

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Академику РАН М.П. Егорову

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА


Я, Постников Павел Сергеевич, доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Сегиды Олега Олеговича на тему: «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Д.х.н., профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»


П.С. Постников
«12» ноября 2024 г.

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ





Новикова В.Д.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Сегиды Олега Олеговича

«Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания»

по специальности 1.4.3 – органическая химия

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Постников Павел Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук 1.4.3. (02.00.03), 1.4.4.(02.00.04)
Ученое звание	-
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Почтовый индекс, адрес организации	634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Веб-сайт	https://tpu.ru/
Телефон	8 (903) 913 60 29
Адрес электронной почты	postnikov@tpu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Aliyarova I. S., Tupikina E. Y., Soldatova N. S., Ivanov D. M., Postnikov P. S., Yusubov M., Kukushkin V. Y. / Halogen Bonding Involving Gold Nucleophiles in Different Oxidation States // <i>Inorganic Chemistry</i> . – 2022. – Т. 61, № 39. – С. 15398-15407. 2. Bainova P., Joly J.-P., Urbanova M., Votkina D., Erzina M., Vokata B., Trelin A., Fitl P., Audran G., Vanthuyne N., Vinklerek J., Svorcik V., Postnikov P., Marque S. R. A., Lyutakov O. / Plasmon-Assisted Chemistry Using Chiral Gold

Helicoids: Toward Asymmetric Organic Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2023. – T. 13, № 19. – C. 12859-12867.

3. Gulyaev R., Semyonov O., Mamontov G. V., Ivanov A. A., Ivanov D. M., Kim M., Švorčík V., Resnati G., Liao T., Sun Z., Yamauchi Y., Postnikov P. S., Guselnikova O. / Weak Bonds, Strong Effects: Enhancing the Separation Performance of UiO-66 toward Chlorobenzenes via Halogen Bonding // *ACS Materials Letters*. – 2023. – T. 5, № 5. – C. 1340-1349.

4. Guselnikova O., Lim H., Kim H.-J., Kim S. H., Gorbunova A., Eguchi M., Postnikov P., Nakanishi T., Asahi T., Na J., Yamauchi Y. / New Trends in Nanoarchitected SERS Substrates: Nanospaces, 2D Materials, and Organic Heterostructures // *Small*. – 2022. – T. 18, № 25. – C. 2107182.

5. Guselnikova O., Semyonov O., Sviridova E., Gulyaev R., Gorbunova A., Kogolev D., Trelin A., Yamauchi Y., Boukherroub R., Postnikov P. / “Functional upcycling” of polymer waste towards the design of new materials // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – T. 52, № 14. – C. 4755-4832.

6. Kogolev D., Semyonov O., Metalnikova N., Fatkullin M., Rodriguez R. D., Slepicka P., Yamauchi Y., Guselnikova O., Boukherroub R., Postnikov P. S. / Waste PET upcycling to conductive carbon-based composite through laser-assisted carbonization of UiO-66 // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – T. 11, № 3. – C. 1108-1115.

7. Neubertova V., Guselnikova O., Yamauchi Y., Olshtrem A., Rimpelova S., Čížmár E., Orendáč M., Duchon J., Volfova L., Lancok J., Herynek V., Fitl P., Ulbrich P., Jelinek L., Schneider P., Kosek J., Postnikov P., Kolska Z., Svorcik V., Chertopalov S., Lyutakov O. / Covalent

	<p>functionalization of Ti₃C₂T MXene flakes with Gd-DTPA complex for stable and biocompatible MRI contrast agent // <i>Chemical Engineering Journal</i>. – 2022. – Т. 446. – С. 136939.</p> <p>8. Semenov A. V., Baykov S. V., Soldatova N. S., Geyl K. K., Ivanov D. M., Frontera A., Boyarskiy V. P., Postnikov P. S., Kukushkin V. Y. / Noncovalent Chelation by Halogen Bonding in the Design of Metal-Containing Arrays: Assembly of Double σ-Hole Donating Halolium with CuI-Containing O,O-Donors // <i>Inorganic Chemistry</i>. – 2023. – Т. 62, № 15. – С. 6128-6137.</p> <p>9. Soldatova N. S., Suslonov V. V., Ivanov D. M., Yusubov M. S., Resnati G., Postnikov P. S., Kukushkin V. Y. / Controlled Halogen-Bond-Involving Assembly of Double-σ-Hole-Donating Diaryliodonium Cations and Ditopic Arene Sulfonates // <i>Crystal Growth & Design</i>. – 2023. – Т. 23, № 1. – С. 413-423.</p> <p>10. Vlasenko Y. A., Kuczmera T. J., Antonkin N. S., Valiev R. R., Postnikov P. S., Nachtsheim B. J. / Site Selective Concerted Nucleophilic Aromatic Substitutions of Azole-Ligated Diaryliodonium Salts // <i>Advanced Synthesis & Catalysis</i>. – 2023. – Т. 365, № 4. – С. 535-543.</p> <p>11. Votkina D., Petunin P., Miliutina E., Trelin A., Lyutakov O., Svorcik V., Audran G., Havot J., Valiev R., Valiulina L. I., Joly J.-P., Yamauchi Y., Mokkaath J. H., Henzie J., Guselnikova O., Marque S. R. A., Postnikov P. / Uncovering the Role of Chemical and Electronic Structures in Plasmonic Catalysis: The Case of Homolysis of Alkoxyamines // <i>ACS Catalysis</i>. – 2023. – Т. 13, № 5. – С. 2822-2833.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по</p>	<p>Не являюсь</p>

