

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 Академику РАН М.П. Егорову

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Голомолзина Ирина Владимировна, кандидат химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия, научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по 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» 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.

к.х.н., н.с. ФГБУН МТЦ СО РАН

 / И.В. Голомолзина

Подпись И.В. Голомолзиной заверяю:
ученый секретарь МТЦ СО РАН



 д.х.н. Г.В. Романенко

« 10 » сентябрь 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Заякина Игоря Алексеевича
 «Разработка эффективных методов кросс-сочетания арилиодидов и
 арилбромидов с золотоорганическими производными 4,4,5,5-тетраметил-4,5-
 дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила»
 по специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Голомолзина Ирина Владимировна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук (1.4.1)
Ученое звание	
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	https://www.tomo.nsc.ru/mtc/
Телефон	+7(383)-330-81-14
Адрес электронной почты	i.golomolzina@tomo.nsc.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tolstikov S., Golomolzina I., Fokin S. V., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M. V., Gromilov S. A., Romanenko G. V., Ovcharenko V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // Cryst. Growth Des. — 2021 — V. 21 — P. 260–269. 2. Golomolzina I., Tolstikov S., Letyagin G., Romanenko G., Bogomyakov A. S., Akyeva A.

Ya., Syroeshkin M. A., Egorov M. P., Morozov V., Ovcharenko V. Cu(hfac)₂ Complexes with Acyclic Nitroxide Prone to Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation and Showing Mechanical Activity// Cryst. Growth Des. — 2022 — V. 22 — P. 6148–6167.

3. 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, doi:10.1002/chem.202303499.

4. 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, 13119–13128, doi:10.1039/D4DT01861C.

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

Не являюсь

числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и 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

 / И.В. Голомолзина

Подпись И.В. Голомолзиной заверяю:
ученый секретарь МТЦ СО РАН



Д.х.н. Г.В. Романенко

« 10 » сентября 2024 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Заякина Игоря Алексеевича

«Разработка эффективных методов кросс-сочетания арилиодидов и арилбромидов с золотоорганическими производными 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Молекулярный дизайн магнитных материалов является одной из активно развивающихся областей современной химии, объединяющей в себе междисциплинарные научные исследования. Одним из перспективных направлений в этой области является получение органических высокоспиновых соединений с заданными свойствами, находящих широкий спектр практического применения. Среди всего многообразия органических молекул, используемых в качестве строительных блоков, устойчивые нитроксильные радикалы, а именно семейство 2-имидазолиновых нитроксильных радикалов, занимают особое место благодаря относительной легкости получения по классическому подходу Ульмана. Однако метод Ульмана ограничен доступностью альдегидов и их реакционной способностью при конденсации с 2,3-бис(гидроксиамино)-2,3-диметилбутаном (БГА). Хорошо зарекомендовавший себя способ получения 2-имидазолиновых НР заключается в использовании реакций кросс-сочетания 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила с арил(гетероарил)галогенидами в условиях Pd(0)-катализа, но и он имеет ряд недостатков, о которых диссертант упоминает в своей работе, а именно: «Низкая (термо)устойчивость золотоорганического производного (NN–AuPPh₃) в условиях реакции Pd(0)-катализируемого кросс-сочетания; Низкая реакционная способность золотоорганического производного (NN–AuPPh₃) в реакциях кросс-сочетания с арил(гетероарил)бромидами; При длительных временах реакций в условиях нагрева происходит процесс дезоксигенирования получаемого нитронилнитроксила с образованием соответствующего иминонитроксила и нитрона, что снижает выход целевого радикала». Диссертационная работа Заякина Игоря Алексеевича, посвященная исследованию методов кросс-сочетания арилиодидов и арилбромидов с золотоорганическими производными нитронилнитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда, направлена на разработку подходов, позволяющих преодолеть указанные недостатки. Принимая во внимание изложенные факты, актуальность темы диссертации не вызывает никаких сомнений.

Научная новизна диссертационной работы заключается в получении, поэтапном и систематизированном исследовании новых золотоорганических

производных 2-имидазолиновых НР, содержащих фосфиновые лиганды. На их основе впервые определен ряд активности данных соединений в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами, демонстрирующий образование спин-меченых аренов с высокими выходами. Разработан метод синтеза, приводящий к получению целевых НР при комнатной температуре с использованием арил(гетероарил)иодидов. Предложенный метод позволил впервые получить ранее недоступные высокоспиновые вердазил- и триазилилзамещенные нитронилнитроксильные тетрадикалы, что безусловно подтверждает теоретическую и практическую значимость данной диссертационной работы.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа И. А. Заякина написана по традиционному плану, она изложена на 200 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных экспериментальных данных, экспериментальной части, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 116 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Диссертация включает в себя 20 таблиц, 55 рисунков, 31 схему и 26 приложений (приведены данные масс-спектропии, ЭПР, кривые ЦВА, УФ-спектры, данные по кристаллическим структурам).

