

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 003.049.01

на базе ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

г. Новосибирск

3 июля 2020 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником лаборатории фотокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук Федюшиным Павлом Андреевичем на тему: «Синтез нитронилнитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Научный руководитель: Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, заведующий лабораторией нуклеофильных и ион-радикальных реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Бургарт Янина Валерьевна, РФ, ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (ИОС УрО РАН), доктор химических наук (специальность 02.00.03 - Органическая химия).

2. Толстиков Святослав Евгеньевич, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН (МТЦ СО РАН), кандидат химических наук (специальность 02.00.03 - Органическая химия),

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН).

На заседании присутствовали 15 членов совета из 21, в том числе:

1. Григорьев Игорь Алексеевич	Председатель	д.х.н., 02.00.03
2. Тихонов Алексей Яковлевич	Зам. председателя	д.х.н., 02.00.03
3. Лузина Ольга Анатольевна	Ученый секретарь	д.х.н., 02.00.03
4. Багрянская Елена Григорьевна	Член совета	д.ф.-м.н., 01.04.17
5. Бардин Вадим Викторович	Член совета	д.х.н., 02.00.08
6. Волчо Константин Петрович	Член совета	д.х.н., 02.00.03
7. Горностаев Леонид Михайлович	Член совета	д.х.н., 02.00.03
8. Карпов Виктор Михайлович	Член совета	д.х.н., 02.00.03
9. Колтунов Константин Юрьевич	Член совета	д.х.н., 02.00.03
10. Макаров Александр Юрьевич	Член совета	д.х.н., 02.00.03
11. Малыхин Евгений Васильевич	Член совета	д.х.н., 02.00.03
12. Меженкова Татьяна Владимировна	Член совета	д.х.н., 02.00.03
13. Ткачев Алексей Васильевич	Член совета	д.х.н., 02.00.03
14. Третьяков Евгений Викторович	Член совета	д.х.н., 02.00.03
15. Шульц Эльвира Эдуардовна	Член совета	д.х.н., 02.00.03

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Сейчас у нас одна защита потом еще одна защита, наберитесь терпения и работайте очень активно, также как и утром это делали, несмотря на то, что сейчас уже полдень, и уже после обеда другие настроения. Призываю вас активно поработать чтобы, защита была похожа на то, что было утром, активная, диссертанты себя проявили ответами, эрудицией блеснули и принесли нам радость. И первая защита у нас. Сейчас вас знакомят с документами.

Ученый секретарь диссертационного совета, д-р хим. наук О. А. Лузина:

Добрый день в диссертационный совет поступило заявление от Федюшина Павла Андреевича, поданное 10 апреля 2020 г., о том, чтобы рассмотрели его диссертацию к защите. Соискателем поданы все необходимые документы, в частности, копия диплома НГУ по специальности "химия", справка об обучении, список научных трудов, также имеется заключение организации, в которой выполнялась диссертация, это наш институт, отзыв научного руководителя Третьякова Евгения Викторовича, отзыв ведущей организации (Иркутский Институт Химии). Имеются отзывы оппонентов, а также пять отзывов на автореферат. То есть все необходимые документы для того, чтобы провести защиту имеются.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Вопросы не возникли? Пожалуйста, 20 минут.

Соискатель:

Слайд 1. Здравствуйте! Уважаемый председатель и члены диссертационного совета, позвольте представить доклад на тему "Синтез нитронилнитроксилов и *трет*-бутиларилнитроксилов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах"

Слайд 2. Замещенные нитронилнитроксиловы и *трет*-бутиларилнитроксиловы находят широкое применение в различных областях химии физики и материаловедения. Они используются при создании органических электрических аккумуляторов, органических и гибридных магнитно-упорядоченных материалов (ферромагнетиков, ферримангнетиков, антиферромагнетиков),

Слайд 3. магнитных переключателей, органических солнечных батарей, магнитно-активных графеновых наноструктур.

Слайд 4. Описано несколько общих подходов к нитронилнитроксилам. В большинстве случаев парамагнетики данного типа получают конденсацией вицинальных бис(гидроксиаминов) с альдегидами с последующим окислением образовавшихся 1,3-дигидроксиимидазолидинов. Альтернативным подход предполагает проведение реакций с незамещенным нитронилнитроксилом с сохранением парамагнитной природы исходного фрагмента.

Слайд 5. Широкий спектр превращений демонстрирует литиевое производное нитронилнитроксила, оно способно замещать атом водорода в активированных гетероциклических аренах, что позволило синтезировать моно- и бирадикалы. Хотя в настоящее время химия нитронилнитроксилов хорошо развита,

Слайд 6. Полифторарилпроизводные нитронилнитроксилов, равно как и трет-бутиларилнитроксилов, остаются малоизученной группой соединений. Такие полифторированные нитроксильные соединения представляют интерес, поскольку они могут обладать повышенной кинетической стабильностью, способностью образовывать стопочные структуры с ароматическими системами. Кроме того, наличие полифторированного заместителя открывает возможности для функционализации с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора. В соответствии сказанному выше, цель настоящего исследования заключалась в разработке подходов к синтезу фторированных нитроксильных радикалов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора в ароматическом ряду, изучении структуры полифторарил-замещенных нитроксилов и присущих им химических и физических свойств. Достижение поставленной цели предполагало решение следующего комплекса взаимосвязанных задач, включавших:

Слайд 7. 1) исследование взаимодействия полифтораренов с литиевым производным нитронилнитроксила, установление строения продуктов и квантово-химическое моделирование региоселективности протекающих процессов;

2) получение иминонитроксилов из синтезированных нитронилнитроксилов, исследование их строения и магнитных свойств;

3) изучение взаимодействия полифтораренов с *трет*-бутиламином, выявление возможности окисления полученных *трет*-бутилариламинов в соответствующие нитроксильные соединения и их выделение в свободном виде;

4) синтез и установление структуры гетероспиновых комплексов с участием полифторированных нитроксилов;

5) исследование магнитно-структурных корреляций, присущих новым полифторированным нитроксилам и гетероспиновым комплексам с ними.

Слайд 8. Исследование начали с изучения взаимодействия литиевого производного нитронилнитроксила с рядом фторированных бензонитрилов. В выбранных условиях только реакции с участием пентафторбензонитрила, приводит к образованию продукта замещения атома фтора. При этом образуется сложная реакционная смесь, из которой методом колоночной хроматографии выделяли ярко окрашенные радикальные продукты: производное (1) с умеренным выходом и в минорном количестве (~1%) – бирадикал (2) который уникален тем, что в нём два нитронилнитроксильных фрагмента связаны sp^3

гибридным атомом углерода. Для обоих радикалов были получены качественные монокристаллы и их строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Слайд 9. Для объяснения наблюдаемой региоселективности и моделирования механизма реакции были проведены квантово-химические расчёты поверхности потенциальной энергии вдоль координат возможных конкурирующих направлений нуклеофильного замещения *пара*-, *орто*-атомов фтора в ароматическом кольце, и присоединения Li–NN к углеродному атому цианогруппы пентафторбензонитрила.

