

22 Декабря 2014 г.

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы Зайцевой Елены Васильевны «Спироциклические нитроксильные моно- и бирадикалы 3-имидазолина - предшественники парамагнитных функциональных материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Представленная к защите квалификационная работа является частью исследований, проводимых в Новосибирском Институте Органической Химии СО РАН совместно с исследовательской группой профессора Руи Тамура (Rui Tamura) из Университета Киото, Япония (Kyoto University, Japan), и посвящена разработке методов синтеза спироциклических нитроксильных моно- и бирадикалов ряда 3-имидазолина, содержащих мезогенные группы. Соединения такого типа представляют интерес в качестве компонентов парамагнитных жидкокристаллических материалов с контролируемыми магнитными, электрическими и оптическими свойствами. Кроме того, нитроксильные бирадикалы с жестким спироциклическим линкером могут найти применение в качестве поляризующих агентов в такой быстро развивающейся области как ЯМР с использованием динамической поляризации ядер (DNP). Учитывая масштабы потенциальных практических применений для вышеупомянутых соединений, актуальность данного исследования трудно переоценить. В этой связи хочется отметить огромную работу проделанную диссертантом в плане разработки эффективных методов синтеза целевых соединений и их предшественников, а также при установлении стереохимических аспектов используемых химических реакций и исследовании фазовых свойств синтезированных нитроксильных радикалов.

Насколько можно судить по содержанию автореферата, научная новизна полученных в работе результатов очевидна. Так, например, диссертантом разработан достаточно простой метод синтеза 1,2-гидроксиламинокетонов содержащих различные алкоксильные группы в пара-положении арильного заместителя; обнаружено, что ацилирование вторичной гидроксильной группы в спироциклическом нитроксильном радикале протекает лишь в условиях реакции Мицунобу; разработан перспективный подход к синтезу нитроксильного бирадикала содержащего жесткий спироциклический линкер связывающий два монаорадикальных фрагмента.

По теме диссертации опубликованы 3 статьи и представлены доклады на 8 международных и отечественных конференциях различного уровня. Судя по названиям опубликованных работ и докладов, их содержание достаточно полно передает содержание диссертационной работы.

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

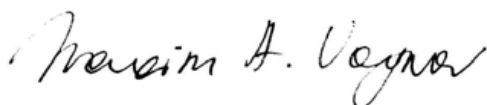
1. На стр. 6 и далее по тексту автор использует термин «кетонитрон», например применительно к соединению **1**. Насколько я понимаю, как в русскоязычной, так и в англоязычной литературе, кетонитроном называется нитрон, содержащий два отличных от атома водорода заместителя у α -атома углерода нитронной группы. В соответствии с этой номенклатурой соединение **1**, упомянутое диссертантом, является альдонитроном. Я понимаю что диссертант пытается сказать, используя термин «кетонитрон», но думаю что использование этого термина не корректно. Если диссертант желает отметить наличие кето-группы в составе этого соединения, оно должно называться, по всей видимости, «кетон нитрон».

2. При обсуждении стереохимии синтезированных соединений (стр. 9 и далее по тексту) диссертант использует фразу «экваториальное расположение NOH группы»... Звучит довольно странно и, на мой взгляд, не совсем корректно. Связь C-N или заместитель, соединенный этой связью, несомненно, может занимать экваториальное положение в циклогексильном фрагменте, но NOH группа является фрагментом заместителя, это все равно что утверждать, например, что карбонильная группа в ацилпроизводном **27** занимает экваториальное положение. Пожалуйста, прокомментируйте.

3. Вывод 1, стр. 19. «...и последующим кислотнo-катализируемым гидролизом полученных O-эфиров...» - эта фраза немного вводит в заблуждение... Во-первых, судя по всему, гидролизовали все-таки альдонитронную, а не эфирную группу, а во-вторых, что такое O-эфир?

4. Я удивлен, что, разрабатывая методы синтеза нитроксильных радикалов, диссертант решила не показывать и не упоминать в автореферате спектры ЭПР. Честно говоря, было-бы интересно увидеть, например, ЭПР спектры бирадикалов **35** и ознакомиться с обсуждением этих спектров.

Приведенные выше замечания и комментарии являются неотъемлемой частью процесса рецензирования автореферата диссертации и 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 Елены Васильевны оригинально и содержит ряд находок которые могут быть использованы в ее дальнейших исследованиях, а также в других областях органической химии. Не вызывают сомнений актуальность решаемых задач, научная новизна и практическая полезность полученных результатов. Работа Зайцевой Е. В. соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сама диссертант, без малейшей тени сомнения, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.



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

Department of Chemistry
North Carolina State University
Box 8204
Raleigh, NC 27695-8204
(919)-515-3209 (voice)
(919)-513-7353 (fax)
Maxim_Voynov@ncsu.edu (e-mail)