

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

## СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Толстиков Святослав Евгеньевич, кандидат химических наук, с.н.с. ЛМКС Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» СО РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Гуляева Дмитрия Александровича на тему: «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитноструктурные корреляции» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте  
Кандидат химических наук, с.н.с. ЛМКС МТЦ СО  
РАН



С.Е. Толстиков

Подпись к.х.н. С.Е. Толстикова удостоверяю  
Ученый секретарь МТЦ СО РАН



к.х.н. Л.В. Яньшолё

12 мая 2025 г.

**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертации Гуляева Дмитрия Александровича  
 «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез,  
 структура, свойства и магнитноструктурные корреляции» по специальности 1.4.3  
 – Органическая химия  
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Толстиков Святослав Евгеньевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МТЦ СО РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А
Веб-сайт	<a href="http://www.tomo.nsc.ru/">http://www.tomo.nsc.ru/</a>
Телефон	+79139079634
Адрес электронной почты	tse@tomo.nsc.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p style="text-align: right;">(1)</p> <p>Samsonenko, A. A.; Tolstikov, S. E.; Ovcharenko, V. I.; Fedin, M. V.; Veber, S. L. Investigation of a C(Sp<sup>2</sup>)-Coupled Nitronyl Nitroxide Diradical by Electron Paramagnetic Resonance. <i>Russ Chem Bull</i> <b>2021</b>, 70 (12), 2370–2374.  <a href="https://doi.org/10.1007/s11172-021-3355-4">https://doi.org/10.1007/s11172-021-3355-4</a>.</p> <p style="text-align: right;">(2)</p> <p>Tolstikov, S.; Golomolzina, I.; Fokin, S. V.; Bogomyakov, A.; Morozov, V.; Tumanov, S.; Minakova, O.; Veber, S.; Fedin, M. V.; Gromilov, S.</p>

	<p>A.; Romanenko, G. V.; Ovcharenko, V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase. <i>Crystal Growth &amp; Design</i> <b>2021</b>, <i>21</i> (1), 260–269.  <a href="https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01067">https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01067</a>. (3)</p> <p>Golomolzina, I.; Tolstikov, S.; Letyagin, G.; Romanenko, G.; Bogomyakov, A. S.; Ya. Akyeva, A.; Syroeshkin, M. A.; Egorov, M. P.; Morozov, V.; Ovcharenko, V. Cu(Hfac)<sub>2</sub> Complexes with Acyclic Nitroxide Prone to Single-Crystal to Single-Crystal Transformation and Showing Mechanical Activity. <i>Crystal Growth &amp; Design</i> <b>2022</b>, <i>22</i> (10), 6148–6167.  <a href="https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00741">https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00741</a>. (4)</p> <p>Tolstikov, S. E.; Efanov, D. E.; Romanenko, G. V.; Egorov, M. P.; Ovcharenko, V. I. Structures of Reaction Products of 5,6-Dichlorofurazano[3,4-b]Pyrazine with R-Hydrazines. <i>Russ Chem Bull</i> <b>2022</b>, <i>71</i> (8), 1821–1825.  <a href="https://doi.org/10.1007/s11172-022-3595-y">https://doi.org/10.1007/s11172-022-3595-y</a>. (5)</p> <p>Kostin, G. A.; Kozlov, R.; Bogomyakov, A.; Tolstikov, S.; Sheven, D.; Korenev, S. New Ruthenium Nitrosyl Complexes Combining Potentially Photoactive Nitrosyl Group with the Magnetic Nitroxide Radicals as Ligands. <i>International Journal of Molecular Sciences</i> <b>2023</b>, <i>24</i> (17), 13371.  <a href="https://doi.org/10.3390/ijms241713371">https://doi.org/10.3390/ijms241713371</a>. (6)</p> <p>Tolstikov, S.; Smirnova, K.; Kolesnikov, A.; Letyagin, G.; Bogomyakov, A.; Romanenko, G.; Ovcharenko, V. Relationship between Phase Transition Temperature and Accessible Volume for Substituent in Cu(Hfac)<sub>2</sub> Chain-Polymer Complexes with Pyridine-Based Nitroxides. <i>Polyhedron</i> <b>2023</b>, <i>230</i>, 116212.  <a href="https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116212">https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116212</a>. (7)</p> <p>Veber, S. L.; Tumanov, S. V.; Fokin, S. V.; Svyatoslav E. Tolstikov; Sobenina, L. N.; Romanenko, G. V.; Bogomyakov, A. S.; Morozov,</p>
--	--

V. A.; Trofimov, B. A.; Ovcharenko, V. I.; Fedin, M. V. Five-Spin Copper(II) Nitroxide Complex with Apparently Compressed Octahedral Geometry: Design, Synthesis, and Magnetostructural Studies. *Crystal Growth & Design* **2023**, *23* (2), 1057–1065. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01201>.

