим продуктам.

4. Предложены синтетические подходы к новому классу имидазолсодержащих циклических иодониевых солей, и показана их высокая реакционная способность в реакции образования бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов.

5. Получены и охарактеризованы 163 новых соединения (орто-функционализованные арилзамещенные гетероциклы, тозилаты, гетероциклические иодониевые соли, бензо[5,1-*b*]имидазотиазолы).

#### **Практическая значимость работы заключается в следующем:**

1. Разработан удобный и простой метод синтеза псевдоциклических  $\lambda^3$ -иоданов, содержащих тесный контакт между атомами N-I на основе 2-(2-иодфенил)-бензимидазолов

2. Разработаны удобные и селективные методы орто-функционализации арилзамещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей, в том числе в *one-pot* исполнении.

3. Разработан метод синтеза новых имидазолсодержащих циклических иодониевых солей с использованием дешевых и экологичных окислителей и предложены синтетические процедуры их конверсии в бензо[5,1-*b*]имидазотиазолы.

4. Предложены рекомендации по подбору окислительных агентов на основе N-координированных  $\lambda^3$ -иоданов с учетом принципов безопасности и эффективности окисления.

#### **Ценность научных работ соискателя:**

Власенко Ю.А. опубликовано 11 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и 11 материалов докладов на конференциях различного уровня.

Ценность научных работ заключается в фундаментально значимых аспектах - открытии новых классов гетероциклических производных гипервалентного иода и выявлении критичного влияния координации N-I на физико-химические и химические свойства реагентов. И в синтетически значимых аспектах – разработаны простые и удобные методы орто-функционализации арил-замещенных гетероциклов широким рядом нуклеофилов с использованием псевдоциклических иодониевых солей и синтетический подход к бензо[5,1-*b*]имидазотиазолам с использованием имидазолсодержащих циклических иодониевых солей

#### **Специальность, которой соответствует диссертация:**



Диссертация Власенко Ю.А. соответствует специальности 1.4.3 «Органическая химия».

**Полнота изложения материалов диссертации.** Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

*Статьи в Международных базах данных Scopus и Web of Science: 4*

1. Antonkin N. S., **Vlasenko Y. A.**, Yoshimura A., Smirnov V. I., Borodina T. N., Zhdankin V. V., Yusubov M. S., Shafir A., Postnikov P. S. Preparation and Synthetic Applicability of Imidazole-Containing Cyclic Iodonium Salts. // Journal of Organic Chemistry. - 2021 - Vol. 86 - №. 10. - P. 7163-7178.

2. **Vlasenko Y. A.**, Yusubov M. S., Shafir A., Postnikov P. S. Hypervalent iodine in the structure of N-heterocycles: synthesis, structure, and application in organic synthesis. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2020 - Vol. 56 - №. 7. - P. 854-866.

3. Boelke A., **Vlasenko Y. A.**, Yusubov M. S., Nachtsheim B. J., Postnikov P. S. Thermal stability of N-heterocycle-stabilized iodanes – a systematic investigation. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2019 - Vol. 15. - P. 2311-2318.

4. **Vlasenko Y. A.**, Postnikov P. S., Trusova M. E., Shafir A., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Yusubov M. S. Synthesis of Five-Membered Iodine–Nitrogen Heterocycles from Benzimidazole-Based Iodonium Salts. // Journal of Organic Chemistry. - 2018 - Vol. 83 - №. 19. - P. 1-46.

*Тезисы докладов конференций: 7*

5. Антонкин Н. С., **Власенко Ю. А.** Орто-функционализация 2-фенилбензимидазолов с использованием иодониевых солей // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2 томах, Томск, 17-20 Мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - Т. 1 - С. 159-160.

6. Антонкин Н. С., **Власенко Ю. А.**, Постников П. С. Новые циклические имидазолсодержащие иодониевые соли – кратчайший путь к полианнелированным гетероциклическим системам // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 159-160.

7. Antonkin N. S., **Vlasenko Y. A.**, Yusubov M. S., Shafir A., Postnikov P. S. Preparation of fused heterocyclic compounds via iodine exchange // International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019»: program and abstracts, Moscow, November 18-22, 2019. - Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2019 - p. 134.

8. **Vlasenko Y. A.**, Postnikov P. S., Yoshimura A., Shafir A., Zhdankin V. V., Yusubov M. S. Sustainable synthetic methodology for preparation of new class hypervalent iodine reagents containing N-I bond // 20th Tetrahedron

Symposium: Program and Abstracts, Бангкок, Таиланд, 18.06.2019 - 21.06.2019.

9. **Власенко Ю. А.** Синтез, особенности структуры и реакционной способности производных поливалентного иода на основе 2-(2-иодпиридил)-бензимидазола // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - С. 153-154.

10. **Власенко Ю. А.,** Постников П. С., Шафир А., Юсубов М. С. Новый метод синтеза аннелированных гетероциклических систем с использованием иодониевых солей // V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии: сборник тезисов, Владикавказ, 10-14 Сентября 2018. - Владикавказ: Профобъездат, 2018 - С. 289.

11. **Vlasenko Y. A.,** Postnikov P. S., Yoshimura A., Shafir A., Zhdankin V. V., Yusubov M. S. Preparation and structure evaluation of new polyvalent iodine compounds containing N-I bond // 6th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (ICHIC-2018): Program and Abstracts, Кардифф, July 1-4, 2018. - Cardiff: Cardiff University, 2018 - p. 50.

Полученные результаты представлялись на российских и международных конференциях: 6th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (Кардифф, Великобритания, 2018), V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018), Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019, 2020, 2021), 20th Tetrahedron Symposium (Бангкок, Таиланд, 2019), International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (Москва, 2019).

Диссертация «Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода» Власенко Юлии Александровны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия».

Заключение принято на научном семинаре исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО НИ ТПУ.

Присутствовало на заседании 16 чел.

Результаты голосования: «за» - 16 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, Протокол № 2 от 24 мая 2022 г.

Председатель научного семинара,  
Директор ИШХБМТ, д.х.н.,  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ

М.Е. Трусова

Секретарь научного семинара

В.А. Морозова