

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, Куропатов Вячеслав Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева 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.

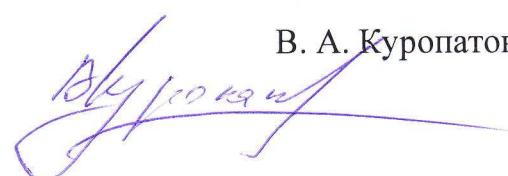
В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; 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

Доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-
активными лигандами ФГБУН Институт
металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

В. А. Куропатов



Подпись д.х.н., В. А. Куропатова удостоверяю.
Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.
22 апреля 2025 г.

К. Г. Шальнова



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	Куропатов Вячеслав Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03; 02.00.08)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	603952, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru
Телефон	+7 9051902995
Адрес электронной почты	viach@iomc.ras.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Cherkasova, A.V., Cherkasov, A.V., Martyanov, K.A., Bogomyakov, A.S., Khristalev, V.N., Kissel, A.A., Kozhanov, K.A., Kuropatov, V.A. and Cherkasov, V.K., 2023. Self-assembly of a metal–organic cage-like structure bearing cofacial redox-active bis-(o-semiquinone) copper (ii) units. Dalton Transactions, 52(41), pp.15107-15114. 2. Norkov S.V., Shurygina M.P., Shavyrin A.S., Rumyantsev R.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K. Replacement of chlorine atoms in 3,6-di-tert-butyl-4,5-dichloro-o-benzoquinone in reactions with alkali metal gem-dithiolates. New o-quinones and their properties // Russian Chemical Bulletin, 2022, 71, 1, 114-125 3. Martyanov K.A., Kuropatov V.A., Rumyantsev R.V.,

- Cherkasov V.K. Metallocomplexes, exhibiting catecholate binding mode for o-quinone, annulated with dithiete cycle // Inorganica Chimica Acta, 2021, 528, 1, 120604
4. Martyanov K.A., Kuropatov V.A., Baranov E.V., Arsenyev M.V., Bogomyakov A.S., Cherkasov V.K. Regioselective interaction of bifunctional O-quinone, annulated with dithiete cycle, and Ni(CO)4. New heterospin bis(o-semiquinonato) nickel complexes // Polyhedron, 2021, 210, 1, 115512
5. Kocherova T.N., Druzhkov N.O., Shavyrin A.S., Arsenyev M.V., Baranov E.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K. Isopropyl-substituted o-benzoquinones and oxanthrenequinones. effect of steric shielding of alkyl substituents on reactivity // Russian Chemical Bulletin, 2021, 70, 5, 916-924.
6. Kuropatov V. A., Cherkasova A. V., Martyanov K. A., Cherkasov A. V., Starikov A. G., Cherkasov V. K. Dithiolate and Catecholate Binding of Copper by the OO~SS Bifunctional Ligand: Regioselectivity and Regiosomeric Transformations // European Journal of Inorganic Chemistry, 2021(32), 3292 – 3300
7. Norkov S.V., Cherkasov A.V., Shavyrin A.S., Arsenyev M.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K. Annulation of a 1,3-dithiole ring to a sterically hindered o-quinone core. novel ditopic redox-active ligands // Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2021, 17, 273-282
8. Martyanov K., Norkov S., Cherkasov V., Kuropatov V., Gonzalez J.F., Lefevre B., Dorcet V., Cadot O., Pointillart F. Field-induced single-molecule magnets of dysprosium involving quinone derivatives // Magnetochemistry, 2021, 7, 2, 1-13
9. Cherkasova, A. V., Martyanov, K. A., Cherkasov, A. V., Antipova, N., Kuropatov, V. A., & Cherkasov, V. K. (2024). Di-o-Quinones Bearing an Additional Coordination Function in m-Dioxyarylene Linker as Potential Building Blocks for Coordination-Driven Self-Assembly. *ChemistrySelect*, 9(42), e202403747.
10. Cherkasova, Anna V., Konstantin A. Martyanov, Elena A. Rychagova, Konstantin A. Kozhanov, Anton V. Cherkasov, and Viacheslav A. Kuropatov. "A family of dioxyarylene linked di-o-quinones. Structural dependence on the topology of the linker: a comparative study." *New Journal of Chemistry* 48, no. 42 (2024): 18075-18087.

