

ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

о диссертации **Федюшина Павла Андреевича** на тему «Синтез нитронилнитроксилов и трет-бутиларилнитроксилов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Федюшин Павел Андреевич выполнил свою диссертационную работу в рамках традиционного для Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций НИОХ СО РАН направления, а именно, использование ароматического нуклеофильного замещения в качестве инструмента разработки новых подходов к построению и направленной функционализации полифторированных аренов (гетаренов). В период решения задач, поставленных в диссертационном исследовании, Павел Андреевич выполнил большой объём оригинальной и новой для себя работы, строго следя стандартам, необходимым для получения достоверных результатов. Он проявил себя как инициативный и самостоятельный исследователь, владеющий экспериментальными методами органической химии, квалифицированно использующий методы установления строения новых соединений. Все это позволило Павлу Андреевичу быстро вникнуть и разобраться в новой области на стыке химии стабильных органических радикалов и фторорганических соединений.

В результате проведенного систематического исследования Федюшиным П. А. разработаны методы синтеза большой группы новых полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксилов, арилзамещенных иминонитроксилов, а также трет-бутиларилнитроксилов. Впервые в синтетической химии стабильных нитроксильных радикалов применен подход, использующий нуклеофильное замещение атома фтора в ряду полифторированных ароматических соединений в качестве ключевой реакции. Полученные результаты характеризуются общеметодологическим значением для развития тонкого органического синтеза, в частности синтеза широкого ряда долгоживущих полифторированных нитроксильных радикалов, функционализированных для дальнейшей направленной модификации.

Продемонстрирована возможность получения нитронилнитроксилов 2 (перфторарил)имидазолинового ряда взаимодействием перфторбензонитрила, перфторфталодинитрила, перфторнитробензола, перфторпиридина, перфортолуола, перфтордифенила с литированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидалин-3-оксид-1-оксила. Данный метод позволил синтезировать с приемлемыми выходами ранее

недоступные полифторированные арил- и гетарил-замещенные нитронилнитроксины, на их основе – соответствующие иминонитроксины.

Предложена и реализована новая стратегия синтеза *трет*-бутиларилнитроксилов, предполагающая на первой стадии взаимодействие полифтораренов с *трет*-бутиламином с образованием продуктов аминодефторирования с высокими или количественными выходами, и последующее окисление полученных *трет*-бутилариламинов в соответствующие нитроксины. Найдено, что полученные радикалы обладают высокой кинетической устойчивостью, достаточной для выделения их в свободном виде, а также в виде комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II).

Совокупность полученных соискателем данных вносит существенный вклад в развитие химии стабильных нитроксильных радикалов. Результаты диссертационной работы включены в отчеты исследований по государственным заданиям: “Дизайн и синтез новых карбо- и гетероциклических органических соединений с заданными функциональными свойствами” и “Функционально-ориентированный синтез органических парамагнетиков”, а также в отчеты по грантам РФФИ “Разработка новых подходов к синтезу сопряженных нитроксильных радикалов” (18-33-00203) и Минобрнауки “Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова”. Результаты своих исследований Павел Андреевич с блеском представил на научных конференциях.

В целом, можно заключить, что Федюшин Павел Андреевич способный химик-исследователь, он увлечен своим делом и способен самостоятельно ставить и решать нетривиальные новые научные задачи. Представленная диссертационная работа является полностью завершённым, квалификационным научным исследованием. Она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук. Считаю, с учетом сказанного, что Федюшин Павел Андреевич заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель,
доктор химических наук,
заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций ФГБУН
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,
Третьяков Евгений Викторович

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н.

10.04.2020



Бредихин Роман Андреевич