совместительству)?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь


 / П.С. Постников
 «12» ноября 2024 г.

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ  /В. Д. Новикова



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Сегиды Олега Олеговича
«Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с *-CH*, *-OH* и *-NH*
фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания», представленной на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Методы окислительной функционализации С-Н связей являются одним из основополагающих столпов современного органического синтеза в силу атомной эффективности процессов и возможности внедрения различных функциональных групп. Отдельным преимуществом данных процессов является возможность их реализации в исключительно мягких условиях с использованием энергосберегающих методов активации – фото- и электрохимии.

Диссертационное исследование Сегиды О.О. направлено на разработку новых электрохимических и фотохимических методов активации соединений, содержащих СН-, ОН- и NH-фрагменты, и использование их в реакциях окислительного сочетания с образованием С-О, С-С, С-N, N-O связей. Данное направление развития методологии органического синтеза отличается крайне высокой актуальностью и потенциальной применимостью в синтетической практике. Автор ставит перед собой весьма амбициозные задачи, которые, при всей их сложности и комплексности, успешно решаются в ходе исследования. Разработанные им методы генерации различных радикалов в мягких условиях с использованием методов фото- и электроактивации существенно расширяют арсенал современных методов синтеза приводящих к образованию связей С-О, С-С, С-N, N-O.

Диссертация построена традиционным образом и содержит введение, литературный обзор, основную главу, представляющую описание результатов и их обсуждение, а также экспериментальную часть и список литературных источников. Введение включает в себя обоснование тематики исследования, а также необходимые разделы, описывающие актуальность, научную новизну и практическую значимость исследования, а также необходимые формальные разделы. Первая глава, представленная обзором литературных источников, посвящена радикальным превращениям винилазидов. Стоит отметить, что представленный анализ литературных источников отличается полнотой и глубиной анализа приведенной информации. В третьей главе обсуждаются результаты диссертационного исследования, включающие процедуры оптимизации экспериментальных процедур, исследование границ применимости методов, а также необходимые обсуждения механизмов процессов. В экспериментальной части содержатся сведения о используемых методах

экспериментальных исследований, используемых реактивах и материалах, а также приводятся описания экспериментальных процедур и спектроскопических данных, доказывающих строение полученных веществ.

В рамках диссертационной работы автором использовался широкий круг методов характеристики структуры полученных продуктов, представляющих собой золотой стандарт для органического синтеза (ЯМР, масс-спектропия высокого разрешения). Кроме того, для исследований некоторых аспектов механизмов реализованных процессов активно вовлекались и современные физико-химические методы исследований – например, циклическая вольтамперометрия и ЭПР-спектропия. Вообще, диссертационное исследование реализовано на крайне высоком методологическом уровне, что не вызывает сомнений в **достоверности полученных результатов.**

Диссертационное исследование отличается **высокой научной новизной.** Так, автором разработаны концептуально новые подходы к активации широкого ряда соединений в условиях фото- и электрокатализа для проведения процессов окислительного сочетания. К числу важнейших результатов можно смело отнести и методы генерации фталимид-N-оксильного радикала, активации винилазидов, а также генерирования соединений гипервалентного иода(III) в электрокаталитическом режиме.

