

Отзыв на автореферат 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

Феномен стабильности радикалов уже более сотни лет интересует исследователей в области органической химии, физической химии и химической физики. Актуальность такого исследования обусловлена несколькими факторами: радикалы обладают собственным магнитным моментом, что привлекает внимание ученых из области молекулярного магнетизма; возможность стабилизации неспаренного электрона позволяет изучать механизмы свободнорадикальных реакций; обратимость окислительно-восстановительных процессов позволяет создавать материалы для накопления и отдачи энергии.

Диссертантом четко сформулирована цель исследования - изучение реакционной способности и стабильности вердазильных радикалов двух типов: 3-фенилвердазилы и 3-оксовердазилы, чтобы в конечном счете разработать подходы к получению мультиспиновых систем на основе вердазилов.

Все исследование можно разделить на 3 части: синтез и исследование физико-химических свойств стабильных радикалов (в том числе и квантово-химическими методами); исследование реакционной способности полученных радикалов в реакции Соногашира; и исследование реакции амидирования.

В первой части работы удалось разработать новый метод синтеза 3-нитроформазапов с использованием арендиазоний тозилатов, а также усовершенствовать метод получения 3-фенилвердазилов через предварительную активацию формазапов гидроксидом бария, что позволило уменьшить количество используемых реагентов с сохранением высокой степени чистоты получаемых веществ. Кроме того, в разделе 2.3 приведены исследования, касающиеся определения стабильности радикалов через вычисление магнитно-индуцированных токов в гетероциклических ядрах. С использованием данного метода нам удалось впервые объяснить различия между вердазильными радикалами различных типов и показать, что 3-оксовердазилы обладают наивысшей стабильностью среди всех типов вердазильных радикалов. И, наконец, была исследована также реакция амидирования с целью получения гетеробирадикалов на основе вердазилов и нитроксильных. Был использован метод активации карбоксильной группы системой DCC/HOBt в ТГФ, и в результате были получены три гетеро-бирадикала **3.6** с высокими выходами (82 – 85%). В ходе определения физико-химических свойств была обнаружена аномально-быстрая релаксация вердазильного фрагмента в составе вердазил-нитроксильных бирадикалов, что является интересным феноменом и требует дальнейшего изучения.

И, наконец, была исследована также реакция амидирования с целью получения гетеробирадикалов на основе вердазилов и нитроксильных. Был использован метод активации карбоксильной группы системой DCC/HOBt в ТГФ, и в результате были получены три гетеро-бирадикала **3.6** с высокими выходами (82 – 85%). В ходе определения физико-химических свойств была обнаружена аномально-быстрая релаксация вердазильного фрагмента в составе вердазил-нитроксильных бирадикалов, что является интересным феноменом и требует дальнейшего изучения.

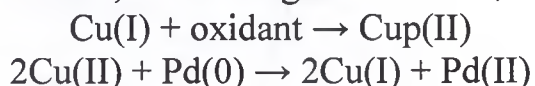
Также была исследована амидирования с целью получения гетеробирадикалов на основе вердазилов и нитроксильных. Был использован метод активации карбоксильной группы системой DCC/HOBt в ТГФ, и в результате были получены три гетеро-бирадикала **3.6** с высокими выходами (82 – 85%). В ходе определения физико-химических свойств была обнаружена аномально-быстрая релаксация вердазильного фрагмента в составе вердазил-нитроксильных бирадикалов, что является интересным феноменом и требует дальнейшего изучения.

Автором было проведено первое исследование, посвященное изучению механизма реакции Соногашира с участием вердазилов, в результате чего было найдено, что: реакция Соногашира осуществима для вердазильных радикалов; для кросс-сочетания радикалов приемлемы только катализаторы на основе палладия (0); окислительное присоединение является лимитирующей стадией; 3-оксOVERдазильные радикалы более реакционноспособны в сравнении с 3-фенилвердазильными, а бромсодержащие радикалы обладают крайне низкой реакционной способностью.

Хотелось бы уточнить последнее заключение.

Автор пишет; «Отсутствие реакции с бром-содержащим вердазилом **3.1a** подтверждает тот факт, что реакционная способность вердазильных радикалов значительно уступает арилгалогенидам, не имеющих неспаренных электронов в своей структуре, в данном типе превращения. Напротив, для йодсодержащего радикала **3.1b** нам удалось получить продукта **3.3b** с 74% выходом». Вероятно, что дело не только в неспаренных электронах, ведь иодпроизводные тоже парамагнитны, а реакция идет.

Павел Васильевич справедливо замечает, что окислительное присоединение к палладию является лимитирующей стадией. Известно, что бромпроизводные в 800 раз менее активны в реакциях Соногаширы, чем иодиды, возможно, это и есть основная причина. В силу выше указанных причин, для бромпроизводных имеет место конкурирующее окисление Pd(0) в Pd(II) (S.F.Vasilevsky, O.L.Krivenko, I.V.Alabugin. *Tetr. Lett.*, **2007**, v.48, 8246):



Второй вопрос. Известна ли какова окислительная способность вердазильных радикалов по сравнению с 2- или 3-имидазолиновыми нитроксильными (например, параметры электрохимического восстановления и окисления)? Ведь это свойство могло быть дополнительной причиной отсутствия продуктов кросс-сочетания исходных бром производных в реакции Соногаширы.

Научная новизна исследования заключается в первую очередь в первом систематичном исследовании реакционной способности вердазильных радикалов, о которых известно не так много информации, что открывает больше перспектив в развитии химии в данной области.

Следует особо отметить не тривиальную структуру целевых соединений, которые имеют две высоко ненасыщенные группировки. Такие соединения позволяют в широком интервале модифицировать, как магнитные, так и химические свойства.

Практическая значимость работы заключается в разработке трех новых методик (синтез 3-нитроформаза с использованием АДТ, протокол для реакции

Соногашира, протокол для реакции амидирования) и в существенном усовершенствовании метода синтеза 3-фенилвердазилов.

Таким образом, настоящая работа по своей актуальности, объему, научной и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – ПЕТУНИН Павел Васильевич, несомненно, заслуживает искомой степени.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник

ФГБУН Института химической кинетики
и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Василевский Сергей Францевич

Подпись Василевского С.Ф. удостоверяю
Ученый Секретарь ИХКГ СО РАН, д.ф.-м.н.

Какуткина Н.А.