

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Иркутского
института химии им. А. Е. Фаворского Сибирского
отделения Российской академии наук

д.х.н. _____ А. В. Иванов

« 17 » октября 2019 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе **Чулановой Елены Александровны** «Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных пи-гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и электронная структура», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.04 – физическая химия**

Органические анион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда обладают многими полезными свойствами – электропроводящими, магнитными, оптическими. Это вызывает к ним большой интерес со стороны ученых всего мира. На основе таких веществ создаются новые материалы, проявляющие свойства молекулярных проводников и магнетиков, органических полупроводников и фотопроводников. Применение органических анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда в качестве строительных блоков π -типа для изготовления светоизлучающих диодов, солнечных ячеек, полевых транзисторов, ион-селективных электродов представляет собой одно из наиболее перспективных направлений практического использования соединений серы и селена.

Уникальные свойства анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда открывают широкие возможности их применения в электронной технике.

На основе халькоген-азотных соединений в последние десятилетия было получено большое количество нейтральных и заряженных стабильных радикалов, как правило, π -гетероциклических, проявивших интересные магнитные свойства. Исключительно важными в этом отношении являются такие классы соединений, как 1,2,5-халькогенадиазолы, и особенно бензоаннелированные тиа- и селенадиазолы, особенности электронного строения которых (высокое значение энергии сродства к электрону, отрицательное значение электрохимического потенциала восстановления) позволяют отнести эти вещества к π -акцепторным органическим соединениям. Разнообразие в структуре и свойствах таких соединений вызывает значительный интерес, так как позволяет широко варьировать характеристики функциональных материалов, получаемых на основе этих веществ, в частности, магнитно бистабильных «переключаемых материалов», а также материалов с нелинейными оптическими свойствами.

Посредством квантово-химических расчётов было показано, что 1,2,5-халькогенадиазолы обладают положительным сродством к электрону, т. е. термодинамически их восстановленные формы – анион-радикалы – стабильнее нейтральных молекул. Это объясняет повышенный интерес к 1,2,5-халькогенадиазолам как перспективным предшественникам устойчивых анион-радикалов, выделению последних в виде солей и изучению их химических и физических свойств.

Таким образом, молекулярный дизайн и синтез новых 1,2,5- и 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и их гибридов, комплексов с переносом заряда и анион-радикальных солей на основе этих соединений, а также исследование их структурных, электроакцепторных и спектральных свойств является важной и актуальной задачей, представляющей как научный, так и практический интерес.

Решению этой задачи посвящена диссертационная работа Е. А. Чулановой. Эта работа является систематическим продолжением исследований по выделению анион-радикалов 1,2,5-халькогенадиазолов в виде термически стабильных солей, проводимых в лаборатории гетероциклических соединений Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН и лаборатории механизмов реакций Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН.

Диссертационная работа Е. А. Чулановой изложена на 113 страницах и имеет традиционную структуру: состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, главы с описанием и обсуждением результатов собственных исследований, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 201 наименование. Библиография оформлена согласно требованиям ВАК и ГОСТа, предъявляемым к диссертационным работам.

Работа содержит 33 рисунка, 33 схемы, 5 таблиц. Обзор литературы посвящен рассмотрению основных физико-химических свойств производных 1,2,3-дитиазолов и 1,2,5-халькогенадиазолов. Рассмотрены, в частности, окислительно-восстановительные свойства 1,2,3-дитиа(триаселена)азолов, электроноакцепторные и электронодонорные свойства амбифильных 1,2,5-халькогенадиазолов, нейтральные и анионные комплексы с переносом заряда на основе последних, их анион-радикалы и анион-радикальные соли. Рассмотрены возможности применения 1,2,5-халькогенадиазолов в качестве акцепторных компонентов материалов для органической электроники. Автор подробно анализирует использование методов теории функционала плотности (DFT) для оценки свойств 1,2,5-халькогенадиазолов. Следует отметить ясное и четкое изложение материала в обзоре литературы.

Подводя итоги анализа литературных данных, автор дает обоснование направлению своих собственных исследований, выбору изучаемых соединений и методов исследования.

Вторая глава представляет собой описание эксперимента. В ней приведены характеристики использованных в работе материалов и

реактивов, описаны физико-химические методы исследования полученных соединений, представлены методики выполненных квантово-химических расчетов и химических синтезов. Для характеристики синтезированных соединений и исследования их свойств были использованы следующие методы: рентгеноструктурный анализ; циклическая вольтамперометрия; спектроскопия электронного поглощения; спектроскопия ЭПР и ЯМР; инфракрасная спектроскопия и элементный анализ, а также квантовохимические расчеты методами DFT.

