

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-
технологический университет»
д.х.н. доцент Гущин Андрей Андреевич



1 сентября 2023 года

Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
на диссертационную работу **РАДЮШ Екатерины Алексеевны**
«Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы,
супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез,
исследование структуры и свойств», представленную на соискание учёной степени
кандидата химических наук по специальности
1.4.3 -Органическая химия

Актуальность темы исследования.

Халькоген-содержащие ароматические гетероциклы активно исследуются как перспективная платформа для создания на их основе функциональных материалов для органической электроники. Среди них особое место занимают электрон-дефицитные халькогеназотные гетероциклы, прежде всего содержащие фрагменты 1,2,5-тия/селана/теллурадиазолов, которые обладая повышенным сродством к электрону могут использоваться в качестве как низкомолекулярных акцепторов с проводимостью n-типа, так и акцепторных блоков в полимерных композициях. Особенностью 1,2,5-халькогенадиазолов является их способность к образованию анион-радикальных форм с повышенной устойчивостью, которые могут быть интересны при создании молекулярных магнетиков, а также комплексов с переносом заряда как перспективного типа электропроводящих материалов. При этом важным свойством 1,2,5-халькогенадиазолов является склонность к межмолекулярным взаимодействиям и самоорганизации в твердом состоянии за счет «халькогеновых» связей с донорными атомами азота. Проявление этих важных свойств зависит от заместителей в гетероцикле. В связи с этим тема диссертационной работы К.А. Радюш, которая направлена на получение и исследование 1,2,5-халькогенадиазолов с повышенными акцепторными свойствами, является

весьма актуальной и может открыть новые перспективы в практическом применении этого класса гетероциклов.

Научная новизна полученных результатов определяется тем, что автору диссертации удалось разработать новые эффективные подходы к препаративному синтезу новых 1,2,5-халькогенадиазолов, которые содержат конденсированные бензольные, пиридиновые, пиримидиновые и пиразиновые фрагменты с галогенами и другими акцепторными группами. При этом на их основе были получены новые устойчивые анион-радикальные соли, супрамолекулярные комплексы с халькогеновой связью, структура, многих из которых была установлена методом РСА. При этом выявлена взаимосвязь акцепторных свойств со строением и сделаны выводы о природе и особенностях халькогеновых связей.

Практическая значимость результатов определяется тем, что предложены условия бромирования и цианирования халькогенадиазолов, что позволило получить на их основе соединения с сильнейшими акцепторными свойствами. Это может быть использовано для направленного синтеза новых акцепторных материалов для органической электроники, спинтроники и сенсорики.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа Е.А. Радюш представлена на 153 страницах и состоит из Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Заключение, Списка литературы (178 источников) и Приложения. Разделы Обзор литературы и Обсуждение результатов проиллюстрированы 41 рисунками и 38 Схемами, в них приведено 11 таблиц.

Во введении (7 стр.) сформулирована актуальность темы диссертации, поставлены цели и задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов и личный вклад автора.

Первая глава диссертации (23 стр.) представляет собой *Обзор литературы*, который охватывает 134 работы, опубликованных с 1960 по 2023 гг. Автором проанализированы известные методы синтеза 1,2,5-тия/селена/теллурадиазолов, а также проявление ими σ - и π -донорно-акцепторных свойств как Льюисовских амбифилов. Проведённый анализ литературы позволяет оценить новизну и актуальность поставленной в диссертации цели исследования и помог автору выбрать наиболее перспективные пути ее достижения.

