В диссертационный совет ДС.ТПУ.09 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете

# ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Петунина Павла Васильевича «Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов: синтез, структура и свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – “Органическая химия”

Диссертационное исследование Павла Васильевича Петунина ориентировано на разработку методов синтеза высокоспиновых систем на основе 3-арил и 3-оксовердазильных радикалов, изучение присущих им магнитно-структурных корреляций. В рамках данного направления в диссертационной работе Павла Васильевича решался следующий круг взаимосвязанных задач. К числу синтетических относятся разработка метода получения необходимых 3-нитроформазанов с использованием арендиазоний тозилатов, синтез и полная характеризация галоген-содержащих 3-фенил и 3-оксовердазильных радикалов, первое систематическое исследование реакции Соногашира в ряду вердазильных радикалов с выходом на этинильные производные 3-фенилвердазильных радикалов. Значимыми для области молекулярного магнетизма служили задачи по созданию метода синтеза вердазил-нитроксильных гетеро-бирадикалов по реакции амидирования и разработке метода оценки стабильности вердазильных радикалов с помощью вычисления магнитно-индуцированного тока.

Поставленные в работе задачи и полученные результаты в литературе не встречались, исследование выполнено впервые в актуальной области изучения фундаментальных основ химии вердазильных радикалов и их использования в дизайне высокоспиновых систем.

В результате проведенного исследования впервые разработана эффективная общая методика one-pot синтеза 3-нитроформазанов с использованием арендиазоний тозилатов, их молекулярная и кристаллическая структура установлены методом рентгеноструктурного анализа. Обнаружено, что арендиазоний тозилаты позволяют получать целевые 3-нитроформазаны с большими выходами и чистотой продуктов в сравнении с другими типами солей диазония. Предложен эффективный метод получения разнообразных галоген-содержащих вердазильных радикалов. Изучение их поведения в условиях реакции Соногашира показало, что 3-оксовердазилы обладают наибольшей реакционной

способностью среди всех других типов вердазильных радикалов, и то, что наличие вердазильного фрагмента критически снижает реакционную способность ароматических галогенидов в реакциях кросс-сочетания. Тем не менее, в ходе диссертационного исследований удалось найти подходящие условия и реализовать синтез ряда этинильных производных 3-фенилвердазилов с хорошими выходами. Автором исследовании разработан метод получения первых вердазил-нитроксильных бирадикалов с использованием реакции амидирования в условиях активации системой дициклогексилкарбодиимид/1-гидроксибензотриазол. Было обнаружено, что введение нитроксильного фрагмента в структуру вердазильного радикала приводит к значительному ускорению релаксации спина вердазила в экспериментах электронного парамагнитного резонанса. Изучены подходы к оценке стабильности вердазильных радикалов различных классов с точки зрения метода измерения магнитно-индуцированных токов в радикалах. Впервые была проведена корреляция между ароматичностью и стабильностью разных редокс форм вердазильных радикалов и объяснены их взаимопревращения.

В методическом плане диссертационная работа Павла Васильевича Петунина ценна как пример исследования высокого класса, выполненное с привлечением самых современных инструментальных методов анализа сложных и высоко реакционноспособных соединений. Выводы связаны с поставленной в работе задачей, их формулировки тщательно продуманы, ни один из них не вызывает сомнения. Некоторое сомнение вызывает утверждение о том, что "введение нитроксильного фрагмента в цепь сопряжения с вердазильным радикалом приводит к значительному ускорению релаксации спина вердазила в экспериментах электронного парамагнитного резонанса" (см. вывод 4). Не совсем точная формулировка, поскольку не понятно о каком сопряжении идет речь. По факту в экспериментах ЭПР обнаружено, что в полученных слабых обменно-связанных вердазил-нитроксильных системах наблюдается значительное ускорение релаксации спина вердазила.

Кроме того, в автореферате имеются опечатки и неудачные выражения, например, "Полученные нами данные подтверждают успешность формирования неспаренного электрона в гетероциклической системе" (см. стр. 10). Возникают также вопросы, например, почему вердазильные радикалы значительно уступают «классическим» арил-иодидам в реакционной способности на стадии окислительного присоединения, и является ли "локализация орбитали неспаренного электрона на реакционном центре" определяющим фактором реакционной способности иодидов вердазильного ряда или все дело в электронных эффектах?

Несмотря на высказанные замечания диссертационная работа «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»,

и ее автор Павел Васильевич Петунин заслуживает присуждения ему искомой степени по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заместитель директора по науке,

заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н. Е. В. Третьяков

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН); Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д.9

Тел.: 383-330-9171; моб.: 913-929-5638

e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н. Р.А. Бредихин

06 июня 2019 г.