Расчеты предсказывают предпочтительность присоединения литиевого производного нитронилнитроксила по циано- группе по сравнению с замещением фтора, но это обратимый процесс. Основной продукт взаимодействия литиевого производного нитронилнитроксила с перфторбензонитрилом образуется в результате необратимого процесса замещения атома фтора. Рассчитанные значения энергии активации согласуются с экспериментальным фактом замещения исключительно пара атома фтора.

Слайд 10. По данным расчёта замещение атома фтора под действием литиевого производного нитронилнитроксила реализуется без образования анионного интермедиата подобного комплексу Мейзенгеймера, что свидетельствует о реализации concerted механизма. Это объясняется следующими причинами: в предреакционном комплексе RC_{para} расстояние Li–O меньше чем в кристаллах гидроксида лития. При переходе от предреакционного комплекса RC_{para} к переходному состоянию TS_{para} оно немного сокращается, в то время как расстояние между ионом лития и пара атомом фтора сильно уменьшается и становится меньше, чем в ионном кристалле фторида лития. В тоже время ароматичность бензольного кольца в раннем переходном состоянии TS_{para} практически не нарушена.

Слайд 11. При взаимодействии литиевого производного нитронилнитроксила с тетрафторфталонитрилом образуются два продукта: продукт замещения атома фтора в положении *пара*- **3** и аминопроизводное **4**. Строение обоих нитронилнитроксилов **3** и **4** установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Слайд 12. Предполагается, что образование аминопроизводного связано с взаимодействием первичного продукта **3** с триметилсилиламидом, приводящим к промежуточному соединению А. Очевидно, что триметилсилиламид образуется вследствие расщепления связи Si – N в гексаметилдисилазане (ГМДС) под действием фторид иона. Последующее взаимодействие фторид иона с промежуточным соединением А дает аминопроизводное **4**. Стоит отметить, что аминопроизводное также было получено с почти количественным выходом путем простого помещения нитронилнитроксила **3** в

жидкий аммиак. Полученный результат наглядно демонстрирует возможность функционализации перфторарилзамещенных нитронилнитроксилов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора, а образующийся при этом нитронилнитроксил **4** благодаря наличию аминогруппы может оказаться полезным при конструировании хелатных комплексов.

Слайд 13. В спектрах ЭПР полученных нитронилнитроксилов наблюдается квинтетное расщепление, обусловленное сверхтонким расщеплением неспаренного электрона на двух эквивалентных атомах азота. Тонкая структура спектров нитроксилов обусловлена дополнительным взаимодействием на ядрах фтора ароматического фрагмента, протонах CH_3 групп и азоте цианогруппы.

Слайд 14. По результатам магнитных измерений для нитронилнитроксилов **1** и **4** наблюдается уменьшение магнитного момента при уменьшении температуры, что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Для нитронилнитроксила **3** наблюдается редкое преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий.

Слайд 15. Полученные результаты вдохновили нас на продолжение использования открытого подхода применительно к синтезу неизвестных ранее арилзамещенных нитронилнитроксилов. При взаимодействии Li-NN с пентафторнитробензолом, октафтортолуолом, пентафторпиридином, перфтордифенилом были получены соответствующие 2-замещенные нитронилнитроксила **5-8** с выходом 5-57%. Строение полученных нитронилнитроксилов определено методом рентгеноструктурного анализа.

Слайд 16. Радикальная природа полученных соединений подтверждена данными спектроскопии ЭПР.

Слайд 17. Нитронилнитроксила **1**, **3** и **4** действием нитрида натрия в уксусной кислоте были превращены в соответствующие иминонитроксила **9**, **10**, **11** с высокими выходами. Все три радикала удалось получить в виде качественных кристаллов. Это позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру методом РСА. По данным рентгеноструктурного исследования иминонитроксил **9** и его предшественник нитронилнитроксил **1** изоструктурны.

Слайд 18. В спектрах ЭПР новых иминонитроксилов присутствуют 7 линий, обусловленных константами СТВ на двух неэквивалентных ядрах азота.

Слайд 19. Другим важным классом сопряжённых нитроксильных радикалов, являются *трет*-бутиларилнитроксила. В настоящее время существуют два основных

способа их получения. Первый заключается во взаимодействии 2-метил-2-нитропропана с металлоорганическими соединениями и последующем окислении образующегося *трет*-бутиларилгидроксиламина. А второй в окислении *трет*-бутилариламинов.

Слайд 20. Перфторированные *трет*-бутиларилнитроксилы практически не известны. Единственный зафиксированный методом ЭПР радикал этого типа – *трет*-бутилперфторфенилнитроксил генерировался путем взаимодействия 2-метил-2-нитропропана с перфторфенилмагниевым бромидом и окисления полученного гидроксиламина. Этот способ не позволяет получать нитронилнитроксилы содержащие чувствительные к действию магниорганических соединений заместители. Простым и удобным способом получения *трет*-бутилперфторфенилнитроксилов должно быть нуклеофильное замещение атома фтора в электрондефицитных перфтораренах действием *трет*-бутиламина и последующее окисление. Хотя в литературе известны несколько примеров замещения атома фтора в перфтораренах действием *трет*-бутиламина, полученные таким образом *трет*-бутилперфторариламины для получения радикалов не использовались. Поэтому мы исследовали применимость озвученного подхода для получения перфторированных *трет*-бутиларилнитроксилов.

Слайд 21. В качестве субстратов были использованы октафтортолуол и пентафторбензонитрил. Показано, что при их взаимодействии с избытком *трет*-бутиламина в хлороформе образуются соответствующие *трет*-бутилариламины с количественным выходом. Окисление полученных *трет*-бутилариламинов метаклорпербензойной кислотой приводит к соответствующим *трет*-бутиларилнитроксилам с выходами более 90%. Для нитроксила **13a** удалось получить монокристаллы и определить его молекулярную и кристаллическую структуру с помощью рентгеноструктурного анализа.

Слайд 22. Парамагнитная природа обоих нитроксилов **13a** и **13b** также подтверждена данными спектроскопии-ЭПР. В обоих спектрах наблюдается триплет, обусловленный сверхтонким расщеплением неспаренного электрона на атоме азота.