В Главе 2 (53 стр.) представлены полученные автором диссертации результаты по синтезу, исследованию строения и свойств новых высокоакцепторных 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикальных форм, а также супрамолекулярных комплексов и комплексов с переносом заряда на их основе. Раздел 2.1. рассматривает π -акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов. Для этого проведено теоретическое исследование влияние аннелирования бензольных, пиридиновых, пиразиновых и пиримидиновых колец, а также галогенирования и введения цианогрупп на электронное сродство 1,2,5-халькогенадиазолов, рассчитанное методом DFT. Расчёты показали, что галогенирование, цианирование и азазамещение в бензольных кольцах должны увеличивать акцепторные свойства и электронное сродство (СЭ) 1,2,5-халькогенадиазолов, особенно в случае комбинации этих структурных факторов. При этом отмечено, что увеличение порядкового номера атомов галогена и халькогена, несмотря на снижение электроотрицательности, приводит к увеличению расчетной величины электронного сродства. Для экспериментальной проверки этого автором был синтезирован ряд новых полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазол, тетрабром-2,1,3-бензотиа(селена)диазолы), 2,3- и 3,4-аннелированные 1,2,5-селенадиазолы и их бром- и цианозамещенные. Следует отметить, что наряду со спектральными методами, строение многих синтезированных соединений было установлено методом РСА. Было показано, что образование межмолекулярных халькогеновых связей $X \cdots N$ между атомами S, Se, Te и донорными атомами азота в составе 1,2,5-халькогенадиазолов играет определяющую роль в молекулярной упаковке тетрагалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов, селенадиазолопиридинов. Автором был обнаружен интересный факт, что при замыкании 1,2,5-тиа(селена)диазольного цикла в 5,6-диаминопиримидинах наблюдается замещение атома водорода (или хлора) в 4 положении на гидроксигруппу с образованием NH-таутомерной формы, что было подтверждено РСА. В работе предложен усовершенствованный метод замыкания 1,2,5-селенадиазольного цикла в 5,6-диаминопиразин-2,3-дикарбонитриле под действием селенилхлорида вместо двуокиси селена. Установлено, что в этом случае в образовании халькогеновых связей участвуют атомы азота цианогрупп. Методом РСА показано, что при взаимодействии с тетрахлоридом теллура образовался диаминный комплекс вместо ожидаемого 1,2,5-теллурадиазольного производного. Полученные халькогенадиазолы были исследованы методом циклической вольтамперометрии. При этом структурная зависимость полученных первых потенциалов восстановления коррелирует с теоретическими данными по сродству к электронам. 1,2,5-Селенадиазолопиразин-2,3-дикарбонитрил показал себя как наиболее сильный акцептор электронов,

сравнимый с тетрацианоэтиленом. При его химическом восстановлении тиофенолятом или дитионитом получают устойчивые анион-радикальные соли, структура солей с ионами калия и натрия, координированными краун-эфиром была установлена методом РСА. В отличие от дицианопроизводного дифенилпроизводное требует более жестких условий восстановления, и его анион-радикальная соль образуется только при действии металлического калия. В диссертации показано, что помимо анион-радикальных солей сильноакцепторные 1,2,5-халькогенадиазолы способны к образованию π -комплексов с переносом заряда с такими π -донорами, как тетратиофульвален и его производные. Строение 6 комплексов этого типа было установлено методом РСА.

В разделе 2.2 диссертации рассматриваются σ -акцепторные свойства халькогенадиазолов, проявляющиеся в их склонности к образованию халькогеновых связей с нуклеофилами. Для теоретической оценки способности к такому взаимодействию был использован формализм молекулярного электростатического потенциала, позволяющий оценить наличие в молекуле т.н. π - и σ -дыр. Показано, что 1,2,5-селенадиазолопиразин-2,3-дикарбонитрил образует донорно-акцепторные σ -комплексы с галогенид-анионами (хлоридом, бромидом и иодидом). Структура 9 комплексов этого типа была установлена РСА. Интересно, что при взаимодействии с фторид-анионом получается не σ -комплекс, а продукт замещения одной циано-группы на фтор. В случае селенодиазол-аннелированного фталодинитрила халькогеновые связи атома селена с атомом галогена дополняются взаимодействием атомов селена и азота гетероцикла и водородными связями галогена с атомом водорода бензольного кольца. Это продемонстрировано на примере 4 структур. Интересным результатом работы является получение и структурная характеристика комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с краун-эфиром, в которых наблюдаются множественные связывающие взаимодействия с преобладающим вкладом халькогеновых связей $X \cdots O$.

Экспериментальная часть (глава 3, 17 страниц) содержит сведения об использованном оборудовании и подробно описаны методики синтеза 38 новых 1,2,5-халькогенадиазолов и их производных (анион-радикалов КПЗ и комплексов с халькогеновой связью). Для характеристики полученных соединений применялись методы элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии, а для ключевых соединений РСА монокристаллов. В заключительном разделе чётко сформулированы основные выводы диссертационной работы.

В Приложении к диссертации (28 стр.) приведены рисунки, иллюстрирующие данные рентгено-структурного анализа, результаты квантово-химических расчетов, спектральной характеристики полученных соединений (масс-спектры, ЯМР, ЭСП), данные термогравиметрических исследований и спектрофотометрического определения констант устойчивости комплексов. Кроме того, приведена таблица с кристаллографическими данными 36 соединений, структура которых была установлена методом РСА.

Вместе с Экспериментальной частью, данные, представленные в Приложении подтверждают **достоверность полученных в диссертации результатов и обоснованность выводов.**

Результаты диссертационной работы достаточно полно обнародованы в 5 статьях в рецензируемых журналах (все Q1), неоднократно представлялись в докладах на конференциях различного уровня. В целом диссертация по объему выполненной синтетической работы, достоверности представленных результатов, степени их обнародования в рецензируемых научных журналах и на конференциях отвечает общепринятым требованиям к научно-квалификационным работам на учёную степень кандидата наук. Автореферат диссертации отражает её содержание.

