

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. проректора по научной работе и
инновациям
Национального исследовательского
Томского политехнического университета
Кандидат технических наук
Оствальд Р. В.
2018 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертация «Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей, иодиларенов и их производных» выполнена на базе Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В период подготовки диссертации Солдатов Наталья Сергеевна обучалась в очной аспирантуре Томского политехнического университета и работала в должности инженера в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

В 2015 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению 18.04.01 «Химическая технология».

Справка об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2018 г федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Постников Павел Сергеевич, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кандидат химических наук, доцент Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий.

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

1. С чем связана важность получения диарилиодоний бромидов? С чем связан бум использования иодониевых солей?

2. Какова роль кислоты в системе Оксон:серная кислота? Как протекает ли реакция в отсутствии серной кислоты?

3. Какова региоселективность реакций образования диарилиодониевых солей с использованием толуола?

4. Почему окисление иодидов протекает в отсутствие рутениевого катализа? В чем преимущество нового метода?
5. Почему в реакции нуклеофильного замещения с 1-арилбензиодоксолонами использовался азид-анион в качестве нуклеофила?
6. Как находилось переходное состояние для реакции 1-арилбензиодоксолонов с азид-анионом?
7. Почему для расчета использовался полуэмпирический метод AM1?
8. Какова причина образования трифторметансульфонатного производного 2-иодозобензойной кислоты при синтезе реагента IBX-2HOTf?
9. Почему использование трифтометансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты удобнее чем неорганических реагентов в синтезе фторированных спиртов?

Оценка выполненной работы

Представленная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с привлечением передовых подходов и тенденций, а также с применением современного исследовательского оборудования. Автор диссертации является вполне сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Солдатовой Н.С. работы не вызывают сомнения.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность исследования

Реагенты на основе поливалентного иода стали не только широко используемым инструментом в современной синтетической органической химии, но и смогли вытеснить из обращения многие токсичные реагенты на основе переходных металлов – Pb (IV), Hg (II), Tl (III), Os (VIII), Cr (VI). Широчайший спектр реакционной способности соединений поливалентного иода позволяет применять их во многих важных химических превращениях в том числе для окисления или функционализации органических молекул. Многочисленные соединения поливалентного иода являются незаменимыми реагентами в синтезе сложнейших природных соединений.

На сегодняшний день огромным вызовом для химии поливалентного иода является разработка экологичных и мягких методов с использованием доступных реагентов. Ранее на базе НИ ТПУ научной группой профессора Юсубова М.С. в сотрудничестве с В.В. Жданкиным (Университет Миннесоты, Дулут, США) были разработаны несколько методов синтеза различных соединений поливалентного иода с использованием дешевого и экологичного окислителя Оксона (Oxone®). Важным остается продолжение данной работы для расширения границ применения данного реагента в синтезе соединений поливалентного иода.

Несмотря на богатый арсенал соединений поливалентного иода все еще существует острая потребность в разработке новых реагентов и изучении их

реакционной способности, так и в расширении знаний о уже известных соединениях.

Личный вклад соискателя

Анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментальной части работы, обработка полученных экспериментальных данных выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами. Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в активном творческом участии во всех этапах работы: постановка задачи, выбор методов исследований, интерпретация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Эксперименты в рамках работ, выполненных в соавторстве, выполнены лично автором. Соавторы не возражают против использования соискателем совместных работ.

Достоверность научных положений и выводов

Результаты диссертационной работы Солдатовой Н.С., научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность экспериментальных данных подтверждена использованием современных физико-химических методов анализа выполненных на сертифицированном оборудовании (ЯМР-спектроскопия, газовая хроматография/масс-спектрометрия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ).

Научная новизна

1. Показано, что экологичный и безопасный реагент Оксон способен выступать в качестве окислителя в реакциях получения диарилиодониевых солей и иодиларенов.
2. Разработан однореакторный способ получения нового класса диарилиодониевых солей – (4-арилиодоний)бензолсульфонатов.
3. Впервые проведено систематическое исследование реакционной способности 1-арилбензидоксолонов в реакции с азид-анионом и показано влияние заместителей в их структуре на скорость протекания ароматического нуклеофильного замещения. Электроноакцепторные заместители в бензидоксольном кольце увеличивают скорость протекания данного процесса. Установлено, что эффекты заместителей в 1-арилбензидоксолонах не влияют на селективность протекания нуклеофильного замещения.
4. Синтезировано ранее неизвестное трифторметансульфонатное производное 2-иодоксибензойной кислоты (IBX-2HOTf) и показана его рекордная активность в окислении фторированных спиртов.