Слайд 23. Полученные радикалы были введены в реакцию комплексообразования с гексафторацетилацетонатом меди (II), при этом образовывались устойчивые гетероспиновые комплексы, которые возгоняются без признаков разложения. Молекулярная и кристаллическая структура обоих комплексов установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. В обоих комплексах атомы кислорода *трет*-бутиларилнитроксила аксиально координированы с атомом меди.

Слайд 24. Такая координация благоприятствует ферромангитному внутримолекулярному обмену между парамагнитными центрами, что подтверждается магнитными измерениями. Параметр обменного взаимодействия составляет 53 см^{-1} для комплекса **14a** и 27 см^{-1} для комплекса **14b**. Магнитные переходы не обнаружены.

Слайд 25. В аналогичные превращения вводили полигалогенированные пиридины: перфторпиридин и 3,5-дихлор-2,4,6-трифторпиридин. Промежуточные амины **12c,d** были выделены и полностью охарактеризованы. Продукты их окисления – нитроксилы **13c,d** в ходе множественных попыток их выделения разлагались. Однако, при добавлении $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ к хроматографической фракции, содержащей радикалы **13c** или **13d**, образовывались комплексы, имеющие молекулярное строение и состав 1:2 или цепочно-полимерное строение с мотивом «голова-хвост».

Комплексы удалось получить в виде качественных кристаллов, что позволило определить их молекулярную и кристаллическую структуру. Во всех комплексах по данным рентгеноструктурного исследования реализуется аксиальная координация парамагнитного лиганда, так же они являются легколетучими и переносятся через газовую фазу без изменения структуры.

Слайд 26. Выводы:

1. Впервые применён подход, использующий в качестве ключевой стадии нуклеофильное замещение атома фтора для синтеза полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксидов, а также *трет*-бутиларилнитроксидов.

2. Показано, что взаимодействие перфтораренов с литий производным нитронилнитроксида приводит к региоселективному замещению атома фтора в положении 4 субстрата и образованию стабильных 2-(перфторарил)-нитронилнитроксидов.

3. Найдено, что последовательное действие *трет*-бутиламина и метаклорпербензойной кислоты на октафтортолуол и пентафторбензонитрил, приводит к образованию соответствующих *трет*-бутилариламинов и устойчивых *трет*-бутиларилнитроксидов с выходами, близкими к количественным.

Слайд 27.

4. Установлено, что *трет*-бутилнитроксиды, полученные из октафтортолуола и пентафторбензонитрила при взаимодействии с гексафторацетилацетонатом меди (II) ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) образуют стабильные и высоколетучие комплексы состава 1:2 с аксиальной координацией парамагнитных лигандов.

5. Показано, что в аналогичных превращениях пентафторпиридин и 2,4,6-трифтор-3,5-дихлорпиридин с высокими выходами превращаются в соответствующие *трет*-бутилгетариламины, которые при окислении образуют неустойчивые нитроксилы, которые с гексафторацетилацетонатом меди (II) образуют высоколетучие комплексы, имеющие молекулярное строение и состав 1:2 или цепочно-полимерное строение с мотивом «голова-хвост».

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Спасибо, вопросы? У кого есть вопросы?

Д-р ф.-м. наук Е. Г. Багрянская:

Два вопроса. Первый вопрос такой: Вы синтезировали новые фторированные нитроксильные радикалы и иминонитроксильные радикалы. Чем они лучше по функциональным свойствам по сравнению с нефторированными аналогами? Есть ли такие нефторированные аналоги? Второе: у Вас трет-бутильные радикалы не стабильные. Во что они превращаются? Насколько долго они живут, какая это реакция и как Вам удалось сделать так, чтобы образовались устойчивые комплексы?

Соискатель:

По первому вопросу: да, действительно существуют нефторированные аналоги для всех полученных нитронилнитроксидов. На примере производного тетрафторфталонитрила. В таких нитроксилах возможна функционализация с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора, что было нами продемонстрировано. Известно, что такие фторированные радикалы могут образовывать стопочные структуры. Что касается магнитных свойств, то существует одна пара, когда нами были сделаны магнитные измерения для фторированного нитроксила, и в литературе описаны магнитные свойства нефторированного нитроксила. Их магнитные свойства принципиально разные, если во фторированном нитронилнитроксили преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного характера, то в нефторированном аналоге наоборот.

Д-р ф.-м. наук Е. Г. Багрянская:

А почему?

Соискатель:

Это связано с разницей в упаковке, в нашем нитронилнитроксили присутствуют короткие контакты с атомом кислорода нитроксильного фрагмента и ароматическим кольцом, а в описанном нитроксили и с ароматическим кольцом и с цианогруппой. Для сравнения в нитроксили 4 преобладают ферромагнитные обменные взаимодействия. Это

видимо, обусловлено короткими контактами между нитроксильным фрагментом и цианогруппами.

Д-р ф.-м. наук Е. Г. Багрянская:

Я имела в виду функциональные свойства, например, с точки зрения использования какого-нибудь, например, синтеза. Функционализация - главное преимущество?

Соискатель:

Да. Второй вопрос: специально, во что они разлагались, я не исследовал, но ранее для нефторированных аналогов Форестер изучал разложение трет-бутилариленнитроксидов. Для нефторированных аналогов разложение обусловлено димеризацией, образуются соответствующий амин и N-окись хинона.

Д-р ф.-м. наук Е. Г. Багрянская:

А по времени, сколько они живут?

Соискатель:

В растворе живут подольше. При упаривании раствора оба радикала моментально погибают. Работал с растворами радикалов и работал быстро, поэтому удалось получить комплексы.

Д-р хим. наук Л.М. Горностаев:

Павел Андреевич, Вы говорили, что замещение идет, минуя образование комплекса Мейзенгеймера, и сказали, что процесс согласованный. Как Вы это подтвердили?

Соискатель:

Только с помощью расчета.

Д-р хим. наук Л.М. Горностаев:

Как Вы представляете себе эту концертную реакцию?

Соискатель:

В переходном состоянии связь литий-фтор уже практически сформирована, расстояние меньше чем в ионном кристалле фторида лития. При этом ароматичность практически не нарушена, связь углерод-фтор тоже близка к формированию.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Сколько Вы радикалов синтезировали новых?

Соискатель:

14.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Этот вопрос связан с тем, что Вы сказали, что устанавливали структуру с помощью рентгеноструктурного анализа. Для всех?

Соискатель:

Да.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Какие есть другие методы установления строения?

