

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии
наук

Д.ф.-м.н., профессор  Е.Г. Багрянская
« 10 » апреля 2020 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НАОХ СО РАН)**

Диссертация Федюшина Павла Андреевича на тему «Синтез нитронилнитроксилов и трет-бутиларилнитроксилов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах» на соискание ученой степени кандидата химических наук выполнена в Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НАОХ СО РАН).

В 2011 году Федюшин П.А. окончил Новосибирский государственный университет по специальности «Химия». В период подготовки диссертации соискатель Федюшин П.А. работал в НАОХ СО РАН, с января 2016 г. по декабрь 2018 г. в должности инженера 1-ой категории лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, с января 2019 г. по настоящее время – в должности младшего научного сотрудника лаборатории фотокатализа.

Соискателем представлены справки о сдаче экзамена по специальности от 23 мая 2014 г., иностранному (английскому) языку от 3 июня 2013 г., выданные на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве НАОХ СО РАН. Удостоверение о сдаче кандидатского экзамена по истории и философии науки от 08 июня 2012 г. выдано Учреждением Российской академии наук Институтом философии и права Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПР СО РАН) на основании подлинных протоколов, хранящихся в архиве ИФПР СО РАН.

Научный руководитель – д.х.н. Третьяков Евгений Викторович, занимает должность заместителя директора по научной работе и по совместительству заведующего лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций НИОХ СО РАН.

Доклад по материалам диссертационной работы «Синтез нитронилнитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук был представлен на семинаре лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций (очно) и Объединенном научном семинаре НИОХ СО РАН (заочно), рецензент – старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт «Международный томографический центр» к.х.н. Толстикова Святослав Евгеньевич.

На семинаре ЛИНИРР присутствовали и задавали вопросы: Третьяков Евгений Викторович, зав. лабораторией, д.х.н.; Пантелеева Елена Валерьевна, с.н.с., к.х.н.; Политанская Лариса Владимировна, с.н.с., к.х.н.; Селиванова Галина Аркадьевна, с.н.с., к.х.н.; Гурская Лариса Юрьевна, н.с., к.х.н.; Живетьева Светлана Ивановна, н.с., к.х.н.; Романов Василий Евгеньевич, н.с., к.х.н.; Сколяпова Александрина Дмитриевна, н.с., к.х.н.; Трошкова Надежда Михайловна, н.с., к.х.н.; Заякин Игорь Алексеевич, м.н.с.

На заочном семинаре НИОХ СО РАН задавали вопросы: Марьясов Александр Георгиевич, с.н.с., к.ф.-м.н.; Пантелеева Елена Валерьевна, с.н.с., к.х.н.; Третьяков Евгений Викторович, зав. лабораторией, д.х.н.

Рецензия к.х.н. Толстикова Святослава Евгеньевича на работу П. А. Федюшина положительная, в ней указано, что работа может быть рекомендована для представления в Совет по присуждению ученых степеней в качестве диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. В рецензии содержатся следующие замечания и вопросы:

1. Иминонитроксильные радикалы получены не для всех соответствующих нитронил-нитроксидов.
2. Магнетохимические измерения были проведены лишь для некоторых радикалов и комплексов. С чем это связано?
3. Отсутствуют выходы для комплексов 15d и 16с.
4. Почему синтезированы комплексы только с *трет*-бутилнитроксильными радикалами, а с радикалами 2-имидазолинового ряда – нет?

По результатам рассмотрения диссертации «Синтез нитронилнитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Федюшина П. А. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) в период с 2017 по 2019 гг.

Тема диссертационной работы утверждена 10 декабря 2019 г. на заседании Ученого Совета НИОХ СО РАН (протокол № 11).

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ по государственному заданию НИОХ СО РАН “Дизайн и синтез новых карбо- и гетероциклических органических соединений с заданными функциональными свойствами” (2017-2018) и “Функционально-ориентированный синтез органических парамагнетиков” (2019) при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-00203 мол_а “Разработка новых подходов к синтезу сопряженных нитроксильных радикалов”) и Минобрнауки России “Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова” (идентификатор RFMEFI61619X0116).

Личный вклад автора в работу. Вклад автора состоит в проведении всех химических экспериментов, выделении продуктов реакций, получении монокристаллов для РСА, структурной идентификации продуктов превращений с использованием спектральных данных. Автор диссертации принимал активное участие в обсуждении полученных результатов, представлял материалы диссертационной работы на конференциях и совещаниях, участвовал в написании статей и тезисов докладов совместно с научным руководителем и соавторами.