(8)

Chernavin, P. A.; Letyagin, G. A.; Tolstikov, S. E.; Kolesnikov, A. E.; Romanenko, G. V.; Smirnova, K. A.; Borodulina, A. V.; Ovcharenko, V. I.; Bogomyakov, A. S. Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxides: Comprehensive Magnetochemical and Quantum Chemical Study. *Chemistry – A European Journal* **2024**, *30* (46), e202400873. <https://doi.org/10.1002/chem.202400873>.

(9)

Golomolzina, I. V.; Tolstikov, S. E.; Smirnova, K. A.; Fokin, S. V.; Letyagin, G. A.; Romanenko, G. V.; Bogomyakov, A. S. N-Alkylimidazol-5-Yl-Substituted Nitronyl Nitroxides and Their Mononuclear Cu(II) Complexes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties. *Chemistry – A European Journal* **2024**, *30* (13), e202303499. <https://doi.org/10.1002/chem.202303499>.

(10)

Kolesnikov, A. E.; Bryzgalov, A. O.; Tolstikov, S. E.; Yanshole, V. V.; Romanenko, G. V.; Letyagin, G. A.; Smirnova, K. A.; Tolstikova, T. G.; Bogomyakov, A. S.; Ovcharenko, V. I. Novel Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxides as Potential Antiarrhythmic and Hypotensive Agents with Low Toxicity and Enhanced Stability in Aqueous Solutions. *Nitric Oxide* **2024**, *143*, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.niox.2023.12.001>.

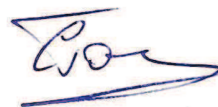
(11)

Smirnova, K. A.; Golomolzina, I. V.; Romanenko, G. V.; Fokin, S. V.; Tolstikov, S. E.; Letyagin, G. A.; Chernavin, P. A.; Bogomyakov, A. S. Solvent-Controlled Solid-State Phase Transitions of a Heterospin Cu(II) Complex with Imidazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide. *Dalton Trans.* **2024**, *53* (31), 13119–13128. <https://doi.org/10.1039/D4DT01861C>.

	<p>(12) Efanov, D. E.; Tolstikov, S. E.; Romanenko, G. V.; Letyagin, G. A.; Smirnova, K. A.; Chernavin, P. A.; Veber, S. L.; Romashev, N. F.; Osik, N. A.; Bogomyakov, A. S. Stable Anion Radicals Based on a Triazole-Fused Furazano[3,4-b]Pyrazine Scaffold. <i>New J. Chem.</i> <b>2025</b>, 49 (10), 3869–3876. <a href="https://doi.org/10.1039/D4NJ05188B">https://doi.org/10.1039/D4NJ05188B</a>.</p> <p>(13) Tolstikov, S. E.; Kolesnikov, A. E.; Smirnova, K. A.; Letyagin, G. A.; Bogomyakov, A. S.; Romanenko, G. V.; Ovcharenko, V. I. Heterospin Molecular Complexes of Cu(Hfac)<sub>2</sub> with Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxides: Peculiarities of Structure and Magnetic Properties. <i>New J. Chem.</i> <b>2025</b>, 49 (18), 7655–7660. <a href="https://doi.org/10.1039/D5NJ00967G">https://doi.org/10.1039/D5NJ00967G</a>.</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве	Не являюсь

образования науки Российской Федерации?	
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Кандидат химических наук, с.н.с. ЛМКС МТЦ  
СО РАН



С.Е. Толстиков

Подпись к.х.н. С.Е. Толстикова удостоверяю  
Ученый секретарь МТЦ СО РАН



Л.В. Яньшолё

12.05.2025

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Гуляева Дмитрия Александровича на тему:  
«Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
1.4.3 – Органическая химия.

