

Министерство науки и
высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)

603137 г. Н. Новгород
ул. Тропинина, 49
телефон (831) 462-77-09
тел/факс (831) 462-74-97
e-mail: office@iomc.ras.ru
ОКПО 02698341 ОГРН 1025203569599
ИНН/КПП 5261012465/526101001

02.10.2024 № 12-115-01-9314/283

на № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета

Д 24.1.092.01 при ФГБУН «Институт
органической химии им. Н.Д
Зелинского РАН»
Академику РАН М.П. Егорову

Ленинский проспект 47
Москва, 119991

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН) ведущей организацией по диссертации Заякина Игоря Алексеевича на тему «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», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия, химические науки.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат диссертации Заякина И.А. и для размещения на сайте ИОХ РАН прилагаются.

Зам. директора по научной работе ИМХ РАН,
Д.х.н.



Пискунов А.В.

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru
Телефон	+7(831) 462-7709
Факс	+7(831) 462-7497
Адрес электронной почты	office@iomc.ras.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. К.А. Martyanov, А.А. Tsybushkina, А.В. Cherkasov, А.А. Belikov, V.A. Kuropatov. 4-Phenyldiazenyl-substituted 3,6-di-*tert*-butylcatechol: synthesis and azo-hydrazone equilibrium // Mendeleev Commun. 2024. Vol. 34, P. 584-586.
2. T.N. Kocherova, K.A. Martyanov, R.V. Rumyantsev, N.O. Druzhkov, V.A. Kuropatov. Imination of Sterically Unshielded o-Quinones in the Coordination Sphere of Zinc (II) // ChemistrySelect. 2024. Vol. 9. e202401455.
3. T.N. Kocherova, N.O. Druzhkov, M.V. Arsenyev, E.V. Baranov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. New o-benzoquinones substituted with *tert*-octyl groups // Russ. Chem Bull. 2023. Vol. 72, P. 1192–1202.
4. S.V. Norkov, E.V. Baranov, M.V. Arsenyev, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. Synthesis of o-benzoquinones annulated with 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate fragment. Dioxolene ligands bearing non-planar geometry // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71, P. 1488–1496.
5. S.V. Norkov, M.P. Shurygina, A.S. Shavyrin, R.V. Rumyantsev, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. 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. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71, P. 114–125.

6. A.N. Lukoyanov, G.V. Markin, G.Yu. Zhigulin, S. Yu. Ketkov, M.A. Lopatin, E.V. Baranov, V.A. Kuropatov, A.A. Belikov. Synthesis of C1-Symmetric Bulky Redoxi-Active Iminoketones and Diimines of the Pyrene and Aceanthrylene Series // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93, P. S649–S662.

7. I.V. Bodrikov, Yu.A. Kurskii, A.A. Chiyanov, A.Yu. Subbotin, V.A. Kuropatov. Synchronous and Zwitterionic Channels of the Reaction of (R)-5-Methyl-2-(propan-2-ylidene)cyclohexanone with 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazole-3,5(4H)-dione // Russ. J. Org. Chem. 2023. Vol. 59, P. 2124–2131.

8. T.N. Kocherova, N.O. Druzhkov, A.S. Shavyrin, M.V. Arsenyev, E.V. Baranov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. Isopropyl-substituted o-benzoquinones and oxanthrenequinones. Effect of steric shielding of alkyl substituents on reactivity // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70, P. 916–924.

9. S.V. Norkov, A.V. Cherkasov, A.S. Shavyrin, M.V. Arsenyev, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. Annulation of a 1,3-dithiole ring to a sterically hindered o-quinone core. Novel ditopic redox-active ligands // Beilstein J. Org. Chem. 2021. Vol. 17. P. 273–282.

10. T. N. Kocherova, N.O. Druzhkov, K.A. Martyanov, A.S. Shavyrin, M.V. Arsenyev, T.I. Kulikova, E.V. Baranov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov. Alkylation of catechol with cyclohexene. Novel sterically hindered o-quinones and catechols // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69, P. 2383–2389.

Зам. директора по научной работе ИМХ РАН,
доктор химических наук

Адрес: ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород
Телефон: +7(831) 462-7709
Электронная почта: office@iomc.ras.ru



Пискунов А.В.

“УТВЕРЖДАЮ”

Исполняющий обязанности директора
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук,
д.х.н.



А. В. Пискунов

17 октября 2024 г.