Во **Введении** диссертант аргументировано обосновывает актуальность темы исследования, ставит цель и обозначает задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую и практическую значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, приводит информацию о степени достоверности результатов, своем личном вкладе в работу, публикациях и апробации результатов проведенного исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

Первая глава (литературный обзор) включает в себя шесть частей. Первый раздел описывает свойства 4,4,5,5-Тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (нитронилнитроксильного радикала) и объясняет выбор ключевого объекта исследования. Вторая и третья части посвящены методам получения различных 2-металлоорганических производных, полученных *in situ* или выделенных в индивидуальном виде. Следующая часть подробно описывает электрохимические свойства 2-металлоорганических производных нитронилнитроксильных. В пятой части автор приводит примеры различных реакций кросс-сочетания и подчеркивает, что разработанный метод расширил возможности получения уникальных парамагнитных соединений. Литературный обзор заканчивается выделенным в отдельную главу заключением, в котором логично сформулирована научная проблема, указаны ее «пробелы» и недостатки. В

результате автор ставит перед собой обоснованные цели и задачи, на решение которых и направлена данная диссертационная работа.

Обсуждение результатов состоит из пяти разделов, где Игорь Алексеевич очень подробно описывает экспериментальные данные, полученные в результате проведенных исследований. Первый раздел посвящен синтезу и изучению физико-химических свойств новых золотоорганических производных нитронилнитроксила, содержащих фосфиновые лиганды с объемными *трет*-бутильными заместителями. Химически подтверждено, что наличие объемных заместителей в структуре золотоорганического производного нитронилнитроксила не влияет, ни на выход продукта, ни на время реакции.

Во втором разделе обсуждаются методы получения золотоорганических производных нитронилнитроксила с *n*-бутильными и 4-фторфенильными заместителями, описывается их кристаллическое строение, приводятся электрохимические характеристики, результаты исследований методом ЭПР и квантово-химических расчетов.

В третьей части описаны золотоорганические производные нитронилнитроксилов, для которых в качестве объемных фосфиновых лигандов были использованы коммерчески и синтетически доступные исходные органические фосфиновые производные. Подробно изложены синтез и физико-химические свойства полученных соединений. Проведено изучение реакционной способности золотоорганических производных нитронилнитроксилов (NN-AuXPhos, NN-AuMeCgPPh и NN-AuTTMPP) в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания. Изучена термическая стабильность синтезированных соединений NN-AuXPhos, NN-AuMeCgPPh, NN-AuTTMPP и NN-AuPPh₃.

Стоит отметить, что в конце третьей части автор подчеркивает, что среди известных соединений состава NN-AuPR₃, полученное им соединение **52** (NN-AuTTMPP) обладает как термической стабильностью, так и относительной высокой реакционной способностью на стадии переметаллирования, что и обеспечивает его эффективность в реакциях кросс-сочетания с арилбромидами.

Четвертый раздел второй главы диссертационной работы содержит данные по исследованию влияния фосфиновых лигандов на активность Pd-катализатора в процессе кросс-сочетания. В результате была разработана система Pd₂dba₃·CHCl₃/^{Me}CgPPh, обладающая высокой каталитической активностью и позволяющая проводить реакции кросс-сочетания с участием гетероарилиодидов и золотоорганического производного NN-AuPPh₃ при комнатной температуре.

Заключительная часть обсуждения результатов посвящена высокоспиновым полинитронилнитроксилам, которые ранее были

недоступны при использовании стандартных синтетических подходов. Благодаря разработанной автором системе ($\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{MeCgPPh}$), Игорю Алексеевичу удалось синтезировать и выделить в кристаллическом виде два уникальных тетрадикала с сильными внутримолекулярными ферромагнитными обменными взаимодействиями, а именно вердазил- и триазинилзамещенный нитронилнитроксилы. Глава «Обсуждение и результаты» заканчивается обобщением всех полученных результатов.

В **Экспериментальной части** приведен перечень всех реактивов и научного оборудования, использованных в работе. Также дано подробное описание методик синтеза ключевых и всех новых соединений. Все полученные соединения охарактеризованы комплексом физических методов исследования (элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-, УФ- спектроскопия, ЯМР на ядре ^{31}P).