Актуальность темы. Стабильные органические радикалы находят широкое и разнообразное применение в химии и физике, они используются при создании новых материалов и технологий. Развитие химии стабильных нитроксильных радикалов во многом способствовало становлению ряда ключевых направлений молекулярного магнетизма. К числу таковых относятся: создание органических электрических аккумуляторов, органических и гибридных магнитно-упорядоченных материалов (ферромагнетиков, ферримагнетиков, антиферромагнетиков), магнитных сенсоров на изменение параметров состояния (T , p), фотомагнитных переключателей, магнитно-активных графеновых наноструктур.

В ряду синтезированных ранее неперекрывающихся нитроксидов встречаются самые разнообразные функциональные производные: моно-, би- и полирадикалы, высокоспиновые системы с разными носителями спинов, комплексы с переносом заряда и

комплексы включения. При этом круг полифторарил-замещенных нитроксильных радикалов остаётся весьма ограниченным. Вместе с тем, такие полифторированные нитроксилы представляют интерес, поскольку могут обладать повышенной кинетической стабильностью, заметно отличающимися от обычных нитроксидов потенциалами окисления и восстановления, способностью образовывать стопочные структуры с донорными ароматическими системами. Кроме того, наличие полифторированного заместителя в составе нитроксильного радикала открывает новые возможности функционализации парамагнитных молекул с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора.

В связи с этим, разработка подходов к синтезу полифторарил-замещенных нитроксидов, изучение присущих им свойств и магнитно-структурных корреляций представляет собой новую и актуальную задачу в области изучения и практического применения стабильных органических парамагнетиков.

Цель работы 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 полифторарил-замещенных нитроксидов, присущих им физических свойств. Достижение поставленной цели предполагало решение следующего комплекса взаимосвязанных задач, включавших:

- 1) исследование взаимодействия полифторированных ароматических соединений с литиированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида, установление строения образующихся нитронилнитроксидов, квантово-химическое моделирование региоселективности протекающих процессов;
- 2) получение иминонитроксидов из вновь синтезированных полифторированных нитронилнитроксидов, исследование их строения и магнитных свойств;
- 3) изучение взаимодействия полифтораренов с *трет*-бутиламином, выявление возможности окисления полученных *трет*-бутилариламинов в соответствующие нитроксильные радикалы и их выделения в индивидуальном состоянии;
- 4) синтез и установление структуры гетероспиновых комплексов с участием полифторированных нитроксидов;
- 5) исследование магнитно-структурных корреляций, присущих новым полифторированным нитроксильным радикалам и гетероспиновым комплексам с ними.

Научная новизна. В ходе проведенного исследования разработаны новые методы синтеза большой группы новых полифторированных арил- и гетарилзамещенных нитронилнитроксидов, арилзамещенных иминонитроксидов, а также *трет*-

бутиларилнитроксильных. Впервые в синтетической химии стабильных нитроксильных радикалов применен подход, использующий нуклеофильное замещение атома фтора в ряду полифторированных ароматических соединений в качестве ключевой реакции.

Продemonстрирована возможность получения нитронилнитроксильных 2-(перфторарил)имидазолинового ряда взаимодействием перфторбензонитрила, перфторфталонитрила, перфторнитробензола, перфторпиридина, перфтортолуола, перфтордифенила с литированным производным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида. Данный метод позволил синтезировать с приемлемыми выходами ранее недоступные полифторированные арил- и гетарил-замещенные нитронилнитроксильные, на их основе – соответствующие иминонитроксильные.

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

Впервые определена кристаллическая и молекулярная структура полифторированных нитронилнитроксильных, иминонитроксильных и *трет*-бутиларилнитроксильных, а также комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с *трет*-бутиларилнитроксильными. Методами ЭПР и СКВИД-магнетометрии проведено прецизионное изучение магнитных свойств полученных парамагнетиков, выявлены присущие им магнитно-структурные корреляции.

Практическая значимость. Полученные результаты характеризуются общеметодологическим значением для развития тонкого органического синтеза. Предложены надежные и эффективные методы синтеза широкого ряда новых долгоживущих полифторированных нитроксильных радикалов, функционализированных для дальнейшей направленной модификации. С использованием квантово-химического моделирования реакционных путей на примере взаимодействия литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида с пентафторбензонитрилом обнаружена возможность реализации синхронного одностадийного механизма и охарактеризованы особенности строения переходного состояния этого превращения.

Впервые получены стабильные комплексы гексафторацетилацетоната меди (II) с нитроксилами, способные количественно возгоняться без разложения с осаждением кристаллов, обладающих исходным (до возгонки) строением.

