

Отзыв официального оппонента
на диссертацию ПЕТУНИНА Павла Васильевича
"Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов:
синтез, структура и свойства",
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
Специальность 02.00.03 – органическая химия

Актуальность рецензируемой работы связана с возрастающим интересом исследователей к материалам на основе стабильных радикалов, их возможному применению и полезным свойствам. В настоящий момент ведутся интенсивные работы в области технологии спин-мечения, накопления и использования электрической энергии, динамической ядерной поляризации и спинтроники.

Работа Петунина Павла по **объёму и структуре** соответствует традиционным параметрам диссертаций. Она изложена на 119 страницах и содержит обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, экспериментальные данные, выводы и список литературы (182 ссылки).

Литературный обзор органично вписывается в общую постановку цели и задач диссертации. Он посвящен методам синтеза сложных систем на основе стабильных радикалов различных классов. Стоит отметить, что была произведена работа не только по поиску методов, но и их классификация с оценкой перспективности того или иного подхода, его ограничения и преимущества. Критический анализ литературных данных, несомненно, способствовал более рациональному решению поставленных задач.

Диссертантом четко сформулированы **цели и задачи работы**: разработать методы синтеза вердазильных радикалов, имеющих в своей структуре реакционноспособные группы – «спин-содержащие строительные блоки». Далее логичным этапом является определение реакционной способности полученных строительных блоков в выбранных реакциях (реакция Соногашира и амидирования). После определения свойств радикалов в данных реакциях – реализовать синтезы целевых соединений, проанализировать результаты экспериментов. И, наконец, провести анализ стабильности радикалов с использованием метода вычисления магнитно-индуцированного тока.

Исследовательская часть диссертации разделена на разделы в соответствии с этапами реализации работы. Разделы 2.1. и 2.2 посвящены предварительному этапу исследований по изучению реакционной способности арендиазоний тозилатов в реакции формирования формазанов.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что высокостабильные арендиазоний тозилаты (АДТ) являются эффективными N-электрофилами в синтезе 3-нитроформазанов и могут заменить другие типы диазониевых солей в подобном типе превращений. Выходы целевых 3-

нитроформазапов находились в диапазоне от 56 до 96% и всегда превосходили или были равны максимальным выходам, известным в литературе, что свидетельствует о высоком потенциале предложенных методов.

В ходе определения физико-химических свойств полученных соединений автором было неожиданно обнаружено наличие аномального изомера 1,5-(4-метоксифенил)-3-нитроформаза **2.10г**, структуру которого удалось установить с использованием квантово-химических методов расчета. Оказался неожиданным тот факт, что заместители в бензольных кольцах могут оказывать существенное влияние на геометрию молекулы, так как известные литературные данные указывают, что наибольшее влияние на конформацию формаза оказывает заместитель у атома С-3. Для полученного ряда формазапов **2.10** также были проведены расчеты спектральных характеристик в разделе 2.3. Обработка данных привела автора работы к выводу, что некоторые спектральные характеристики напрямую зависят от электронных эффектов заместителей, и в целом спектры поглощения могут быть смоделированы на теоретическом уровне с достаточной степенью сходимости.

Раздел 2.4 посвящен разработкам метода синтеза галоген и карбокси-содержащих вердазильных радикалов **2.1**. Безусловно, стоит отметить, что использованная стратегия синтеза не является новой, автор пользуется широко известным подходом, разработанным еще в середине прошлого века. Но, несмотря на известность метода, автору удалось внести улучшения в его реализацию. Например, удалось несколько упростить процедуру синтеза 1,3,5-замещенных формазапов **2.7**, что однако не привело к увеличению выхода продуктов, которые остались на уровне 60-70%, как и было описано в работах других авторов. Более перспективным является наблюдение предварительной «активации» формаза через образование формазаната бария, и затем последний легко вступает в реакцию алкилирования с последующей циклизацией и окислением кислородом воздуха. Диссертанту действительно удалось добиться существенного снижения используемых реагентов с сохранением очень высоких выходов (около 90%) вердазилов **2.1**.

