

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С. М. Кирова»

к.т.н., доцент В.М.Гедьо

«» 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию **Солдатовой Натальи Сергеевны** на тему

«Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей, иодиларенов и их производных», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Соединения поливалентного иода активно и широко используются в органическом синтезе для получения новых веществ и материалов с ценными практическими свойствами. Разработка новых методов синтеза таких иодорганических соединений и исследование их превращений является важной задачей органической химии. Это и определило *актуальность работы* Солдатовой Н.С.

Диссертационное исследование Солдатовой Н.С. посвящено развитию методов синтеза диарилиодониевых солей и родственных веществ в окислительных условиях и изучению превращений таких соединений поливалентного иода. Данная работа продолжает фундаментальные исследования группы проф. Юсубова М.С. по химии органических соединений гипервалентного иода и показывает значительный прогресс в этой области.

В *литературном обзоре* подробно рассмотрены вопросы, касающиеся синтеза диарилиодониевых солей и особенностей их строения. На основе проведенного анализа литературных данных диссертантом сделан обоснованный вывод о перспективности синтеза диарилиодониевых солей с использованием окислителя Оксона ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), который является дешевым, экологичным и удобным в обращении реагентом. Что и было реализовано в данной диссертационной работе.

Диссертационная работа Солдатовой Н.С. состоит из следующих основных частей: синтез иодиларенов с использованием Оксона, исследование реакций

арилбензиодоксолонов с азид-анионом, синтез диарилиодониевых солей, получение трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты и изучение его реакций.

В результате проделанной работы Солдатовой Н.С. разработан эффективный метод синтеза иодиларенов путем окисления иодаренов Оксоном. Эта реакция продемонстрирована для широко круга веществ. Кроме этого, разработан общий способ получения диарилиодониевых солей на основе окислительных превращений иодаренов с аренами под действием Оксона. Показана универсальность и эффективность этой реакции. Получен целый «веер» веществ – бромиды, трифторацетаты и трифлаты таких солей.

Одно из самых интересных достижений этой работы – синтез аддукта 2-иодоксибензойной кислоты с двумя молекулами трифторметансульфоновой кислоты (реагент IBX-2HOTf). Строение этой необычной молекулы было однозначно установлено методом РСА. Автор диссертации всесторонне исследовал окислительные свойства этого нового вещества и показал его высокую окислительную способность по отношению к циклоалканам и фторированным спиртам, по сравнению с другими окислителями подобной структуры. В данном случае речь может идти о перспективах применения этого реагента в качестве мощного и селективного окислителя, который может приобрести широкое коммерческое использование.

К достоинствам диссертации следует отнести использование методов инструментальных методов анализа (ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, РСА) для определения строения полученных веществ.

Суммируя все вышеизложенное можно сделать следующее заключение.

Научная новизна диссертации заключается в разработке способа синтеза нескольких групп соединений поливалентного иода с использованием окислителя Оксона, а также в систематическом исследовании реакционной способности 1-арилбензиодоксолонов в реакции с азид-анионом и выявлении влияния заместителей в их структуре на скорость протекания ароматического нуклеофильного замещения. Кроме этого автором диссертации получено новое неизвестное трифторметансульфонатное производное 2-иодоксибензойной кислоты и показана его высокая активность в окислении циклоалканов и фторированных спиртов.

Практическая значимость работы состоит в получении большой группы соединений гипервалентного иода (диарилиодониевых солей, иодиларенов, 1-арилбензиодоксолонов и др.), которые имеют широкие перспективы для дальнейшего применения в органическом синтезе.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и обоснованность сделанных выводов обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение инструментальных физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 5 конференциях и представлены в 8 публикациях, включая 3 статьи, в таких высоко рейтинговых журналах с высокими импакт-факторами как *Tetrahedron Letters*, *ChemistryOpen*, *European Journal of Organic Chemistry*

По диссертации можно сделать следующие *основные замечания и вопросы*.

1. Автор диссертации подробно рассматривает механизм реакции арилбензиодоксолонов с азид-ионом, включая кинетические исследования и квантово-механические расчеты. Это позволило предложить новый, отличающийся от ранее постулированного, механизм этой реакции, включающий генерирование циклического интермедиата. Однако, субстраты исследуемые диссертантом – арилбензиодоксолоны – содержат в кольце В донорные (метильные, атомы галогена) заместители (табл. 2, стр. 50), нет субстратов с сильными электроноакцепторными группировками в этом кольце. Возникает вопрос: при наличии таких групп может ли реакция азидирования пойти по кольцу В?

2. Разработанный автором диссертации новый окислительный реагент IBX-2NOTf, конечно, может иметь широчайшие перспективы дальнейшего использования. Однако, нужно учитывать, что в реакционных растворах присутствует трифторметансульфоновая, являющаяся суперкислотой. И она может вызывать вторичные превращения веществ, присутствующих в окислительной системе. Это нужно учитывать при использовании этого реагента.

3. Не очень удачно в диссертации после каждого раздела обсуждения результатов представлена экспериментальная часть, относящаяся к этому разделу. Лучше было бы сделать одну общую экспериментальную часть как отдельная глава диссертации.

4. В диссертации можно было бы привести рисунки оригинальных спектров ЯМР отдельных представителей полученных веществ для украшения этой интересной работы.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы

Автором выполнено актуальное, важное и объемное научное исследование в области химии соединений гипервалентного иода.

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся вопросами химии ароматических соединений и получения электрофильных реагентов: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

В работе содержится *решение задачи*, существенной для органической химии, а именно, разработаны методы синтеза разнообразных органических производных поливалентного иода и исследована их реакционная способность. Ведущая организация считает, что диссертационная работа Солдатовой Натальи Сергеевны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Солдатова Наталья Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета 16 мая 2018 г., протокол № 10.

Директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующий кафедрой химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), профессор (ВАК РФ), доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

___ Васильев Александр Викторович

Контактная информация:

ФИО: Васильев Александр Викторович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер.

Телефон: +7(812) 6709352; +79052545309

e-mail: aleksvasil@mail.ru