Соискатель:

Как говорил один известный радикальщик, нет рентгеноструктурного анализа, нет радикала. Рентгеноструктурный анализ - лучший метод.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Но есть и другие. Я известный радикальщик. У меня в большинстве случаев строение установлено спектральными методами.

Соискатель:

Рентгеноструктурный анализ - самый надежный метод.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

А если вещество жидкое или масло?

Соискатель:

В моей работе два радикала были жидкостями, тем не менее, при пониженной температуре удалось получить результат. Вдобавок вовлечение в комплексообразование.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Рентгена нет, что делать?

Соискатель:

ЭПР.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

ЭПР Вам ничего не даст.

Соискатель:

Парамагнитную природу.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

И все. У Вас примесь даст, а само вещество может быть совсем другим. К этому следующий вопрос как Вы определили чистоту?

Соискатель:

В том числе чистоту моих образцов подтверждают данные магнитных измерений, данные элементного анализа.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

А обычных методов, которые используются для диамагнитных соединений, Вы не использовали?

Соискатель:

Элементный анализ.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Все?

Соискатель:

ИК.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Это тоже не сильно. Можно ИК, УФ, можно и ЯМР. Про ЯМР вы что-нибудь сможете сказать?

Соискатель:

Это не очень удобный метод для радикалов.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Для характеристики - это самый удобный метод, для всех соединений. Для радикалов не всегда это удастся потому, что наблюдаются широкие линии. Но есть выход - восстановить их в диамагнитные соединения и снять ЯМР. А потом снова окислить в радикалы. То есть Вы такую возможность не рассматривали?

Соискатель:

Я понимал, что это возможно.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Это делают. Если будете статьи писать в журналы, обязательно потребуют это. Даже требуют снять ЯМР радикала, чтобы показать чистоту. Я Вам говорю на будущее. Вы, наверное, будете продолжать работу?

Соискатель:

Да.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Я даю Вам рекомендацию обратить на это внимание. Рентген - это не панацея.

Соискатель:

Хорошо, спасибо за вопрос.

Д-р хим. наук В.В. Бардин:

Слайд, где магнетохимические измерения, не могли бы Вы напомнить, что это такое?

Соискатель:

График зависимости магнитного момента от температуры.

Д-р хим. наук В.В. Бардин:

В своё время, когда мне понадобилось определять степень превращения исходника в стабильный катион-радикал, мы использовали метод магнитных весов (метод Фарадея). С Вашими радикалами, в дополнение к тому, что говорит председатель. У вас может быть смесь радикала и нейтральной частицы, ЭПР Вам даст примесь.

Соискатель:

Значение магнитного момента близко к теоретическому значению 1.73, что говорит о высокой чистоте.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Я хочу добавить к вопросу Игоря Алексеевича. С данными рентгеноструктурного анализа можно очень сильно ошибиться, если не использовать никаких других измерений. Если Вам таких примеров не известно очень жаль, поинтересуйтесь. А у меня вопрос, вот какой:, покажите, пожалуйста, слайд 10. Расшифруйте, пожалуйста, самую нижнюю строчку, я её не совсем понял.

Соискатель:

Здесь написан метод расчета, его надо было в скобки поставить.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Нет, я понимаю, мне самое окончание не понятно. Кем выполнен расчет?

Соискатель:

Ириной Владимировной Береговой.

Д-р хим. наук Е.В. Малыхин:

Из Ваших ответов на предыдущие вопросы я правильно понял, что анализируя окружение радикала можно дискриминировать два атома кислорода?

Соискатель:

Дискриминировать?

Д-р хим. наук Е.В. Малыхин:

То есть различить. Сказали, что один из кислорода висит над бензольным кольцом

Соискатель:

На слайде представлена упаковка, где показаны короткие контакты.

Д-р хим. наук Е.В. Малыгин:

Как Вы считаете, на кислороде, который взаимодействует с ароматическим кольцом (условно взаимодействует), какой заряд минус или, всё-таки, радикальный центр?

Соискатель:

Электрон на разрыхляющей орбитали NO, которая смещена к атому азота. Там есть спиновая плотность.

Д-р хим. наук Е.В. Малыгин:

Тогда еще один уточняющий вопрос. Расстояние C-O в этих случаях разное?

Соискатель:

С каким кислородом? Здесь N-O. Связи одинаковые.

Д-р хим. наук Е.В. Малыгин:

N-O. Или это усреднение?

Соискатель:

Связи одинаковые.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

У Вас основной синтетический подход выдрать протон и посадить туда заместитель - электрофил, нуклеофильно заместить фтор. Такой подход конкретно к таким соединениям использовался? С генерацией такого аниона? И последующее замещение? Я спрашиваю, поскольку у вас довольно часто упоминается слово впервые.

Соискатель:

Для данных классов радикалов этот подход используется впервые в плане замещения атома фтора, ранее активно использовалось литиевое производное нитронилнитроксила для нуклеофильного замещения атома водорода и довольно плодотворно.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Нет. Вот, конкретно, этот подход. Генерирование литий-производного.

Соискатель:

Литий-производное до нас, конечно, делали.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

И реакции делали с ним?

Соискатель:

Замещение атома водорода делали, атома фтора нет.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Причем тут водород?

Соискатель:

Нет, мы впервые.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Впервые что? Карбанион такой получили и использовали?

Соискатель:

Для замещения фтора.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Вы очень сильно ошибаетесь.

Соискатель:

Хорошо, повторите вопрос.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

У меня принципиальный вопрос, такой подход использовался для синтеза различных производных, но не конкретно фторированных.

Соискатель:

Да, конечно же, использовался.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Как по ЭПР вы отличаете нитронилнитроксилы и иминонитроксилы?

Соискатель:

Для нитронилнитроксилов неспаренный электрон расщепляется на двух эквивалентных атомах азота, а для иминонитроксилов на двух неэквивалентных.

Д-р хим. наук К.П. Волчо:

На слайде 15 выходы отличаются от 5 до 57%. С чем это связано, что остальное?

Соискатель:

Во всех реакционных смесях выделяли только окрашенные радикальные продукты. То есть помимо основных продуктов и исходных соединений в реакционных смесях могут содержаться продукты побочных превращений. Для активного пентафторнитробензола выход больше, чем для перфтордифенила.

Д-р хим. наук К.П. Волчо:

То есть речь идёт не об основных а о целевых продуктах. А нецелевые продукты, вы вообще глядели, что у Вас там получилось?

Соискатель:

В реакциях, представленных на слайде 15, других окрашенных продуктов, кроме целевых, нет. А в случае пентафторбензонитрила они присутствуют.

