

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Иркутского института
химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения
РАН доктор химических наук



А. В. Иванов

“29” мая 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
о диссертационной работе Федюшина Павла Андреевича
«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

Синтез и изучение свойств стабильных органических радикалов является одной из перспективных интенсивно развивающихся областей современной химической науки, ориентированной на создание новых материалов, прежде всего магнитных. Молекулы-магниты привлекают огромное внимание как потенциальные элементы высокоплотной магнитной памяти, как элементы квантового компьютеринга и спинтроники. Поскольку электронный спин составляет квантовый бит, молекулярные магнетики привлекательны как элементная база компьютерных технологий будущего.

С другой стороны, огромное значение для современной химии материалов представляют фторорганические соединения. Введение атомов фтора в молекулу приводит к появлению уникальных физико-химических свойств, необычной реакционной способности, биологической активности.

Учитывая вышеизложенное, интересных, необычных и ценных свойств можно ожидать для соединений, молекулы которых содержат одновременно фторорганический фрагмент и нитронилнитроксильную группу. В связи с этим, **диссертационная работа Федюшина П.А.**, выполненная в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова, посвященная разработке подходов к получению новых кинетически устойчивых фторсодержащих нитроксильных радикалов на основе реакций нуклеофильного замещения атомов фтора в полифтораренах, **является, без сомнения, актуальной.**

Диссертационная работа (всего 175 стр.) включает введение, литературный обзор (с 12 по 75 стр.), обсуждение результатов собственных исследований (с 76 по 112 стр.), экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы (175 ссылок), а также приложение (стр. 152-175).

Литературный обзор обобщает данные по синтезу и свойствам нитронилнитроксилов и *трет*-бутилнитронилнитроксилов. Из обзора следует, что химия нитронилнитроксилов, *трет*-бутиларил- и диарилнитроксилов достаточно хорошо развита. Однако число известных парамагнетиков данных классов, содержащих несколько атомов фтора в структуре, относительно невелико. При этом, для их синтеза никогда не использовалась реакция ароматического замещения атома фтора – одна из базовых в химии полифторированных ароматических соединений.

Таким образом, литературный обзор вполне соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Федюшина П.А. в данной области, дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Очевидно, что обзор позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы, оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы. Следует добавить, что приведенные в обзоре литературные данные рассмотрены критически, хорошо и подробно обсуждены.

При проведении собственных исследований по теме диссертации автору удалось разработать методы синтеза массива новых полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксилов, арилзамещенных иминонитроксилов, а также *трет*-бутиларилнитроксилов. Следует отметить, что используемый автором подход – нуклеофильное замещение фтора в ароматическом (гетероароматическом) ряду, впервые использован для получения стабильных нитроксильных радикалов.

На основе взаимодействия широкого ряда представителей перфторароматических соединений с литированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксила продемонстрирована возможность получения нитронилнитроксилов 2-(перфторарил)имидазолинового ряда. Проведено квантово-химическое моделирование возможного пути замещения атома фтора, предложены вероятные переходные состояния, соответствующие этой реакции.

Кроме того, автором предложена новая стратегия синтеза *трет*-бутиларилнитроксилов, включающая синтез *трет*-бутилариламинов реакцией нуклеофильного замещения фтора в ряду полифтораренов, с последующим окислением. Полученные радикалы оказались устойчивыми для выделения их в свободном виде, или в виде комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II). Примечательно, что последние способны количественно возгоняться.

Разработанные методы и подходы позволили решить проблему доступности широкого ряда новых полифторированных нитронилнитроксильных радикалов, а также комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с *трет*-бутиларилнитроксилами, молекулярная и кристаллическая структура которых была подробно изучена физико-химическими методами. При этом методами ЭПР и СКВИД-

магнетометрии проведено изучение магнитных свойств полученных парамагнетиков, выявлены присущие им магнитно-структурные корреляции.

Результаты, полученные диссертантом и представленные во 2 главе диссертации, имеют существенное значение для теоретической и синтетической химии стабильных радикалов, демонстрируют несомненную научную новизну и оригинальность.

Разработанные автором синтетические методики по получению новых долгоживущих полифторированных нитроксильных радикалов носят общий характер, будут полезными для следующего поколения исследователей в области химии молекулярных магнетиков и представляют несомненную практическую значимость.

Представляют самостоятельную ценность и результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных автором новых соединений и стабильных радикалов. Они вошли в Кембриджскую базу структурных данных и могут уже сегодня использоваться другими исследователями.

Обоснованность, достоверность и новизна полученных в работе результатов и сделанных выводов базируется на детальном экспериментальном наблюдении, а поэтому не вызывают сомнений. Для подтверждения своих заключений Федюшин П.А. использовал широкий круг современных физико-химических методов.

Выделение и очистка соединений осуществлены методами экстракции, хроматографии, осаждения и кристаллизации. Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены методами РСА, ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементным анализом. Температурная зависимость эффективного магнитного момента новых парамагнетиков исследована методом СКВИД-магнетометрии. Квантово-химическими методами проведены симуляция спектров ЭПР, а также моделирование реакционных путей замещения атома фтора.

Очевидно, что автором проделана сложная синтетическая и теоретическая работа, **потребовавшая высокой квалификации**, глубокой предварительной теоретической проработки, знаний современной методологии органического, элементоорганического и неорганического синтеза, современных физико-химических методов.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите, однако в присланном экземпляре диссертационной работы обнаружены недостатки, которые можно связать с оформлением.

