

Отзыв дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.09 на диссертацию Петунина Павла Васильевича «Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов: синтез, структура, свойства», представленной на соискание ученой степени к.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа П.В. Петунина посвящена разработке стратегии синтеза мультиспиновых систем на основе вердазильных радикалов. **Актуальность исследований** не вызывает сомнений, поскольку соединения, имеющие более одного неспаренного электрона, представляют собой не только фундаментальный интерес, но все больше интересуют в связи с созданием принципиально новых материалов и продуктов. Кроме того, **актуальность работы** подтверждается и тем, что работа выполнялась при поддержке грантов: Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-31594 мол_а; № 14-03-00743 А, № 17-33-50040 мол_нр), Государственным заданием «Наука» №4.5924.2017/БЧ.

Для достижения поставленной цели Павел Васильевич решил ряд важных синтетических задач. Было показано, что арендиазоний тозилаты, относительно новый класс ароматических солей диазония, могут быть успешно использованы в синтезе 3-нитрофармазанов. В результате получен широкий ряд этих соединений, в том числе ранее малодоступных или неизвестных. **Структура всех синтезированных 3-нитрофармазанов однозначно установлена современными физико-химическими методами.** *К сожалению, автор оставил без комментариев вопрос о дальнейшем использовании полученных соединений в своих исследованиях.*

Поскольку арендиазоний тозилаты зарекомендовали себя эффективными реагентами в синтезе 3-нитрофармазанов, они были вовлечены в реакцию с гидразонами, целью которой было – синтезировать 1,3,5-фармазаны, из которых далее планировалось получить 2,3,4,6-замещенные вердазильные радикалы. Эта непростая синтетическая задача была успешно решена Павлом Васильевичем: были разработаны наиболее оптимальные условия реакций, что в конечном итоге обеспечило превосходные выходы целевых продуктов, **достоверность образования которых доказана адекватными физико-химическими методами.** Поскольку для реализации стратегии синтеза мультиспиновых систем автор решил использовать С-С-сочетание по типу Соногаширы и реакцию амидирования, важно было в структуре вердазильных радикалов (первая компонента мультиспиновой системы) иметь такие структурные фрагменты, как Ar-Hal, Ar-COON. Кроме того, автором был синтезирован ряд оксовердазильных радикалов, в молекуле которых также имелись структурные фрагменты, необходимые для дальнейшей функционализации по реакции Соногаширы и амидирования.

Новые мультиспиновые системы были синтезированы реакцией амидирования оксовердазильного радикала с 4-карбоксифенильным заместителем и аминоксодержащими нитроксильными радикалами. **Полученные три новые бирадикала охарактеризованы спектральными и электрохимическими методами.** При этом, как полагает автор, вердазильный фрагмент продемонстрировал ранее не наблюдавшуюся быструю релаксацию. *Однако из текста диссертации осталось неясным, почему в реакцию амидирования не был вовлечен вердазильный радикал 2.1и, также имеющий карбоксильную функцию.*

Значительная часть исследований Петунина П.В. посвящена вопросу о возможности использования галогенсодержащих вердазильных радикалов в реакции С-С-сочетания по типу Соногашира. Автор исследовал взаимодействие вердазильных и оксовердазильных радикалов с различными соединениями палладия. Для некоторых палладий-вердазильных соединений **с помощью рентгеноструктурного анализа** удалось установить кристаллическую структуру. При этом было показано, что оксовердазильные радикалы более реакционноспособны, чем вердазильные радикалы, оба типа радикалов менее реакционноспособны, чем обычные арилиодиды, используемые в реакции Соногашира. Далее в специально разработанных условиях автор успешно провел взаимодействие иодсодержащих вердазильных радикалов с терминальными алкинами, получив в результате ранее неизвестные вердазильные радикалы с фенилиэтинильной функцией. *К сожалению, далее автор никак не комментирует, почему не была предпринята попытка использовать синтезированные радикалы для построения мультиспиновых систем. Из текста диссертации осталось также неясным, почему в реакцию Соногашира не были вовлечены галогенсодержащие оксовердазильные радикалы.*

Диссертационная работа изложена на 119 страницах, содержит 37 схем, 17 рисунков и 16 таблиц. Структура работы традиционна: состоит из литературного обзора, двух глав с описанием собственных исследований автора, после каждой главы идет раздел с описанием экспериментальных методик, диссертация завершается списком информационных источников (182 наименований), выводами. *Незначительные опечатки (например, стр. 29 - ошибка в формуле соединения 2.3, стр. 82 - в тексте неверно указан номер схемы)* не умаляют в целом хорошо оформленный текстовый материал диссертации.

Автореферат полностью отражает содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора достаточно полно это представляют.

В целом, по представленной работе можно сделать следующее заключение.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, полученные в ходе исследования результаты вносят вклад в химию свободных радикалов и представляют практический интерес для органического синтеза, что подтверждается публикациями в журналах, цитируемых международными базами Scopus, Web of Science и апробацией полученных результатов на научных конференциях по органической химии.

Научные положения, выносимые на защиту, построены на корректном анализе экспериментальных результатов, а потому **являются научно обоснованными**.

Экспериментальные данные получены с использованием современного аналитического оборудования. Выявленные закономерности подтверждены экспериментальными результатами и интерпретированы с учетом анализа литературных данных. Полученные автором экспериментальные результаты согласуются с основными теоретическими положениями, между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Представленная диссертационная работа **соответствует паспорту специальности «органическая химия»**, поскольку выполнена в следующих областях исследования: выделение и очистка новых соединений; развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; выявление закономерностей типа "структура – свойство"; поиск новых

молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами. Кроме того, в ходе выполнения работы решались основные задачи органической химии:

- 1) установление структуры и исследование реакционной способности органических соединений;
- 2) направленный синтез соединений с полезными свойствами или новыми структурами.

Считаю, что диссертационная работа «Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов: синтез, структура, свойства» отвечает требованиям п.п. 8-9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018) и является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Петунин Павел Васильевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.09 руководитель Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера
ФГ АОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, доцент
Краснокутская Е. А.

Подпись Краснокутской Е. А.:

Ученый секретарь ТПУ

Ананьева О.А.

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 56-36-37

Эл. адрес: eak@tpu.ru

Должность: руководитель Научно-образовательного центра Н.М. Кижнера

Ф.И.О.: Краснокутская Елена Александровна