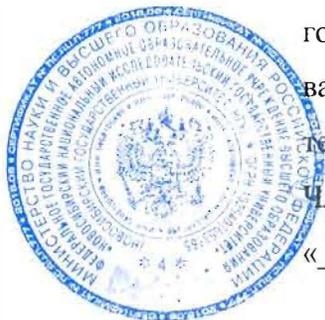


УТВЕРЖДАЮ

Ректор федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»



Чл.-к. РАН _____ М.П. Федорук

« 20 » августа 2019 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара кафедры физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

Диссертация Чулановой Елены Александровны на тему «Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных пи-гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и электронная структура» на соискание ученой степени кандидата химических наук выполнена на кафедре физической химии ФЕН НГУ. В период подготовки диссертации с августа 2014 г. по настоящее время Чуланова Елена Александровна обучается в очной аспирантуре. В 2014 г. окончила ФЕН НГУ по специальности фундаментальная и прикладная химия.

Научный руководитель – Грицан Н.П., д.х.н., профессор кафедры химической и биологической физики, Новосибирский государственный университет и заведующий лабораторией Механизмов реакций Института химической кинетики и горения.

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- к.х.н., Деревщиков В.С.: Почему не использовались уже известные доноры, такие как тетрагидрофульвален, для синтеза комплекса с переносом заряда?

- д.х.н. Чесноков Е.Н.: Выделяли ли вы соль бензотеллурадиолильного радикала?

-к.х.н., Козлова Е.А.: Есть ли предположения о механизме образования дителлуридного аниона?

- к.х.н. Потемкин Д.И.: Изучались ли проводящие или иные свойства полученных комплексов с переносом заряда?

- к.х.н., доцент Сорокин Н.И.: Коррелируют ли оптические свойства полученных комплексов с величиной переноса электрона?

- к.х.н., доцент Пархомчук Е.В.: Насколько устойчивы ваши анион-радикальные соли?

По результатам рассмотрения диссертации «Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных π -гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и электронная структура» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Чулановой Е.А. вносит оригинальный вклад в химию халькоген-азотных π -гетероциклов, а решенные в работе задачи увеличивают понимание их свойств на молекулярном уровне. Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным решать поставленные научные задачи. Научные положения и выводы выполненной Чулановой Е.А. работы не вызывают сомнения.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель д.х.н. Грицан Н.П., рецензент работы к.х.н. Рычков Д.А., д.х.н., профессор Плюснин В.Ф., к.х.н., Семенов Н.А., д.х.н., Макаров А.Ю.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Чулановой Е.А. является важным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа содержит достаточный объем материала и посвящена синтезу и свойствам производных 1,2,5-халькогенадиазолов и 1,2,3-бензотдитазолов. Отмечено, что работа является целенаправленной и комплексной. Для решения поставленных задач применен набор современных методов исследования, включая расчетные методы. Интерпретация полученных экспериментальных данных проделана на хорошем профессиональном уровне.

Актуальность темы исследования.

Химия халькоген-содержащих соединений в настоящее время является одной из динамично развивающихся областей. К настоящему времени соединения, содержащие большое количество гетероатомов и, вследствие этого находящиеся на границе органической и неорганической химии, нашли применение в качестве функциональных материалов с интересными оптическими, магнитным и проводящими свойствами. 1,2,5-халькогенадиазолы занимают в этой области весьма значительную нишу. Соединения, содержащие в своей структуре 1,2,5-халькогенадиазольные фрагменты обладают перспективными физико-химическими характеристиками: являются эффективными акцепторами электрона, имеют протяженную π -систему, допускают эффективное разделение зарядов внутри молекулы и рекомбинацию этих зарядов. Такие соединения могут быть использованы также как флюорофоры с высокими показателями эффективности конверсии энергии. 2,1,3-Бензотиадиазол входит в число наиболее популярных структурных блоков для материалов с узкой запрещенной зоной для применения в ячейках солнечных батарей.

Недавно было показано, что комплексы на основе органических соединений со значительным переносом заряда могут быть использованы в качестве контактных электродов в органических полевых транзисторах (ОПТ). Использование органических соединений в качестве электродов в большинстве случаев приводит к улучшению характеристик ОПТ за счет более

благоприятного соотношения уровней энергии и/или снижения контактного сопротивления. Также они могут быть использованы как *n* и *p* допирующие агенты полупроводниковых материалов, используемых в ОПТ, что зачастую увеличивает их проводимость. Одним из широко используемых акцепторов в исследованиях органических комплексов с переносом заряда (КПЗ) является TCNQ, в том числе аннелированный с 1,2,5-халькогенадиазолом. Для данных КПЗ очень сильна зависимость проводящих свойств от кристаллической структуры комплекса, некоторые полиморфы являются органическими металлами при низких температурах.

Таким образом, дизайн и синтез новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов и 2,1,3-бензотиадиазолов и исследование их электроакцепторных свойств представляет собой важную и актуальную задачу. Для дизайна и анализа свойств строительных блоков функциональных материалов в последнее время активно используются квантово-химические расчетные методы, позволяющие определить электронную структуру получаемых материалов и понять природу экспериментально наблюдаемых свойств. Методы теории функционала плотности (DFT) обладают оптимальным балансом между ресурсоемкостью и точностью описания физико-химических свойств материалов. Однако, корректное использование методов DFT требует тщательного подбора функционала, адекватно характеризующего рассматриваемое свойство или класс соединений.

Личный вклад автора в работу.

Вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных. Постановка цели и задач работы проводилась совместно с научным руководителем. Квантово-химические расчеты, приведенные в работе, и их анализ выполнены лично автором. Интерпретация полученных расчетных данных проводилась автором совместно с научным руководителем. Синтетические эксперименты, приведенные в разделах 3.1.2 и 3.2.2, включая получение монокристаллов синтезированных веществ для РСА, выполнены лично автором. Приведенные в разделе 3.1.3 и 3.2.1 исследования выполнены совместно с соавторами соответствующих публикаций. Обработка экспериментальных результатов, их анализ и интерпретация проведены автором совместно с научным руководителем и соавторами. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Синтетические эксперименты были проведены в лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН, консультации с заведующим лаборатории, д.х.н. Зибаревым А.В. использовались при планировании синтетических экспериментов, интерпретации и обсуждении полученных результатов. Физико-химические исследования и квантово-химические расчеты, выполненные автором, проведены с использованием оборудования лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН. Расчеты также проводились с использованием оборудования Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Научная новизна и практическая значимость работы.

В результате настоящей работы впервые получены АР соли производных 1,2,3-бензодитиазолов, магнитные свойства которых были охарактеризованы методами ЭПР в растворе и твердом теле, а также методом магнитометрии в широком температурном интервале.

Впервые проведено исследование химических превращений АР 2,1,3-безохалькогенадиазолов, для чего изучено разложение растворов АР солей 2,1,3-безохалькогенадиазолов с катионом калия в присутствии и отсутствии 18-краун-6. При этом были впервые выделены соли 2,1,3-бензоселенадиазола, а АР 2,1,3-бензотеллурадиазола впервые был детектирован с помощью спектроскопии ЭПР в ходе химического восстановления.

Впервые получена серия КПЗ, охарактеризованных методом электронной спектроскопии поглощения, в которых и донором и акцептором заряда являются производные 1,2,5-халькогенадиазола. На основе DFT расчетов и QТАИМ анализа установлена природа связывания и термодинамика комплексообразования в данных КПЗ.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах. Результаты диссертации были представлены в 6 докладах на международных конференциях.

Диссертация «Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных пи-гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и электронная структура» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

На семинаре отдела присутствовали: 33 сотрудника кафедры и приглашенных, в том числе 9 докторов наук (д.х.н. Брыляков К.П., д.ф.-м.н. Замашиков В.В., д.х.н. Садыков В.А., д.х.н. Степанов А.Г., д.х.н. Чесноков Е.Н., д.х.н. Макаров А.Ю., д.х.н., профессор Зибарев А.В., д.х.н., профессор Грицан Н.П., д.х.н., профессор Плюснин В.Ф.) и 22 кандидата наук (к.х.н. Антонов А.А., к.х.н. Арзуманов С.С., к.х.н. Волкова ●.С., к.х.н. Габриенко А.А., к.х.н. Грибов Е.Н., к.х.н. Деревщиков В.С., к.х.н. Доровских С.И., к.х.н. Зеленина Л.Н., к.х.н. Козлова Е.А., к.х.н. Лысиков А.И., к.х.н. Люлюкин М.Н., к.х.н. Мельников А.Р., к.х.н. Потемкин Д.И., к.х.н. Рогов В.А., к.х.н., доцент Сорокин Н.И., к.х.н. Селищев Д.С., к.х.н., доцент Пархомчук Е.В., к.х.н. Сошников И.Е., к.ф.-м.н. Трухан С.Н., к.х.н. Семенов Н.А., к.х.н. Макаров А.Г., к.х.н. Рычков Д.А.).

Постановили: диссертация «Комплексы с переносом заряда и анион-радикалы на основе халькоген-азотных пи-гетероциклов: квантово-химический дизайн, синтез, пространственная и электронная структура» Чулановой Елены Александровны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на заседании кафедры физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». Присутствовало на заседании 33 человека. Результаты голосования «за» – 33 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 162 от 6 июня 2019 г.

Председатель семинара
зам.зав.кафедры физической химии НГУ,
Д.х.н., профессор



Виктор Федорович Плюснин

Секретарь кафедры физической химии НГУ,
К.х.н., доцент



Ольга Сергеевна Волкова