

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ДС.ТПУ.09,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНИСТЕРСТВО  
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК**

решение диссертационного совета от «21» июня 2019 года № 4

О присуждении Петунину Павлу Васильевичу, гражданину Российской Федерации (РФ), ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертация «Мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов: синтез, структура и свойства»**

по специальности 02.00.03 – Органическая химия

принята к защите 8 апреля 2019 г., протокол № 2, диссертационным советом ДС.ТПУ.09, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования (ФГАОУ ВО) «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, утвержденным приказом ректора Национального исследовательского Томского политехнического университета № 15895 от 06.12.2018 г.

**Соискатель Петунин Павел Васильевич** 1993 года рождения, в 2015 году окончил ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Минобрнауки России, в 2019 году соискатель окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Министерство науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Министерство науки и высшего образования РФ.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, заместитель директора по развитию ИШХБМТ Трусова Марина Евгеньевна, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий.

**Дополнительно введенные члены диссертационного совета ДС.ТПУ.09:**

**Краснокутская Елена Александровна**, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», руководитель НОЦ Н.М. Кижнера, Инженерная школа новых производственных технологий;

**Юсубов Мехман Сулейманович**, доктор химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», первый проректор по направлению «Наука», директор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий.

**Официальные оппоненты:**

**Иванов Андрей Викторович**, доктор химических наук, директор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск), Министерство науки и высшего образования РФ;

**Вацадзе Сергей Зурабович**, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (г. Москва), Министерство науки и высшего образования РФ,  
дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов и дополнительно введенных членов диссертационного совета обосновывается высокой профессиональной компетенцией в области органической химии и органического синтеза, достижениями и наличием публикаций в данной области науки.

Соискатель имеет 40 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы. Общий объем публикаций составляет 2,56 печатных листов с долей авторского участия соискателя не менее 60%. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Петунин П.В.** General and Simple Method for the Synthesis of 3-nitroformazan Using Arenediazonium Tosylates [Article, Electronic resource] / Petunin P.V., Valiev R.R., Kalinin R.G., Trusova M.E., Zhdankin V.V., Postnikov P.S. // Current Organic Synthesis. - 2016 - Vol. 13. - Issue 4. - p. 623-628;
2. **Петунин П.В.** Complex study of electronic states and spectra of 3-nitroformazans [Article, Electronic resource] / Valiev R.R., Drozdova A.K., Petunin P.V., Postnikov P.S., Trusova M.E., Cherepanov V.N. // Russian Physics Journal. - 2016 - Vol. 59 - №. 2. - p. 197-203;
3. **Петунин П.В.** Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions [Article, Electronic resource] / Petunin P.V., Martynko E.A., Trusova M.E., Kazantsev M.S., Rybalova T.V., Valiev R.R., Uvarov M.N., Mostovich E.A., Postnikov P.S. // European Journal of Organic Chemistry. - 2018 - №. 34. - p. 4802-4811;
4. **Петунин П.В.** The aromaticity of verdazyl radicals and their closed-shell charged species [Article, Electronic resource] / Valiev R.R., Drozdova A.K., Petunin P.V., Postnikov P.S., Trusova M.E., Cherepanov V.N., Sundholm D. // New Journal of Chemistry. - 2018 - Vol. 42 - №. 24. - p. 19987-19994;

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

- 1) Отзыв на автореферат от д.х.н., профессора, **Василевского Сергея Францевича**, главного научного сотрудника ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск (с замечаниями);
- 2) Отзыв на автореферат от д.х.н., **Третьякова Евгения Викторовича**, заместителя директора по науке, заведующего Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН), г. Новосибирск (с замечаниями);
- 3) Отзыв на автореферат от д.х.н. **Дильмана Александра Давидовича**, зав. лабораторией функциональных органических соединений Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва (с замечаниями);
- 4) Отзыв на автореферат от д.х.н., профессора, **Великородова Анатолия Валериевича**, заведующий кафедрой органической, неорганической и фармацевтической химии ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет».

Все отзывы положительные, замечания являются рекомендательными и дискуссионными и касаются недостаточно проработанной литературы, касающейся стабильности радикалов, использования не совсем корректных терминов, неудачных выражений и грамматических ошибок. Также возникали вопросы, касающиеся реакционной способности стабильных радикалов в реакциях кросс-сочетания, и причин низкой активности данных субстратов.

