

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа П.А. Федюшина выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук и посвящена разработке методологии синтеза, а также исследованию строения и магнитных свойств долгоживущих полифторированных функционализированных нитроксильных радикалов и некоторых гетероспиновых комплексов меди на их основе. Возможность широкого варьирования строения нитроксильных парамагнетиков в зависимости от их предназначения способствуют развитию различных направлений молекулярного магнетизма, включая создание органических электрических аккумуляторов, органических и гибридных магнитно-упорядоченных материалов, магнитных сенсоров, фотомагнитных переключателей и др. Поэтому тема, разрабатываемая П.А. Федюшиным в диссертационной работе, несомненно, является актуальной и практически значимой.

Несмотря на явную привлекательность, к началу выполнения исследований ряд известных полифторарил-замещенных нитроксильных радикалов был довольно ограничен. В ходе выполнения работы автором были предложены эффективные методы синтеза широкого ряда новых долгоживущих полифторированных ароматических нитроксильных радикалов. При этом впервые в синтетической химии стабильных нитроксильных радикалов был применен короткий эффективный подход, состоящий в нуклеофильном замещении атома фтора в ряду полифторированных ароматических соединений в качестве ключевой реакции для их направленной функционализации. В качестве углерод-центрированного нуклеофила по отношению к перфторароматическим соединениям для получения полифторарил(гетарил)замещенных нитронилнитроксидов было предложено использовать литиевое производное 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксида. Было установлено, что реакция реализуется как региоселективное замещение атомов фтора в *пара*-положении относительно функциональной группы (CN, NO₂, CF₃ и др.) перфторированного субстрата. Также была предложена и реализована новая стратегия синтеза полифторированных *трет*-бутил-арилнитроксидов, предполагающая на первой стадии взаимодействие полифтораренов с *трет*-бутиламином с образованием продуктов аминдефторирования и последующее окисление полученных *трет*-бутилариламинов в соответствующие нитроксиды.

Диссертационная работа П.А. Федюшина выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов анализа таких как ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, ДСК и термогравиметрия. Температурная

зависимость эффективного магнитного момента новых парамагнетиков исследована методом СКВИД-магнетометрии. Кроме того, было проведено квантово-химическое моделирование региоселективности протекающих процессов. Кристаллические структуры новых координационных соединений установлены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Поэтому достоверность полученных результатов сомнения не вызывает. Постановка задач и выводы обоснованы. Основные результаты исследований отражены в 4 статьях, опубликованных в зарубежных и российских журналах, рекомендованных ВАК, в том числе в высокорейтинговом журнале *Journal of Organic Chemistry*, а также доложены на международных и Российских конференциях высокого уровня.

Таким образом, диссертация П.А. Федюшина 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, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор, Федюшин Павел Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия.

Я, Александра Анатольевна Скатова, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 003.049.01 и их дальнейшую обработку.

Доктор химических наук (02.00.08 – химия
элементоорганических соединений),
профессор РАН

Александра Анатольевна Скатова

Зав. лабораторией лиганд-промотируемых реакций
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: (831)4629631
e-mail: skatova@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru/>

12 мая 2020 г.

«Подпись Скатовой А.А. заверяю»
ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Клара Геннадьевна Шальнова