

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу ЧУЛАНОВОЙ ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА
«Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных
пи-гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и
электронная структура», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность тематики исследования. Диссертационное исследование Е.А. Чулановой посвящено поиску и изучению строения и свойств новых гетероциклических систем, которые могли бы стать основой функциональных материалов. Создание молекулярных функциональных материалов на основе органических соединений представляет современную актуальную проблему, лежащую на стыке органической, физической и квантовой химии. Такие соединения как 1,2,5-халькогенадиазолы уже активно применяются в качестве строительных блоков различных, в частности, полупроводниковых и эмиссионных функциональных материалов. Для них характерно положительное сродство к электрону. В то же время их анион-радикалы (АР) и комплексы с переносом заряда (КПЗ) представляют собой малоизученную область. С другой стороны, практически не исследовано восстановление таких π -гетероциклических производных как 1,2,3-бензодитиазолы. Это подчеркивает актуальность диссертационной работы Е.А. Чулановой, где на основе предварительных квантово-химических расчетов выбраны перспективные с точки зрения присоединения электрона 1,2,3-бензодитиазолы, осуществлен их синтез, а также синтез 2,1,3-бензоселена(теллура)диазолов, исследовано поведение полученных соединений в процессах с полным и частичным переносом электронного заряда, а также установлены структурные, электронные и спектральные особенности получаемых на их основе анион-радикальных солей и КПЗ.

Научная новизна исследования. В ходе данной работы впервые были получены, охарактеризованы и выделены в виде солей АР семейства 1,2,3-дитиазолов. Было показано, что соли могут быть как гомоспиновыми (соль АР

замещенного 1,2,3-бензодитиазола с дикатионом тетраакис(диметил)-аминоэтилена), так и гетероспиновыми (соль катиона бис(толуол)хрома с тем же АР).. Выделен в виде соли новый АР 2,1,3-бензоселенадиазола, а АР 2,1,3-бензотеллурадиазола впервые детектирован в растворе методом ЭПР. Впервые установлено, что производные 1,2,5-халькогенадиазолов проявляют льюисовскую амбифильность, образуя КПЗ друг с другом. Получен ряд новых КПЗ на основе замещенных 1,2,5-халькогенадиазолов, строение и свойства которых охарактеризованы экспериментальными и расчетными методами.

Практическая значимость работы обусловлена важностью исследуемых объектов, содержащих халькоген-азотные гетероциклические фрагменты, которые активно используются в сенсibilизированных красителями солнечных батареях и органических светоизлучающих диодах. Полученные в диссертации результаты вносят заметный вклад в понимание свойств халькоген-азотных π -гетероциклов на молекулярном уровне и могут быть использованы для моделирования и дизайна новых материалов для органической электроники.

Степень обоснованности и достоверности результатов. В работе используются современные методы теоретического и экспериментального исследования, в частности теория функционала плотности с разработанными в последние годы функционалами и базисными наборами, обоснованные синтетические подходы и надежные физико-химические методы установления состава и строения полученных веществ. Автор приводит достаточно широкий набор литературных данных, согласие с которыми также свидетельствует о достоверности результатов.

Основное содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, раздела “основные результаты и выводы” и списка цитируемой литературы. Она изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка, 33 схемы и 5 таблиц. Библиографический список включает 201 наименование.

Глава 1 посвящена обзору литературы по теме исследований, в ней содержатся сведения об участии 1,2,3-дитиазолов и 1,2,5-халькогенадиазолов в процессах с переносом электрона. Кроме того, в этой главе изложены основы теории функционала плотности (DFT) и анализ литературы по применению методов DFT для описания свойств халькогенадиазолов.

Глава 2 посвящена деталям экспериментальной и расчетной работы. В данной главе приведены методы проведения квантово-химических расчетов и методики химических синтезов, представлены характеристики использованных в работе материалов и реактивов, описаны физико-химические методы исследования полученных соединений. Следует отметить грамотное сочетание современных спектральных методов, электрохимических измерений, рентгеноструктурных исследований, DFT расчетов и методов анализа топологии электронной плотности в диссертационной работе.

Глава 3 состоит из двух разделов и посвящена обсуждению полученных результатов работы. Первый раздел посвящен изучению процессов с полным переносом электрона, второй – КПЗ с частичным разделением зарядов.

Первый раздел состоит из пяти подразделов. В первом и втором приведены данные по исследованию поведения производных 1,2,3-бензодитиазола в условиях электрохимического и химического восстановления. Показано, что образующиеся в ходе восстановления AP устойчивы и могут быть выделены в виде солей. Третий, четвертый и пятый подразделы посвящены восстановлению 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (халькоген = S, Se, Te). Выделены и охарактеризованы новые соли селенового производного, изучены магнитные свойства поликристаллических образцов. Для всего ряда 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (S, Se, Te) изучены продукты разложения при взаимодействии с атмосферой: в случае серы и селена производных выделены соли аниона $[ECN]^-$ ($E = S, Se$), а в случае теллура производного – соли комплексных дианионов, содержащих исходный 2,1,3-бензотеллурадиазол и фрагменты $[Te_2]^{2-}$ и $[Te_4]^{2-}$.

Во втором разделе приведены данные исследований строения, а также энергетики и природы связывания новых КПЗ на основе 1,2,5-халькогенадиазолов. На основе данных спектроскопии диффузного отражения в сочетании с квантово-химическими расчетами электронных спектров поглощения и энергии межмолекулярных взаимодействий сделан вывод, что в полученных комплексах действительно имеет место перенос заряда. Показано, что взаимодействие 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазола с акцепторным бис(1,2,5-тиадиазоло)пиперазином неожиданно приводит к их конденсации, на основании расчетов предложен оригинальный механизм данной реакции.

