



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 939-10-00
Факс: 939-01-26

Председателю диссертационного совета
Д 24.1.092.01 по защите докторских и
кандидатских диссертаций по специальностям
02.00.03-органическая химия,
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского
РАН»
академику М.П. Егорову

13.05.2025 № 256-25/013-03
На № _____

СОГЛАСИЕ
ведущей организации

в ответ на Вашу просьбу № 12104-68/б.н.-у.с. от 18.04.2025, Федеральное государственное образовательное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на диссертацию Гуляева Дмитрия Александровича, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции» по специальности: 1.4.3- «Органическая химия».

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

«_» _____

А.А.Федянин



[Handwritten signature]

Сведения о ведущей организации

по диссертации Гуляева Дмитрия Александровича

«Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции»

по специальности - 1.4.3 - «Органическая химия».

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ имени М.В.Ломоносова или МГУ
Полное наименование факультета и кафедры	Химический факультет Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Кафедра органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Веб-сайт	(495) 939-10-00
Телефон	info@rector.msu.ru
Адрес электронной почты	www.msu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме (не более 15 публикаций)	1. M.N. Anisimov, M.A. Boichenko, V.V. Shorokhov, Ju.N. Borzunova, M. Janibekova, V.V. Mustyatsa, I.A. Lifshits, A.Yu. Plodukhin, I.A. Andreev, N.K. Ratmanova, S.S. Zhokhov, E.A. Tarasenko, D.A. Ipatova, A.R. Pisarev, I.A. Vorobjev, I.V. Trushkov, O.A. Ivanova, N.B. Gudimchuk. Synthesis and evaluation of tetrahydropyrrolo[1,2-a]quinolin-1(2H)-ones as new tubulin polymerization inhibitors. <i>RSC Med. Chem.</i> 2025, 16, 274-285. 2. V.V. Shorokhov, B.K. Chabuka, T.P. Tikhonov, A.V. Filippova, S.S. Zhokhov, V.A. Tafeenko, I.A. Andreev, N.K. Ratmanova, M.G. Uchuskin, I.V. Trushkov, I.V. Alabugin, O.A. Ivanova. Converting Strain Release into Aromaticity Loss for Activation of Donor-Acceptor Cyclopropanes: Generation of Quinone Methide Traps for C-Nucleophiles. <i>Org. Lett.</i> 2024, 26 (38), 8177-8182. 3. S.M. Antropov, S.A. Tokmacheva, I.I. Levina, O.A. Ivanova, I.V. Trushkov. Synthesis of bridged bicyclic systems periannulated to the indole ring: tropane-fused indoles. <i>Adv. Synth. Catal.</i> 2024, 366 (12), 2784-2790. 4. A.Yu. Plodukhin, M.A. Boichenko, I.A. Andreev, E.A. Tarasenko, K.V. Anisovich, N.K. Ratmanova, S.S. Zhokhov, I.V. Trushkov, O.A. Ivanova. Concise approach to γ-(het)aryl- and γ-alkenyl-γ-aminobutyric acids. Synthesis of vigabatrin. <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2024, 22 (5), 1027-1033. 5. V.V. Shorokhov, S.S. Zhokhov, V.B. Rybakov, M.A. Boichenko, I.A. Andreev, N.K. Ratmanova, I.V. Trushkov, O.A. Ivanova. Donor-Acceptor Cyclopropane Ring Expansion to 1,2-Dihydronaphthalenes. Access to Bridged Seven-