Отзыв

ведущей организации

о диссертационной работе 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 специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Одним из трендов, прочно укрепившихся в современных фундаментальных исследованиях в различных областях знаний, стала опора на возможности вычислительной техники. Как и раньше, компьютерные вычисления помогают в обработке и интерпретации полученных экспериментальных данных. Вместе с тем, всё чаще имеет место тенденция использования вычислительных мощностей для постановки и планирования будущих экспериментов. Эта тенденция стала следствием увеличения скорости обработки информации, произошедшего в результате миниатюризации технических средств вычислительных процессов. Как известно, аппетит приходит во время еды, и потребности в увеличении вычислительных мощностей в будущем будут только возрастать. Одним из путей решения этой проблемы как на качественном, так и на количественном уровне представляется перевод технических средств обработки информации на молекулярный уровень, что должно не только повысить скорости обработки и плотности хранения информации, но и в значительной мере улучшить энергоэффективность этих процессов. В этом контексте любые системы с открытой электронной оболочкой (и мультиспиновые органические молекулы с управляемыми обменными взаимодействиями), безусловно, могут рассматриваться как потенциальные претенденты на роль таких устройств.

Диссертационная работа И. А. Заякина посвящена изучению возможности направленного эффективного дизайна органических мультиспиновых систем на основе золотоорганических производных нитронилнитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда.

Работа Игоря Алексеевича Заякина содержит ряд достижений, определяющих её научную новизну и практическую значимость. В результате исследования были синтезированы новые золотоорганические производные 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила, содержащие фосфиновые лиганды. Впервые был определен ряд активности полученных золотоорганических производных в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилбромидами. Изучение реакций кросс-сочетания золотоорганического производного нитронилнитроксила с использованием $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ и широкого ряда органических фосфинов привело к разработке активной Pd(0)-каталитической системы, позволяющей получать целевые функционально-замещенные нитронилнитроксильные радикалы при комнатной температуре с использованием арил(гетероарил)иодидов. Были синтезированы ранее недоступные высокоспиновые вердазил- и триазилилзамещенные нитронилнитроксильные тетрадикалы.

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

Диссертационная работа И. А. Заякина изложена на 200 страницах компьютерной верстки и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 116 наименований и приложения. Диссертация содержит 20 таблиц, 55 рисунков, 31 схему.

Во введении автором диссертационной работы чётко сформулирована актуальность исследования, цель и основные задачи диссертационной работы, научная новизна экспериментально полученных данных и сделанных выводов, отражена практическая значимость результатов.

В литературном обзоре (глава 1) автор обсуждает возможности получения 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила и их потенциальное применение в дизайне молекулярных магнетиков. Подробно описаны базовые свойства 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила, а также способы его функционализации с использованием Pd(0)-катализируемых реакций кросс-сочетания. Кроме того, автор уделяет внимание описанию 2-металлоорганических производных нитронилнитроксила, их электрохимических характеристик и возможности их применения в дизайне высокоспиновых органических парамагнетиков. Анализ

литературных источников позволил автору грамотно сформулировать цели, задачи и последовательность действий выполняемой экспериментальной работы.

В основной части диссертации – обсуждении результатов (глава 2) И. А. Заякин тщательно и последовательно рассматривает вопросы синтеза, строения и реакционной способности золотоорганических производных нитроксидов состава NN-AuPR₃. Особое внимание уделено влиянию природы фосфинового лиганда на устойчивость золотоорганических производных нитроксидов.

Ещё одна тема, получившая подробное освещение в этом разделе – синтез золотоорганических производных нитроксидов состава NN-AuXPhos, NN-Au^{Me}CgPPh и NN-AuTTMPPh и влияние природы фосфинового лиганда в них на их реакционную способность в Pd(0)-катализируемых реакциях кросс-сочетания с арилгалогенидами.

Очень важным подразделом обсуждения результатов является фрагмент, посвящённый синтезу и изучению строения и свойства высокоспиновых вердазил- и триазинилзамещенных нитронилнитроксильных радикалов, в которых диссертант приводит данные об уникальных органических тетрадикалах, существующих в основном квинтетном состоянии.

В экспериментальной части (глава 3) автор исчерпывающим образом описал методики осуществленных экспериментов и указал необходимые подробности проведения процедур с использованием физико-химических методов исследований.

Безусловно, полученные диссертантом результаты обладают весомой научной ценностью. Автору впервые удалось разработать надёжную методику получения высокоспиновых органических радикалов на основе нитронил-нитроксидов, сочетающую высокую эффективность и относительную простоту реализации синтетической процедуры.

В общем, диссертационная работа И. А. Заякина производит впечатление целостного и тщательно выполненного исследования. Представленные материалы свидетельствуют, что работа И. А. Заякиным выполнена на современном научном и экспериментальном уровне. Сочетание физико-химических и расчётных методов исследований, оригинальность постановки эксперимента и грамотный выбор направления работы позволили добиться достоверных результатов. Основные теоретические положения работы, выводы и рекомендации отличаются новизной, исчерпывающе и убедительно аргументированы и следуют из экспериментальных данных.

