

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Заякина Игоря Алексеевича «Разработка эффективных методов кросс-сочетания арилиодидов и арилбромидов с золотоорганическими производными 4,4,5,5-тетраметил-4,5- дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальностям **1.4.3 – Органическая химия**

Квалификационная работа Заякина И.А. посвящена разработке эффективных методов синтеза функциональнозамещенных нитронилнитроксидов 2-имидазолинового ряда с использованием золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила, а также изучению структуры и свойств новых высокоспиновых парамагнетиков, получаемых с применением разработанных методов.

Актуальность и практическая значимость диссертационной работы обусловлена в первую очередь важностью развития методов кросс-сочетания 2-золотоорганических производных нитронилнитроксила и поиска более эффективных условий реакции, позволяющих реализовать их потенциал в полной мере в области молекулярного магнетизма. Перспективным направлением исследований в данной области служит получение органических высокоспиновых соединений, обладающих необходимой совокупностью свойств, в частности устойчивостью при обычных условиях.

Научная новизна исследования заключается в том, что в диссертационной работе синтезированы новые золотоорганические производные 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила, содержащие фосфиновые лиганды: $t\text{BuPPh}_2$, $t\text{Bu}_2\text{PPh}$, XPhos, MeCgPPh, TTMPP, $n\text{Bu}_3\text{P}$, $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$. Синтезированные комплексы были получены в виде монокристаллических фаз, установлены их молекулярные и кристаллические структуры. Соединения NN-AuPnBu_3 и $\text{NN-AuP}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ служат первым примером золотоорганических производных нитронилнитроксила, в твердой фазе которых имеется межмолекулярное ауروفильное взаимодействие. Впервые был определен ряд активности полученных золотоорганических производных в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами и показано, что они образуют целевые спин-меченые арены с высокими выходами. Для золотоорганических производных NN-AuPPh_3 , NN-AuXPhos , NN-AuMeCgPPh и NN-AuTTMPP впервые была исследована термоустойчивость в растворе методами спектроскопии ЯМР ^31P и ESIHRMS, также впервые установлены продукты, образующиеся при их термическом разложении.

Впервые разработана активная Pd(0)-каталитическая система, позволяющая получать целевые функциональнозамещенные нитронилнитроксильные радикалы при комнатной температуре с использованием арил(гетероарил)иодидов. С применением разработанного нами метода были синтезированы ранее недоступные высокоспиновые вердазил- и триазилилзамещенные нитронилнитроксильные тетрадикалы.

Практическая значимость работы определяется разработкой новых золотоорганических производных нитронилнитроксила, которые проявили высокую

эффективность в синтезе функциональнозамещенных нитронилнитроксилов. Новые золотоорганические производные позволили впервые реализовать синтез стабильных высокоспиновых тетрарадикалов. Данный метод, несомненно, будет востребован исследователями, работающими в области химии стабильных органических радикалов, спектроскопии ЭПР, и молекулярного дизайна магнетиков.

Особо следует отметить, что Заякину И.А. синтезирован ряд новых золотоорганических производных 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксила NN–AuPR₃, содержащих фосфиновые лиганды, различающиеся своими электронными и стерическими характеристиками. Молекулярная и кристаллическая структура NN–AuPR₃ установлена методом РСА.

Показано, что свойства лиганда PR₃ определяют возможность реализации аурофильного взаимодействия в твердых фазах NN–AuPR₃.

2. Найдено, что соединения NN–AuXPhos, NN–AuMeCgPPh и NN–AuTTMPP обладают большей термической устойчивостью как в растворе, так и в твердой фазе по сравнению с производным NN–AuPPh₃.

3. Установлено, что реакционная способность полученных NN–AuPR₃ в Pd(PPh₃)₄-катализируемой реакции с 4-броманизолом существенно возрастает в ряду NN–AuPtBuPh₂ ≈ NN–AuPtBu₂Ph ≈ NN–AuPPh₃ << NN–AuXPhos < NN–AuMeCgPPh < NN–AuTTMPP.

4. Показано, что использование каталитической системы Pd₂dba₃/MeCgPPh (1:4) позволяет осуществлять кросс-сочетание арил(гетероарил)иодидов с NN–AuPPh₃ в толуоле при комнатной температуре.

5. Проведена оценка синтетического потенциала системы NN–AuPPh₃/Pd₂dba₃/MeCgPPh в синтезе полифункциональных нитронилнитроксилов и высокоспиновых систем из соответствующих арил(гетероарил)иодидов. Получен ряд новых моно-, би- и полирадикалов, их молекулярная и кристаллическая структура установлена методом РСА.

Одним из важнейших результатов является синтез и полная охарактеризация стабильных при обычных условиях высокоспиновых тетрарадикалов.

Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию органической химии. Автор проявил высокую квалификацию и мастерство при исследованиях стабильных при обычных условиях высокоспиновых радикалов, металоорганических производных новых моно-, би- и полирадикалов, их свойств.

Достоинством работы является использование совокупности современных методов исследования исходных и синтезированных соединений, позволяющих интерпретировать результаты на высоком уровне.

Настоящая диссертационная работа является примером тонкого направленного синтеза, а именно контролируемого и управляемого получения новых соединений и развития новой методологии синтеза, новых синтетических протоколов, имеющих существенные преимущества перед известными.

Повторюсь, что достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и достоверность сделанных выводов, является использование широкого ряда современных физико-химических методов.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые

соединения и протоколы селективного направленного синтеза востребованных высокоспиновых соединений и катализаторов эффективных методов кросс-сочетания арилиодидов и арилбромидов. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором. В целом, автореферат оформлен аккуратно, информативно, может служить примером для других.

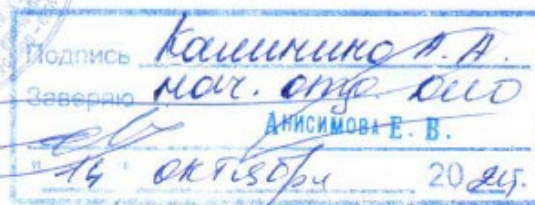
По **актуальности** темы, объему выполненных исследований, **новизне** полученных результатов, методам исследования, **практической значимости** диссертационная работа Заякина Игоря Алексеевича соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, (в том числе п.9) со всеми изменениями и дополнениями в текущей редакции, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований решены задачи, имеющие существенное значение для органической химии, а именно, разработки эффективных методов кросс-сочетания арилиодидов и арилбромидов с золотоорганическими производными 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник,
Лаборатория функциональных материалов
Института органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова– обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: kalinin@iopc.ru



Калинин Алексей Александрович

14-10-2024



Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова– обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: kalinin@iopc.ru