

Отзыв дополнительного члена диссертационного совета
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

Проблемы создания новых материалов на основе органических веществ напрямую связаны с успехами тонкого органического синтеза. И в настоящий момент развивается направление, связанные с применением стабильных радикалов в качестве перспективных материалов для накопления электрической энергии, в качестве рабочих элементов квантового компьютера, а также как контрастного агента в ЭПР-томографии. В связи с этим **становится актуальным вопрос** методов создания таких материалов с заданными свойствами, содержащих в своей структуре стабильные органические радикалы. Автором проведено большое количество работ, посвященных данному вопросу, однако все они несистематичны и сосредоточены вокруг нитроксильных радикалов, а другие классы соединений практически не исследованы.

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).

Диссертантом была поставлена цель исследовать вердазильные радикалы различных типов как субстраты в синтезе мультиспиновых систем. И литературный обзор органично вписывается в общую постановку цели и задач диссертации. Анализ литературы демонстрирует достаточный объем исследований, необходимый для обоснованного предположения, что синтез подобных систем возможен для всех типов радикалов с той или иной степенью эффективности. В тоже время, опубликованные работы посвящены больше свойствам конечных соединений, нежели объяснениям трудностей, возникающих при реализации тех или иных реакций. Таким образом, можно сделать вывод о высокой перспективности проводимой в рамках данной диссертации исследований.

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.

Исследование в рамках диссертации было начато с поиска методов синтеза спин-содержащих строительных блоков, а именно с исследования реакционной способности

относительно нового типа диазониевых солей – арендиазоний тозилатов (АДТ) в реакциях получения 3-нитроформазапов. В разделе 2.1 были рассмотрены различные варианты синтеза 3-нитроформазапов с участием АДТ, а также было проведено сравнение разработанных методов с методами, известными в литературе. В общем можно сделать вывод о том, что АДТ показали себя как более удачные реагенты в реакции C-N сочетания с нитрометаном, что привело к увеличению выхода целевых соединений с сохранением высокой чистоты в сравнении с известными максимальными выходами, приведенными в литературе. Универсальность разработанных методик была показана на широком ряде исходных веществ в результате чего был получен ряд из одиннадцати 3-нитроформазапов **2.10** с выходами от 72 до 96%, формазап **2.10н** был получен с достаточно низким выходом (58%), что может быть связано с низкой стабильностью промежуточной соли диазоний.

Разделы 2.2 и 2.3 посвящены исследованию спектральных свойств полученных 3-нитроформазапов **2.10**, а также изомерии 1,5-(4-метоксифенил)-3-нитроформазапа **2.10г**. На мой взгляд, это исследование также важно, несмотря на то, что оно находится несколько вне исходных целей и задач. Обобщая результаты, проведенные в разделах 2.2 и 2.3, можно сделать заключение, что квантово-химические методы расчета позволили успешно решить трудности в интерпретации экспериментальных данных, а также обладают предсказательной силой при моделировании абсорбционных спектров 3-нитроформазапов.

Возвращение с исходной цели диссертации происходит в разделе 2.4, посвященном получению 3-фенилвердазильных радикалов **2.7**, содержащих в своей структуре функциональные группы, необходимые для дальнейшего изучения реакции Соногашира (бром и йод), а также реакции амидирования (COOH-группа). Синтез радикалов был начат с арилгидразонов, получаемых по хорошо известной реакции ароматических альдегидов и гидразинов. Далее, были синтезированы 1,3,5-замещенные формазапы **2.7**, по реакции гидразинов с арендиазоний тозилатами в основных условиях. Метод получения 1,3,5-замещенных формазапов оказался не настолько эффективным, в сравнении с 3-нитроформазапами **2.10**, однако он обеспечивал высокую воспроизводимость и универсальность метода. Следующий этап синтеза: алкилирование формазапов с последующей one-rot циклизацией и окислением кислородом воздуха привлек к себе особое внимание. Этот процесс уже рассматривался в литературе и был предложен механизм этой реакции, но дальнейшего развития работа не получила. Автором было найдено, что предварительное формирование аниона формазапа с гидроксидом бария ускоряет реакцию алкилирования и позволяет использовать незначительные избытки реагентов в сравнении с известными литературными методиками. Была показана воспроизводимость метода на 8 примерах, выходы радикалов **2.1** отличались незначительно и составляли от 89 до 92%, что является прекрасным результатом.