**Актуальность темы исследования.**

С момента получения М. Гомбергом первого стабильного органического радикала, было синтезировано множество стабильных парамагнитных соединений различных классов, наиболее весомые из которых C, N, O и S-центрированные радикалы. Среди N-центрированных наряду с пиразинильными и вердазильными радикалами большой интерес вызывают триазинильные – радикалы Блаттера. Данные соединения наряду с высокой стабильностью и широкими возможностями функционализации, отличаются способностью поглощать в видимом спектральном диапазоне и претерпевать обратимые электрохимические реакции восстановления/окисления, к тому же обладают эффективной делокализацией спиновой плотности. Благодаря такому сочетанию физико-химических свойств возможности применения Блаттеровских радикалов широки и постоянно растут, что в свою очередь требует синтеза новых представителей, несущих разнообразную функциональность. Введение атомов фтора в молекулу радикала может служить инструментом тонкой настройки как магнитных свойств и окислительно-восстановительных потенциалов, так и других физических характеристик. Именно этому и посвящена диссертационная работа Гуляева Д. А., целью которой является синтез новых фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, а также изучение влияния атомов фтора в молекуле на строение ее твердой фазы и физические свойства, что предопределяет актуальность настоящей работы.

**Характеристика диссертации.** Диссертационная работа изложена на 133 страницах машинописного текста, имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), обсуждения результатов (Главы 2), экспериментальной части (Глава 3), выводов и списка цитированной литературы (87 литературных источников).

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, ее научная новизна и практическая значимость.

В полном соответствии с задачами работы в литературном обзоре изложена история развития химии радикалов Блаттера, представлены известные подходы к синтезу бензо[1,2,4]триазинового остова с различными функциональными группами и методы генерации парамагнитных производных, рассмотрены возможности модификации непосредственно самих радикалов с сохранением парамагнитного центра. Представлены наиболее яркие примеры применения соединений данного класса. Глава хорошо структурирована, содержит необходимый иллюстративный материал и дает в целом представление об актуальном состоянии исследований в данной области.

Глава «Обсуждение результатов» состоит из 4 основных разделов. В первом разделе приведено описание синтеза целевых 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов, несущих фторароматические заместители в первом и третьем положении триазинового фрагмента. В ходе работы обнаружены необычные трансформации радикалов, приводящие к диамагнитным и ранее неизвестным бензотриазиниминным

производным. Особенности данных превращений и механизм были подробно рассмотрены. Разделы 2-4 посвящены результатам исследования полученных 1,2,4-бензотриазинилов и содержат данные циклической вольтамперометрии, ЭПР и УФ спектроскопии, магнитных измерений и РСА.

Дмитрий Александрович успешно прошел полный синтетический путь от получения исходных ключевых фторароматических гидразинов и поиска оптимальных окислительных систем для циклизации амидразонов до кристаллизации продуктов в виде качественных монокристаллов. Это позволило синтезировать 8 новых фторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов и изучить их свойства.

Так, было показано, что 1-(3,4-дифторфенил)-, 1-(2,4-дифторфенил)-, 1-(2,3,4-трифторфенил)- и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-3-фенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы могут быть синтезированы по классической методике, включающей *in situ* окисление диоксидом марганца соответствующих амидразонов с выходами 25–40%. Установлено, что увеличение электроноакцепторного характера заместителей в амидразонах замедляет процесс их окислительной циклизации в радикалы Блаттера и способствует их дальнейшей трансформации в диамагнитные 1-(2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-ил)-N,3-дифенил-7-(фенилимино)- и 1-(пентафторфенил)-N-фенил-7-(фенилимино)-3-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1,7-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-6-амин.

Найдено, что введение атомов фтора в заместители 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ила приводит к изменению распределения электростатического потенциала на изоповерхности электронной плотности молекул и, как следствие, изменению относительного расположения молекул парамагнетиков в кристаллах. Это сказывается на магнитном поведении соединений существенно изменяя величину обменных взаимодействий. Так, в твердой фазе 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ила реализуются слабые обменные взаимодействия ( $J/kB = -2.2$  К), тогда как в 1-дифторфенил-, трифторфенил- и тетрафторфенил-производных энергия обменных взаимодействий существенно больше и имеет антиферромагнитный характер; параметры обменного взаимодействия  $J/kB$  лежат в диапазоне от  $-156$  до  $-292$  К.

Результатом исследования методом циклической вольтамперометрии новых радикалов стало то, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо, при этом установлено, что введение атомов фтора в N1-фенильный заместитель оказывает меньшее влияние на потенциал электрохимического восстановления, чем на потенциал окисления.

Экспериментальная часть содержит описания синтетических протоколов целевых и промежуточных соединений. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений: строение полученных соединений подтверждено методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрии высокого разрешения,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР, а также РСА. Парамагнитная природа соединений изучена методами ЭПР и SQUID-магнетометрии.

Выводы диссертации отражают основные результаты исследований и согласуются с поставленными задачами.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus (Catalysts, Crystal Growth & Design, European Journal of Organic Chemistry, Mendeleev Communications); 5 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня.

