

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф., чл-корр. РАН Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Сухоруков А. Ю., д.х.н. Ферштат Л. Л., рассмотрев диссертацию и 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»**, (научный руководитель – д.х.н. Третьяков Е. В.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Заякина И. А. “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” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

**Актуальность работы.** Молекулярный дизайн магнитно-активных материалов служит одной из активно развивающихся междисциплинарных областей научных исследований. Перспективным направлением исследований в данной области служит получение органических высокоспиновых соединений, обладающих необходимой совокупностью свойств, в частности устойчивостью при обычных условиях. В этом отношении в качестве строительных блоков высокоспиновых систем хорошо зарекомендовали себя стабильные парамагнетики с делокализованной спиновой плотностью, в том числе непредельные нитроксильные радикалы, в структуре которых NO-группа сопряжена с ненасыщенным фрагментом. Главными объектами настоящей диссертационной работы служат 2-R-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксила (NN-R) или более известные как нитронилнитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда. Парамагнетики данного класса соединений занимают уникальное положение



среди представителей непредельных нитроксидов. Они сыграли большую роль в развитии молекулярного магнетизма, выступая как в качестве самостоятельного органического парамагнитного блока, так и в координации с ионами металлов в составе гетероспиновых координационных соединений. Дальнейшее развитие физикохимии органических парамагнетиков, и, в частности, использование нитронилнитроксильного фрагмента в качестве строительного блока привело к формированию ряда важнейших направлений в молекулярном дизайне магнетиков и открыло новую эру в создании высокоспиновых систем и изучении присущих им магнитно-структурных корреляций. К числу таких направлений относятся: получение органических и гибридных высокоспиновых систем и магнитно-упорядоченных материалов (ферромагнетиков, ферримагнетиков, антиферромагнетиков), рабочих элементов органических электрических аккумуляторов, молекулярных устройств для спинтроники, магнитно-активных графеновых нанолент, систем памяти, флуоресцентных хемосенсоров, магнитно-активных проводников тока. В связи с активным использованием в различных областях, разработка подходов к синтезу новых функциональнозамещенных нитронилнитроксидов, изучение присущих им магнитно-структурных корреляций относятся к числу важнейших и актуальных задач в области химии соединений с открытой оболочкой.

Диссертационная работа посвящена разработке методов получения функциональнозамещенных нитронилнитроксидов с использованием реакций кросс-сочетания арил(гетероарил)галогенидов с золотоорганическими производными нитронилнитроксида.

**Научная новизна и практическая значимость работы** В результате исследования были синтезированы новые золотоорганические производные 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксида, содержащие фосфиновые лиганды: <sup>t</sup>BuPPh<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PPh, XPhos, <sup>Me</sup>CgPPh, TTMPP, <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P, (4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P. Синтезированные комплексы были получены в виде монокристаллических фаз, установлены их молекулярные и кристаллические структуры. Соединения NN–AuP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> и NN–AuP(4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> служат первым



примером золотоорганических производных нитронилнитроксила, в твердой фазе которых имеется межмолекулярное ауофильное 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<sub>3</sub>, NN–AuXPhos, NN–Au<sup>Me</sup>CgPPh и NN–AuTTMPP впервые была исследована термоустойчивость в растворе методами спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P и ESI-HRMS, также впервые установлены продукты, образующиеся при их термическом разложении.

Изучение реакций кросс-сочетания золотоорганического производного нитронилнитроксила NN–AuPPh<sub>3</sub> с использованием Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> и широкого ряда органических фосфинов привело к разработке активной Pd(0)-каталитической системы, позволяющей получать целевые функциональнозамещенные нитронилнитроксильные радикалы при комнатной температуре с использованием арил(гетарил)иодидов.

С применением разработанного нами метода были синтезированы ранее недоступные высокоспиновые вердазил- и триазинилзамещенные нитронилнитроксильные тетрадикалы. Установлена их молекулярная и кристаллическая структура, а также с использованием методов ЭПР и SQUID-магнетометрии изучены их магнитные свойства и взаимосвязь структуры с магнитным поведением.

Полученные результаты вносят вклад в методологию молекулярного дизайна магнетиков. В ходе проведенной работы были получены новые золотоорганические производные нитронилнитроксила, которые проявили высокую эффективность в синтезе функциональнозамещенных нитронилнитроксилов. Новые золотоорганические производные позволили впервые реализовать синтез стабильных высокоспиновых тетрадикалов. Данный метод, несомненно, будет востребован исследователями, работающими в области химии стабильных органических радикалов, спектроскопии ЭПР, и молекулярного дизайна магнетиков.



Молекулярные и кристаллические структуры полученных моно-, би- и полирадикалов установлены методом РСА. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

**Степень достоверности обеспечивается** тем, что строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены совокупностью спектральных методов: ЭПР, ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, а также данными элементного анализа. Структура парамагнетиков установлена методом рентгеноструктурного анализа, их радикальная природа подтверждена методом ЭПР, магнитные свойства исследованы SQUID-магнетометрией.

**Личный вклад соискателя.** С участием автора были поставлены цели и задачи работы, проработаны пути и методы их решения. 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. Автором выполнялись поиск, систематизация и анализ имеющихся в литературе сведений, сравнение их с данными, полученными в текущей работе, а также подготовка материалов диссертации к публикации.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**

**Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК** к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Соискатель имеет 14 публикаций, в том числе 14 по теме диссертации. Из них **6 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 6 по теме диссертации), 8 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 8 по теме диссертации).

В целом, по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “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” Заякина И. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Заякина И. А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., доцент Вараксин М. В., химико-технологический институт ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" и к.х.н. Голомолзина И. В., ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.



Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Заякина И. А. по теме “ 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” принято 02 сентября 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф., чл-корр. РАН Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Сухоруков А. Ю.

д.х.н. Ферштат Л. Л.

Подписи д.х.н., проф., чл-корр. РАН Злотина С. Г., д.х.н., проф. Сухорукова А. Ю., д.х.н. Ферштата Л. Л. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

02 сентября 2024