В третьей главе обсуждены результаты собственных исследований процессов с полным и частичным переносом электрона с участием халькоген-азотных π -гетероциклов.

Работа хорошо структурирована и содержит все необходимые для понимания материала схемы, рисунки и таблицы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-33-00415 мол_а), Совета по грантам Президента РФ (стипендия для обучения за рубежом), DAAD (ФРГ) и МОН РФ (стипендия совместной программы «Михаил Ломоносов»), а также компании ВР (персональная стипендия).

К наиболее значимым можно отнести следующие результаты работы:

- Впервые показана возможность образования стабильных анион-радикалов из производных гетероциклических 1,2,3-дитиазолов. Электрохимическим и химическим восстановлением (6H-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малононитрила и его производных получены анион-радикалы, подлинность которых подтверждена методами спектроскопии ЭПР и электронного поглощения в сочетании с расчетами методами DFT. Химическое восстановление (6H-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малононитрила позволило получить термически стабильные гомо- и гетероспиновые соли его анион-радикала. Показано, что в твердом теле анион-радикалы образуют диамагнитные димеры, о чем свидетельствует измерение магнитных свойств поликристаллической соли с катионом $[\text{CrTol}_2]^{++}$.

– С помощью циклической вольтамперометрии и расчетов методами DFT впервые доказано, вопреки значениям электроотрицательности и сродства к электрону атомов халькогенов, усиление электроноакцепторных свойств 2,1,3-бензохалькогенадиазолов в ряду S–Se–Te. Автор объясняет это большей делокализацией заряда/спина в диффузных полузанятых π -молекулярных орбиталях анион-радикалов, содержащих более тяжелый атом халькогена.

– Впервые выделен анион-радикал 2,1,3-бензоселенадиазола в виде термически стабильных гомоспиновых солей с катионами $[K(TTF)]^+$ и $[K(18\text{-краун-6})]^+$. Соли охарактеризованы методами ЭПР, РСА и ИК в сочетании с расчетами методами DFT. Впервые методом ЭПР в сочетании с расчетами методами DFT охарактеризован анион-радикал 2,1,3-бензотеллурадиазола.

– Впервые изучен распад анион-радикалов 2,1,3-бензохалькогенадиазолов при контакте с воздухом. Показано, что реакция приводит к разным продуктам – халькогенацианатам в случае распада 2,1,3-бензотиа- и 2,1,3-бензоселенадиазолидилов и донорно-акцепторному 1 : 2 комплексу аниона $[Te_2]^{2-}$ с 2,1,3-бензотеллурадиазолом в случае распада 2,1,3-бензотеллурадиазолидила.

– Впервые получены комплексы с переносом заряда, в которых оба компонента являются производными 1,2,5-халькогенадиазольной гетероциклической системы, обладающими льюисовской π -амбифильностью. С помощью DFT расчетов и QTAIM анализа установлено, что комплексы являются слабосвязанными и величина переноса заряда не превышает 0.03e.

– Обнаружено, что взаимодействие бис(1,2,5-тиадиазоло)пиперазина с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом вместо ожидаемого комплекса с переносом заряда приводит к продукту их C–N-кросс-сочетания с межмолекулярной миграцией атома водорода. На основании расчетов методами DFT предложен четырехстадийный механизм реакции. С помощью РСА подтверждена молекулярная структура полученного вещества и обнаружена необычная пористая структура его кристаллов.

Все перечисленные выше достижения определяют научную новизну полученных Е. А. Чулановой оригинальных результатов.

Практическая значимость проведенных Е. А. Чулановой исследований состоит в том, что автору удалось впервые получить анион-радикальные соли 1,2,3-бензодитиазолов и описать их свойства, выделить и структурно охарактеризовать анион-радикальные соли 2,1,3-бензоселенадиазолаа, а также впервые зафиксировать анион-радикал 2,1,3-бензотеллурадиазола с помощью спектроскопии ЭПР. Кроме того, были исследованы химические превращения анион-радикалов 2,1,3-безохалькогенадиазолов при их контакте с воздухом и впервые получена серия комплексов с переносом заряда, в которых и донором и акцептором заряда являются 1,2,5-халькогенадиазолы.