Диссертационная работа написана правильным научным литературным языком и оформлена в соответствии с нормативными требованиями ВАК РФ. Автореферат, статьи и

научные выступления И. А. Заякина на конференциях и симпозиумах достаточно полно отражают содержание диссертации.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний не вызывают. Однако, по работе всё же есть следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Способ изложения научной информации, выбранный И. А. Заякиным для главы 2 (обсуждение результатов), весьма часто используется при написании квалификационных работ в зарубежных университетах, где диссертация может представлять собой подборку отрывков опубликованных статей. Безусловно, такая манера подачи информации обладает своими преимуществами и имеет право на существование, однако, её весомым недостатком является отсутствие общей логики изложения и целостной канвы работы. Например, описание весьма сходных между собой спектров ЭПР радикальных продуктов присутствует в нескольких местах диссертации и каждый раз сопровождается очень похожими комментариями. Объединение подобных моментов в единые подразделы, возможно, улучшило бы восприятие информации.
2. На странице 19 литературного обзора диссертант при описании использования цинк-органических производных нитроксидов в реакциях кросс-сочетания пишет: *«Попытки использования других Pd(0)-каталитических систем вместо Pd(PPh₃)₄, а именно, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(dppf)Cl₂, Pd(OAc)₂/XPhos...»*: перечисленные соединения не являются производными Pd(0).
3. При описании структурных особенностей соединения 45 на стр. 51 диссертант приводит следующий текст: *«Двугранные углы между N1=C2-N2 и C3-C4 частями структур составляют 21.6°»* Согласно рисунку 5, все пять упомянутых в предложении атомов составляют один пятичленный цикл, не совсем ясно, о каком угле идёт речь. Исходя из самых общих соображений, двугранный угол может быть определён четырьмя точками. Как вариант, можно было также обозначить две плоскости, между которыми был измерен этот угол. К сожалению, фрагмент текста, процитированный выше, нельзя однозначно проинтерпретировать ни тем, ни другим способом.
4. При описании спектра ЭПР на стр. 52 диссертант не совсем корректно описывает спектр ЭПР, используя выражение *«преобладающее СТВ взаимодействие с двумя эквивалентными атомами азота...»*. Возможны ли «непреобладающие» СТВ взаимодействия?

5. В диссертации отдельно обсуждается влияние фосфинового лиганда в золотоорганическом производном нитронил-нитроксила NN-Au-PR₃ и фосфиновых лигандов в координационном окружении палладиевого катализатора на эффективность реакции кросс-сочетания. При этом, в одной и той же реакции у золотоорганического производного и палладиевого катализатора присутствуют разные фосфиновые лиганды. Известно, что связывание фосфиновых лигандов в координационной сфере палладия достаточно непрочное, из-за чего не исключена возможность обмена ими между палладием и золотом. В этом контексте не совсем понятны истинные частицы, участвующие в процессе.
6. Несмотря на корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации, всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток, или стилистически неудачных выражений: а) *«разнообразное количество соединений»* и *«Эти комплексы обладают широким рядом различных лигандов окружающих металлоцентр»* на стр. 21; б) *«с находящимися в их строении электронодонорными заместителями»* на стр. 31; в) *«имеет две ответные волны восстановления»* на стр. 73; г) *«с эллипсоидной вероятностью»* на стр. 70.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и материалах, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 6 рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 8 Российских и международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы неорганической химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны методы синтеза золотоорганических производных нитронил-нитроксилов с фосфиновыми лигандами, исследованы их строение и физико-химические свойства. С использованием реакции кросс-сочетания на Pd(0) катализаторах разработана эффективная методика направленного дизайна мультиспиновых органических радикалов с высокоспиновым основным состоянием. Перечисленные соединения имеют потенциальное применение для создания систем для квантовых вычислений, спиновых меток и в спинтронике.

Выполненное И. А. Заякина исследование соответствует паспорту специальности 1.4.3 – органическая химия по формуле и областям исследования.

Считаю, что диссертация И. А. Заякина «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» 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), а её автор, Заякин Игорь Алексеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Отзыв утвержден после заслушивания и обсуждения на заседании Ученого совета ИМХ РАН (Протокол №11 от 02.10.2024).

Отзыв составил:

ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами,

доктор химических наук,

02 октября 2024 г.

Тел.: +79051902995, e-mail: viach@iomc.ras.ru
603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

В. А. Куропатов

Подпись В.А. Куропатова заверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН,
к.х.н.



К. Г. Шальнова