Данные рентгеноструктурного анализа нитроксильных радикалов и гетероспиновых координационных соединений вошли в активно используемую научной общественностью базу Кембриджского банка структурных данных.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа выполнена с применением современных методов органического синтеза. Выделение и очистка соединений-предшественников и продуктов радикальной природы осуществлены методами экстракции, хроматографии, осаждения и кристаллизации. Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены физико-химическими методами: РСА, ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения, данными элементного анализа. Температурная зависимость эффективного магнитного момента новых парамагнетиков исследована методом СКВИД-магнетометрии. Симуляция спектров ЭПР, а также моделирование реакционных путей замещения атома фтора проведены квантово-химическими методами.

Положения, выносимые на защиту:

- Взаимодействие активированных к нуклеофильному замещению атома фтора аренов с 2-литийпроизводным 4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-3-оксид-1-оксида как общий подход к нитронилнитроксилам 2-(перфторарил(гетарил))имидазолинового ряда и соответствующим иминонитроксилам.
- Синтез (*трет*-бутил)-полифторарилнитроксилов аминдефторированием полифтораренов *трет*-бутиламином с последующим окислением полученных *трет*-бутилариламинов.
- Синтез и структурные характеристики высокоустойчивых комплексов (*трет*-бутил)-полифторарил- и полифторипидинилнитроксилов с гексафторацетилацетонатом меди(II).
- Магнитно-структурные корреляции вновь синтезированных долгоживущих полифторированных функционализированных радикалов и гетероспиновых комплексов на их основе.

Обоснованность научных положений и выводов. Достоверность представленных результатов в работе обеспечена тщательностью проведения синтетического эксперимента и применением современных физико-химических методов исследования. Структура всех полученных в работе соединений надежно установлена спектральными методами и РСА, их радикальная природа подтверждена методом ЭПР, магнитные

свойства исследованы СКВИД-магнетометрией. Результаты работы автора многократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами в области химии нитроксильных радикалов. Признание информативности и значимости основных результатов работы мировым сообществом основано на публикациях в рецензируемых зарубежных журналах.

Результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся разработками и исследованиями в области химии свободных радикалов, молекулярного дизайна магнетиков: МТЦ СО РАН, ИОХ РАН, ИМХ РАН, МГУ, НГУ, ИХКГ СО РАН.

Соответствие специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа соответствует пункту 1 “Выделение и очистка новых соединений”, пункту 2 “Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования”, пункту 7 “Выявление закономерностей типа “структура – свойство” паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия.

Полнота опубликования результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях (три издания индексируются в системе Web of Science) и тезисы 10 докладов на российских и международных научных конференциях.