Д-р хим. наук В.В. Бардин:

У Вас литийсодержащий карбанион в сильно координирующем растворителе ТГФ с пентафторнитробензолом даёт пара-изомер. В принципе, в реакциях пентафторнитробензола в координирующих растворителях получается либо очень много орто-изомера, либо исключительно орто-изомер. Не был ли у Вас орто-изомер в несобранном?

Соискатель:

Других окрашенных продуктов реакционная смесь не содержала.

Д-р хим. наук В.В. Бардин:

Я к чему говорю, если бы вы реакционную смесь восстановили и записали ЯМР, то сразу получили бы истинную картину.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Ещё вопросы? Нет вопросов.

Научный Руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Здравствуйте, уважаемый председатель, уважаемые члены совета. Рядом со мной должна находиться Е.В. Пантелеева, потому что несколько лет назад, когда мы эту тему для Павла Андреевича определили, мы вдвоём помогали ему дойти до сегодняшнего дня, до защиты диссертации. Тема конечно сложная, вы сами видите - комплексная, предполагает использование массы различных методов. Мне кажется, это та ситуация, когда перефразируя известную фразу, что место красит человека, здесь случилось то, что тема красит человека. Мы зафиксировали тот момент, когда Павел Андреевич увлекся этой темой, этим подходом, этой идеей замещать фтор для того, чтобы получать новые полифторированные нитронилнитроксилы и трет-бутиларилнитроксилы. Эта тема у него пошла, стала получаться, стали приходить очень хорошие отзывы на эту работу, и Павел Андреевич включился в неё. В этот момент, когда человек становится кандидатом наук, когда он сам начинает рисовать структуры, предлагать идеи, где ещё можно использовать для синтеза новых соединений этот подход. У меня очень хорошее мнение о самом Павле Андреевиче, о его работе. Он и в лаборатории невероятно помогает, он является

материально ответственным. И его научная работа, и общественный вклад в существование нашего подразделения, на мой взгляд, очень весом. Я его хочу охарактеризовать как ответственного человека, который уже сложился, и тема, которую он вел и ведет, она получает внимание со стороны научной общественности. Мы запланировали продолжение этих работ совместно с лабораторией магнитного резонанса, с лабораторией галоидных соединений. Буквально позавчера мы обсуждали развитие этой темы в томографическом центре. Так что, я думаю, что у этой работы, у Павла Андреевича, большое будущее. Впереди его ждут хорошие публикации, это будет новое направление, и для деятельности нашего института - связанное с использованием такой работы на границе двух областей химии фторированных соединений и химии радикалов. Поэтому я хотел бы призвать всех членов диссовета - поддержать этого молодого человека.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Большое будущее, что Вы имеете в виду? Сварить все фторированные соединения?

Научный Руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Нет, конечно. Дело в том, что сейчас слишком расточительно, как Вы понимаете, синтезировать, что ни попадя. Сейчас химия строится из целесообразности. У нас с Еленой Григорьевной и с лабораторией галоидных соединений сейчас начинается проект, когда нужно замещать атомы фтора в фторированных полифениленах, включая в мостик все большее число пара-фениленовых фрагментов, для того, чтобы дальше использовать эти соединения для ДПЯ. Поскольку они, во-первых, устойчивые за счет того, что фторированные, во-вторых, будет падать обмен, доходя до того который нужен для ДПЯ.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

То есть туда же нитронилнитроксилы?

Научный Руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Нет.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Спасибо.

Ученый секретарь диссертационного совета, д-р хим. наук О. А. Лузина:

Далее у нас по регламенту заключение организации, где выполнялась диссертация, заключение ведущей организации и отзывы на автореферат. Организация, в которой выполнялась диссертация это Новосибирский институт органической химии. В заключении указано, что Павел Андреевич окончил НГУ по специальности химия в 2011 году. В период подготовки диссертации соискатель работал в НИОХ с января 2016 по

декабрь 2018 в должности инженера 1 категории в ЛИНИРР, с января 2019 года в должности младшего научного сотрудника в лаборатории фотокатализа. Доклад по диссертационной работе был заслушан на двух семинарах: на семинаре ЛИНИРР очно и на объединенном научном семинаре заочно. Рецензентом на семинаре являлся старший научный сотрудник Международного Томографического центра Толстиков Святослав Евгеньевич. Далее в заключении зафиксировано: кто вел дискуссию, какие задавались вопросы, замечания рецензента и ответы. Также в заключении указывается, что работа выполнена с 2017 по 2019 год, и личный вклад автора заключается в проведении всех химических экспериментов, выделении продуктов реакции, получении монокристаллов для РСА, структурной идентификации продуктов превращений с использованием спектральных данных. Автор диссертации принимал активное участие в обсуждении полученных результатов, представлял результаты работы на конференциях и совещаниях, участвовал в написании статей и тезисов докладов совместно с научным руководителем и соавторами. Отмечается актуальность темы, научная новизна, её практическая значимость, обоснованность научных положений и выводов. Подтверждается то, что диссертация соответствует специальности «органическая химия». Полнота опубликования результатов обеспечена 4 статьями в рецензируемых журналах и тезисами 10 докладов на конференциях. Приводится список работ и, согласно заключению семинара, по мнению участников семинара, Федюшин Павел Андреевич является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам. Рекомендовать её к защите. Подписано руководителем семинаров Е.В. Третьяковым и секретарем семинаров Р.А. Бредихиным. Утверждено директором нашего института Е.Г. Багрянской. Ведущей организацией являлся Иркутский институт химии имени Фаворского СО РАН. Отзыв составлен д.х.н. И.Б. Розенцвейгом и утвержден директором института А.В. Ивановым. В отзыве ведущей организации отмечается, что тема, которой занимается Федюшин П.А., является актуальной, также указана структура диссертации, указано, что литературный обзор вполне соответствует теме диссертационной работы. Результаты, полученные диссертантом, демонстрируют научную новизну и оригинальность, и несомненную практическую значимость. Обоснованность, и достоверность, и новизна полученных в работе результатов и сделанных выводов базируется на радикальных экспериментальных наблюдениях и не вызывает сомнения. Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы воспрепятствовать её 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 фторамифениленового фрагмента» стр. 104, последняя строка стр. 113).

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

- Пропущенные знаки препинания (стр. 16).

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

- В экспериментальной части выходы в % не указаны для соединений 16с, для соедин. 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. Отмечается также, что основные результаты опубликованы в 4 статьях, две из которых в журналах первого квартиля Web of Science, результаты работы были представлены на конференциях. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе пп. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", 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 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 N2 1 О от 29 мая 2020 г). Подписано д.х.н. И.Б.Розенцвейгом.