1. В целях работы указано, что планировалось изучить химические свойства полифторарилзамещенных нитроксидов. Однако в задачах эта цель не раскрывается, при этом работа ограничена синтезом и изучением физических свойств соответствующих нитроксидов. Их химические свойства остались «за бортом» настоящей работы.

2. Автор использует термин «кинетически» стабилизированные радикалы. При этом поясняет (стр. 12), что стабилизация осуществляется за счет делокализации электронной спиновой плотности. По-видимому, более корректно в данном случае вести речь о «термодинамической» стабилизации, которая и предполагает увеличение стабильности вследствие понижения общей энергии системы. Кинетическую стабилизацию корректно обсуждать, когда влияние оказывают объемные заместители, препятствующие вовлечению в процесс реакционного центра, в данном случае радикального центра. Такие заместители в структурах синтезированных стабильных радикалов во многих случаях присутствуют. Но эти заместители вряд ли участвуют в сопряжении.

3. Литературный обзор выдержан в хорошем стиле и легко читается. Однако учитывая большой объем литературного обзора, его можно было упростить и сократить за счет экспериментальных подробностей, которые выглядят лишними. Цель обзора – понять современное состояние проблемы и в значительной степени обосновать выбранную тему исследований. Эта цель автором достигнута. Но для ее достижения было не обязательно приводить методики и подробно объяснять, при какой температуре и в каком растворителе осуществлялись реакции, в какой последовательности вводились реагенты во взаимодействие, и какого они цвета. Либо эту информацию следовало обсудить так, чтобы было понятно, для чего она приводится (стр. 18, 58 и др.).

4. Считаю существенной информацию о выходах ключевых продуктов, поскольку она свидетельствует о селективности, сложности процесса, о перспективах практического использования результатов. Однако в обзоре в некоторых случаях выходы продуктов реакций пропущены, их нет ни в тексте, ни в схемах (схемы 38, 39, 45, 50, рис 48., глава 1.3.).

5. После прочтения разделов 2.1-2.3 появился ряд вопросов-замечаний:

- Проводилась ли работа по оптимизации методик получения радикалов 1-11?

- На стр. 77, 88 основными продуктами реакции названы соединения, полученные с выходами от 10% до 34%. А в выводе 2 образование таких соединений названо региоселективным. Учитывая такие умеренные выходы (даже при неполной конверсии и с учетом побочных продуктов), можно предположить, что образуется что-то еще с выходами, сопоставимыми или превышающими выходы описанных целевых соединений. В связи с этим, хотелось бы, чтобы автор более строго аргументировал утверждения о том, что продукты именно основные, а реакция замещения – региоселективна.

6. Работа красиво и даже красочно оформлена, однако найдено небольшое количество недостатков по оформлению:

- Имеется ряд стилистических погрешностей («...к числу таковых, в том числе относятся...» - стр. 5; 2 абзац сверху на стр. 6; «*орто*-атомами фторами фениленового фрагмента» стр. 104, последняя строка стр. 113).

- Смысловые погрешности (на стр. 123 соединение 14а жидкость, а его оставляли для кристаллизации).

- Пропущенные знаки препинания (стр. 16).

- Опечатки (стр. 26, 102, номер соединения 13а на стр. 103).

- В экспериментальной части выходы в % не указаны для соединений 16с, для соед. 17b ошибка в брутто-формуле (стр. 128).

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления от работы. Многие замечания являются предметом дискуссии. В целом диссертационная работа Федюшина П.А. является логически завершенной научно-квалификационной работой, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи по разработке методов синтеза и изучению свойств новых долгоживущих радикальных систем, стабилизированных перфторароматическими заместителями.

Основные результаты работы в достаточной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликованы 4 статьи, две из которых в журналах первого квартиля WoS. Результаты работы были широко представлены на всероссийских и международных конференциях (тезисы 10-ти докладов).

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему.

Диссертационная работа Федюшина П.А. представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся фундаментальными вопросами и технологией в области фторорганических, азотсодержащих гетероциклических соединений, а также в области химии координационных соединений, молекулярных магнетиков и структурных исследований.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, работающих в области органического и неорганического синтеза, в частности, в практике лабораторий МГУ им. М.В. Ломоносова, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, УГТУ-УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УНЦ РАН, НИИ РЕАКТИВ МО РФ, Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Института неорганической химии им. А.В. Николаева и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рецензируемая диссертационная работа «Синтез нитронилнитроксилов и *трет-*

бутиларилнитроксилов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченным исследованием, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе пп. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и другим требованиям ВАК. При этом **автор** работы, Федюшин Павел Андреевич, **заслуживает присуждения** ему искомой **степени кандидата химических наук** по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв о диссертационной работе Федюшина П.А. обсужден и утвержден на научном семинаре сотрудников лаборатории галогенорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (протокол № 10 от 29 мая 2020 г).

Доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией галогенорганических соединений,
заместитель директора ФГБУН Иркутского института химии
им А.Е. Фаворского СО РАН

 И.Б. Розенцвейг

Почтовый адрес:
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.
ФГБУН ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН
Рабочий телефон: +7 (3952) 511434
Сотовый телефон 89500839870
e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