Помимо 3-фенилвердазилов **2.1** были получены 3-оксовердазилов **2.2**, содержащие йод и бром в структуре радикала. В данном синтезе диссертантом были использованы стандартные протоколы реакций для нового ряда соединений. Все радикалы **2.1** и **2.2**, полученные в рамках данной работы, являются новыми соединениями, и для них получены все необходимые физико-химические характеристики и доказательства структуры, что показывает высокий уровень выполненной работы.

Систематический подход в исследовании реакционной способности полученных галоген-содержащих радикалов в выбранной реакции Соногашира потребовал изучения отдельных этапов каталитического цикла, что было успешно выполнено в разделе 2.5. Первоначально были выполнены исследования окислительного присоединения галоген-содержащих радикалов **2.1** и **2.2** к комплексу ноль-валентного палладия, результатом чего стало обнаружение некоторых особенностей данного процесса: 3-фенилвердазилов **2.1** оказались менее реакционноспособными в сравнении с 3-оксовердазилами **2.2**; окислительное присоединение прототируется наличием орбитали неспаренного электрона (SOMO) на реакционном центре 3-фенилвердазилов **2.1**; бром-содержащие радикалы показали себя крайне нереакционноспособными субстратами в данной реакции. Полученные результаты указывают на существенное влияние неспаренного электрона на реакционную способность вердазилов.

Последующее изучение стадий трансметаллирования и восстановительного элиминирования показали также, что окислительное присоединение также является и лимитирующей стадией в реакции Соногашира с участием вердазильных радикалов. Таким образом, экспериментальные данные, приведенные в разделе 2.5, позволили сделать заключение, что реакция Соногашира возможна, несмотря на наличие неспаренного электрона, но присутствуют многие отличия от ароматических галогенидов без неспаренных электронов.

Интересным оказался и факт высокой стабильности получаемых палладий-вердазильных аддуктов **2.14**, которые были выделены в индивидуальном виде и хранились при стандартных условиях без разложения в течение длительного времени. Факт высокой стабильности позволил в полной мере оценить влияние наличия палладия в структуре на распределение спиновой плотности в радикале, а также на молекулярные орбитали. Помимо фундаментального значения проведенных исследований стоит отметить, что палладий-вердазилов **2.14** могут оказаться перспективными высокоактивными реагентами для синтеза мультиспиновых систем, что еще больше увеличивает уровень работы.

Продемонстрированная возможность реакции с терминальными ацетиленами в разделе 2.5 открыла дорогу дальнейшим исследованиям по получению этинильных производных, но уже с каталитическими количествами палладиевого комплекса. Раздел 3.1 был посвящен именно этому вопросу. Для начала была проведена оптимизация условий получения этинильного производного **3.3ва** в результате которой были подобраны наилучшие условия проведения данного процесса. При дальнейшем использовании всех имеющихся в распоряжении 3-фенилвердазилов **3.1а** – **3.1ж** и четырех терминальных ацетиленов в оптимальных условиях было получен ряд из двенадцати соединений **3.3** с выходами от 45 до 81%. Несмотря на низкий выход продуктов реакции в некоторых экспериментах стоит отметить высокую воспроизводимость метода и высокую толерантность как по отношению к положению заместителя, так и к типу терминального алкина. Исследования реакционной способности в разделе 3.1 подтверждают выводы, сделанные в разделе 2.5, таким образом можно говорить о внутреннем единстве работы и отсутствии противоречий в данных. В частности, к наиболее важному выводу стоит отнести обнаруженный факт ускорения реакции Соногашира для двух исходных радикалов, где SOMO локализуется на реакционном центре. О противоположном эффекте ранее указывали литературные

данные, но эта работа ставит под сомнение вывод, сделанный ранее, что выводит эти исследования на передовой уровень.

Дальнейшие исследования реакционной способности вердазильных радикалов были направлены на исследование реакции амидирования (раздел 3.2). Согласно литературному обзору, эта реакция используется наиболее часто при создании связи между радикалами или радикалом и каркасом. Известные литературные данные позволили быстро найти подходящие условия для создания амидной связи модельного циклогексиламина и исследуемого радикала **3.1и**, что позволило в дальнейшем использовать amino-производные (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила и (2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-ил)оксила с получением гетеро-бирадикалов **3.6а** – **3.6в** с 82 – 85% выходами. К сожалению, диссертантом не приводится информации о планируемом дальнейшем использовании полученных соединений, поэтому сложно оценить целесообразность выбранных субстратов, но обнаруженные новые релаксационные свойства вердазилов дают надежду на дальнейшее развитие исследований в области химической физики.