Поступило 5 отзывов на автореферат, все они положительные. Первый подписан главным научным сотрудником лаборатории многоспиновых координационных соединений МТС СО РАН, доктором химических наук Г.В. Романенко. Отзыв положительный, 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 кристаллаграфически 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.

Второй отзыв подписан доктором химических А.А. Скатовой, зав. лабораторией лигандпромотируемых реакций института металлоорганической химии имени Разуваева (Нижний Новгород). Отзыв положительный без замечаний.

Следующий отзыв подписан директором химико-технологического института доцентом кафедры органической и биомолекулярной химии химико-технологического института к.х.н. М.В. Вараксиным (Уральский федеральный университет). Отзыв положительный. При прочтении автореферата возник вопрос к соискателю: чем можно объяснить относительно невысокие выходы (не превышающие 33%) продуктов C-Li/C-F сочетаний литий производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5,-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила с перфтор(гетеро)аренами? Производились ли эксперименты по оптимизации условий синтеза?

Отзыв подписан ведущим научным сотрудником лаборатории галогенорганических соединений Иркутского института химии имени Фаворского, д.х.н. А.Ю. Рулёвым. Отзыв положительный. Отмечается, что трудно найти какие либо недочеты, но, всё же, остановимся на двух моментах. Первый относится к культуре химического языка. Полагаю, что фразы типа «связь [...] выгибается из плоскости» и «атом имеет вес 50% и разупорядочен в двух положениях» (стр. 8) нужно рассматривать как жаргон, использования которого всё-таки следует избегать в научной литературе.

Второй момент относится к собственно химии. Изучая взаимодействие Li-NN с тетрафторфталонитрилом, автор зафиксировал образование двух продуктов реакции нуклеофильного замещения фтора (Схема 3, страница 11). Суммарный выход этих соединений не превышает 35%. Что представляет собой остальное? Жаль, что ключевая реакция, лежащая в основе разработанного подхода, не рассмотрена более детально.

И ещё один отзыв подписанный зав. лабораторией элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН д.х.н. профессор Б.А. Шаиняном. Отзыв положительный. Существенных замечаний по содержанию автореферата нет. Однако стиль подачи материала местами оставляет желать лучшего. Например, начало изложения собственных результатов работы (стр. 6 автореферата) скорее напоминает методику синтеза из экспериментальной части статьи. Большой акцент в автореферате хотелось бы видеть на собственных исследованиях по синтезу, превращениям и механизмам реакций, которые изложены, на мой взгляд, излишне лапидарно, в отличие от данных совместных физико-химических исследований. Возможно, в диссертационной работе эти вопросы рассмотрены более полно. Общая оценка положительная.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Я дополню, потому что пересекаются мой вопросы, и Вы поняли, наверное, какие. Зачитаю «Окрыленные успехом использования реакции литиевого производного нитронилнитроксила для синтеза мы продолжали...». Поэтому я спрашиваю: с чем же связано окрыление, что же такого было сделано? На самом деле, окрыляться своими успехами - это хорошо. Я передам Вам Ваш автореферат, в нем очень много ошибок.

Соискатель:

Замечания ведущей организации. Первое замечание: с замечанием частично согласен. В нашей работе для ряда нитронилнитроксилов получены иминонитроксильные радикалы, установлено, что 2-(3,4-дициано-2,5,6-трифторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил количественно аминируется жидким аммиаком образуя аминопроизводное, синтезированы комплексы *трет*-бутилариленитроксилов с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Второе замечание: с замечанием согласен. Третье: с замечанием согласен, но, на мой взгляд, приведение отдельных экспериментальных данных удобно для читателя. Четвертое: с замечанием согласен. Пятое замечание: что касается оптимизации, то увеличение времени реакции не оказывает существенного влияния на выходы продуктов. Изменение концентрации реагентов и увеличение количества литиевого производного нитронилнитроксила по отношению к субстрату также не привели к увеличению выходов. Среди выделенных продуктов отсутствуют соединения, отвечающие замещению атома фтора в иных, кроме пара-положения, по отношению к функциональной группе. Шестое: с замечанием согласен.

С замечанием Г.В. Романенко согласен. Вопросы и замечания д.х.н. А.Ю. Рулёва: со стилистическим замечанием согласен. Умеренные выходы продуктов замещения атома

фтора при взаимодействии литиевого производного нитронилнитроксила с тетрафторфталонитрилом, вероятно, обусловлены протеканием побочных процессов. Вопрос д.х.н. Вараксина М.В. аналогичен заданному ранее. С замечанием д.х.н. Б.А. Шаиняна частично согласен. Радикальная природа целевых соединений требовала полного представления их физико-химических характеристик в автореферате, ограниченный объём которого обусловил краткое изложение данных по синтезу и механизму реакции.

Оппонент к.х.н. С.В. Толстиков:

Добрый день. Разработка подходов к синтезу нитроксильных радикалов остаётся актуальной задачей в органической химии. И работа Павла Андреевича направлена именно на это. Цель работы заключалась в разработке подходов к синтезу новых полифторарилзамещенных нитроксилов. На мой взгляд, он достаточно успешно с этим справился. Взяв за основу реакцию нуклеофильного замещения атома фтора, Павел Андреевич показал применимость данного подхода для синтеза новых нитроксильных радикалов, как путем введения готового парамагнитного фрагмента при взаимодействии литиевого производного нитронилнитроксила с перфтораренами, так и путем взаимодействия трет-бутиламина с перфтораренами с последующим окислением. Для фторированных нитроксильных радикалов это показано впервые. Этот подход эффективен также в экономическом плане. 2-Нитрозопропан нужно ещё постараться получить, он дорогой. Также хочется отметить, что помимо новых нитроксильных радикалов были получены новые комплексы, которые могут возгоняться с сохранением кристаллической структуры. Павел Андреевич синтезировал 14 новых радикалов, 6 гетероспиновых комплексов. Часть, посвященная обсуждению результатов, написана хорошо, четко, везде, где необходимо, приложены спектральные данные, проведены квантово-химические расчеты. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Также хочется отметить литературный обзор, было сказано, что он довольно подробный и можно было бы его сократить. Я с этим не соглашусь, потому что данная часть включила всю химию нитронилнитроксилов, и его можно использовать как методическое пособие для студентов. Единственное чего мне здесь не хватило - это части, посвященной реакции нуклеофильного замещения атома фтора. Примерно 90% полученных данных опубликованы в 4 статьях. Имеются некоторые замечания:

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.

Иминитроксильные радикалы получены не для всех соответствующих нитронилнитроксилов. С чем связана такая избирательность? Отсутствуют выходы для комплексов 15d и 16c.

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.