Большое внимание в работе направлено также на физико-химические свойства получаемых соединений и полученные радикалы были охарактеризованы как спектральными методами, так и электрохимическими, а также были установлены некоторые кристаллические структуры соединений, что указывает на высокий уровень работы.

В работе также были получены 3-оксовердазильные радикалы **2.2**, содержащие бром или йод в качестве заместителей с целью дальнейшего сравнения реакционной способности двух типов радикалов в реакции Соногашира (раздел 2.5). Автором работы была выдвинута идея, что неспаренный электрон может влиять на протекание каталитического цикла с участием меди и палладия. Эта идея не нова и уже выдвигалась другими авторами статей, однако стоит отметить, что впервые было проведено

систематическое изучение стадий каталитического цикла с целью поиска доказательств этой гипотезы.

Изначально автором было исследовано окислительное присоединение полученных галоген-содержащих вердазилов к фосфиновым комплексам палладия и обнаружено, что в целом радикалы обоих типов **2.1** и **2.2** способны успешно реализовать эту стадию с формированием стабильных аддуктов **2.14**, которые могут быть выделены в индивидуальном виде с выходами около 90%.

Тем не менее, были обнаружены некоторые особенности протекания этого процесса: радикалы реагировали достаточно медленно (несколько часов до полной конверсии при комнатной температуре), 3-фенилвердазилы **2.1** примерно в два раза менее реакционноспособны в данной реакции в сравнении с 3-оксовердазилами **2.2**, также было отмечено, что 3-фенилвердазилы **2.1д** и **2.1е** существенно медленнее реагируют с комплексом палладия (0) в сравнении с радикалом **2.1ж**, имеющим реакционный центр, сопряженный с орбиталью неспаренного электрона. Последний факт наиболее интересен тем, что **впервые в данной работе продемонстрировано** положительное влияние SOMO-орбитали на реакционную способность радикалов в реакциях кросс-сочетания.

Также неожиданно была обнаружена крайне низкая реакционная способность бром-содержащих радикалов в окислительном присоединении, что существенно отличается от данных, полученных для классических арил-бромидов.

После изучения окислительного присоединения были проведены эксперименты по взаимодействию выделенных палладий-вердазилов **2.14** с фенилацетиленидом меди с целью проверки протекания остальных стадий кросс-сочетания. В результате было установлено, что стадии трансметаллирования и восстановительного элиминирования протекают очень быстро в сравнении с окислительным присоединением. Из чего был сделан логичный вывод, что именно первая стадия реакции Соногашира является лимитирующей в случае вердазильных радикалов **2.1** и **2.2**, в то время как для арилийодидов лимитирующей стадией является трансметаллирование.

Комплекс полученных данных позволил сделать вывод о том, что в целом наличие радикального центра в структуре субстратов критично влияет на активность в реакциях кросс-сочетания, а также влияет на механизм реакции, что необходимо учитывать при использовании радикалов для получения новых молекул и материалов. Таким образом, раздел 2.5 вносит существенный вклад в копилку фундаментальных знаний о реакционной способности стабильных радикалов.

Отдельно **стоит отметить уникальность полученных соединений 2.14**, содержащих высокореакционный палладиевый центр вместе с радикальным центром, которые обладают очень высокой стабильностью при хранении даже в атмосфере воздуха и при комнатной температуре. Как справедливо было отмечено, данные соединения могут стать очень перспективными синтетическими блоками при получении мультиспиновых систем. В связи с

этим выполненными исследования несут не только фундаментальные знания, но и расширяют области практического применения стабильных радикалов.

Глава 3 в данной работе посвящена уже не столько исследованию химических свойств радикалов, сколько получению целевых соединений на основе уже имеющихся экспериментальных данных, известных в литературе, и полученных в данной работе. В разделе 3.1 было исследовано получение этинильных производных **3.3** исходя из галоген-содержащих радикалов **3.1** с учетом знаний, полученных в разделе 2.5.

В результате скрининга условий реакций удалось подтвердить все предположения, сделанные в ходе изучения механизма реакции Соногашира. Во-первых, действительно использование катализаторов на основе палладия (0) является необходимым для обеспечения высокого выхода реакции. Во-вторых, окислительное присоединение является лимитирующей стадией в реакции с алкинами. В-третьих, бромиды радикалов абсолютно нереакционноспособны. И, наконец, в случае локализации орбитали неспаренного электрона на реакционном центре происходит увеличение скорости реакции и незначительно увеличивается выход продукта.