В заключение приведены обоснованные выводы, основанные на обобщении результатов проведенных исследований. Выводы сформулированы достаточно четко и базируются на содержании работы. Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают результаты исследования. Диссертация грамотно написана и качественно оформлена. Принципиальных замечаний по работе нет. Можно лишь отметить отдельные недочеты, которые носят скорее технический характер.

Замечания:

- 1) С точки зрения нумерации соединений, структура диссертации недостаточно продумана. Сначала идет Экспериментальная часть (Глава 2), где приведены номера соединений без их расшифровки, а уже потом, в Главе 3 приводятся соответствующие структурные формулы. В результате при чтении Главы 2 в большинстве случаев невозможно понять, что участвует в реакциях и что образуется.
- 2) Сравнение тенденций в изменении СЭ с увеличением атомного номера для ряда 1,2,5-халькогенадиазолов и нейтральных атомов халькогенов (Вывод 2, с.90) не совсем корректно, так как в гетероциклах рассматриваемые атомы несут частичный положительный заряд, который, по данным самого автора (Рис. 16, с.61 диссертации), увеличивается ряду $S < Se < Te$. Для анализа наблюдаемых

изменений можно было сопоставить энергии и состав МО рассматриваемых молекул, вовлеченной в процесс присоединения электрона. Объяснение увеличения СЭ "большей делокализацией заряда/спина в диффузных полужанятых π -МО AP, содержащих более тяжелый халькоген" (с. 63 диссертации) не подтверждено никакими количественными данными. Распределение спиновой плотности (Рис.16, с.61) свидетельствует скорее о большей локализации на ареновом фрагменте в теллурсодержащем AP $33^{\bullet-}$.

3) Энергия связывающего взаимодействия E_b в анионном комплексе $[33-Te_4-33]^{2-}$ не может записываться как половина энергии в комплексе $[33-Te_2]^{2-}$ (формулы на с. 37 диссертации), если только одни и те же обозначения не используются для разных величин.

4) Непонятно, откуда следует утверждение автора о том, что "В гомоспиновой соли $[TDAE]^{2+}[27]_2$ AP 27 образуют диамагнитные π -димеры"(с.59), поскольку образцы этой соли дают сигнал ЭПР AP 27 и в растворе, и в твердой фазе (Рис.11, с. 53).

5) В работе редко, но используется ошибочная спектральная и химическая терминология: "ближняя ИК область около 700 нм" (с. 19 диссертации) вместо "видимая область", "бис(толуол)хромоцений" (с.56, 74 диссертации) вместо "бис(толуол)хром".

6) Есть небольшие замечания по системе обозначений. Присвоение нейтральной молекуле и соответствующим ионам разных номеров (соединения 21, 27, 28) затрудняет восприятие материала. При этом анион-радикал обозначен как 27 (с. 48-54 диссертации) и 21^{\bullet} (с. 54). В то же время AP соединения 22 не имеет отдельного обозначения. Сокращение "TAS" (с. 22) не расшифровано. Формулы не пронумерованы.

7) В тексте диссертации встречаются неудачные термины и выражения, например, "восстановление является необратимым несколько-стадийным процессом" (с.11 диссертации), "10 π -электронные вещества" (с.17 диссертации), "2,1,3-

бензоселенадиазол вызывает сдвиг оптического спектра в красную область" растворитель был перепарен (с.42 диссертации).

Вопросы по диссертации:

- 1) Автором обнаружен интересный факт, свидетельствующий об образовании диамагнитного двухзарядного катиона $TDAE^{2+}$ при восстановления соединения **21** под действием $TDAE$. Интересно, не будет ли наблюдаться однозарядный парамагнитный радикал-катион $TDAE^{\bullet+}$, если взять большой избыток восстановителя.
- 2) В работе анализируются заряды на атомах, рассчитанные по схеме Малликена. Величина таких зарядов сильно зависит от используемых функционала и базисного набора. Менее чувствительны к уровню расчета заряды, рассчитанные в рамках NBO и, особенно, QTAIM. Есть ли у автора данные о зарядовом распределении в исследуемых системах, полученные на основе этих методов?

Заключение

Несмотря на замечания, отмеченные выше, диссертация, в целом производит очень хорошее впечатление. Диссертационное исследование представляет собой законченную научно-квалификационную работу, а полученные результаты соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (Области исследований: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул, и пространственной структуры веществ; экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции). Достоверность полученных данных, а также новизна и практическая значимость результатов не вызывают сомнений. Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях, проводимых научными

коллективами ИОХ РАН, ИОНХ РАН, МГУ, ИМХ РАН, ИОФХ КазНЦ РАН. Основные результаты работы изложены в 6 статьях, которые опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и входящих в международные системы цитирования Web of Knowledge и Scopus (включая "Chemistry – A European Journal" и "RSC Advances"), а также в 7 тезисах докладов на международных научных конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Чулановой Е.А. «Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных пи-гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и электронная структура» полностью отвечает требованиям к кандидатским диссертациям, которые предъявляются «Положением о присуждении ученых степеней» (пп.9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013. Елена Александровна Чуланова, несомненно, заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук

Кетков Сергей Юлиевич
« 01 » ноября 2019 г.

Зав. лабораторией Строения металлоорганических и координационных соединений Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева" Российской Академии наук. 60313 7, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49. Тел.: (831)4627370. Электронная почта: sketkov@iomc.ras.ru

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова