

## Отзыв официального оппонента

доктора химических наук Бургарт Янины Валерьевны на диссертационную работу Федюшина Павла Андреевича «Синтез нитронилнитроксилов и трет-бутиларилнитроксилов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность 02.00.03 - органическая химия)

Диссертационная работа **Федюшина Павла Андреевича**, выполненная в ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, посвящена разработке новых нитроксильных радикалов как перспективной основы для дизайна новых магнитных материалов.

*Актуальность.* Современное развитие техники требует создания магнитноактивных материалов с необычной комбинацией физических свойств. Это привело к появлению нового направления в области молекулярного магнетизма, широко разрабатываемого во многих странах (Япония, США, Россия, Франция, Китай и др.), которое заключается в создании новых типов магнитноактивных материалов на основе органических соединений. Это позволяет сочетать в новых материалах свойства органических веществ с магнитной активностью. В этой связи огромное значение имеют органические парамагнетики – кинетически стабильные радикалы, среди которых наибольшее распространение получили нитроксильные радикалы. Такая популярность обусловлена возможностью их широкой модификации путем введения различных заместителей, что создает возможность регулировать физико-химические характеристики конечного материала

В этой связи большой научный интерес представляет синтез нитроксильных радикалов с фторароматическими заместителями. Как известно, присутствие в молекуле органического соединения электроноакцепторных атомов фтора приводит к генерированию у соединений необычных химических и физико-химических свойств, к примеру, увеличивает их кинетическую стабильность, синтетический потенциал, создает возможность к реализации межмолекулярных связей F...N и т.д.

Диссертант, Федюшин Павел Андреевич, посвятил свое исследование разработке подходов к синтезу полифторарил-содержащих нитроксилов и изучению их свойств и магнитно-структурных корреляций, что представляет собой **актуальную задачу**, перспективную для создания новых органических парамагнетиков, которые могут найти широкое применение в различных областях техники.

*Научная значимость.* В работе впервые получен ряд важных в теоретическом и практическом плане результатов:

Впервые предложено использовать нуклеофильное ароматическое замещение атомов фтора в качестве эффективного универсального подхода к синтезу новых полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксидов, арилзамещенных иминонитроксидов, а также трет-бутиларилнитроксидов.

На основании квантово-химических расчетов предложен синхронный одностадийный механизм замещения атома фтора в пентафторбензонитриле под действием литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида.

Найдено, что синтезированные новые радикалы имеют высокую кинетическую стабильность для существования их в свободной форме и в виде комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II).

Изучена кристаллическая структура полифторированных нитронилнитроксидов, иминонитроксидов, третбутиларилнитроксидов и комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с третбутиларилнитроксидами, определены особенности их строения.

С помощью ЭПР и СКВИД-магнетометрии исследованы магнитные свойства полученных парамагнетиков, показаны свойственные им магнитно-структурные корреляции.

**Практическая значимость** работы весьма существенна, она заключается в том, что полученные диссертантом экспериментальные результаты можно рассматривать как методологические для органического синтеза. Предложенные синтетические методики позволяют получать новые стабильные полифторароматические нитроксильные радикалы, перспективные для дальнейшего исследования в качестве новых реагентов. Данные рентгеноструктурного анализа нитроксильных радикалов и гетероспиновых координационных соединений вошли можно использовать как справочные данные.

**Обоснованность и достоверность** научных результатов и выводов диссертационной работы не вызывает сомнений, поскольку она базируется на использовании соискателем современных методов органического синтеза, комплексного подхода, основанного на всестороннем применении физико-химических методов, включающих РСА, ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения и элементный анализ, а также СКВИД-магнетометрии. Кроме того, в своей работе автор использовал квантово-химические методы.

Диссертационная работа имеет традиционное строение. Она состоит из введения, обзора литературных данных, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка цитируемой литературы (175 наименований) и приложения. Материал изложен на 175 страницах, содержит 9 таблиц, 34 рисунка и 64 схемы химических превращений.