Почему синтезированы комплексы только с трет-бутилнитроксильными радикалами, а с радикалами 2-имидазолинового ряда-нет?

Работа мне очень понравилась. По своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

У меня вопрос к оппоненту. Вы повторили вслед за соискателем фразу «возгоняется с сохранением кристаллической и молекулярной структуры». Поясните, что это такое?

Оппонент к.х.н. С.В. Толстиков:

Это значит, что если возгонять это соединение то оно конденсируется в виде кристаллов, которые обладают структурой исходного возгоняемого соединения.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

А если мы возьмем нафталин и возгоним его, то же самое получится?

Оппонент к.х.н. С.В. Толстиков:

Я же говорю, что это впервые для медь-нитроксильных систем, я не говорю, что в принципе для всех соединений.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Давайте с терминологией. Возгоняется с сохранением кристаллической структуры.

Оппонент к.х.н. С.В. Толстиков:

Кристаллизуется, сохраняя структуру.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Не сохраняя структуру, а кристаллизуется в той же самой упаковке.

Оппонент к.х.н. С.В. Толстиков:

Как правило, подобные системы просто разлагаются. В данном случае они очень стабильны.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Они просто оказываются стабильны.

Оппонент к.х.н. С.В. Толстиков:

Можно сказать так.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Не только стабильными, они могут на пальце в сублиматоре вырастать в виде кристаллов, имеющих другую структуру отличную от исходной.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Я понимаю, на самом деле таких веществ не очень много.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Это первый описанный случай в области молекулярного магнетизма, когда гетероспиновый комплекс вообще возгоняется, уж тем более сохраняя структуру.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Так вы так и говорите, у вас не кристаллическая структура сохраняется.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

И кристаллическая и молекулярная сохраняется.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Кристаллическая структура разрушается при возгонке. Если вы не понимаете о чем речь.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Там написано, что вещество переносится через газовую фазу и кристаллизуется, сохраняя структуру.

Д-р хим. наук А.В. Ткачев:

Я не знаю, что написано, я слышу, что говорят «сохраняется при возгонке кристаллическая структура».

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Но молекулярная это - не фокус, она всегда сохраняется.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Дело в том, что речь идет о гетероспиновом комплексе, очень лабильном. Этот радикал может переходить с аксиальной в экваториальную координацию. Это известно,

мы это изучали 20 лет. Так вот, ничего не меняется после процесса переноса через газовую фазу. Молекула комплекса сохраняется, вот что важно.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Есть летучие комплексы, сколько угодно.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Я говорю про комплексы с радикалами.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

С радикалами в неорганике вон сколько делали на наших радикалах.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

С радикалами с этими мы же не всю химию обсуждаем.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Это же не впервые.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Впервые. Покажите работу, что бы комплекс переходного металла с нитроксидом возгонялся и кристаллизовался с той же самой структурой?

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Полно. Трифторацетилацетонат с нашими радикалами.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Нитроксильная группа находится в координации к иону металла?

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Почему нитроксильная, другая группа.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Мы же не всю химию обсуждаем, а конкретные гетероспиновые системы, где металл взаимодействует с радикалом за счёт прямой координации. Вот такие системы.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Это нет.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Ну, вот видите.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Но я вам на будущее говорю: будьте аккуратнее со словом «впервые», сейчас в органической химии трудно что-то впервые сделать.

Научный руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

А мы сделали, мы впервые сделали. Атом фтора под действием литиевого производного замещен впервые. Впервые использован подход к синтезу трет-бутиларилнитроксидов, который включает замещение фтора.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Впервые делаются принципиальные вещи. А принципиального ничего здесь нет. Есть целый обзор по нитронилнитроксидам, дипольно стабилизированным карбоанионам. Где это литиевое производное.

Научный Руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Вы возьмите класс соединений, называемый нитронилнитроксидами, этот подход новый. Его нет ни в одном обзоре.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Что нового? Литированное производное?

Научный Руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Покажите статью.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Да бром туда входит, амин туда входит. Я вам ссылку дам. Посмотрите старую книжку Жоры Розанцева.

Научный Руководитель, д-р хим. наук Е.В. Третьяков:

Для синтеза трет-бутилнитроксидов этот подход не использовался.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Я про нитронилнитроксидам говорю, к тем я не придираюсь.

Соискатель:

Я бы хотел поблагодарить оппонента за отзыв и рецензию моей работы. По первому вопросу: с замечанием согласен. По второму: синтез остальных имионитроксидов входит в наши дальнейшие планы. К сожалению, выходы комплексов 15d и 16c оказались пропущены, они составляют 6% и 66% соответственно. По третьему: магнитные измерения для остальных радикалов и комплексов входят в наши дальнейшие планы. О сравнении магнитных свойств радикалов с их не фторированными аналогами говорилось выше. В комплексе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нефторированным 4-(третбутилнитроксид)пиридином ион меди координирует атом азота пиридинового цикла, тогда как в комплексах с 14a, 14b, 14d, 15c, 15d в координации участвует атом кислорода нитроксильного фрагмента. По четвертому: синтез комплексов с радикалами 2-имидазолинового ряда входит в наши дальнейшие планы. По пятому: существует большое

количество современных книг и обзоров, посвященных химии полифторированных соединений, например L. V. Politanskaya et. al. Russ. Chem. Rev., 2019, 88 (5) 425-569; Nenajdenko V. (ed) 2014 Fluorine in Heterocyclic Chemistry 1, 2 (Heidelberg: Springer); Kirsch P. 2013 Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications (Weinheim: Wiley-VCH) 2nd Completely Revised and Enlarged Edn, ссылки на которые есть в работе. Темой литературного обзора была выбрана синтетическая химия нитроксильных радикалов, причем именно тех структурных типов, синтезу которых посвящена диссертационная работа.

Ученый секретарь диссертационного совета, д-р хим. наук О. А. Лузина:

Второй оппонент отсутствует. Это доктор химических наук Бургарт Янина Валерьевна, ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Янина Валерьевна отмечает в своём отзыве, что работа является актуальной, имеет научную значимость практическую значимость. Обоснованность и достоверность результатов не вызывает сомнений. Также в отзыве она кратко рассказывает о структуре работы. Отмечает, что содержание автореферата и диссертации полностью соответствует основным положениям о диссертационной работе. Особо отмечает то, что одна из статей опубликована в высокорейтинговом журнале ИОС. При чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

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 не фторированных 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 ВАК, а её автор, Федюшин Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — «органическая химия».