	<p>11. Cherkasova, Anna V., Galina V. Romanenko, Anton V. Cherkasov, Georgy K. Fukin, Artem S. Bogomyakov, Konstantin A. Martyanov, Michael P. Bubnov, and Viacheslav A. Kuropatov. "Tellurium and nickel homobinuclear metallamacrocycles based on the redox-active dioxolene ligands." <i>Polyhedron</i> 268 (2025): 117385.</p> <p>12. Kuropatov, Viacheslav A., Konstantin S. Nikitin, Georgy L. Pakhomov, Sergey V. Norkov, Margarita P. Shurygina, Alexandr V. Kazak, and Vladimir K. Cherkasov. "The structure, optical properties and photovoltaic effect in Langmuir-Schaefer films of nickel (II) bis-semiquinone complex derived from 3, 6-di-tert-butyl-benzoquinone annulated with a 1, 3-dithiole-2-thiocarbonyl fragment." <i>Surfaces and Interfaces</i> 36 (2023): 102539.</p> <p>13. Cherkasova, A.V., Kuropatov, V.A., Romanenko, G.V., Cherkasov, A.V., Fukin, G.K., Bogomyakov, A.S., Martyanov, K.A., Bubnov, M.P. and Cherkasov, V.K., 2024. Cobalt and nickel homobinuclear metallamacrocycles based on the redox-active bis-semiquinonato ligands as potential functional absorbing materials. <i>Polyhedron</i>, 247, p.116717.</p> <p>14. Kocherova, Tatiana N., Konstantin A. Martyanov, Roman V. Rumyantcev, Nikolay O. Druzhkov, and Viacheslav A. Kuropatov. "Imination of Sterically Unshielded o-Quinones in the Coordination Sphere of Zinc (II)." <i>ChemistrySelect</i> 9, no. 22 (2024): e202401455.</p> <p>15. Martyanov, Konstantin A., Arina A. Tsybushkina, Anton V. Cherkasov, Alexey A. Belikov, and Viacheslav A. Kuropatov. "4-Phenyldiazenyl-substituted 3, 6-di-tert-butylcatechol: synthesis and azo-hydrazone equilibrium." <i>Mendeleev Communications</i> 34, no. 4 (2024): 584-586.</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)	Не являюсь

организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	
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 образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
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

22.04.2025
 Подпись д.х.н. В. А. Куропатова удостоверяю
 Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.

К. Г. Шальнова



ОТЗЫВ

официального оппонента Куропатова Вячеслава Александровича доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук на диссертацию Гуляева Дмитрия Александровича «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 (химические науки)

Развитие цивилизации неизбежно сопровождается накоплением общего объёма информации, необходимой для существования человечества. Для обслуживания этих информационных ресурсов необходимы как средства надёжного хранения, так и мощные средства обработки данных. Одним из наиболее перспективных направлений, способных по мнению подавляющего числа экспертов произвести революцию в этой сфере, является технология квантовых вычислений. Эта технология использует алгоритмы, отличные от алгоритмов классических компьютерных вычислений, благодаря чему открывается возможность решения ранее недоступных ресурсоёмких задач. Кроме того, квантовые вычисления способны обеспечить существенно более высокое быстродействие и энергетическую эффективность процесса вследствие миниатюризации самих средств обработки информации.

На сегодняшний момент известно достаточно большое число примеров успешной реализации устройств, способных производить квантовые вычисления. При этом, кубиты могут быть созданы на базе охлажденных ионов, фотонов и др. Огромные перспективы имеют кубитные архитектуры, создаваемые на базе электронных и ядерных спиновых систем. Основой для кубитов на базе электронных спиновых систем могут стать органические полирадикалы, несомненным преимуществом которых является то, что возможности органической химии в создании молекул различного строения практически не ограничены, а, следовательно, всегда можно сконструировать молекулярный объект, обладающий открытой спиновой системой с регулируемыми параметрами обменных взаимодействий между отдельными спинами.

1,4-Дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ил, известный как радикал Блаттера, впервые синтезирован в 1968 году, после чего был практически забыт на многие десятилетия. И лишь спустя сорок лет началось интенсивное исследование особенностей этого класса соединений. Причина возрождённого интереса в том, что радикалы Блаттера обладают набором качеств, которые делают их перспективными строительными блоками для конструирования магнитных материалов, спиновых устройств, спин-регулируемых полупроводниковых архитектур и т.д. Одним из таких качеств является устойчивость парамагнитной формы соединения в различных средах, также следует отметить относительную доступность синтетических методов конструирования молекул 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-илов, а также возможность введения различных заместителей в молекулу для тонкой настройки свойств. Именно поиск синтетических методов функционализации радикалов Блаттера с целью последующего управления свойствами молекулы и межмолекулярными взаимодействиями в кристаллической фазе

наиболее востребован в этом направлении химической науки.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленной к защите Д. А. Гуляевым, следует признать актуальной.