**Диссертационный совет** отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработан** новый эффективный метод синтеза 3-нитроформазанов с использованием арендиазоний тозилатов;

**предложен** метод теоретического моделирования электронных спектров 3-нитроформазанов с использованием теории функционала плотности;

**разработан** эффективный метод синтеза спин-содержащих строительных блоков на основе 3-оксо- и 3-фенилвердазильных радикалов, содержащих в своей структуре реакционноспособные группы (бром-, йод-, карбоксильная);

**обнаружено**, что 3-оксоверрдазильные радикалы обладают большей реакционной способностью в сравнение с 3-фенилвердазилами в реакции Соногашира;

**разработан** метод функционализации 3-фенилвердазилов терминальными алкинами с получением этинильных производных;

**разработан** эффективный подход к синтезу вердазил-нитроокисльных гетеробирадикалов по реакции амидирования;

**предложен** метод оценки термодинамической стабильности вердазильных радикалов методом вычисления магнитно-индуцированного тока.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**продемонстрировано**, что арендиазоний тозилаты являются более эффективными электрофилами в синтезе 3-нитроформазанов в сравнении с другими типами диазониновых солей, имеющих остатки сильных минеральных кислот в качестве противоиона;

**проведено** исследование окислительного присоединения галогенсодержащих вердазильных радикалов к комплексам палладия и установлено, что оно является лимитирующей стадией в каталитическом цикле реакции Соногашира;

**исследована** стабильность вердазильных радикалов с точки зрения теории ароматичности с помощью вычисления магнитно-индуцированного тока;

**применительно к проблематике** диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы современные физико-химические методы анализа: спектроскопии ядерного резонанса и электронного парамагнитного резонанса, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения при

ионизации электрораспылением, рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что:

**разработан** новый эффективный и универсальный метод синтеза 3-нитроформазапов –лигандов, входящих в состав различных красителей;

**разработаны** эффективные методики синтеза 3-фенил- и 3-оксовердазильных радикалов, содержащих различные функциональные группы;

**разработан** метод модификации вердазильных радикалов по реакции Соногашира терминальными алкинами, что открывает прямой путь к получению новых мультиспиновых систем;

**разработан** эффективный метод получения бирадикалов на основе вердазилов и нитроксидов по реакции амидирования, имеющих малые величины внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия, что делает их пригодными для экспериментов по динамической ядерной поляризации;

**предложен** подход к оценке термодинамической стабильности вердазильных радикалов с использованием теории ароматичности и вычисления магнитно-индуцированного тока,.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**для экспериментальных работ** результаты **получены** с использованием комплекса современного аналитического аттестованного оборудования, достигнута повторяемость и воспроизводимость экспериментов;

**теория** построена на проверяемых экспериментальных и аналитических данных и не противоречит ранее опубликованным работам по теме диссертации;

**идея базируется** на обобщении передового опыта и результатах экспериментальных исследований, изложенных в современной литературе, по получению мультиспиновых систем различными методами, а также реакционной способности стабильных радикалов;

**использовано** сравнение авторских данных и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике;

**установлено** качественное соответствие результатов, полученных автором с результатами, представленными в опубликованных работах по данной тематике; в отдельных случаях, удалось опровергнуть выдвинутые ранее гипотезы с использованием экспериментальных и теоретических подходов;

**использованы** современное оборудование и методы анализа органических молекул, в том числе содержащих в своей структуре неспаренные электроны.

**Личный вклад соискателя состоит** в анализе литературных данных по теме диссертационной работы, планировании, постановке и проведении экспериментов по разработке и оптимизации методов синтеза стабильных радикалов, а также их прекурсоров: гидразонов, формазанов, тетразиан-3-онов и др.; исследованию свойств полученных соединений комплексом физико-химических методов анализа органических веществ. При непосредственном участии автора сформулированы научные положения и основные выводы диссертации, выполнены и опубликованы научные работы.

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.

На заседании 21 июня 2019 года диссертационный совет принял решение присудить Петунину П.В. учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 6 человек (из них 5 докторов наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия), участвовавших в заседании, из 3 человек, входящих в состав совета, и дополнительно введенных на защиту 4 человек проголосовали: за - 6, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель  
диссертационного совета  
ДС.ТПУ.09



  
Филимонов Виктор Дмитриевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
ДС.ТПУ.09

Кузнецова Анастасия Сергеевна

21 июня 2019 г.