Практическая значимость

1. Разработан новый общий метод синтеза широкого ряда иодиларенов и различных диарилиодониевых солей с использованием экологичного и безопасного дешевого окислителя Оксона.

2. Предложен удобный метод синтеза нового окислительного реагента – трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты и исследованы его препаративные возможности в окислении трудноокисляемых фторированных спиртов.

3. Впервые получены и охарактеризованы 49 новых соединений поливалентного иода (диарилиодониевые соли, иодиларены, 1-арилбензиодоксолонаты и др.).

Ценность научных работ

Ценность научных работ соискателя не вызывает сомнения, так как автором предложены новые методы синтеза иодиларенов и диарилиодониевых солей с использованием дешевого и экологичного окислителя Оксон. Проведена оценка влияния заместителей в 1-арилбензиодоксолонатах на процесс нуклеофильного замещения с азид-анионом с использованием как экспериментальных, так и теоретических подходов. Впервые синтезирован новый суперокислитель на основе 2-иодозобензойной кислоты, структура которого была доказана с использованием рентгеноструктурного анализа. Высокая реакционная способность данного реагента показана в реакциях окисления фторированных спиртов и других соединений.

Полнота опубликования результатов

Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ (в том числе в 3 журналах с импакт-фактором более 2) и 5 материалов и тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях. Основными работами являются:

1. Soldatova, N. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using Oxone as oxidant / N. Soldatova, P. Postnikov, A. A. Troyan, A. Yoshimura, M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin // Tetrahedron Letters. – 2016. – Т. 57. – №. 37. – С. 4254-4256;

2. Soldatova, N. Facile One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Salts from Arenes and Aryl Iodides with Oxone / N. Soldatova, P. Postnikov, O. Kukurina, V. V. Zhdankin, A. Yoshimura, T. Wirth, M. S. Yusubov // ChemistryOpen. – 2017. – Т. 6. – №. 1. – С. 18-20;

3. Soldatova, N. Reactions of 1-Arylbenziodoxolones with Azide Anion: Experimental and Computational Study of Substituent Effects / M. S. Yusubov, N. S. Soldatova, P. S. Postnikov, R. R. Valiev, D. Y. Svitich, R. Y. Yusubova, A. Yoshimura, T. Wirth, V. V. Zhdankin // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – №. 5. – С. 640-647;

4. Soldatova, N. S. Oxidation of fluorinated alcohols promoted by polyvalent iodine reagent / N. S. Soldatova // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева,

посвященной 120-летию Томского политехнического университета, Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - С. 527-528;

5. Soldatova, N. S. Hypervalent Iodine Reagents for Green Synthesis / N. S. Soldatova, O. A. Guselnikova, P. S. Postnikov, L. A. Drygunova, O. S. Kukurina, A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, M. S. Yusubov // Dombay Organic Conference Cluster: Book of Abstracts, Dombay, 29 May-4 June 2016. – Dombay: Unifest, 2016 - С. 257;

6. Soldatova, N. S. One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides using Oxone / M. S. Yusubov, N. S. Soldatova, P. S. Postnikov, L. A. Drygunova, O. S. Kukurina, A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, T. Wirth // 5th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (ICHIC 2016): Abstracts, Ле Дьяблье, June 3-6, 2016. - Zurich: ETH Zurich, 2016 - С. 88;

7. Солдатов, Н. С. OXONE как окислитель для синтеза соединений поливалентного иода / Н. С. Солдатов // V научные чтения, посвященные памяти академика А.Е.Фаворского: сборник тезисов докладов школы-конференции молодых учёных с международным участием, Иркутск, 20-24 Февраля 2017. - Иркутск: ИИХ СО РАН, 2017 - С. 103;

8. Soldatova, N. S. Facile and convenient method for synthesis of aryl- and heteroaryl iodonium salts / N. S. Soldatova, O. S. Kukurina, E. G. Sukhorukova, P. S. Postnikov, M. S. Yusubov // Современные проблемы органической химии: тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.А. Ворожцова, Новосибирск, 5-9 Июня 2017. - Новосибирск: НИОХ СО АН, 2017 - С. 290.

Перечисленные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы Солдатовой Н.С.

Диссертация полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Диссертация «Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей, иодиларенов и их производных», выполненная, на базе Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Заключение принято на заседании Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета с участием 5 членов диссертационного совета Д 212.269.04 по специальности «Органическая химия»

Присутствовало на заседании 24 чел. Результаты голосования: «за» 24 чел., «против» -нет, «воздержалось» -нет, протокол № 1 от 22.02. 2018 г.

Председатель научного семинара
д.х.н., директор Исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий



А



М.С. Юсубов