В **Заключении** диссертационной работы сформулированы основные **выводы**, которые в полном объеме соответствуют проведенному исследованию.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы И.А. Заякина не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза золотоорганических производных нитронилнитроксилов, изучению физико-химических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами данные согласуются между собой.

Содержание диссертации отражено в 14 работах, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, соответствующих также требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно докладывались на тематических конференциях. Автореферат диссертации в полном объеме отражает ее основное содержание.

При прочтении диссертации и автореферата у оппонента возникли следующие **вопросы, замечания, пожелания**.

1. На стр. 8 («Актуальность работы») и стр. 49 («Введение в экспериментальную часть») дублируется один и тот же текст. Было бы целесообразно выделить основную мысль о недостатках метода в актуальности и просто сослаться на нее в экспериментальной части.
2. При прочтении литературного обзора сложилось впечатление, что некоторые разделы первой главы похожи по стилю и логике изложения на обзор Е.В. Третьякова, В.И. Овчаренко, А. О. Терентьева, И. Б. Крыловой, Т.В. Магдесиевой, Д.Г. Мажукина, Н.П. Грицан. Russ. Chem. Rev., 2022, 91 (2), RCR5025, [10.1070/RCR5025](https://doi.org/10.1070/RCR5025), «Сопряженные нитроксильные радикалы», стр. 34-40 (печатного варианта журнала).

3. В личном вкладе автора отмечено, что «непосредственно автором выполнены работы по синтезу и очистке всех описанных в работе соединений, включая как золотоорганические производные нитронилнитроксила, так и синтезированные с их применением высокоспиновые органические парамагнетики, получены монокристалльные фазы новых синтезированных соединений для проведения рентгеноструктурного анализа, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения». Однако не отмечен личный вклад автора в проведении квантово-химических расчетов. Есть ли необходимость при обсуждении результатов настолько подробного изложения данных квантовохимических расчетов, как это представлено в публикации (Zayakin I. A., Korlyukov A. A., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Akyeva A. Ya., Syroeshkin M. A., Stass D. V., Tretyakov E. V., Egorov M. P. *Au–Au Chemical Bonding in Nitronyl Nitroxide Gold(I) Derivatives // Organometallics*. – 2022. – V. 41. – N. 13. – P. 1710–1720). Возможно ли сопоставить особенности электронного строения связей Au–P и Au–C в золотоорганических производных с их реакционной способностью?
4. Обсуждение особенностей протекания Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания в главе 2 или в разделе 1.2 следовало бы дополнить схемой, отражающей механизм Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания.
5. Автору стоило бы подробнее описать необходимость подщелачивания растворов (NaOH/MeOH), данную методику он использует для получения 7 соединений (45, 46, 48, 49, 50, 51, 52).
6. В чем заключается особенность соединения NN–AuTTMPP? Непонятно, почему при получении (4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил-2-ил)(трис(2,4,6-триметоксифенил)фосфин)золота (NN–AuTTMPP) реакционную смесь перемешивают в течение 40 часов, в то время как для остальных золотопроизводных время реакции составляет от 2 до 4 часов.
7. На стр. 41 указано, что получение монокристаллических образцов 45 и 46 происходит путем медленного испарения системы растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{n-гептан}$ при $-5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней («Обсуждение результатов»), в то время как на стр. 134 и 135 указана температура $5\text{ }^\circ\text{C}$. Является ли это опечаткой, или все же можно, повысив температуру до $5\text{ }^\circ\text{C}$, также ожидать образования качественных монокристаллов?
8. На страницах Экспериментальной части методики синтеза некоторых соединений отличаются только навесками и временем реакции (стр. 134–136). Автору стоило бы так и написать, что эти соединения получены по

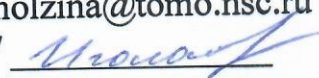
аналогичной методике, указав только использованные навески и время реакции.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы, не затрагивают сути ее результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Таким образом, диссертация Заякина И.А. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи по разработке эффективных к получению новых, недоступных ранее моно- и полирадикалов. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Диссертационная работа по актуальности, новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов в полной степени соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Заякин Игорь Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.


Официальный оппонент:

кандидат химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия, научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН, Электронная почта: i.golomolzina@tomo.nsc.ru
Голомолзина Ирина Владимировна / 

« 15 » октября 2024 г.

Отзыв Голомолзиной И.В. заверяю:
ученый секретарь МТЦ СО РАН,
доктор химических наук,
Г.В. Романенко




15.10.2024

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А
Телефон: +7 (383) 333-81-14

Наименование организации: ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН