ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию Солдатовой Натальи Сергеевны
«Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей, иодиларенов и их производных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия

Разработка новых эффективных методов направленного синтеза органических соединений, обладающих практически полезными свойствами, является одной из ключевых задач современной органической химии. При этом разрабатываемые методы синтеза помимо высокой эффективности должны отвечать требованиям экологии и экономики (минимум затрат трудоресурсов, реактивов и вспомогательных материалов). В свою очередь, дальнейшее развитие органического синтеза невозможно без создания новых эффективных реагентов. Такими уникальными реагентами, которые в значительной степени определяют направление развития многих современных тенденций органического синтеза, являются соединения поливалентного иода.

С момента синтеза Вильгеродтом в 1886 г первого представителя этого класса соединений – фенилиодозохлорида, органические соединения иода в высоковалентных состояниях из малопонятной экзотики превратились в мощный инструмент современного органического и элементоорганического синтеза, позволяющий осуществить широчайший спектр процессов функционализации, прежде всего реакции окисления разнообразных органических и элементоорганических субстратов, в том числе сложнейших природных объектов. Особый интерес к окислительным системам на основе поливалентных иодпроизводных обусловлен не только их высокими эффективностью и селективностью, но и возможностью многократного регенерирования. Кроме того, эти ценные окислители являются перспективной заменой токсичных реагентов на основе тяжелых металлов, что в полной мере соответствует концепции «зеленой» химии.

Вместе с тем, химия гипервалентных производных иода требует дальнейшего развития. Прежде всего, необходимы новые методы и подходы, позволяющие осуществлять эффективный синтез этих соединений. Важными задачами являются синтез новых представителей этого ряда и расширение знаний о реакционной способности уже известных соединений. Кроме того, нельзя исключать, что некоторые из соединений поливалентного иода являются промежуточными продуктами метаболизма иода в живых системах. А изучение таких сложных процессов может быть реализовано на знаниях, полученных для базовых органических соединений.

В связи с вышеизложенным, **диссертационная работа** Солдатовой Н.С., посвященная разработке новых методов синтеза соединения поливалентного иода и изучению их реакционной способности, **является**, без сомнения, **актуальной**. В пользу этого утверждения свидетельствует также наличие

нескольких престижных грантов и программ, при поддержке которых выполнялась работа – два гранта РНФ, один грант РФФИ, программа повышения конкурентоспособности ТПУ.

Целью работы является разработка новых методов синтеза соединений поливалентного иода с использованием Оксона как окислителя, а также изучение реакционной способности 1-арилбензиодоксолонов в реакциях нуклеофильного замещения и производных 2-иодилбензойной кислоты в реакциях окисления. Рецензируемая работа логически развивает и дополняет более ранние исследования, проведенные проф. Юсубовым М.С. и проф. Жданкиным В.В., посвященные химии соединений поливалентного иода.

Диссертационная работа Солдатовой Н.С. изложена на 147 страницах и содержит все необходимые формальные атрибуты – введение, литературный обзор, обсуждение результатов собственных исследований, методики проведения экспериментов и описание синтезированных соединений, выводы и список использованных литературных источников из 243 наименований.

Структура работы не является традиционной.

Первая глава включает обзор литературы (стр. 9-36), посвященной методам синтеза арилиодониевых солей – наиболее распространенных представителей соединений поливалентного иода. Судя по объему и содержанию литературного обзора, автор в совершенстве ориентируется в обилии известных методов и подходов, направленных на получение арилиодониевых солей, в полной мере представляет достоинства и недостатки этих методов, понимает перспективы дальнейшего развития. Выбор темы обзора хорошо обоснован, текст логически структурирован и охватывает практически всю информацию по заявленной теме, которая полностью раскрыта, что позволяет оценить значимость собственных результатов, полученных автором на фоне глобальных мировых тенденций. Из обзора следует, что в настоящее время существует потребность в разработке и развитии новых эффективных промышленно ориентированных методов получения соединений поливалентного иода, представляющих значительный интерес в качестве ценных, а в ряде случаев незаменимых реагентов. Важно, что обзор завершается заключением, которое плавно позволяет перейти к обсуждению результатов собственных исследований, в результате чего текст обзора не выглядит оторванным от текста обсуждения собственных результатов.

