

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Постникова Павла Сергеевича на тему «Реагенты на основе гипервалентного йода: от получения и химических свойств к плазмон-индуцируемым превращениям органических веществ», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия и 1.4.4 – Физическая химия

Химия материалов является одной из наиболее активно развивающихся областей современной науки. Создание концептуально новых материалов приобретает критически важное значение для дальнейшего развития как науки, так и технологии. С точки зрения органической химии, ключевым моментом на этом пути является адаптация классических методов и подходов, используемых на протяжении длительного времени, к новым требованиям, предъявляемым современной наукой о материалах, а также создание концептуально новых подходов к трансформации органических веществ.

Особая роль при этом отводится высоко реакционноспособным органическим реагентам, способным вступать в широкий ряд превращений. Весьма привлекательными с этой точки зрения являются ароматические соли диазония, а также соединения гипервалентного йода, сочетающие в себе с одной стороны, высокую реакционную способность, с другой – сравнительно высокую устойчивость, что обеспечивает возможность их широкого применения. Следует особо отметить, что в отличие от аренадиазониевых солей, поверхностная химия иодониевых солей все еще остается малоизученной областью науки. В то же время, исследования в этой области представляются весьма востребованными для создания материалов с контролируемыми поверхностными свойствами. Не меньший интерес представляют методы модификации поверхности, основанные на химии плазмоницируемых превращений – направление, бурно развивающееся в последнее десятилетие. Примечательно, что, несмотря на интенсивные исследования в этой области, механизмы данных превращений во многом остаются дискуссионными и требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, диссертационная работа Постникова П.С., направленная на получение новых реагентов на основе гипервалентного йода и изучение их использования как в органическом синтезе, так и в химии материалов; а также исследование альтернативных подходов к активации иодониевых солей с использованием плазмонного индуцирования химических превращений и дальнейшего развития химии плазмона на поверхности плазмон-активных материалов, безусловно, обладает и актуальностью, и фундаментальной и практической значимостью.

В ходе проведенных исследований автором были разработаны удобные синтетические подходы к получению λ^5 - и λ^3 -иоданов, получены новые производные иодоксибензойной кислоты, в том числе реагент с рекордной окислительной способностью – дитрифлат иодоксибензойной кислоты, а также ранее неизвестные производные иодозобензойной кислоты и арилиодоксобола; продемонстрирован их высокий синтетический потенциал в окислительных превращениях органических соединений. Обнаружено новые превращения для фенилиодозоацетата и N-тозилиминоиоданов в реакциях циклоприсоединения и переноса сульфиминных групп. Впервые обнаружены фото- и плазмон-иницируемые реакции, позволяющие осуществить ковалентную модификацию поверхности тонких пленок золота с использованием диарилииодониевых солей в качестве источников арильных радикалов и предложен механизм процесса плазмонной активации иодониевых солей; обнаружены и изучены плазмон-иницируемые реакции органических функциональных групп на поверхности структурированных тонких пленок золота (азид-алкинное циклоприсоединение, восстановление кратных связей, RAFT- и NMP-полимеризация, тримеризация нитрилов), предложены механизмы этих процессов. На основе полученных данных предложены подходы к созданию функциональных материалов с использованием иодониевых и диазониевых солей для их поверхностной ковалентной модификации.

Принципиальных вопросов к существу работы после прочтения автореферата диссертации Постникова П. С. не возникает. Тем не менее, имеются следующие замечания:

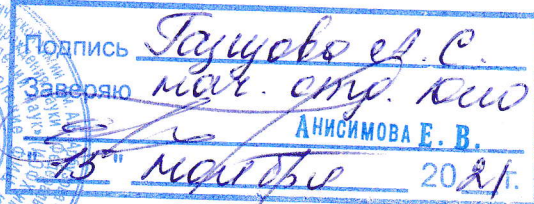
- 1) На стр. 27 автореферата автор указывает, что механизм взаимодействия циклических иодониевых солей с азид-анионом был уточнен при помощи полуэмпирических квантово-химических расчетов. Возникает вопрос – какой именно полуэмпирический метод был использован и чем был обусловлен выбор метода расчета? Насколько точно выбранный метод

позволяет оценить энергию переходного состояния, учитывая, что оптимизация параметров полуэмпирических методов проводится лишь для стабильных молекул и/или частиц, к которым переходные состояния не относятся?

- 2) На стр. 23, при обсуждении синтеза трифлатов диарилйодония, автор отмечает, что масштабирование процесса до 5 ммоль приводит к существенному падению выхода целевых соединений (которого, впрочем, удалось избежать, изменив порядок загрузки реагентов). В дальнейшем, на стр. 24, сообщается, что «разработанные методы синтеза йодониевых солей ... имеют значительный потенциал для дальнейшего внедрения в технологический процесс». К сожалению, в автореферате не указывается, какие количества целевых соединений позволяет получать модифицированный метод, что несколько затрудняет оценку перспектив его использования.
- 3) Имеется незначительное количество опечаток и оформительских недочетов, в частности, отсутствует нумерация соединений на схемах, что затрудняет восприятие текста; последнее предложение на стр.46 имеет несколько нелогичное построение и неясный смысл, видимо, вследствие опечатки; и т.д.

Вышеуказанные замечания не влияют на общее благоприятное впечатление от работы. Диссертация Постникова Павла Сергеевича на тему «Реагенты на основе гипервалентного йода: от получения и химических свойств к плазмон-индуцируемым превращениям органических веществ» представляет собой законченное исследование, результаты которого представляют несомненный теоретический и практический интерес. Высокий уровень, научная новизна, практическая направленность работы позволяют сделать заключение, что диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК Минобрнауки РФ, а её автор – Постников Павел Сергеевич – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия и 1.4.4 – Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук,
02.00.03 – органическая химия



Газизов Альмир Сабирович

Газизов Альмир Сабирович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, e-mail: agazizov@iopc.ru, тел.: (843)272-73-24