Строение всех синтезированных веществ надежно доказано с применением современных физико-химических методов: рентгеноструктурного анализа; элементного анализа; циклической вольтамперометрии; спектроскопии электронного поглощения; ЭПР-, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Достоверность результатов и обоснованность выводов, отражающих основное содержание диссертационной работы Е. А. Чулановой, не вызывают сомнений.

Диссертация хорошо оформлена, написана грамотным языком, содержит небольшое количество не совсем корректно расставленных знаков препинания и дефисов. Материал изложен четко и аргументированно. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Выводы в тексте диссертации и в автореферате идентичны.

По работе можно сделать лишь несколько незначительных замечаний.

1. В названии диссертации вместо варианта написания «пигетероциклов» было бы правильнее использовать вариант с греческой буквой «π», как и наблюдается далее в тексте диссертации.

2. Рисунки с данными РСА оформлены по-разному: для одних дан цветовой код, в других его нет, но атомы подписаны. Имеются рисунки, где нет ни цветового кода, ни обозначений атомов. Представляется более целесообразным единообразное оформление рисунков.

3. Хотелось бы знать, с чем связывает автор необычно долгое время жизни анион-радикалов соединений **21** и **22**?

4. Не указан выход солей **36** и **37**.

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и ни в коей мере не умаляют исключительно высокой научной оценки диссертационной работы Е. А. Чулановой.

Диссертационная работа Е. А. Чулановой – законченное оригинальное фундаментальное исследование, вносящее существенный вклад в физическую и синтетическую химию халькоген-азотных π -гетероциклов и в понимание их свойств на молекулярном уровне. Е. А. Чулановой успешно решена важная и актуальная научная задача дизайна и синтеза новых 1,2,5- и 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и их гибридов, комплексов с переносом заряда и анион-радикальных солей на основе этих соединений, а также исследования их электроакцепторных, структурных и спектральных свойств. Следует отметить, что это первая работа по получению анион-радикалов 1,2,3-дитиазолов и их гибридов с 1,2,5-тиадиолами и выделению анион-радикалов в виде солей.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science. Результаты диссертации представлены в 7 докладах на международных научных конференциях: 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (Санкт-Петербург, 2014); IGER Workshop on Molecular Electronics for Young Researches (Nagoya, Japan, 2014); 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Казань, 2014); Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений KOST-2015 (Москва, 2015); 13th International

Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (Gifu, Japan, 2016); Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems (Новосибирск, 2016); 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (Cagliari, Italy, 2019).

Результаты диссертационной работы Е. А. Чулановой могут быть использованы в научных организациях, занимающихся изучением химии гетероциклических соединений: Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Институте химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, НИИ физической и органической химии ЮФУ, Институте органической химии им. А. Е. Арбузова КНИЦ, Новосибирском, Казанском, Уральском, Сибирском федеральных университетах, Московском, Санкт-Петербургском, Иркутском государственных университетах, Иркутском национальном исследовательском техническом университете.

Диссертационная работа Чулановой Елены Александровны является **научно-квалификационной работой**, в которой решена задача молекулярного дизайна, основанного на расчетах методами DFT, химического синтеза и установления структурных, электронных и спектральных свойств новых 1,2,5-халькогенадиазолов, 1,2,3-дитиазолов и их гибридов, комплексов с переносом заряда и анион-радикальных солей на основе этих соединений. По актуальности, новизне, достоверности и оригинальности полученных результатов, высокому научному уровню их обсуждения, обоснованности выводов, научной и практической значимости диссертация отвечает всем требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, полностью соответствует условиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ № 335 от 21

апреля 2016 г.), а ее автор, Чуланова Елена Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа Чулановой Елены Александровны обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на коллоквиуме лаборатории халькогенорганических соединений Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН (Протокол № 7 от 14 октября 2019 г.).

Заведующий лабораторией халькогенорганических соединений
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
д.х.н., профессор



Потапов Владимир Алексеевич

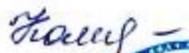
ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
Тел.: (395-2) 42-59-00
Факс: (395-2) 41-93-46
E-mail: irk_inst_chem@iri.ch.irk.ru
<https://irkinstchem.ru>

Подпись В.А. Потапова заверяю:

Ученый секретарь Иркутского института химии

им. А.Е. Фаворского СО РАН, к.х.н.

17.10.2019

 – Т.Н. Комарова

