

О Т З Ы В

на автореферат диссертации АРТЮХОВОЙ Натальи Андреевны «Синтез и физико-химическое исследование спироциклических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Н. А. Артюховой посвящена разработке метода синтеза новых стабильных нитронилнитроксильных радикалов (ННР), содержащих в структуре парамагнитного гетероциклического ядра ряда 2-имидазолина спироциклические заместители ряда циклопентана и использованию полученных радикалов в синтезе разнообразных гетероспиновых комплексных соединений на основе гексафторацетилацетоната меди.

Класс 1,2-бисгидроксиламинов с гидроксиламиногруппами у третичного атома углерода до сих пор является труднодоступным и малоизученным типом органических соединений, поэтому, несомненной удачей диссертанта является то, что ей удалось разработать оригинальный препаративный метод синтеза нового перспективного строительного блока, 1,2-бис(гидроксиламина), содержащего «нетрадиционные» заместители - циклопентановые фрагменты, и позволило продемонстрировать появление новых интересных свойств у продуктов гетероциклизации данных бинуклеофилов.

Так, автором были разработаны методы синтеза 9 диспироциклических ННР, содержащих различные гетероциклические остатки и на их основе получены 16 гетероспиновых комплексов, для которых было проведено всестороннее физико-химическое изучение. В частности, была обнаружена удивительно высокая чувствительность магнитного состояния КС $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_x$ к изменению внешних параметров (температура, гидростатическое давление), что делает принципиально возможным создание датчиков давления на основе гетероспиновых КС.

Помимо факта, что полученные в ходе выполнения работ результаты будут востребованы специалистами, работающими в области синтеза магнитных материалов, найденные закономерности приближают момент целенаправленного синтеза гетероспиновых комплексов с заранее предсказанными характеристиками.

Естественно, что при ознакомлении с этим интересным и разносторонним исследованием, не могли не возникнуть различные вопросы и комментарии. Некоторые из них здесь приводятся:

Замечания и вопросы по автореферату:

- 1) Понятно стремление автора облегчить свою работу по выбору названий для вновь синтезированных соединений. Такой упрощенный подход приемлем, когда речь идет о классе соединений и для их опи-

сания в общей части публикации или диссертации можно использовать термин 4,5-бис(спироциклопентил)замещенные нитронилнитроксида ряда 2-имидазолина. Тем не менее, существуют регламентированные правила IUPAC для систематической номенклатуры спироциклических соединений, которых рекомендуется придерживаться. (Moss, G.P. Extension and Revision of the Nomenclature for Spiro Compounds // *Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 531—558.). При приведении полных названий соединений следует пользоваться этими правилами. Поэтому, например, одно из ключевых соединений, нитронилнитроксида сильный радикал L^{PzH} должен называться как 12-(1*H*-пиразол-4-ил)-11,13-диазадиспиро[4.0.4⁶.3⁵]тридека-12-ен-13-оксид-11-оксил, а не 2-(1*H*-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил.

- 2) На стр. 11 автореферата сказано, что «ввиду наличия объемных заместителей, процесс конденсации стерически затруднен, поэтому протекает дольше, чем в случае тетраметилзамещенного бис(гидроксиламина)». Проводилось ли количественное сравнение скоростей конденсаций сульфатов обоих бис(гидроксиламинов) с данными альдегидами именно в воде, поскольку обычно взаимодействие сульфата тетраметильного бис(гидроксиламина) с карбонильным соединением осуществляют в спиртах в присутствии основания?
- 3) Является ли наличие спироциклических заместителей в молекуле комплекса объяснением тому факту, что, например $K[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_x$ в результате ян-теллеровской переориентации в случае фазового перехода при $T < 125$ К, теряет парамагнитные свойства? Какими, на взгляд автора, примерами можно охарактеризовать приобретение / потерю физических свойств образующихся комплексов в результате введения в структуру органического лиганда стерически емких циклопентильных фрагментов?
- 4) На мой взгляд, диссертация ничуть не потеряла бы своей привлекательности, если бы автор не включал в общую часть рассмотрение темы «кинетической устойчивости» нового ННР L^{Im-Me} , содержащего имидазол-4-ильную группу. Так, во-первых, о синтезе и характеристике данного нитронилнитроксида ничего не сказано ни в тексте автореферата, ни в самой диссертации. С другой стороны, известно, что несопряженные диспироциклические нитроксида ряда пирролидина (Paletta, J.T.; Pink, M.; Rajca, A. *et al.* Synthesis and Reduction Kinetics of Sterically Shielded Pyrrolidine Nitroxides. *Org. Lett.*, 2012, 14, 5322; Rajca, A.; Wang, Y.; Boska, M. *et al.* Organic Radical Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15724) имеют константу скорости восстановления аскорбатом порядка $0.031 - 0.170 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (т.е., являются на 3-4 порядка более устойчивыми, чем рассматриваемый нитронилнитроксид L^{Im-Me}), что делает известные ННР, по крайней мере, в настоящий момент, не совсем конкурентно-

способными для использования их в качестве контрастирующих агентов в МРТ.

Впрочем, данные замечания и вопросы не являются принципиальными и не влияют на ценность, фундаментальность и оригинальность выполненной работы. Хочется отметить, что данное исследование проведено на весьма высоком уровне с привлечением комплекса современных разнообразных физико-химических и спектральных методов, включая скрупулезную магнетохимическую характеризацию полученных парамагнитных комплексных соединений.

Достоверность полученных Натальей Андреевной результатов не вызывает сомнений, выводы диссертации обоснованы. По данному исследованию опубликованы 2 статьи в научных журналах из списка Web of Science (а третья публикация в *J.Mater. Chem. C*, 2016, 4, 11157 на момент написания данного отзыва только что вышла из печати). Результаты проведенной работы были широко представлены на 13 различных научных конференциях, включая симпозиумы самого высокого уровня.

Считаю, что работа «Синтез и физико-химическое исследование спиropicлических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними» по актуальности темы, объему выполненной работы, научной новизне и практической значимости ее результатов, соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г.), а ее автор – АРТЮХОВА Наталья Андреевна, без сомнения заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Зав. лабораторией
промежуточных продуктов НИОХ СО РАН, доцент, к.х.н.

Мажукин Дмитрий Геннадьевич

ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н.Ворожцова СО РАН
(НИОХ СО РАН)
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9
тел. 8 (383) 330-88-67; e-mail: d-mazhukin@yandex.ru

08 декабря 2016 г.

Личную подпись Мажукина Д.Г.
ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.



Бредихин Р.А.