Диссертационная работа Д. А. Гуляева написана по традиционному плану, она изложена на 133 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы (87 наименований) и приложения. Диссертация включает 5 таблиц, 29 схем, 53 рисунка.

В *введении* автор исчерпывающим образом формулирует обоснования актуальности темы, целей, основных задач и практической значимости диссертационной работы, сведения о личном вкладе автора. Также приводятся необходимые данные о научной новизне и методах исследований.

В *главе 1* (литературный обзор) диссертант убедительно, грамотно и подробно приводит и анализирует данные литературных источников об известных подходах к синтезу 1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (радикалов Блаттера), сравнивая их преимущества и недостатки. Рассматривается возможность трансформации функциональных заместителей в таких радикалах при условии сохранения локализации свободнорадикальной функции в молекуле. Отдельное вниманиеделено основным направлениям применения радикалов Блаттера.

Глава 2 (обсуждение результатов) подразделена на четыре части, в которых автор последовательно разбирает особенности различных вариантов синтеза фторированных триазинильных радикалов и 1,3-диарил-7-имино-1,7-дигидробензо[е][1,2,4]триазинов, указывая на преимущества и недостатки каждого метода. В последующих подразделах диссертантом подробно освещены физико-химические свойства полученных соединений: редокс-характеристики, изученные методом циклической вольтамперометрии, спектральные данные, полученные при помощи УФ-видимой и ЭПР спектроскопии, а также структурные особенности и магнитные свойства. Анализ экспериментальных данных позволил автору обнаружить связь между строением триазинильного радикала, а также размещением в нём фторных заместителей с магнитными свойствами этого радикала в кристаллической фазе.

В *главе 3* (экспериментальная часть) Д. А. Гуляев скрупулёзно, обстоятельно и тщательно излагает подробности синтеза и выделения, а также основные свойства исходных веществ. Перечислены особенности проведения экспериментов, детали, касающиеся тонкостей выделения и характеризации полученных триазинильных производных с использованием магнеторезонансных, оптических, ИК-спектроскопических методов, а также рентгеноструктурного и элементного анализа.

Следует отметить, что квалификационная работа грамотно спланирована концептуально и идеологически, и выполнена на очень высоком экспериментальном, теоретическом и техническом уровне, диссертант в процессе планирования эксперимента и проведения практической работы обнаружил всестороннее и глубокое понимание сущности проблемы и применил систематический подход к её решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить её основные результаты:

- В результате исследования были синтезированы новые фторированные и полифторированные 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы. Фторированные парамагнетики были получены в виде монокристаллических образцов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру.
- Выполнен анализ магнитных свойств дифтор- и полифтор-производных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ила. Впервые показано, что введение атома фтора в фенильные заместители 1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ила приводит к 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[е][1,2,4]триазин-4-ильных радикалах на их окислительно-восстановительные потенциалы. Показано, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо, давая устойчивые катионы (при окислении) и анионы (при восстановлении).

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, характер реализации экспериментальных процедур, выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для создания квантовых вычислительных устройств, магнетоактивных материалов, сенсорных систем, спиновых меток для медицинского применения. Безусловно, работа заинтересует и химиков-синтетиков, работающих в области исследования гетероциклических соединений.

Следует также отметить достаточно логичное и последовательное изложение диссертационной работы. Особое внимание хочется обратить на грамотное как с литературной точки зрения, так и в смысле научной терминологии представление материалов диссертации.