Практическая значимость исследования определяется серией удобных методов синтеза ценных органических производных, включающих труднодоступные пирролы и азирины, а также пиразолы. В целом, практическое значение разработанных диссертантом методов сложно переоценить – активное использование фото- и электроактивации в методологии органического синтеза пусть и не является идеально «зеленым», но существенно повышает энерго- и ресурсоэффективность. Поэтому, стоит ожидать и дальнейшего развития разработанных синтетических подходов уже с точки зрения развития технологий.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных и образовательных организациях, например в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Новосибирском институте органической химии СО РАН, Иркутском институте химии СО РАН, а также Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Новосибирском государственном университете, Уральском федеральном университете, Томском политехническом университете, Нижегородском национальном исследовательском университете им. Н.И. Лобачевского и других.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Некоторые терминологические приемы, применяемые автором диссертации,

вызывают дискуссионные вопросы о правильности их использования. Например, крайне часто встречается выражение «под действием электрического тока». Так, наложение потенциала на электроды в ячейке приводит сразу несколько эффектов, включая и формирование электромагнитных полей. Однако, автор в своем исследовании обычно имеет дело с вполне конкретными процессами электрохимического окисления. Может быть, стоит все-таки использовать термины «в условиях электрохимического окисления» и тд?

2. Исследовались ли ограничения метода функционализации алкенов PINO-радикалами? Весьма интересным является поведение стильбенов в данных процессах. Кроме того, исследовалось ли влияние конфигурации интернальных алкенов на процесс?
3. Механизм процесса функционализации радикалов, представленный на схеме 1.1 (стр. 72) подразумевает каталитическое действие пиридина как основания. Были ли попытки уменьшить его количество, как это было сделано в последующих экспериментах с винилазидом? Тот же вопрос возникает для реакций функционализации винилазидов. Механизм подразумевает «регенерацию» пиридина, однако, уменьшение его загрузки ведет к падению выхода продукта. Почему?
4. Возникают вопросы и к разделу о функционализации винилазидов в присутствии PIFA. Были ли попытки замены производных иодбензола на другие реагенты? Например, ИВА и его производные? Кроме того, автор постулирует радикальный механизм процесса на основании литературных данных. Однако, в общем смысле, реакция может протекать и по электрофильному пути, где активный реагент может генерироваться в ходе обмена лигандов при реакции PIFA с NHPI.
5. Для электрохимической генерации производных гипервалентного иода в синтезе пиразолов автор ограничился лишь «классическими» иодаренами. Были ли попытки ввести в реакцию 2-иодбензойные кислоты? Или, например, были ли попытки использовать элементарный иод или TBAI?
6. Общий вопрос к экспериментальной части. Автор указывает, что растворители перед использованием перегонялись. А нужно ли их тщательно дегазировать? Вообще, в целом, оценивалось ли влияние чистоты растворителей на электрохимические процессы?
7. Интуитивно, позитивные эффекты от внедрения электро- и фотохимических методов являются вполне очевидными. Однако, несмотря на это, электрохимические процессы отличаются малой эффективностью реакционной массы (RME) из-за использования электролита, а, например, фотохимические процессы, имеют крайне

низкий квантовый выход, зависимый, к тому же, от материала реактора и метода освещения. Проводились ли попытки сравнения эффективности предложенных методов с традиционными с использованием количественных метрик (где это вообще возможно)?

Прочие замечания:

В схеме 2 автореферата (схема 1 в диссертации) стоило бы указать и образование N-O связи.

На стр. 64 диссертации автор утверждает: «Одной из главных задач в области разработки радикальных процессов дифункционализации алкенов является подбор окислительных систем, в которых будет достигаться необходимая селективность, и при этом не будут проходить процессы переокисления.» Стоило бы уточнить, о какой именно селективности идет речь.

Кроме того, в работе встречаются опечатки, логические ошибки и незавершённые предложения:

Стр. 13, схема 6 – «ептаметилкобиринат»

Стр. 26, схема 19 – «эфиров ганча»

Стр. 44 – «иодид-катиноа»

и т.д.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Сегида Олега Олеговича «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, является законченным научным исследованием, в котором разработаны новые методы функционализации важнейших органических молекул с образованием связей C-O, C-C, C-N, N-O в условиях фото- или электрохимической активации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых международных журналах, отвечающих требованиям ВАК, и 14 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Заключение

В диссертационной работе Сегида Олега Олеговича «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» решены важные задачи по разработке новых методов синтеза и превращений важных органических веществ, а также исследованию их механизмов. Представленная работа по своим актуальности, новизне и значимости полученных

результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 16.10.2024 г.), а ее автор Сегида Олег Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

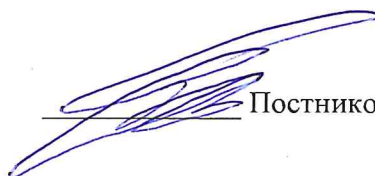
Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: postnikov@tpu.ru

29.11.2024



Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ



Новикова В.Д.