North Carolina State University is a land-grant university and a constituent institution of the University of North Carolina

Department of Chemistry
Raleigh, NC 27695-8204
USA

NC STATE UNIVERSITY

14 Июня 2016 г.

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Трофимова Дмитрия Геннадьевича «*Новые стерически затрудненные нитроксильные радикалы из 4Н-имидазол-3-оксидов*», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Представленная к защите квалификационная работа посвящена разработке методов синтеза пространственно-затрудненных нитроксильных радикалов на основе 4*Н*-имидазол-3-оксида, и, хотя это и не следует из названия диссертации, в основе своей касается синтеза нитроксильных радикалов с pH-зависимыми спектрами ЭПР. Соединения этого типа представляют интерес в качестве молекулярных зондов для исследования всего многообразия явлений, связанных с переносом протона, методом спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса. Учитывая масштабы потенциальных практических применений соединений этого типа, актуальность данного исследования трудно переоценить. И хотя первая глава автореферата содержит в основном отрицательные результаты, хочется отметить огромную работу проделанную диссертантом в плане разработки подходов к синтезу целевых соединений.

Насколько можно судить по содержанию автореферата, научная новизна полученных в работе результатов не оставляет места для сомнений.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи и представлены доклады на 16 международных и отечественных конференциях различного уровня. Судя по названиям опубликованных работ и докладов, их содержание достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

По материалу, изложенному в автореферате, могут быть сделаны следующие замечания и комментарии:

1. Стр. 10, первый абзац. Сказано: “Известный метод синтеза pH-чувствительных спиновых зондов основан на присоединении реактивов Гриньяра к 4*Н*-имидазол-3-оксидам.” - *Что, это касается любых 4Н-имидазол-3-оксидов? К сожалению, мне такой способ не известен...*

2. Стр. 10, второй абзац. Сказано: “Анализ литературных данных показывает, что наиболее высокие pK демонстрируют радикалы, имеющие только алкильные заместители в окружении нитроксильной группы. ” - *Несколько противоречивое заявление... Поскольку диссертант рассуждает о величинах pK_a нитроксильных радикалов, то видимо имеет смысл говорить о заместителях окружающих (пользуясь словами диссертанта) протонируемую группировку, а не нитроксильный радикальный центр. И следующее предложение на стр. 10 – тому подтверждение:* “Следует отметить, что наиболее высокие pK имеют 2,5-дигидроимидазол-1-оксилы, содержащие пирролидиновый фрагмент в положении 5.” – *видимо, имеется ввиду в положении 4 гетероцикла*...

3. Стр. 15, первый абзац. “...ароматический спейсер между радикальным центром и функциональными группами в 2,5-дигидроимидазол-1-оксилах не обеспечивает желаемых

значений pK≥7.” – *Так в чем заключается недостаток ароматического спейсера – это электронный эффект заместителя или что-то еще? Пожалуйста прокомментируйте*.

4. Стр. 18, первый абзац. “Во избежание сильного изменения свойств, активную функциональную группу вводили к экзоциклическому атому азота амидиновой группировки.” – *Очевидно, имеется ввиду в заместитель у экзоциклического атома азота амидиновой группировки, в данном случае – в пара-положение фенильной группы. Введение функциональной группы непосредственно к атому азота амидиновой группы привело бы к изменению свойств зонда.*

5. Выводы. *Одна из работ диссертанта описывает синтез алкоксиаминов на основе имидазолиновых нитроксильных радикалов содержащих объемные спироциклические заместители, и использование этих соединений в контролируемой полимеризации метилметакрилата и стирола. По какой-то причине диссертант решил не упоминать эти результаты в выводах. По-моему, напрасно…*

И последнее… Результаты работы диссертанта, точнее прикладная их часть, опубликованы в журналах, не являющихся, мягко говоря, профильными для специальности “Органическая химия”. Ничего плохого в этом конечно нет, это замечательно и только лишний раз подчеркивает практическую ценность соединений, полученных диссертантом. Однако, хотелось бы видеть работу, опубликованную в специализированном журнале по органической химии, в которой диссертант является первым автором.

Перечисленные выше замечания и комментарии никоим образом не ставят под сомнение основные положения работы и сделанные по ее итогам выводы, и тем более высокий уровень квалификации диссертанта и ее глубокие знания по широкому кругу разделов органической химии. Исследование Дмитрия Геннадьевича оригинально, и его результаты уже находят применение в различных областях химии и биологии. Не вызывают сомнений актуальность решаемых задач, научная новизна и практическая полезность полученных результатов. Работа Трофимова Д. Г. соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам диссертант, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Maxim A. Voynov

Research Assistant Professor, PhD
Maxim A. Voynov (Войнов Максим А.)

Department of Chemistry
North Carolina State University
2620 Yarbrough Drive
614D Cox Hall
Raleigh, NC 27695-8204
(919)-515-3209 (voice)
(919)-513-7353 (fax)
Maxim_Voynov@ncsu.edu (e-mail)