Автореферат адекватно отражает ключевые моменты диссертационной работы.

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы** не вызывают сомнений. В результате исследования был синтезирован ряд новых фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильные радикалов. Все целевые соединения были получены в виде монокристаллических образцов, что позволило охарактеризовать их методом РСА, выявить присущие им взаимосвязи между структурой и свойствами. Было показано, что введение атома фтора в фенильные заместители 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ила способствует уменьшению расстояния между парамагнитными центрами в твердых фазах парамагнетиков и значительному увеличению энергии антиферромагнитных обменных взаимодействий. Выявлены закономерности влияния расположения и числа атомов фтора в 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалах на их окислительно-восстановительные потенциалы. Показано, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо, давая высокостойкие катионы (при окислении) и анионы (при восстановлении).

По представленной работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Работа в том числе посвящена изучению магнитно-структурных корреляций радикалов, но в литературном обзоре, к сожалению, данной тематике отведена лишь небольшая часть. Более детальное рассмотрение данного вопроса приукрасило бы работу.
2. В «Обсуждении результатов» отсутствуют заключения после разделов. Какие выводы можно сделать по проведенным исследованиям методом УФ спектроскопии?
3. Во «Введении» работы упоминается, что введение атомов фтора в молекулу может повлиять на ее летучесть. Проводилось ли изучение летучести синтезированных радикалов?
4. Какова термическая стабильность полученных радикалов?
5. Для радикала **125** не представлены данные ЦВА и магнитных измерений, с чем это связано?
6. В работе подробно описан синтез радикалов **121a-c**, а также результаты ЦВА, однако данные УФ спектроскопии, ЭПР, магнитных измерений не приведены, хотя по этим соединениям опубликовано исследование в *Mendeleev Communications*. С чем это связано? Как повлияло введение атома фтора в второе фенильное кольцо, расположенное в третьем положении триазинового цикла, на магнитные свойства веществ **121a-c**? Результаты исследований **121a-c** гармонично бы дополнили «результаты и выводы» работы.
7. В тексте на страницах 61-62 диссертации напутана нумерация соединений **130a** и **130b** при описании структур.
8. На странице 85 в контексте описания строения радикалов **110a,b** автор ссылается на таблицу 3, которая посвящена другому - параметрам обменных взаимодействий, а нужная отсутствует. Таблицу 3 уместно было поместить на стр. 96, где как раз автор ссылается на ее данные. Этот недочет перекочевал и в автореферат.
9. В экспериментальной части отсутствуют данные о приборах и методах рентгеноструктурного исследования и магнитных измерений.
10. В автореферате также присутствуют неточности. Путаница с нумерацией соединений: стр.9, вместо «гидразид **10**» надо «гидразид **20**»; подпись к схеме 6:

вместо 21a и 21b, надо 22a,b; рисунок 11, радикалы 90a и 90b, вместо правильных 7a и 7b. На стр.13 «Результаты электрохимического анализа перфторированных 1,4-дигидробензо[с][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов 7a и 7b представлены на рисунках 2–3 соответственно», но оба рисунка посвящены соединению 7a, а для 7b – отсутствует.

Представленные замечания не снижают общей теоретической и практической значимости работы, а носят рекомендательный характер.

Диссертация представляет собой выполненную на хорошем уровне научно-квалификационную работу, в которой были решены задачи по разработке методов синтеза фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов. Синтезировано и охарактеризовано 8 новых фторированных бензотриазинильных радикалов. Изучено влияние атомов фтора на кристаллическую упаковку молекул, магнитные и окислительно-восстановительные свойства. Работа вносит весомый вклад в исследования стабильных органических парамагнетиков и демонстрирует высокую практическую и теоретическую значимость.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Гуляева Дмитрия Александровича на тему: «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Гуляев Д.А. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Толстикова Святослав Евгеньевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений.

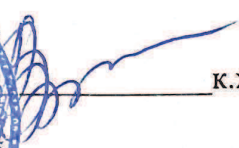
E-mail: [tse@tomo.nsc.ru](mailto:tse@tomo.nsc.ru); тел. (383) 330-81-14, +7 913 907 96 34.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а. [ite@tomo.nsc.ru](mailto:ite@tomo.nsc.ru). <https://www.tomo.nsc.ru/>

 Толстикова Святослав Евгеньевич  
26.05.2025

Подпись к.х.н. С.Е. Толстикова удостоверяю

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

 к.х.н. Л.В. Яньшоло

26.05.2025