- Membered Lactones. *Org. Lett.* **2023**, 25 (44), 7963–7967.
6. N.K. Ratmanova, I.A. Andreev, V.A. Shcherbinin, O.A. Ivanova, I.I. Levina, V.N. Khrustalev, I.V. Trushkov. Triple role of thiocyanate-containing protic ionic liquids in chemodivergent ring-opening of 1,3-indanedione-derived donor–acceptor cyclopropane. *J. Mol. Liq.*, **2023**, 385, 122401.
7. M.A. Boichenko, A.Yu. Plodukhin, V.V. Shorokhov, D.S. Lebedev, A.V. Filippova, S.S. Zhokhov, E.A. Tarasenko, V.B. Rybakov, I.V. Trushkov, O.A. Ivanova. Synthesis of 1,5-Substituted Pyrrolidin-2-ones from Donor-Acceptor Cyclopropanes and Anilines/Benzylamines. *Molecules*, **2022**, 27(23), 8468.
8. A.E. Vartanova, I.I. Levina, N.K. Ratmanova, I.A. Andreev, O.A. Ivanova, I.V. Trushkov. Ambident Reactivity of 5-Aminopyrazoles towards Donor-Acceptor Cyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 7795–7802.
9. I.A. Andreev, M.A. Boichenko, N.K. Ratmanova, O.A. Ivanova, I.I. Levina, V.N. Khrustalev, I.A. Sedov, I.V. Trushkov. 4-(Dimethylamino)pyridinium Azide in Protic Ionic Liquid Media as a Stable Equivalent of Hydrazoic Acid. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364 (14), 2403–2415.
10. A.E. Vartanova, A.Yu. Plodukhin, N.K. Ratmanova, I.A. Andreev, M.N. Anisimov, N.B. Gudimchuk, V.B. Rybakov, I.I. Levina, O.A. Ivanova, I.V. Trushkov, I.V. Alabugin. Expanding Stereoelectronic Limits of endo-tet Cyclizations: Synthesis of Benz[*b*]azepines from Donor–Acceptor Cyclopropanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 13952–13961.
11. I.A. Andreev, N. K. Ratmanova, A. U. Augustin, O. A. Ivanova, I. I. Levina, V. N. Khrustalev, D. B. Werz, I. V. Trushkov Protic Ionic Liquids as Reagent, Catalyst, and Solvent: Triple Role of 1-Methylimidazolium Thiocyanate. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 7927–7937.

Заведующий кафедрой органической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

В.Г. Ненайденко

Зам. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
по научной работе, д.х.н.

М.Э. Зверева

Проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»,
д.ф.-м.н.

А.А. Федянин

«13» мая 2025 г.





**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

« 13 мая » 2025г.

13.05.2025 № 256а-25/01303

На № _____

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» 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 работы

Тема диссертационного исследования, выполненного Гуляевым Дмитрием Александровичем, посвящена актуальной проблеме современной химии, находящейся на стыке органической химии, физической химии и материаловедения, и связана с направленным синтезом и изучением свойств стабильных органических радикалов – фторированных и полифторированных бензотриазинильных радикалов (радикалов Блаттера). Синтез новых фторированных представителей радикалов Блаттера и установление взаимосвязей между их строением и функциональными свойствами является важной задачей химии органических радикалов и молекулярного магнетизма для развития применений в органической электронике и спинтронике. Автором проведена системная работа, сочетающая оригинальные синтетические разработки с углубленным изучением структурных особенностей и физико-химических свойств полученных соединений.

Выбор объекта исследования обусловлен уникальными характеристиками данного класса соединений, включая высокую термическую и химическую стабильность, обратимые окислительно-восстановительные переходы, а также перспективами их

применения в качестве функциональных материалов для молекулярной электроники и спинтроники.

Структура и содержание работы

Диссертация Гуляева Д.А. изложена на 133 страницах и состоит из введения, списка используемых сокращений, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, основных результатов и выводов, списка цитированной литературы, включающего в себя 87 ссылок. Материал излагается в логичной последовательности и снабжен удобным для понимания иллюстративным материалом, включающим рисунки, схемы и таблицы.

Во введении автор показывает актуальность представляемой работы, ее научную новизну и практическую значимость, формулирует цели и задачи данной работы.

