

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Федюшина Павла Андреевича «Синтез нитронилнитроксилов и *трет*-бутиларилнитроксилов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Нитроксильные радикалы обладают большим потенциалом для применения в различных областях науки и техники. Они активно используются при изучении процессов контролируемой полимеризации, перспективны в качестве контрастных агентов для МР-томографии. На их основе построены органические перезаряжаемые батареи и спиновые метки, которые используются в качестве молекулярных зондов для изучения структуры и молекулярной подвижности различных физико-химических и биологических систем. Нитроксильные радикалы активно используются как парамагнитные органические блоки разного рода магнитно-активных материалов, фотомагнитных переключателей, магнитных сенсоров на изменение параметров состояния. Разработка эффективных подходов к синтезу новых нитроксильных радикалов с заданной функциональностью является крайне актуальной задачей современной химии, чему и посвящена представляемая работа, цель которой заключалась в разработке подходов к синтезу новых групп кинетически устойчивых фторированных нитроксильных радикалов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора в ароматическом ряду, изучении структуры полифторарилзамещенных нитроксилов и присущих им химических и физических свойств.

В центре внимания квалификационной работы Федюшина П.А. находились ранее недоступные полифторарил-замещенные нитроксильные радикалы. Для решения поставленных задач автор взял за основу реакции нуклеофильного ароматического замещения фтора, что в конечном счете оказалось успешным. Автором впервые показана возможность получения ранее недоступных полифторированных арил- и гетарил-замещенных нитронилнитроксилов (а также соответствующих иминопнитроксилов) взаимодействием литиированного производного 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила с перфторбензонитрилом, перфторфталонитрилом, перфторнитробензолом, перфторпиридином, перфтортолуолом, перфтордифенилом. Автор также успешно реализовал новый подход к синтезу *трет*-бутиларилнитроксилов, базирующийся на взаимодействии полифтораренов с *трет*-бутиламином с образованием продуктов аминодифторирования с высокими или количественными выходами. Последующее окисление полученных *трет*-бутилариламинов дает

соответствующие нитроксилы, которые, как было установлено, обладают высокой кинетической устойчивостью. Было также показано, что фторированные *трет*-бутилпиридиламины в результате окисления образуют маложивущие нитроксильные радикалы, которые удалось стабилизировать путем введения в реакцию комплексообразования с гексафторацетилацетонатом меди(II). Было показано, что комплексы гексафторацетилацетоната меди(II) с полученными *трет*-бутилнитроксилами обладают высокой стабильностью и способны количественно возгоняться с осаждением кристаллов, обладающих исходным (до возгонки) строением. Подобная особенность для медь-нитроксильных систем встречается впервые.

В результате Федюшиным П.А. получено 14 новых полифторарил-замещенных нитроксильных радикалов и 6 комплексных соединений с гексафторацетилацетонатом меди(II). Впервые определена кристаллическая и молекулярная структура полифторированных нитронилнитроксидов, иминонитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов, а также комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с *трет*-бутиларилнитроксидами.

Диссертационная работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 64 схемы, 34 рисунка, 9 таблиц и 46 приложений. Список цитированной литературы насчитывает 175 наименований. Она имеет традиционную структуру: работа состоит из введения, обзора литературных данных, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложения. Литературный обзор связан с темой диссертации; это помогает понять вклад в развиваемое научное направление собственных исследований автора. В обзоре представлены актуальные сведения о методах синтеза нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда, *трет*-бутиларил- и диарилнитроксидов. Большое внимание уделено основным методам получения 2-имидазолин-1-оксидов, основанным на реакции конденсации альдегидов с 2,3-бис-(гидроксиамино)-2,3-диметилбутаном или 2,3-диамино-2,3-диметилбутаном с последующим окислением продуктов конденсации. Детально рассмотрено введение готового парамагнитного фрагмента – 4,4,5,5-тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксида как посредством взаимодействия его литиевого производного или 2-галогенпроизводных в реакциях нуклеофильного замещения, так и каталитического кросс-сочетания его металлорганических производных. Рассмотрены достоинства и слабые места каждого из подходов. Стоит отметить, что данный раздел хорошо структурирован и насыщен информацией, он включает около 150 российских и зарубежных литературных источников, содержит 53 химические схемы и занимает чуть меньше половины объема диссертации.

Основные результаты диссертации опубликованы в виде 4 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus; 8 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня.

Выводы диссертации соответствуют полученным данным. Работа написана в классическом стиле, материал изложен ясно и хорошо структурирован. Достоверность полученных результатов также не вызывает сомнений: строение полученных соединений подтверждено методами элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, а также РСА и ЭПР. Некоторые парамагнитные лиганды и комплексные соединения также изучены с помощью СКВИД-магнетометрии.

Работа представляет собой выполненное на хорошем уровне научное исследование и убедительно демонстрирует высокую теоретическую подготовку и высокий уровень соискателя как химика – синтетика. Разработанные синтетические подходы открывают доступ к новым стабильным нитроксильным радикалам, перспективным для использования в биохимии, биофизике, медицине, материаловедении и в области молекулярного магнетизма.

Работа выполнена и оформлена хорошо, автореферат полностью отражает ключевые моменты диссертации, а также ее логику. По содержанию рецензируемой работы можно выделить следующие вопросы и замечания:

1. На схемах 54, 55 и 60 приводятся условия проведения реакции, отличающиеся температурным режимом от экспериментальной части: вместо  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  на схемах указано  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Данная несогласованность несколько путает.
2. Иминонитроксильные радикалы получены не для всех соответствующих нитронилнитроксилов. С чем связана такая избирательность?
3. Магнетохимические измерения были проведены лишь для некоторых радикалов и комплексов. При этом не показано, каким образом повлияло наличие атомов фтора на магнитные свойства лигандов и комплексов с ними по сравнению с аналогичными лигандами без атомов фтора в ароматическом кольце. Данное сравнение было бы уместно.
4. Почему синтезированы комплексы только с *трет*-бутилнитроксильными радикалами, а с радикалами 2-имидазолинового ряда – нет?
5. В литературном обзоре подробно рассмотрены всевозможные пути получения нитроксильных радикалов, но не хватает части, посвященной нуклеофильному замещению атома фтора в полифторированных ароматических соединениях. Данный процесс является ключевым в представленной работе.

Замечания по диссертационной работе носят частный характер и не снижают ее общую высокую оценку.

На основании вышеизложенного считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пункте 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Федюшин Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент:

Толстиков Святослав Евгеньевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений. E-mail: [tse@tomo.nsc.ru](mailto:tse@tomo.nsc.ru); тел. (383) 330-81-14.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН); 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а; тел/факс: +7 (383) 333-14-48; e-mail: [itc@tomo.nsc.ru](mailto:itc@tomo.nsc.ru); <http://www.tomo.nsc.ru>.

Подпись *Толстикова С.Е.*  
заверяю.  
Ученый секретарь МТЦ СО РАН  
*Л.В.Яньшол* к.х.н. Л.В.Яньшол

*16.06.2020*



16.06.2020

*Толстикова С.Е.*