Таким образом, можно утверждать, что высказанные предположения нашли свое подтверждение в новых данных. Воспроизводимость результатов была подтверждена при исследовании ряда иодидов радикалов (**3.1б – 3.1ж**) в сочетании с различными ацетиленами ароматического и алифатического ряда **3.2**. Результатом взаимодействия стало получение 12 этинильных производных **3.3** с выходами от 45 до 81%. Средний выход полученных соединений **3.3** составляет 70%, что свидетельствует о высоком потенциале применения данного метода в синтезе мультиспиновых систем, но также такой выход свидетельствует о том, что существуют некоторые побочные процессы, так как для «классических» арилгалогенидов обычно наблюдаются выходы около 90%. Но, несмотря на некоторое снижение выхода продуктов реакции, это важный результат, так как впервые удалось провести такое превращение для 3-фенилвердазильных радикалов, открывающее новые перспективы в их дальнейшем использовании.

Еще большего результата удалось достичь при изучении реакции амидирования с участием вердазильных радикалов и amino-содержащих радикалов на основе (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксида и (2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-ил)оксида. Еще в литературном обзоре было указано несколько методов синтеза бирадикалов объединенных через амидную связь, и в данной работе был проведен скрининг условий, подходящих для вердазила **3.1и** в качестве субстрата. Результатом подбора условий стал синтез трех гетеробирадикалов **3.6** с выходами от 82 до 85%, что является прекрасным результатом, показывающий высокий потенциал применения радикалов такого типа в различного рода исследованиях.

Вердазил-нитроксильные гетеро-бирадикалы **3.6** были подвергнуты полному набору физико-химических исследований, в частности

электрохимическими и спектральными методами. Данные, полученные в результате анализа, свидетельствовали о том, что радикалы оказывают малое взаимное влияние друг на друга и энергия SOMO и LUMO орбиталей оказывается аналогичной тем, что были вычислены для исходных монадиалов. Однако автором были получены необъяснимые данные по релаксации бирадикалов, наблюдаемые в экспериментах электронного парамагнитного резонанса. В тоже время релаксационные характеристики исходных радикалов находятся на ожидаемом уровне. В связи с этим вопрос о взаимном влиянии двух радикалов друг на друга остается открытым и требующим дальнейшего изучения.

Последний вопрос, который был рассмотрен в данной диссертации – поиск новых возможных объяснений стабильности радикалов, подходов к ее количественной оценке и возможностях сопоставления стабильностей радикалов различных классов (раздел 3.3). Для этих целей была применена современная концепция определения степени ароматичности через вычисление величины магнитно-индуцированного тока GIMIC методом. В результате было найдено объяснение различной стабильности 3-фенилвердазилов и 3-оксвердазилов, наблюдаемое в ходе экспериментов. Решающую роль в стабильности гетероциклических радикалов следует отдать плотности спинного тока, протекающего по системе.

Особую актуальность данной работе придает тот факт, что квантово-химическое моделирование соединений, содержащих неспаренные электроны, крайне затруднительно и в литературе описаны достаточно мало и вычисления производились с использованием низких уровней теории. К сожалению, стоит отметить, что данный подход пока не может быть перенесен на другие типы радикалов, например, нитроксильные, так как они имеют принципиально иной механизм стабилизации неспаренного электрона.

Имеется ряд вопросов и замечаний, касающихся, главным образом, оформления полученного материала.

1. Не могу не отметить, что в литературном обзоре присутствует диспропорция между обзором методов построения самого вердазильного радикала (около 17 страниц) и, собственно, способов его модификации (т.н. конвергентный метод, менее 5 страниц) при том, что работа посвящена в большей степени именно второму направлению и изучению их электронного строения. О свойствах и строении вердазильных радикалов в литобзоре информация практически отсутствует.
2. Мне так и не удалось понять причины, побудившие автора на проведение работ по синтезу 3-нитроформазионов. Автор называет их «модельными», но это утверждение я считаю спорным. Да, структуры 2.10 и 2.7 являются представителями близких рядов, да, они оба получены из АДТ (который, к слову, по-разному изображен в разных частях работы), но на этом, собственно, сходство кончается, даже механизм сборки из АДТ у них разный совершенно. При этом во второй части работы сразу формируется и

изучается вердазильный радикал **2.1**, а причиной изучения электронных свойств 3-нитроформазинов **2.10** назван интерес к ним как к лигандам. Последнее утверждение справедливо, это, безусловно, прекрасные пинцерные лиганды, но остается вопрос, какое это имеет отношение к данной работе? Мне кажется, что автору стоило либо иначе поставить цели и задачи (поставив АДТ как строительный блок во главу угла), либо все же четче пояснить причины такой компоновки работы. Без этого, увы, данный фрагмент выглядит примерно, как «ну сделали же, не пропадать же добру». Считаю это замечание самым существенным.

3. Как и все мы, автор не смог избежать некоторых опечаток и неточностей. Так, например, уже упомянутый АДТ сперва в тексте и автореферата и диссертации встречается именно в виде аббревиатуры и лишь позже дано полное название с указанием сокращения в скобках. В тексте автореферата (Таблица 1.1) неожиданно продукт, обозначенный в схеме перед самой таблицей как **2.10** становится вдруг продуктом **5** (в тексте диссертации такой проблемы нет). Ну а на мелких опечатках я подробно останавливаться не буду, поскольку редактору в задачи официального оппонента не входит.

Конечно, указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и относятся, главным образом, к оформлению и не снижают общей высокой научной оценки диссертации.

Научная новизна представленной работы заключается в обнаружении большого количества аномальных химических и физико-химических свойств изучаемых радикалов. Был тщательно изучен механизм реакции Соногашира при участии стабильных вердазильных радикалов, что позволило в дальнейшем реализовать синтез их этинильных производных с хорошими выходами. Также был обнаружен факт аномальной быстрой релаксации вердазильного фрагмента в составе вердазил-нитроксильных бирадикалов, что закладывает фундамент для открытия новых аспектов спин-спинового взаимодействия. Впервые было проведено исследование стабильности вердазильных радикалов методом вычисления магнитно-индуцированного тока и показана корреляция между ароматичностью и стабильностью вердазильных радикалов.

Практическая значимость представленных в диссертации результатов состоит в том, что был накоплен большой объем данных, касающийся реакционной способности вердазильных радикалов различных типов в реакции Соногашира и амидирования. Благодаря систематичности проводимых экспериментов удалось разработать несколько перспективных методов синтеза мультиспиновых систем на основе вердазилов и успешно его реализовать. Выработанный комплекс методов и рекомендаций позволит другим исследователям применить полученные знания при создании новых полезных материалов для применения в различных областях науки и техники.

Кроме того, был разработан теоретический подход к оценке стабильности вердазильных радикалов методом вычисления магнитно-индуцированного тока,

что позволило предсказать большую стабильность оксовердазильных радикалов.

Результаты работ могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах – ИрИХ СО РАН, НИОХ СО РАН, ИХКГ СО РАН, ИОХ РАН, ИОС УрО РАН, МГУ (г. Москва), С-ПбГУ (г. Санкт-Петербург).

Диссертация написана хорошим литературным и химическим языком.

Содержание автореферата адекватно отражает основные положения диссертационной работы.

В целом работа Павла Васильевича – это высококвалифицированное исследование, расширяющее наши знания о реакционной способности стабильных органических радикалов.

Диссертация «Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов: синтез, структура и свойства» отвечает требованиям п. 8 и 9 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018)».

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия:

п.1 «Выделение и очистка новых соединений»,

п.3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул»,

а её автор ПЕТУНИН Павел Васильевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент,
директор Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук по специальности
02.00.03 – органическая химия
Иванов Андрей Викторович

664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Тел.: 8(3952) 42-44-11; e-mail: ivanov@irioch.irk.ru

Иванов А.В. _____

«01» июня 2019 г.

Подпись А.В. Иванова заверяю