Большое внимание в данной работе было уделено химическим свойствам исследуемых соединений, но не меньшее внимание диссертанта было направлено на изучение свойств получаемых молекул. Так, все полученные радикалы были охарактеризованы как классическими физико-химическими методами (УФ- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ), так и специфическими методами, необходимыми для изучения природы неспаренного электрона (ЭПР-спектроскопия и циклическая вольтамперометрия). Необходимые исследования были также проведены и для всех впервые полученных полупродуктов, что не оставляет сомнений в адекватности сделанных выводов.

Теоретическим исследованиям в этой работе уделяется большое внимание, и раздел 3.3 не стал исключением. Эта часть диссертации посвящена весьма проблематичному вопросу: стабильность радикалов и факторы, влияющие на стабильность. Так как всегда присутствуют два вида стабильности (термодинамическая и кинетическая), то оценить суммарный вклад крайне трудно, в связи с этим поиск новых способов определения стабильности является актуальной проблемой. В данной работе к решению данного вопроса был применен метод вычисления магнитноиндуцированного тока в молекулах радикалов и их окислительно-восстановительных формах. В результате анализа пятнадцати радикалов различного типа, имеющие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители было найдено объяснение природе взаимопревращений анионной, радикальной и катионной форм вердазилов с точки зрения увеличения степени ароматичности соединений. Также было найдено, что возможным объяснением различных свойств вердазилов различных типов может стать разница в плотности спинового тока, протекающего через гетероцикл. Сложно сделать однозначный вывод о корректности высказанной гипотезы, так как выбранный метод был применен только на вердазилах, и поэтому остается надеяться, что высказанные предположения найдут подтверждения в последующих работах автора диссертации или работах других авторов.

Имеется ряд вопросов и замечаний, касающихся, главным образом,

По диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Почему выходы 3-нитрофармазонов в случае использования в качестве основания NaOH и NaOAc в водной среде (60-64%) ниже, чем в случае AcOH-NaOAc (89%)?
2. Чем объясняется невозможность синтеза бис-1,5-бифенил-3-(4-бромфенил)формазана **2.7a** в описанных литературе условиях ([150, 151] система метанол- вода или вода-пиридин) и возможность образования при использовании Et₃N и CHCl₃? Влияние растворителя (хлороформа вместо метанола) или есть другие объяснения?
3. Откуда берется трифенилфосфиновый фрагмент в соединениях **2.15б** и **2.15д** если не использовали трифенилфосфин (таблица 2.8, опыты 14 и 15)?
4. В качестве замечания, хочу отметить, что приведенная Схема 2.4. на странице 42 «Механизм реакции формазанов **2.7** с алкилгалогенидами через промежуточное образование формазанат-аниона **2.11**» - это не механизм.

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

Научная новизна представленной работы заключается в том, что было проведено одно из первых систематических исследований, направленных на установление влияния неспаренного электрона на протекание таких реакций как реакция Соногашира и амидирования. Было обнаружено значительное количество отличий от известных ранее данных, и что наиболее важно, все полученные данные нашли свое подтверждение в последующих экспериментах. Помимо этого, были накоплены экспериментальные данные, позволяющие выдвинуть новую теорию, описывающую стабильность радикалов различных типов.

Практическая значимость данной диссертации демонстрируется разработкой множества новых методов получения таких соединений как 3-нитроформазаны, 1,3,5-замещенные формазаны, 3-фенилвердазилы, палладий-вердазильные соединения, этильные производные вердазилов и гетеробирадикалы, имеющие амидную связь в качестве линкера. Помимо практических методов был разработан метод теоретической оценки стабильности вердазильных радикалов с использованием GIMIC метода.

С помощью комплекса методов физико-химического анализа была доказана структура и подтвержден состав всех описанных в работе соединений, а также использованы методы квантово-химических расчетов. В связи с этим, **достоверность и новизна основных выводов и научных положений, сформулированных в диссертации не вызывает сомнения.**

Результаты работ могут быть использованы в научно-исследовательских институтах и ВУЗах – ИрИХ СО РАН, НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, ИХКГ СО РАН, ИОХ РАН им Н.Д. Зелинского, 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.

Первый проректор по направлению «Наука» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор
634034 г. Томск пр. Ленина 30
E-mail: yusubov@tpu.ru
Тел.: 8(3822)606119
Юсубов Мехман Сулейманович

«05» июня 2019 г.

Подпись профессора, д.х.н. Юсубова М.С. заверяю:



Ученый Секретарь ТПУ

О.А. Ананьева