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Tretyakov, E. V. Substitution of a Fluorine Atom in Perfluorobenzonitrile by a Lithiated Nitronyl Nitroxide / E. V. Tretyakov, P. A. Fedyushin, E. V. Panteleeva, D. V. Stass, I. Yu. Bagryanskaya, I. V. Beregovaya, A. S. Bogomyakov // *Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 82, Issue 8. – P. 4179–4185.
2. Fedyushin, P. An approach to fluorinated phthalonitriles containing a nitronyl nitroxide or iminonitroxide moiety / P. Fedyushin, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, K. Maryunina, K. Inoue, D. Stass, E. Tretyakov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2019. – Vol. 217. – P. 1–7.
3. Fedyushin, P. Exploration of S_N^F -Approach toward Functionalized Nitronyl Nitroxides / P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Panteleeva, B. Koshcheev, A. Maksimov, T. V. Rybalova, E. Zaytseva, E. Tretyakov // *Fluorine Notes*. – 2019. – Vol. 132, Issue 2. – P. 7–8.
4. Tretyakov, E.V. Aromatic S_N^F -Approach to Fluorinated Phenyl *tert*-Butyl Nitroxides / E. V. Tretyakov, P. A. Fedyushin, E. V. Panteleeva, L. Yu. Gurskaya, T. V. Rybalova, A. S. Bogomyakov, E. V. Zaytseva, M. S. Kazantsev, I. K. Shundrina, V. I. Ovcharenko // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Issue 24. – P. 4493–4507.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. И. Ю. Багрянская, Е. В. Пантелеева, Е. В. Третьяков, П. А. Федюшин. Первый пример замещения атома фтора в цианарене под действием литиированного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила. *Кластер конференций по органической химии "ОргХим-2016"*, Санкт-Петербург (пос. Репино), 27 июня – 1 июля **2016** г., стр. 53.
2. P. Fedushin, E. Tretyakov, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, D. Stass, A. Bogomyakov. Synthesis of Cyanoperfluorophenylated Nitronyl and Iminonitroxides on the Basis of Fluorine Atom Substitution in Perfluorocyanoarenes by a Lithiated Nitronyl Nitroxide. *VII International conference "High-spin molecules and molecular magnets"*, Novosibirsk, Russia, 19–23 September **2016**, p. 117 (P-27).
3. Е.В. Третьяков, Л.В. Политанская, Г.А. Селиванова, А.Д. Сколяпова, Л.Ю. Гурская, Е.В. Пантелеева, П.А. Федюшин, С.И. Живетьева, А.С. Кондратьев. Функционализация полифторированных ароматических соединений и хинонов. *Школа-конференция молодых учёных с международным участием "V Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского"*, Иркутск, 20–24 февраля **2017** г., стр. 20.
4. Е. Третьяков, Е. Пантелеева, П. Федюшин, И. Береговая, И. Багрянская, О. Чупахин, И. Утепова, М. Вараксин, В. Овчаренко, Г. Романенко, А. Богомяков. Реакции ароматического нуклеофильного замещения в синтетической химии нитронилнитроксилов. *Всероссийская научная конференция "Современные проблемы органической химии"*, Новосибирск, 5–9 июня **2017** г., стр. 48.
5. P. Fedyushin, B. Koshcheev, A. Maksimov, E. Tretyakov, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, T. Rybalova, E. Zaytseva, E. Bagryanskaya. A New Approach to Polyfunctional Nitronyl Nitroxides. *III International conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology"*, Novosibirsk, September 10–15, **2018**, p. 91.
6. P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Zaytseva, E. Bagryanskaya, E. Tretyakov. Exploring of Aminodefluorination Reaction as a Synthetic Approach toward Polyfunctional Nitroxides. *III International conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology"*, Novosibirsk, September 10–15, **2018**, p. 90.
7. P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Zaitseva, E. Bagryanskaya, E. Tretyakov. Development of a New Approach to the Synthesis of Polyfluoroarylnitroxides Based on the Aminodefluorination of Pentafluorobenzonitrile. *The XII Russian-Japanese Workshop «Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices"*, Astrakhan, Russia, 17–21 September, **2018**.

8. Е. В. Третьяков, Н. М. Трошкова, Ю. А. Тен, Л. Ю. Гурская, С. И. Живетьева, И. А. Заякин, Е. В. Пантелеева, П. А. Федюшин. Высокоспиновые органические молекулы. *XX Международная научно-практическая конференция "Химия и химическая технология в XXI веке"*, Томск, 20–23 мая 2019 г., стр. 139.
9. P. A. Fedyushin, L. Yu. Gurskaya, E. V. Panteleeva, T. V. Rybalova, E. V. Zaytseva, E. V. Tretiyakov. Exploration of SN^F -approach toward functionalized nitroxides and nitronyl nitroxides. *XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"*, Saint Petersburg, Russia, September 9–13 2019, p. 243.
10. П. А. Федюшин, Е. В. Зайцева, Т. В. Рыбалова, Е. В. Третьяков. Новый подход к синтезу *трет*-бутиларилнитроксидов. *Научная конференция Марковниковские чтения "Органическая химия: от Марковникова до наших дней"*, Красновидово, Московская обл., 17–20 января 2020 г., стр. 93.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Федюшина П.А. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите. По мнению участников семинаров, автор Федюшин П.А. является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Федюшиным П.А. работы не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Федюшина Павла Андреевича является важным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне. Работа посвящена разработке подходов к синтезу новых групп кинетически устойчивых фторированных нитроксильных радикалов с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора в ароматическом ряду, изучении структуры полифторарил-замещенных нитроксидов и присущих им физических свойств. Отмечено, что работа является целенаправленной и комплексной. Для решения поставленных задач использовались современные методы исследования. Интерпретация полученных экспериментальных данных выполнена на профессиональном уровне.

Постановили: рекомендовать диссертацию Федюшина Павла Андреевича «Синтез нитронилнитроксидов и *трет*-бутиларилнитроксидов с использованием реакции замещения атома фтора в полифтораренах» к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заключение принято по итогам семинара Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций (очно) и Объединенного научного семинара НИОХ СО РАН (заочно). Всего в обсуждении работы приняло участие 11 человек; выступивших против данного заключения нет.

Руководитель семинаров

Зам. директора по научной работе НИОХ СО РАН,
д.х.н.

Третьяков Евгений Викторович

Ученый секретарь НИОХ СО РАН
н.с., к.х.н.

Бредихин Роман Андреевич