

ОТЗЫВ

об автореферате диссертации **Гуляева Дмитрия Александровича**
«Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы:
синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 Органическая химия

Как следует из названия, представленная соискателем учёной степени работа посвящена разработке эффективных методов синтеза фторсодержащих триазинильных радикалов, называемых радикалами Блаттера, установлению их структуры и исследованию зависимости структура – магнитные свойства. Выбор этих объектов понятен: они относятся к соединениям, имеющим высокий потенциал практического применения в материаловедении. Однако, несмотря на многолетние и интенсивные исследования этого семейства высокостабильных органических радикалов, вне поля зрения химиков оставались фторсодержащие 1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазин-4-ильные производные. Между тем хорошо известно, что очень часто введение атома фтора в молекулу органического соединения заметно изменяет свойства соединения, в том числе магнитное поведение кристаллических образцов. Это и побудило Дмитрия Александровича Гуляева и его руководителя заполнить существующий пробел.

Успех всей работы соискателя обусловлен успешным получением целевых соединений одним из классических методов синтеза радикалов Блаттера, а именно окислением амидразонов. Были синтезированы новые фторированные и полифторированные устойчивые 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы. Фторированные парамагнетики были получены в виде монокристаллических образцов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру, а затем исследовать влияние строения на магнитные свойства.

Строение полученных производных строго доказано с использованием современных методов исследования строения органических соединений, включая спектроскопию ЯМР, ИК, УФ и ЭПР, масс-спектрометрию (HRMS). Структура парамагнетиков установлена методом рентгеноструктурного анализа, их радикальная природа подтверждена методом ЭПР, магнитные свойства исследованы SQUID-магнетометрией.

Исследование выполнено на высоком уровне. Представленный в автореферате материал легко воспринимается, изложен грамотно, последовательно и логично. Исследование выполнено почти безупречно. Трудно придумать к чему-либо после того, как работа прошла многократное полноценное рецензирование при подготовке публикаций в редакциях ведущих химических журналов *Catalysts*, *Crystal Growth & Design*, *European Journal of Organic Chemistry*, *Mendeleev Communications*. Отдельные разделы работы обсуждались на научных форумах различного уровня.

Позволю себе обратить внимание соискателя лишь два несущественных замечания. Автор утверждает, что «выходы целевых радикалов **1a,b** были умеренными, что обусловлено протеканием побочных реакций при синтезе амидразонов **2a,b**, поскольку гидразиногруппа может атаковать как через α -, так и через β -атом азота, приводя к образованию побочных продуктов **4a,b** и **5a,b**» (страница 7). В принципе, такой результат ожидаем. К сожалению, в автореферате не упомянуто, как автор варьировал экспериментальные условия, чтобы повысить селективность реакции. На мой взгляд, в схеме 7 (страница 14) символ электрона грамотнее следовало рисовать под стрелкой. В этом случае будет понятен переход от аниона к радикалу и далее к катиону.

В целом результаты проведенного исследования представляют несомненную ценность для химиков-синтетиков и теоретиков, работающих в области молекулярного дизайна высокоспиновых систем и устойчивых органических радикалов.

Диссертационное исследование Гуляева Дмитрия Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной проблемы поиска эффективных методов получения фторсодержащих триазинильных радикалов, установления их структуры и изучения зависимости структура – магнитные свойства. Оно имеет важное значение как для фундаментальной науки, так и для решения конкретных прикладных задач. Диссертационная работа полностью соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года (в последней редакции), а её автор, Гуляев Дмитрий Александрович, несомненно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рулёв Александр Юрьевич

Доктор химических наук по специальности 1.4.3 органическая химия, ведущий научный сотрудник, Федеральное бюджетное учреждение науки, Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», телефон 8(3952)419346, e-mail: rulev@irioch.irk.ru

А. Ю. Рулёв

664033 Иркутск, ул. Фаворского, д.1; телефон 8(3952)419346

Подпись А.Ю. Рулёва заверяю

Учёный секретарь

Дата: 27 мая 2025 года.



к.х.н., Т. Н. Комарова