ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Журко Ирины Фридриховны "Нитроксильные радикалы ряда 3-имидазолина и пирролина с объемными заместителями в положениях 2 и 5 гетероцикла", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03. Органическая химия

Диссертационная работа Журко Ирины Фридриховны посвящена разработке методов синтеза нитроксильных радикалов ряда 3-имидазолина, имидазолидина и пирролидина, содержащих несколько объёмных алкильных заместителей в положениях 2 и 5 гетероцикла и получению в ходе исследования набора новых производных, обладающих более выигрышными характеристиками в сравнении с известными регуляторами радикальной полимеризации, спиновыми метками и зондами, в том числе чувствительными к изменениям рН.

Актуальность работы определяется необходимостью создания удобных и универсальных методов синтеза пространственно затрудненных нитроксильных радикалов с объёмными заместителями, выгодно отличающиеся от ныне существующих методов с многостадийными превращениями.

Автором впервые был синтезирован набор новых 4-фенил-3-имидазолин-1-оксилов с различными объёмными заместителями в положениях 2 и 5 с использованием литийорганических соединений для получения хорошего выхода. Исследованы особенности и ограничения применения классических схем синтеза НР имидазолидинового ряда, в том числе функционализированных, в условиях повышенной стерической нагрузки. В ходе этих работ обнаружено, что ПНР имидазолидинового ряда, содержащие 2-карбоксиэтильную группу в положении 2 гетероцикла демонстрируют необычно высокие значения рК (~ 6). Обнаружено, что ПНР, содержащие бутильный и трет-бутильный заместители у одного атома углерода могут претерпевать термическую деструкцию в необычно мягких условиях. Исследование механизма этого превращения показало, что при на- гревании легко происходит гомолиз связи С-С с отщеплением трет-бутильного радикала и образованием соответствующего α-бутилнитрона.

В работе показано, что новые пространственно затрудненных нитроксильные радикалы имидазолинового, имидазолидинового И пиролидинового рядов, в том числе спиновые зонды и метки, отличающихся повышенной устойчивостью к восстановлению, имеет большие перспективы для биомедицинских исследований и как эффективные регуляторы радикальной полимеризации виниловых мономеров.

К автору имеются следующие вопросы:

- 1. Чем обусловлена повышенная устойчивость карбокси-замещенных нитроксильных радикалов 19, 24 и особенно 3-гидрокси производного пирролидинон-N-оксила 45 и его тетраметил-замещенного аналога 46 к восстановлению аскорбатом?
- 2. Каким образом проводились эксперименты по определению устойчивости радикала 45 к восстановлению в гомогенатах тканей и изолированных органах лабораторных животных?
- 3. Можно ли использовать HP **47 a-d**, по мнению автора, для ковалентного связывания с поверхностями пористых и наноструктурированных оксидов алюминия и кремния? Каким образом?
- 4. Возможен ли теоретически синтез пространственно затрудненных нитроксильных радикалов с рК >7 для исследования, например, каталитических гетерогенных процессов в слабо- и сильно-щелочных средах ?
- 5. Существует ли потенциальная возможность расширения диапазона pH чувствительности синтезированных нитроксильных радикалов?

В заключение хочется отметить, что результаты работы обширно представлены в материалах 21 конференции и опубликованы в качестве оригинальных статей в 7-ми международных журналах с высоким импакт фактором. Период публикационной активности охватывает достаточно широкий временной промежуток от 2005 г. до 2016 г.

Из автореферата видно, что диссертационная работа Журко Ирины Фридриховны содержит значительный экспериментальный материал и представляет собой законченное исследование. Достоверность результатов и выводов не вызывает сомнения. Считаю, что работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Ковалева Елена Германовна,

15.12.2016

Профессор кафедры технологии органического синтеза, к.х.н.

Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента Российской Федерации Б.Н.Ельцина,

620002 ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия,

Тел. +79122642251,

E-mail: e.g.kovaleva@urfu.ru, gek1969@bk.ru

Rogues Kolanibai

учёный секретарь

MOPO30BA B. A.