При прочтении диссертации возникли некоторые вопросы и замечания, которые не затрагивают существа полученных результатов и сделанных выводов:

- 1) В диссертации, например, на стр. 42, автором предлагается следующее объяснение усиления акцепторных свойств галогензамещенных 1,2,5-халькогенадиазолов от электроотрицательности галогенов, которое называется «контринтуитивным трендом»: *«Таким образом, в согласии с расчетными данными замена фтора на хлор или бром усиливает акцепторные свойства молекулы, т.е. СЭ молекулы растет при снижении атомной электроотрицательности атомов заместителей. Данный контринтуитивный тренд можно гипотетически объяснить лучшей делокализацией заряда / спина в AP на полузанятой π -орбитали, в которую вносят значительный вклад атомные орбитали атомов галогенов. Соответственно, пространственное увеличение атомных орбиталей при увеличении радиуса атома ведет к пространственному увеличению молекулярной π -орбитали, что и приводит к лучшей делокализации плотности неспаренного электрона в молекуле»*

Не объясняется ли этот «контринтуитивный тренд» более выраженным +С эффектом у фтора по сравнению с другими галогенами, за счет которого, несмотря

на его более высокую электроотрицательность, стабилизация катион-радикала больше. Известно, что σ^+ и $\sigma_{\text{пара}}$ константы Гаммета увеличиваются в порядке $F < Cl < Br < I$.

- 2) Не совсем корректной представляется фраза на стр 26 «Халькогеновые связи – энергетически выгодные взаимодействия нуклеофилов (чаще всего доноров электронной пары) с нуклеофильным (?) атомом халькогена [96]. Халькоген на самом деле проявляет нуклеофильные свойства, например, в алкил-и арилхалькогенидах. Однако, входя в состав ароматического цикла, атом халькогена приобретает частичный положительный заряд и практически теряет нуклеофильные свойства.
- 3) На стр 77 автором предлагаются следующие объяснения образования AP соли 72: *«В результате реакции соединения 70 с K_2CO_3 по данным PCA образуется AP соль 72. ... На данный момент не вполне ясна природа этого процесса. Возможно, использованные соли катализируют окисление растворителя (ТГФ). Альтернативная гипотеза, заключается в окислении карбонат-иона в анион-радикал CO_3^- »* А можно ли исключить здесь взаимодействие ли с гидроксид анионом (HO^-) как с восстановителем, который может появиться из карбоната в присутствии следов воды в растворителе?
- 4) В диссертации есть умеренное количество опечаток: Стр 8 : методами DFT, а также...; Стр. 15 N-арил-N'-триметилселилтиодиимидов полифорированных анилинов....; Стр 31 связей, и п-стэкинга ...; Стр. 384,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотуллурадиазола....; Стр 66 и Таблица 6 ...
Длинна связи
- 5) Встречаются стилистические неточности и орфографические ошибки: стр. 19 ... *«...дополнительные синтетический модификации производных теллурадиазолов, за исключением реакций...; стр. 34 «...контролировать путем с помощью молекулярного дизайна...; Стр 68, 76 « не поделённой пары»; Стр 80 «...комплексы с определенным оптическим спектрами...»*

Заключение

Диссертационная работа РАДЮШ Екатерины Алексеевны «Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств», является законченным научным исследованием, в котором решена задача получения и исследования свойств новых 1,2,5-тиа/селена/теллурадиазолов, обладающих повышенными акцепторными свойствами. Полученные результаты и выводы вносят заметный вклад в развитие химии халькогеназотных гетероциклических соединений, и важны для разработки новых функциональных материалов для органической электроники, спинтроники и других областей. Диссертант проявила себя как квалифицированный химик-синтетик и структурщик, способный решать задачи получения сложных гетероциклических соединений, изучения их строения и свойств.

Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.3 – «Органическая химия» (по химическим наукам, пп. 1, 3, 4, 7, 9). По поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также по количеству и уровню публикаций данная работа полностью соответствует всем требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и пп. 9-14 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Екатерина Алексеевна РАДЮШ заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 органическая химия.

Диссертационная работа и доклад, представленный Е. А. Радюш, были обсуждены на заседании Семинара кафедры органической химии ИГХТУ (протокол № 11 от 21 июня 2023 года). На основе результатов обсуждения отзыв подготовлен Стужиным Павлом Анатольевичем - доктором химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия, профессором кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Стужин Павел Анатольевич

01.09. 2023 г.

Почтовый адрес: 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Тел.: +7 (4932) 329241, e-mail: rector@isuct.ru

Подпись П. А. Стужина заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
1 сентября 2023г.