В литературном обзоре представлены обширные сведения о методах получения и свойствах известных радикалов Блаттера. Литературный обзор достаточно хорошо структурирован и содержит подробный анализ статей для понимания современного состояния исследований по тематике диссертации. Литературный обзор состоит из трех частей: первая часть обзора посвящена методам синтеза известных радикалов Блаттера, вторая часть связана с обзором известных функциональных превращений радикалов Блаттера, протекающих по периферии системы и не затрагивающих ее парамагнитную часть. Для многих реакций представлены механизмы, что позволяет легче понять особенности протекания изучаемых процессов. И, наконец, в третьей части литературного обзора, приведена интересная информация по различным сферам использования радикалов Блаттера. Показаны возможности применения органических радикалов для создания фотодетекторов ближнего инфракрасного (NIR) диапазона, в дизайне OFET и планарных диодных устройств, стабильных пленок органических радикалов и др. При прочтении обзора формируется мнение, что диссертантом тщательно проработано большое количество литературного материала. Обзор в полной мере соответствует теме диссертации.

В разделе «Обсуждение результатов» представлены результаты работы диссертанта над поставленной задачей. Диссертационная работа Гуляева Д.А. представляет собой комплексное исследование, сочетающее тонкий органический синтез, установление структур полученных фторпроизводных радикалов Блаттера методом РСА, электрохимическое исследование методом циклической вольтамперометрии, изучение спектров ЭПР и УФ-видимой спектроскопии. В первой части обсуждения результатов описывается синтез новых представителей радикалов Блаттера – фтор- и полифторпроизводных бензотриазинильных радикалов. Особого внимания заслуживает успешное получение монокристаллических форм большинства синтезированных соединений, что позволило провести детальный рентгеноструктурный анализ и выявить ключевые закономерности влияния фторирования на особенности молекулярной упаковки в кристаллической решетке. В ходе работы были подобраны оптимальные условия для окисления фторированных производных амидразонов методом перебора различных окислительных систем. В результате диссертантом синтезировано 5 новых фторированных триазинильных радикалов.

Укращением работы служит и небольшое ответвление от основной темы: изучение реакционной способности фторированных представителей радикалов Блаттера, которое вылилось в разработку метода синтеза 1,3-диарил-7-имино-1,7-дигидробензо[e][1,2,4]триазинов.

Особенно впечатляюще выглядит раздел «Обсуждения результатов», который посвящен анализу и выявлению корреляций между строением и свойствами радикалов: окислительно-восстановительными и магнитными свойствами. Данное исследование решает актуальную научную задачу в области органической химии и магнетохимии. Впервые получен ряд новых соединений с контролируемыми характеристиками, изучены

их структурные особенности и установлены закономерности влияния фторирования на магнитные и электрохимические свойства.

Ценность работы подтверждается возможностью применения разработанных методик синтеза в промышленном производстве функциональных материалов, а также перспективами использования полученных соединений в качестве компонентов магнитных сенсоров, молекулярных переключателей и других устройств молекулярной электроники.

Проведенное исследование отличается глубиной проработки материала, использованием современных экспериментальных и теоретических методов, а также высокой достоверностью полученных результатов. Работа вносит существенный вклад в развитие химии стабильных органических радикалов и открывает новые направления для дальнейших исследований.

В экспериментальной части автор подробно описывает методики получения всех синтезированных в работе соединений. Для них приведены спектральные данные ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F , данные ИК- и УФ-спектроскопии. Помимо этого, синтезированные впервые соединения охарактеризованы данными масс-спектров высокого разрешения, а в ряде случаев, данными элементного анализа. Для многих синтезированных радикалов Блаттера строение однозначно определено данными рентгено-структурных исследований. Радикальное строение целевых соединений подтверждено методом ЭПР, магнитные свойства изучены методом SQUID-магнетометрии. Полученные в работе вещества охарактеризованы исчерпывающим образом.

Выводы четко сформулированы и полностью отражают результаты, полученные в рамках выполнения данной диссертационной работы.

По теме диссертации автором опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. Результаты работы представлены на российских и международных конференциях. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию данной работы.

Автореферат представляет собой сжатое изложение основных результатов диссертационной работы Гуляева Д.А. и полностью соответствует диссертации.

Оценка научной и практической значимости.