Обсуждение результатов охватывает главы со второй по пятую (стр. 41-119). В отличие от традиционной манеры построения диссертации, когда методики экспериментов и спектральные описания синтезированных соединений приводятся в отдельной (как правило, завершающей) главе, в настоящей работе каждая из глав со второй по пятую завершается своей собственной экспериментальной частью. Такая нетрадиционная структура диссертации имеет свои как положительные, так и отрицательные стороны. С одной стороны, компилирование текста в такой манере уменьшает «трудозатраты» диссертанта, поскольку оформительская работа в этом случае сводится в основном к объединению в логической

последовательности собственных публикаций. С другой стороны, это усложняет задачу оппоненту по оценке работы «в целом», поскольку каждая глава выглядит излишне самодостаточной, и требуются дополнительные усилия для того, чтобы представить общую картину о соответствии диссертации критериям научного единства, о степени завершенности работы. Вместе с тем, вряд ли такое нетрадиционное построение структуры диссертации следует считать недостатком, тем более, что все формальные требования по фактическому наполнению как обсуждения результатов, так и экспериментальной части соблюдены.

Детальное ознакомление с материалами, приведенными в главах со второй по пятую, с текстом автореферата, а также с публикациями Солдатовой Н.С. позволяет сделать вывод, что сформулированная **цель работы успешно достигнута**. При этом получены **новые** интересные **результаты**, представляющие **фундаментальную значимость** и имеющие перспективы **практического использования**.

К таким результатам следует отнести, прежде всего, разработанные методы эффективного синтеза широкого массива диарилиодониевых солей и иодиларенов – ценных представителей производных, содержащих поливалентный иод, с использованием дешевого и экологичного окислителя – Оксона. В рамках этой части исследований найден подход к получению (4-арилиодоний)бензолсульфонатов - ранее неизвестному классу цвиттер-ионных диарилиодониевых солей. Кроме того, разработаны методы синтеза диарилиодониевых солей, содержащих кислотные остатки как неорганических, так и органических кислот, среди которых наибольший интерес представляют трифторацетаты и трифлаты.

С использованием теоретических и экспериментальных методов изучена реакционная способность ряда арилбензиодоксолонов при взаимодействии с азид-анионами. При этом проведена оценка влияния заместителей в структуре соединений на скорость реакции нуклеофильного замещения, протекающей с участием арилбензиодоксолонов под действием азида натрия. При проведении этого блока исследований диссертантом получена фундаментально важная информация о взаимосвязи структура-свойства в ряду изученных представителей поливалентных соединений иода, и показано, что, как и ожидалось, электроноакцепторные заместители ускоряют скорость реакции, однако селективность нуклеофильного замещения мало зависит от эффектов заместителей.

Интересные результаты касаются разработки метода получения ранее неизвестного перспективного окислителя – трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты. Высокая практическая значимость этой части работы в значительной степени обусловлена тем, что новый реагент проявил высокую эффективность при окислении трудноокисляемых органических и элементоорганических субстратов, прежде всего, таких как фторированные спирты, а также адамантан, антрон, *трет*-бутилциклогексанон.

Проведенные исследования выполнены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Диссертантом использован обширный набор современных физико-химических методов исследования (ЯМР, масс-спектрометрия, рентгено-структурный анализ, элементный анализ), которые применяются профессионально и обосновано. В связи с этим, достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывает сомнений. О высоком профессионализме соискателя свидетельствует получение малостабильных взрывоопасных производных, которые, тем не менее, были выделены и охарактеризованы.

Диссертация в целом отвечает критериям научного единства, результаты работы отражены в трех статьях в журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, а также представлены на всероссийских и международных конференциях в виде шести научных докладов. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации. Результаты исследования Солдатовой Н.С. в полной мере были донесены до научной общественности.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Однако приходится сформулировать несколько замечаний и дискуссионных моментов.

1. Найдено некоторое количество опечаток, пропущенных или лишних знаков препинания и пробелов, несогласований, стилистически неудачных выражений. Полный список этих малозначимых недостатков является излишним, чтобы приводить его в отзыве. Однако следует отметить опечатки в химических терминах и химически неудачные фразы: стр. 24 «трифторметилэтонол»; стр. 26, «Е-трифторметансульфонилокси-**этинил**(фенил)иодоний» – ацетилен не может иметь Е-изомера; «незамещенных по кольцу **А**» (стр. 55) – в кольце **А** как минимум два заместителя – иод и углерод карбоксильной группы; в слове «хроматограма» должно быть две буквы «м» (стр. 116, 117).

2. Имеются замечания-вопросы по оформлению экспериментальной части. Стр. 89, для соединения **23h** в спектре ЯМР ^{13}C ожидаемо наличие 10-ти сигналов атомов углерода ароматических колец, а приведены 9 сигналов; для соединения **23i** приведен неожиданно лишний сигнал углерода метильной группы, при этом вычисленные и обнаруженные данные HRMS намного отличаются. Для соединения **25b** (стр. 90) приводятся три сигнала углерода, хотя ожидаемо их должно быть четыре. Для соединения **25d** (стр. 90) интегральная интенсивность алкильных протонов не соответствует трем метильным группам. Кроме вышеизложенного, отсутствуют выходы продуктов в граммах. Не указано, какая серная кислота использована в эксперименте в Главе 4, хотя известно, что протонирующие, сульфирующие, окислительные свойства серной кислоты существенно меняются в разных

диапазонах концентрации, что может влиять на воспроизводимость результатов.

