

## ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

о диссертации Добрынина Сергея Александровича «Разработка методов синтеза пространственно затруднённых нитроксильных радикалов с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения»

Добрынин Сергей Александрович работает в Лаборатории азотистых соединений НИОХ СО РАН с 2011 г, в 2014 г защитил дипломную работу под руководством к.х.н. Морозова Дениса Александровича. После получения диплома специалиста проходил обучение в аспирантуре НГУ под моим руководством. Сергея Александровича отличают заинтересованное, творческое отношение к работе, впечатляющее упорство в достижении намеченных целей, оптимизм и прекрасное чувство юмора. Личные качества Добрынина С.А. дополняются превосходными навыками экспериментальной работы в области органического синтеза и великолепным владением современными физико-химическими методами исследования. В ходе этой работы Сергей Александрович проявил себя как чрезвычайно одарённый, инициативный и вдумчивый экспериментатор, способный самостоятельно ставить и решать сложные научные задачи. Добрынин С.А. успешно совмещал научную работу с преподавательской, в разные годы вёл спецкурс «химия для начинающих» для учеников 9 и 11 классов СУНЦ НГУ, семинары по курсу органической химии (там же), руководил курсовыми работами студентов ФЕН НГУ.

Целью работы Добрынина С.А. был поиск новых методов синтеза пространственно затруднённых нитроксильных радикалов. Такие радикалы отличаются повышенной устойчивостью к восстановлению в биологических образцах, что делает их ценными молекулярными зондами в биофизических исследованиях и в структурной биологии. Кроме того, для пространственно затруднённых нитроксильных радикалов характерен сдвиг равновесия в обратимой реакции с С-центрированными радикалами растущих полимерных цепей в сторону исходных соединений, что делает перспективным использование таких радикалов в качестве регуляторов радикальной полимеризации. В связи с этим, тема диссертационной работы Добрынина С.А. является весьма актуальной.

Для решения поставленной задачи в Главе 2 был выбран путь, основанный на использовании внутримолекулярной реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в  $\alpha$ -алкенилнитронах. В диссертационной работе Добрынина С.А. акцент сделан на исследование ограничений этой схемы синтеза и поиск альтернативных подходов к получению ключевых промежуточных соединений –  $\alpha$ -алкенилнитронов. На ряде примеров и с помощью квантово-химических расчётов автор убедительно показал, что длина спейсера между этиленовым и нитронным фрагментами играет ключевую роль для протекания внутримолекулярной реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Добрыниным С.А. впервые показана возможность использования межмолекулярной реакции несопряжённых диенов и альдонитронов для синтеза алкенилнитронов и получения нитроксильных радикалов. Важнейшим практическим результатом этой главы является синтез нитроксильных радикалов имидазолинового ряда со спиро-(2-гидроксиметилциклопентановым) фрагментом в положении 5 имидазолинового цикла, уникальной особенностью которых является пригодность для проведения радикальной полимеризации метилметакрилата в контролируемом режиме.

В Главе 3 представлены результаты исследования возможности использования реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометиновых илидов с активированными алкенами в синтезе пространственно затруднённых нитроксильных радикалов пирролидинового ряда. Эта глава – результат личной творческой инициативы автора. На основании тщательного анализа литературных данных (Глава 1) им предложен оригинальный подход к синтезу пирролидинов с несколькими объёмными заместителями в цикле и разработаны способы превращения этих соединений в пространственно затруднённые нитроксильные радикалы. Полученные Добрыниным С.А. нитроксильные радикалы превосходят все известные органические радикалы по устойчивости в



биологических системах, а предложенный им новый способ синтеза намного проще и эффективнее всех известных методов получения подобных соединений. Значение этой выдающейся находки трудно переоценить. Эта работа, несомненно, окажет большое влияние на развитие химии нитроксильных радикалов и придаст новый мощный импульс развитию их применений в биофизике и в структурной биологии.

Результаты работы Сергея Александровича вошли в отчёты по проектам РФФИ № 12-03-00737-а, 15-03-04980-а, 17-03-01132-а, а разработанные им методы играют ключевую роль в недавно поддержанном международном проекте РФФИ №18-53-76003 ЭРА\_a.

Диссертационная работа Добрынина С.А. представляет собой полностью завершённое самостоятельное научное исследование и соответствует всем требованиям ВАК. Автор проявил себя как состоявшийся исследователь и заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук.

Кандидат химических наук  
доцент по специальности «Органическая химия»  
заведующий Лабораторией азотистых соединений  
ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова»  
Кириллюк Игорь Анатольевич

Подпись Кириллюка И.А. заверяю  
Ученый секретарь НИОХ СО РАН



Бредихин Р.А.