По работе у оппонента есть следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. В описании личного вклада в выполнение работы диссертант пишет, что им непосредственно «выполнены работы по синтезу и очистке всех описанных в работе соединений, получены монокристальные фазы новых синтезированных соединений для проведения рентгеноструктурного анализа, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения». Из этого текста не понятно кто проводил интерпретацию данных физико-химических методов анализа.
2. Подраздел 2.1.2 диссертации называется «Синтез перфторированных триазинильных радикалов». Ни одно из соединений 116-125, описанных в этом подразделе нельзя отнести к перфторированным производным, лишь некоторые из этих продуктов содержат перфторированный ароматический заместитель Subst в 1-(Subst)-3-фенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-иле. Вероятно, для этого подраздела более корректно бы смотрелось бы название «Синтез полифторированных триазинильных радикалов»
3. На странице 59 автор приводит способ получения 1-(2,3,5,6-тетрафтор-4-(пентафторфенил)фенил)-3- фенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ила, реализованный с очень низким выходом. Почему в этом случае не была применена хорошо зарекомендовавшая себя схема получения радикалов Блаттера с

использованием N-фенилбензимидоилхлорида? Этот же вопрос возникает у оппонента, когда автор описывает проблемы, возникшие при получении соединений **133a,b**. В этом случае использование схемы с N-фенилбензимидоилхлоридом позволило бы избежать присутствия избытка анилина в реакционной смеси, что, возможно, привело бы к получению желаемого радикала Блаттера вместо N-фенил-7-(фенилимино)-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-6-амина.

4. На схеме 27 (стр. 61) соединение **118a,b** нарисовано неправильно. Ar присутствует как у атома X, так и в составе ArCOCl, указанного над стрелкой.
5. При описании трансформаций, происходящих при образовании соединений **130a,b**, диссертант допустил ошибку в нумерации соединений в следующем предложении «Образование бензотриазиниминов **130a** и **130b** можно объяснить окислением промежуточных радикалов Блаттера **130a** и **130b** до соответствующих бензо[*e*][1,2,4]триазин-7-онов **135a** и **135b**.» Кроме того, далее, на странице 64 автор называет эти бензотриазинимины «целевыми». У оппонента есть сомнения, что именно эти производные были целью синтеза.
6. При описании спектров ЭПР полученных радикалов Блаттера диссертант, к сожалению, не приводит полных диаграмм спиновой плотности, полученных в результате квантово-химических расчётов. Почему-то при построении расчётных спектров используются константы СТВ только на магнитных ядрах азота ¹⁴N и, где есть, на магнитных ядрах фтора ¹⁹F. Но ведь в системе присутствуют протоны, с которыми тоже должен наблюдаться СТВ. Константы на этих протонах, по всей видимости, они скрыты в ширине линии, которую можно оценить из рисунка величиной порядка 4 Гц. Возможно, удалось бы добиться лучшего разрешения образцов при регистрации спектров в условиях варьирования концентрации. Кроме того, оппоненту не ясно, почему в моделировании спектров для соединений **116a,b** автор учитывал константы СТВ на ¹⁹F, а для **110a,b** этого сделано не было.
7. В методике получения (2,4-дифторфенил)гидразина (**113b**) в Экспериментальной части допущена ошибка: вместо 2,4-дифторанилина указан анилин.
8. Несмотря на корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток, или стилистически неудачных выражений: а) На схемах 1 и 2 не указано присутствие кислорода, хотя окислитель в этих реакциях необходим и о его присутствии упоминается в тексте; б) Автор несколько неудачно использует термин «сырой» в нескольких местах диссертации, например, «многие амидразоны лабильны, вследствие чего их приходится использовать в дальнейших превращениях сразу после получения в сыром виде.» или «Фильтрат выпаривали для получения сырого продукта» и т.д;

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы.

Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в четырёх рецензируемых статьях в изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, а также представлены в материалах пяти Российской и международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы органической химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны методы синтеза

фторзамещённых 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[е][1,2,4]триазин-4-ильные радикалов, исследованы их строение и физико-химические свойства. Перечисленные соединения имеют потенциальное применение для создания квантовых вычислительных устройств, магнетоактивных материалов, сенсорных систем, спиновых меток для медицинского применения.

Выполненное Д. А. Гуляевым исследование соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки) по формуле и областям исследования (п.п. 1, 2, 3, 7, 9, 10).

Считаю, что диссертация Д. А. Гуляева «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–11, 13, 14 в текущей редакции), а её автор, Гуляев Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки)

Официальный оппонент,

доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия,

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений)

ведущий научный сотрудник лаборатории

металлокомплексов с редокс-активными лигандами

Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева

Российской академии наук

Куропатов Вячеслав Александрович

26 мая 2025 г.

Подпись Вячеслава Александровича Куропатова заверяю,

учёный секретарь ИМХ РАН,

к.х.н.



К. Г. Шальнова

603952, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева

Российской академии наук (ИМХ РАН),

Электронная почта: viach@iomc.ras.ru

Тел: +7 831 462-7709