3. Антрон вряд ли следует считать «циклическим алканом» (стр. 109), скорее это ароматический кетон.

4. Можно было оптимизировать схему 68 на стр. 110, где трижды приводится одинаковая реакция с разным количеством окислителя.

5. В схеме 74 приводится окисление фторированного спирта – пентафторпропанола, который не использовался в диссертации.

6. В работе присутствует излишнее количество «англицизмов», например, «бороновые кислоты», «альдегидрол», в схемах условия и сопутствующая информация приводится на английском языке.

Имеется несколько дискуссионных моментов.

1. Как правило, термин «лиганд» используют для координационных соединений, при этом сам «лиганд» является донором электронной плотности. Насколько корректно использовать термин «лиганд» (стр. 11, 14, 22, 25, 26 и др.) по отношению к заместителям при атоме иода иодониевых соединений?

2. Имеется ряд моментов для дискуссии по обсуждению механизма взаимодействия 1-арилбензиодоксолонов с азидом натрия (Глава 3). Во-первых, из общих соображений очевидно, что нуклеофильное замещение должно протекать преимущественно в кольцо, в котором присутствуют наиболее сильные электроноакцепторные заместители. Однозначно, что это бензиодоксолоновое кольцо **A**, поскольку в качестве заместителя там присутствует как минимум фрагмент карбоксильной группы. Ни в одном из изученных случаев в ароматическом кольце **B** нет электроноакцепторных заместителей (кроме иода, который оказывает приблизительно одинаковое влияние на кольца **A** и **B**). Однако присутствуют электронодонорные метильные группы или атом хлора, для которого отрицательный индукционный эффект существенно нивелируется положительным мезомерным. В связи с этим не ясно, почему замещение должно «протекать с малой селективностью» (стр. 51). Во вторых, не ясно, в чем заключается «нетипичное влияние заместителей» (стр. 56), если электроноакцепторные заместители в кольце **A** и электронодонорные в кольце **B** ожидаемо ориентируют замещение в кольцо **A**. В-третьих, конечно, полуэмпирический метод AM1 обеспечивает «адекватные результаты, сравнимые с DFT методами» (стр. 52), в случаях, на которые ссылается диссертант (ссылки [197-200]), и учет сольватации «не всегда приводит к адекватным результатам» (стр. 52), но во многих случаях AM1 *не* обеспечивает, а

корректный учет сольватации *дает* улучшенные результаты. В связи с этим, диссертанту, пожалуй, не следовало аргументировать обоснованность расчетов с применением полуэмпирики для газовой фазы, критикуя более улучшенные и продвинутые методы.

Следует добавить, что на стр. 51 диссертант, судя по смысловой нагрузке текста, изменил буквенные обозначения колец (под буквой **A** здесь обсуждается ароматическое кольцо-1, а вовсе не бензиодоксолоновое кольцо), что не добавило понимания по этой главе диссертации.

3. В описании ЯМР спектра реагента IBX-2HOTf (**29**) на стр. 116 присутствуют сигналы только одной трифторметилсульфонильной группы. Значит ли это, что сигналы второй трифторметилсульфонильной группы не приведены или она полностью магнитно эквивалентна первой? Или можно предположить, что по данным РСА наблюдается «захват» лишней молекулы трифторметансульфокислоты (сорастворителя) кристаллом, и, таким образом, формула соединения **29** должна быть с одной молекулой: IBX-HOTf?

Представленные замечания не снижают ценности полученных результатов. А дискуссионные вопросы лишь подтверждают неподдельный интерес к результатам работы.

В целом, рецензируемая **диссертационная работа** «Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей, иодиларенов и их производных» вызывает хорошее общее впечатление, по актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов, по перспективам их практического использования и по другим критериям **отвечает требованиям ВАК**, предъявляемым к кандидатским диссертациям (в том числе пунктам 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее **автор**, Солдатова Наталья Сергеевна, **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

23 мая 2018 г.

Розенцвейг Игорь Борисович
доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией галогенорганических соединений,
заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского» СО РАН

Почтовый адрес:
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.
ФГБУН ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН.
Рабочий телефон: +7 (3952) 511434
e-mail: i_roz@irioch.irk.ru