Научная значимость работы заключается в системном подходе к решению фундаментальной задачи управления магнитными и электрохимическими свойствами органических парамагнетиков посредством целенаправленного введения фторсодержащих заместителей. Гуляевым Д. А. впервые разработан комплексный подход к направленному синтезу ряда новых фторированных и полифторированных радикалов Блаттера. Важнейшим достижением работы является установление количественных корреляций между степенью фторирования ароматических заместителей и параметрами магнитных взаимодействий в твердой фазе. Показано, что введение фторсодержащих заместителей приводит к значительному усилению антиферромагнитных обменных взаимодействий (J/k_B от -156 до -292 K), что существенно расширяет возможности направленного дизайна молекулярных магнитных материалов. Полученные результаты имеют принципиальное значение для развития фундаментальных представлений о природе магнитных взаимодействий в кристаллах органических радикалов.

Замечания по содержанию работы:

В работе отсутствуют серьезные недостатки, однако следующие вопросы, носящие в большей степени дискуссионный или методический характер, все же возникли:

- 1) В схемах 1-4 автореферата, связанных с получением радикалов Блаттера, приведен только реагент, не указаны условия изучаемых реакций (растворитель, температура проведения, время реакции, соотношение реагентов и др.). Эти важные детали

необходимы, чтобы охарактеризовать изучаемые реакции по общепринятым правилам.

- 2) Диссертант утверждает, что «выходы целевых радикалов **110a,b** были умеренными, что обусловлено протеканием побочных реакций при синтезе амидразонов **111a,b**, поскольку гидразиногруппа может атаковать как через α -, так и через β -атом азота, приводя к образованию побочных продуктов **114a,b** и **115a,b**». Но в работе не были предприняты попытки добиться большей хемоселективности за счет оптимизации условий процесса с участием амбидентного арилгидразина.
- 3) В большинстве случаев диссертант получает целевые соединения с невысокими выходами, при этом в работе не обсуждается, что представляют собой побочные продукты, достигнута ли полная конверсия, с чем связаны такие серьезные потери в выходе. К примеру, соединение **17** получено с выходом 5%, а чем являются оставшиеся 95%?
- 4) Для новой реакции, найденной диссертантом, с участием фторированных бензо[е][1,2,4]триазиновых радикалов и анилина было бы желательно показать общий характер процесса с вовлечением анилинов (первичных аминов или других нуклеофилов) различного строения.
- 5) Контрольный «холостой» эксперимент с участием радикала Блаттера типа **25a,b** и анилина в присутствии MnO_2 мог бы служить аргументом в пользу предложенного механизма. Дробное добавление анилина и окислителя возможно могло бы способствовать увеличению выходов целевых продуктов. Предпринимались ли попытки оптимизации условий этих процессов?
- 6) В тексте автореферата и диссертации присутствуют незначительные опечатки, например, в схеме 6 радикалы Блаттера должны иметь номера **25a,b**, а не **26a,b**.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов. Автором выполнено большое по объему и сложное оригинальное научное исследование, а полученные в ходе данной работы результаты тщательно проанализированы и обобщены. В рамках поставленных задач работа Гуляева Д.А. является вполне завершенным научным исследованием с высокой степенью научной новизны и заслуживает степени кандидата химических наук. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Заключение по диссертационной работе.

Резюмируя вышеуказанное, можно утверждать, что диссертационная работа 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, 26.10.2023 г. № 1786), а её автор Гуляев Дмитрий Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Отзыв подготовила ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

д.х.н.



Иванова Ольга Александровна

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры _____ Химического факультета
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания
№ 26 от «21» 04 2025г.

Заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ имени
М.В.Ломоносова

д.х.н., профессор



В.Г. Ненайденко

Почтовый адрес (кафедры):

19991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.
3.

Телефон:

(495) 939-10-00

Адрес электронной почты:

info@rector.msu.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Секретарь кафедры органической химии
д.х.н., профессор



Е.К. Белоглазкина

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н



М.Э.Зверева