**Во введении** автор актуализирует выбранную тему исследований, формулирует цель и задачи своей диссертационной работы, приводит данные по ее научной новизне и практической значимости, а также обозначает положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен анализ литературных данных по теме исследований. Рассмотренные в литературном обзоре научные публикации по методам синтеза и химическим свойствам нитронилнитроксидов и трет-бутиларилнитроксидов охватывают 175 литературных источников. Весь многочисленный литературный материал автор умело проанализировал, последовательно и логично изложил. Автором сделан справедливый вывод о перспективности синтеза новых нитроксильных радикалов. На основании анализа опубликованных сведений в качестве объектов исследования автором выбраны малоизвестные фторарилсодержащие нитроксильные радикалы.

**Вторая глава** посвящена изложению собственных изысканий диссертанта. В ходе работы автор убедительно доказывает правомерность и перспективность предложенного подхода использования нуклеофильного ароматического замещения атома фтора для синтеза полифторированных (гет)арилзамещенных нитронилнитроксидов и трет-бутиларилнитроксидов. На основе последних и гексафторацетилацетоната меди(II) получены гетероспиновые координационные комплексы, проявляющие внутримолекулярное ферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами.

**В третьей главе** приведены данные по проводимым экспериментам, методикам синтеза, характеристикам полученным соединениям. Следует отметить, что диссертантом структура синтезированных соединений доказана со скрупулезной тщательностью.

Полученные в диссертации результаты, научные положения и выводы достаточно обоснованы в ходе обсуждения.

Содержание автореферата и публикаций полностью соответствует основным положениям диссертационной работы. Диссертация и автореферат грамотно написаны и аккуратно оформлены.

Опубликованные работы (4 научных статьи в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК) и автореферат полностью соответствуют ее содержанию. К прорывным публикациям в области исследований следует отнести статью диссертанта с соавторами в таком высокорейтинговом журнале как *J. Org. Chem.*, хотя не менее ценны и публикации в журналах *J. Fluor. Chem.* и *Molecules*. К достоинствам исследования можно отнести хорошую апробацию полученных результатов на конференциях различного уровня.

При чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Литературный обзор содержит подробный анализ методов синтеза и свойств нитроксильных радикалов. Однако, основным синтетическим методом, используемым автором в своей работе, является нуклеофильное ароматическое замещение атома фтора. К сожалению, соответствующего раздела, рассматривающего хотя бы кратко такие превращения в работе нет.
2. Автор не всегда корректно употребляет термин «умеренные» выходы продуктов **1**, **2**, **4**, **9-11**, тогда как их значения порой даже очень низкие (1-5%).
3. Кроме того, осталось не ясно, чем обусловлены низкие или умеренные выходы продуктов, и проводилась ли оптимизация методик с целью увеличения продуктивности протекания реакций и увеличения выхода целевых соединений.
4. В качестве замечания отмечу, что в диссертации ссылки на свои работы автор приводит, не включая их в общую нумерацию литературных ссылок
5. Можно ли на основании полученных данных выявить закономерности «структура – магнитные свойства» для полученных фторарилсодержащих нитроксильных радикалов.
6. Есть ли сведения о магнитных свойствах нефторированных аналогов полученных радикалов, чтобы оценить влияние атомов фтора на изучаемую активность.

Все замечания и вопросы носят дискуссионный характер и никаким образом не снижают явную теоретическую и практическую значимость, полезность, трудоемкость и масштабность проделанной диссертантом работы.

В целом, диссертация Федюшина П.А. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему развития методологии синтеза ароматических нитроксидов. По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор, Федюшин Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия.

Я, Бургарт Янина Валерьевна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 003.049.01 и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук  
(по специальности 02.00.03 – органическая химия),  
ст. научный сотрудник

Бургарт Янина Валерьевна

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории фторорганических соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института органического синтеза им. И.Я. Постовского  
Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН),  
620137, Свердловская область, город Екатеринбург,  
улица Софьи Ковалевской, дом 22/20  
Телефон (343)3623225  
e-mail: burgart@ios.uran.ru  
интернет сайт: <https://ios.uran.ru/>

15 июня 2020 г.

"Подпись Бургарт Я.В. заверяю":  
ученый секретарь ИОС УрО РАН,  
к.т.н., н.с.



Красникова О.В.