Соискатель:

Я хотел бы поблагодарить Янину Валерьевну. Ответ на её первый вопрос уже прозвучал. Что касается умеренных выходов, с низкими выходами получены соединения 2 и 11, тогда как остальные нитронилнитроксиды были синтезированы с умеренными выходами 25-57%. Ответ на третий вопрос также уже прозвучал. Четвертый вопрос: ссылки 1-4 - это ссылки на мои работы. Пятый вопрос, в работе были изучены магнитные свойства трех фторированных нитронилнитроксильных радикалов. Было показано, что при переходе от бензонитрильного производного к фталонитрильному изменяется знак доминирующих обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, со слабого антиферромагнитного на ферромагнитное. Введение амино-группы в ароматический цикл фталонитрильного производного приводит к появлению достаточно сильных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера вследствие наличия коротких контактов между атомами O парамагнитных центров. Ответ на 6 вопрос также звучал.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Кто желает выступить?

Д-р хим. наук А.В. Ткачёв:

Чтобы завершить дискуссию, связанную с моим вопросом. В реферате написано нормально, я зачитаю: «При этой температуре комплекс количественно возгоняется с образованием кристаллов, которые по данным РСА идентичны таковым до возгонки. К тексту никаких проблем нет, но вопрос в устной речи. К сожалению, очень много

стилистических ошибок, и это отмечают в каждом отзыве. Такая небрежность к слову вызывает лишние вопросы. Кристаллическая структура при возгонке не сохраняется и сохраниться не может в принципе, потому что в момент возгонки кристаллическая структура разрушается. Здесь о другом идет речь, в тексте реферата все написано правильно, строго, именно так и есть. Тем не менее, у меня о работе сугубо положительные впечатления, несмотря на то, что слишком много стилистических неточностей. Но в целом я оцениваю работу высоко и буду голосовать за присуждение ученой степени кандидата химических наук.

Д-р ф.-м. наук Е.Г. Багрянская:

Я восемь лет назад пришла в наш институт, и тогда П.А. Федюшин был аспирантом, работал совсем по другой теме и были большие проблемы с выполнением работы. Более того, вы знаете, он был отчислен из аспирантуры, прошел армию. И вот он пришел и сейчас он превратился в очень хорошего ученого. И это очень приятно видеть и я думаю, что это дорогого стоит, потому что, в принципе, был вопрос, оставаться ли ему в науке вообще или уйти в другую область. То, что он фактически сделал основную часть, и они опубликовали работу в Journal of Organic Chemistry, не так много у нас статей в этом журнале. Конечно, он растет. У кого-то очень прямой путь сразу со студентов и вперед. Здесь другой путь, когда человек вышел и понял, что именно наука - это то, чем он хочет заниматься. Я призываю всех проголосовать, потому что, когда идет такой прогресс, это здорово, и работа безусловно хорошая.

Д-р хим. наук Е.В. Малыхин:

Утренняя диссертация и та, что сейчас, они немного нетрадиционные для нашего института. В первой диссертации было ясно, что ничего выдающегося с точки зрения органической химии не было сделано, но было получено огромное количество соединений, которые 15 институтов разобрали на исследования. Работа востребована. В этой работе чуть ли не в каждом отзыве сквозило, что, ребята, вы не работали над выходами, тут органики как-то не видно, но жизнь-то другая стала. Цель оправдывает средства. Они сделали несколько радикалов, они их опубликовали в 4 международных журналах. Как бы я не относился к тому, что выход 5%, но, тем не менее, получены какие-то соединения, прокатали их через физические методы, получили тот практичный конечный результат под названием статья. То, что от нас сейчас требуют, надо меняться. Я призываю голосовать «за».

Д-р хим. наук К.П. Волчо:

Проделан большой объём работы, весьма непростой работы. Результаты достигнуты. Но я очень рекомендую соискателю обратить внимание на другие методы установления состава реакционной смеси. Был ответ про оптимизацию. Как вообще можно проводить оптимизацию, не зная состава смеси? Вы сначала должны разобраться - что Вы получили, а потом думать об оптимизации. На будущее это учтите. Диссертация состоялась, но есть куда учиться.

Соискатель:

Я хотел бы поблагодарить председателя, диссертационный совет. Хотел бы выразить благодарность всем, кто прислал отзывы на мою работу, оппонентам. Хотел бы поблагодарить:

научного руководителя д.х.н. Евгения Викторовича Третьякова

доц., к.х.н. Елену Валерьевну Пантелееву

проф., д.х.н. Виталия Давидовича Штейнгарца – основателя Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций

всех сотрудников ЛИНИРР

сотрудников Химического исследовательского центра коллективного пользования СО РАН регистрация спектров (ЯМР, ИК, УФ, МС и ГХ/МС)

сотрудников лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН за данные элементного анализа

д.х.н. И.Ю. Багрянскую и Т.В. Рыбалову за рентгеноструктурные исследования

к.х.н. Д.В. Стася и к.х.н. Е.В. Зайцеву за регистрацию спектров ЭПР

к.х.н. А.С. Богомякова и к.х.н. К.Ю. Марюнину за магнитные измерения

к.ф.-м.н. И.В. Береговую за квантовохимические расчёты

к.х.н. И. К. Шундрину за измерения термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии

РФФИ (грант 8-33-00203), Минобрнауки (“Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова”, идентификатор RFMEFI61619X0116) за финансовую поддержку.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Теперь надо проголосовать нам. У меня есть предложение: комиссия остаётся той же. Все «за»? Пожалуйста, за работу.

Д-р хим. наук В.М. Карпов:

Минутку внимания, слушаем. Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по вопросу присуждения Федюшину Павлу Андреевичу ученой степени кандидата химических наук. Состав диссовета - 21 человек. Присутствовало на заседании 15 членов совета, по профилю рассматриваемой диссертации 13. Роздано бюллетеней 15. Осталось не розданных 6. Оказалось в урне 15. Результаты голосования по вопросу присуждения ученой степени кандидата химических наук Федюшину Павлу Андреевичу: «за» (сколько?) - 15. «Против» - 0. Недействительных - 0.

Председатель диссертационного совета, д-р хим. наук И. А. Григорьев:

Прошу утвердить результаты голосования. Кто «за»? Кто «против»? Кто воздержался? Спасибо. За понимание!..

Ученый секретарь диссертационного совета, д-р хим. наук О. А. Лузина:

Так, прошу еще принять участие, мы должны принять Заключение, Заключение также рассылалось, все его читали, там отражаются все основные пункты, ну и, соответственно, на последней странице, - что диссертационный совет принял решение присудить Федюшину Павлу Андреевичу ученую степень кандидата химических наук.

Кто «за»? Кто «против»? Спасибо.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.



Григорьев И.А.

Лузина О.А.