

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Павла Андреевича Федюшина
"Синтез нитронилнитроксилов и трет-бутиларилнитроксилов с использованием
реакции замещения атома фтора в полифтораренах",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Внимание исследователей к стабильным нитроксильным радикалам (НР), которые известны уже более 70 лет, не ослабевает и в настоящее время, что связано с широкими возможностями их функционализации в соответствии с решаемыми задачами и областями их использования, среди которых – контролируемая полимеризация, ЭПР томография, дизайн молекулярных магнетиков, диагностическая ЯМР томография.

Несмотря на то, что уже известно более 1000 нитроксильных радикалов с различными органическими и металлоорганическими заместителями, число радикалов с фтор-содержащими фрагментами очень мало – менее 10 %. Это, по-видимому, связано с тем, что фторированные заместители, являющиеся, как правило, акцепторами, должны "оттягивать" на себя электронную плотность и, соответственно снижать ее на нитроксильном фрагменте, что не благоприятно для использования таких НР в синтезе гетероспиновых комплексов металлов. Но, с другой стороны, фтор-содержащие нитроксилы должны обладать повышенной устойчивостью (по сравнению с нефторированными НР), что может расширить возможности их использования как при конструировании новых типов гибридных материалов, так и в медико-биологических приложениях. Поэтому разработка новых подходов к синтезу НР, содержащих фторированные заместители, несомненно, актуальна.

Поставленная П.А. Федюшиным цель – разработка подходов к синтезу новых групп кинетически устойчивых фторированных нитроксильных радикалов, изучение строения и свойств полученных полифторарил-замещенных нитроксилов – предполагала проведение достаточно сложного многозадачного исследования. В процессе решения этих задач автор нашел, что в качестве ключевой реакции для синтеза целевых соединений может быть использовано нуклеофильное замещение атома фтора в ряду полифторированных ароматических соединений и разработал методы синтеза большой группы новых, ранее неизвестных полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксилов, арилзамещенных имионитроксилов, а также трет-бутиларилнитроксилов. Все полученные соединения, как целевые, так и промежуточные продукты, охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов. Как и предполагалось, фторированные НР обладают сравнительно высокой кинетической устойчивостью, что позволило выделить их в виде монокристаллов, установить методом РСА строение, как НР, так и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними, изучить магнитные свойства и показать перспективность их использования в качестве лигандов в синтезе молекулярных магнетиков.

Существенных замечаний по представленному автореферату нет, он хорошо отредактирован. Среди небольшого числа опечаток и неудачных выражений более всего интригует достаточно часто употребляемое при описании *впервые* синтезированных соединений слово "вновь", которое в русском языке имеет смысл *снова, ещё раз и т.д.* [Толковый словарь Ожегова. С.И. Ожегов, Н.Ю. Шведова.

1949-1992]. Встречаются, как обычно, жаргонные выражения, например, на стр. 5 "Результаты работы *в виде тезисов* докладов представлены ...на конференциях" (правильнее – результаты представлены в докладах на конференциях) или на стр. 8 "... одна половина молекул является независимой ..." (имеется в виду половина каждой из кристаллографически независимых молекул?); в подписях к рисункам "Молекулярные структуры радикалов ..." (но приведено *строение молекул радикалов!*) и др., но эти замечания не влияют на общую положительную оценку данной работы.

Судя по автореферату, представленная диссертация – тщательно выполненное систематическое исследование, вносящее вклад в разработку новых подходов к синтезу стабильных нитроксильных радикалов с полифторареновыми заместителями, перспективных и в качестве лигандов для получения магнитноактивных координационных соединений и гибридных органо-неорганических материалов. Сделанные выводы надежно обоснованы. Результаты исследования опубликованы в 4-х статьях в изданиях, входящих в WoS Core Collection и были представлены на конференциях по соответствующей тематике.

Диссертационная работа "Синтез нитронилнитроксидов и трет-бутиларилнитроксидов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах" является законченным научно-квалификационным исследованием, соответствующим требованиям "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор работы, Павел Андреевич Федюшин, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Главный научный сотрудник
лаборатории многоспиновых
координационных соединений МТЦ СО РАН,
доктор химических наук (02.00.04)

Г.В. Романенко

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской
академии наук (МТЦ СО РАН)
Тел.: +7 (383) 3331945 (раб.); +7-913-918-8190 (моб.)
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Подпись *Романенко Г.В.*
заверяю.
Зав. отделом кадров МТЦ СО РАН
Г.И. Ермакова

12.05.2020

