

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.049.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ НОВОСИБИРСКОГО ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.
Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 03.07.2020 № 20

О присуждении Федюшину Павлу Андреевичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук. Диссертация «СИНТЕЗ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОВ И *трет*-БУТИЛАРИЛНИТРОКСИЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ФТОРА В ПОЛИФТОРАРЕНАХ» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 24 апреля 2020 г., протокол № 16 диссертационным советом Д 003.049.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, Приказ № 714/нк от 02 ноября 2012 года.

Соискатель: Федюшин Павел Андреевич, 1989 года рождения, работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории фотокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск). В 2011 году соискатель окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Факультет естественных наук со специализацией органическая химия. В 2011–2014 гг. соискатель проходил обучение в

аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук. В декабре 2014 года соискатель был призван на службу в ряды Российской Армии. После демобилизации в январе 2016 года он был принят на должность инженера в лабораторию нуклеофильных и ион-радикальных реакций, в декабре 2018 года переведен на должность младшего научного сотрудника в лабораторию фотокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, заведующий лабораторией нуклеофильных и ион-радикальных реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН), доктор химических наук (специальность 02.00.03 - Органическая химия), старший научный сотрудник Бургарт Янина Валерьевна;

2. Старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН (МТЦ СО РАН), кандидат химических наук (специальность 02.00.03 - Органическая химия), Толстиков Святослав Евгеньевич дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) [заключение составлено заместителем директора ИрИХ СО РАН,

заведующим лабораторией галогенорганических соединений доктором химических наук (специальность 02.00.03 - Органическая химия), доцентом Розенцвейгом Игорем Борисовичем] в своем положительном заключении указала, что диссертационное исследование является научно-квалификационной работой высокого уровня, вносит существенный вклад в развитие химии нитроксильных радикалов и представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся фундаментальными вопросами и технологией в области фторорганических, азотсодержащих гетероциклических соединений, координационных соединений, молекулярных магнетиков, а также структурными исследованиями.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на следующем. Официальные оппоненты – специалисты в области химии фторорганических соединений и химии нитроксильных радикалов. В ведущей организации проводятся известные во всем мире исследования по синтетической органической химии, созданию методов синтеза полифункциональных органических и гетероциклических соединений.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, 14 из них по теме диссертации общим объемом 5.8 печатных листа, в том числе по теме диссертации 4 статьи в научных журналах, которые включены в перечень российских и международных рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций; 13 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. Авторский вклад соискателя в работы заключается в непосредственном участии на всех этапах получения научного знания: анализе известных данных, определении направлений исследования, планировании, постановке и проведении экспериментальных работ.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Tretyakov, E. V., Fedyushin, P. A., Panteleeva, E. V., Stass, D. V., Bagryanskaya, I. Yu., Beregovaya, I. V., Bogomyakov, A. S. Substitution of a Fluorine Atom in Perfluorobenzonitrile by a Lithiated Nitronyl Nitroxide // *Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82, Issue 8. – P. 4179–4185.

2. Fedyushin, P., Panteleeva, E., Bagryanskaya, I., Maryunina, K., Inoue, K., Stass, D., Tretyakov, E. An approach to fluorinated phthalonitriles containing a nitronyl nitroxide or iminonitroxide moiety // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2019. – Vol. 217. – P. 1–7.
3. Tretyakov, E. V., Fedyushin, P. A., Panteleeva, E. V., Gurskaya, L. Yu., Rybalova, T. V., Bogomyakov, A. S., Zaytseva, E. V., Kazantsev, M. S., Shundrina, I. K., Ovcharenko, V. I. Aromatic S_N^F -Approach to Fluorinated Phenyl *tert*-Butyl Nitroxides // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Issue 24. – P. 4493–4507.
4. Fedyushin, P., Rybalova, T., Asanbaeva, N., Bagryanskaya, E., Dmitriev, A., Gritsan, N., Kazantsev, M., Tretyakov, E. Synthesis of Nitroxide Diradical Using a New Approach // *Molecules*. - 2020. - V. 25, Issue 11, p. 2701.

Вклад Федюшина П.А. в эти работы заключается в непосредственном участии на всех этапах получения научного знания: анализе известных данных и определении направлений исследования, планировании и осуществлении синтетических экспериментов, индивидуализации и структурной идентификации полученных новых соединений с использованием спектральных данных.

На автореферат диссертации поступило 5 положительных отзывов с высокой оценкой работы.

1. Отзыв главного научного сотрудника лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), доктора химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия) Романенко Галины Владиславовны, г. Новосибирск.
2. Отзыв заведующего лабораторией лиганд-промотируемых реакций ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, доктора химических наук (специальность 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессора РАН Скатовой Александры Анатольевны, г. Нижний Новгород.
3. Отзыв директора химико-технологического института, доцента кафедры органической и биомолекулярной химии Федерального государственного

автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кандидата химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия) Вараксина Михаила Викторовича, г. Екатеринбург.

4. Отзыв ведущего научного сотрудника лаборатории галогенорганических соединений ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН), доктора химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия) Рулёва Александра Юрьевича, г. Иркутск.

5. Отзыв заведующего лабораторией элементоорганических соединений ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН), доктора химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессора Шаиняна Баграта Арменовича, г. Иркутск.

Диссертационный совет отмечает, что автором диссертационной работы предложен новый подход к синтезу нитроксильных радикалов, содержащих полифторированные арильные и гетарильные фрагменты, использующий нуклеофильное замещение атома фтора в ряду полифтораренов в качестве ключевой реакции. Разработаны рациональные методы получения новых нитронилнитроксидов 2-(перфторарил)имидазолинового ряда, соответствующих иминонитроксидов, а также *трет*-бутилполифторарилнитроксидов. Полученные радикалы обладают высокой устойчивостью, достаточной для выделения их как в свободном виде, так и в виде комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II). Установлено, что взаимодействие *трет*-бутилполифторарилнитроксидов с гексафторацетилацетонатом меди (II) ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) приводит к устойчивым высоколетучим молекулярным (состава 1:2) или цепочно-полимерным комплексам (с мотивом голова-хвост) с аксиальной координацией парамагнитных лигандов, что обуславливает внутримолекулярное ферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами.

Практическая значимость работы заключается в разработке надежных и эффективных методов синтеза широкого круга новых долгоживущих полифторированных нитроксильных радикалов, функционализированных для дальнейшей направленной модификации. Результаты работы вносят вклад в

развитие представлений о механизме нуклеофильных превращений полифтораренов. С привлечением квантово-химических расчётов получены данные об одностадийном механизме взаимодействия пентафторбензонитрила с литиевым производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила и охарактеризованы особенности строения переходного состояния этого превращения. Способность *трет*-бутилполифторарилнитроксидов образовывать устойчивые летучие медные комплексы определяют перспективу создания на их основе тонкослойных магнитно-активных покрытий.

Для экспериментальной работы диссертантом использованы современное сертифицированное оборудование и физико-химические методы исследования, приведены полные спектральные и аналитические характеристики новых соединений, а полученные результаты находятся в согласии с существующими теоретическими представлениями.

Достоверность результатов исследования не вызывает сомнений, что подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в научных журналах, на международных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в теоретическом обосновании задач исследования, определении характера необходимых химических экспериментов и непосредственном участии во всех этапах исследования: получении экспериментальных данных, их обработке и интерпретации, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается последовательным изложением материала и взаимосвязью выводов с поставленными задачами.

На заседании 03.07.2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Федюшину Павлу Андреевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 13 докторов наук по специальности «02.00.03 –

органическая химия», из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 15, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор



Григорьев И.А.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н.

Лузина О.А.

03.07.2020 г.