

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.192.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск

6 октября 2023 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником Лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук Радюш Екатериной Алексеевной на тему: «Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Научный руководитель: к.х.н., Семенов Николай Андреевич

Официальные оппоненты:

Постников Павел Сергеевич – доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения Высшего образования Национальный исследовательский томский политехнический университет, г. Томск

Чуканов Никита Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории магнитно-резонансной микротомографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ), г. Иваново

На заседании присутствовали 16 членов диссертационного совета из 21, в том числе:

1. Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, Председатель	02.00.03
2. Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., Учёный секретарь	02.00.03
3. Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н., Член совета	01.04.17
4. Бардин Вадим Викторович	д.х.н., Член совета	02.00.08
5. Бородин Геннадий Иванович	д.х.н., Член совета	02.00.03
6. Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., Член совета	02.00.03
7. Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., Член совета	02.00.03
8. Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
9. Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
10. Малыхин Евгений Васильевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
11. Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., Член совета	02.00.03
12. Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., Член совета	02.00.03
13. Салахудинов Нариман Фаридович	д.х.н., Член совета	02.00.03
14. Ткачев Алексей Васильевич	д.х.н., Член совета	02.00.03
15. Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., Член совета	02.00.03
16. Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., Член совета	02.00.03

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Доброе утро, коллеги. Приступаем к работе. Во-первых, хочу сообщить, что наше ходатайство ВАК о добавлении новых специальностей: физической химии, химической науки, медицинской химии, на экспертном совете ВАК было одобрено, так что с этим будет все хорошо. Но постановления президиума ВАК пока нет, поэтому про даты и про то, когда все это будет конкретно, мы ничего не знаем и продолжаем работать, исходя из имеющейся информации в нынешнем совете. Мы в ходатайстве просили ВАК, чтобы дата изменения в совете произошла не раньше 1 ноября, соответственно, до 1 ноября мы должны провести все защиты, у нас 4 защиты: 2 сегодня и еще 2 через неделю, а соискатели должны оформить все документы, мы должны их загрузить до 30 октября. Сегодня у нас в повестке дня 2 защиты на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности органическая химия. И первый соискатель Радюш Екатерина Алексеевна, руководитель Семенов Николай Андреевич. Оба оппонента присутствуют, и мы можем приступить к работе. Ольга Анатольевна, Вам слово.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Доброе утро, уважаемые коллеги. Ознакомлю вас со списком документов, имеющихся в личном деле соискателя. Заявление в совет подано 11 мая 2023 года. Также в личном деле есть копия диплома об окончании аспирантуры Новосибирского института органической химии в 2022 году по специальности 04.06.01 химические науки, список научных трудов, отзыв научного руководителя, заключение организации, в которой выполнялась диссертация, отзыв ведущей организации (Ивановский государственный химико-технологический университет), два отзыва оппонентов, семь отзывов на автореферат. Также в деле имеется проект заключения диссертационного совета. Все необходимые для защиты документы в наличии. Екатерина Алексеевна, приступайте к докладу.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Доброе утро, коллеги. Сегодня я хочу рассказать вам о своей диссертационной работе. Что ж, приступим. 1,2,5-халькогенадиазолы являются электронно-акцепторными гетероциклами. Как акцепторы они вступают в различные процессы переноса заряда. Перенос электронной плотности может быть как полным, так и частичным. В первом случае образуются термодинамически стабильные, долго живущие анион-радикалы. Во втором случае образуются комплексы с переносом заряда и донорно-акцепторные комплексы. Причем в этих процессах халькогенадиазолы выступают и как π -акцепторы, и как σ -акцепторы. Поэтому в моем докладе две части, посвященные π -акцепторным и σ -

акцепторным свойствам халькогенадиазолов. Полученные в результате таких реакций стабильные анион-радикалы могут быть использованы как строительные блоки новых молекулярных магнитных материалов. Комплексы с переносом заряда - как материалы в органической электронике, а образование донорно-акцепторных комплексов может быть использовано для разработки новых рецепторов анионов или оснований Льюиса.

Таким образом, целью данной работы является синтез и исследование свойств 1,2,5-халькогенадиазолов в реакциях с переносом заряда. Для достижения данной цели было поставлено несколько задач. Это дизайн и синтез новых и получение ранее известных производных халькогенадиазолов, изучение их реакционной способности в реакциях с переносом заряда, а также изучение структуры получаемых продуктов и их физико-химических свойств.

В первой части работы мы рассмотрим π -акцепторные свойства халькогенадиазолов. π -Акцептный характер можно охарактеризовать величиной сродства к электрону. На данном слайде представлены рассчитанные значения сродства к электрону для такой группы гетероциклов, полученные коллегами по нашей просьбе. Все они обладают весьма высоким положительным сродством к электрону. Это означает, что их анион-радикалы термодинамически стабильнее нейтральных молекул. В ряде случаев сродство к электрону сравнимо с таковым для тетрацианоэтилена, известного акцептора в ион-радикальных солях и КПЗ. Сродство к электрону можно увеличить введением электроотрицательных атомов и акцепторных заместителей, например: атомов азота, атомов галогена и циано-групп. При увеличении атомного номера халькогена сродство к электрону также увеличивается.

Как уже говорилось ранее на примере фтора, при введении атомов галогена сродство к электрону увеличивается. Однако нет данных о влиянии природы галогена на данный параметр. Согласно расчетам, при увеличении атомного номера галогена сродство к электрону молекулы увеличивается несмотря на то, что атомная электроотрицательность падает. Этот эффект аналогичен тому, что наблюдается при замене серы на селен и теллур в бензохалькогенадиазолах.

Для экспериментальной проверки этой гипотезы были получены три полигалогенированных бензохалькогенадиазола. Для ранее известного тиадиазола 3 была разработана новая методика получения путем бромирования тиадиазола 1 бромсукцинимидом в концентрированной серной кислоте. Этот метод оказался гораздо более удобным, нежели единственный известный ранее метод получения этого соединения. Также по аналогичной методике синтезирован ранее неизвестный селенадиазол 4. Теллурадиазол 6, тоже ранее неизвестный, получен по аналогии с другими

теллурадиазолами, циклизацией соответствующего орто-диамина с тетрахлоридом теллура с выходом 76%.

Структуры полученных соединений охарактеризованы методом РСА. В условиях ЦВА соединения 3 и 4 претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление. Теллурадиазол 6 претерпевает необратимое одноэлектронное восстановление, поэтому для сравнения акцепторной силы был выбран потенциал начала восстановления.

На данном слайде представлены значения потенциалов восстановления для новых и ранее известных гетероциклов. Согласно расчету, при замене фтора на хлор или бром усиливаются акцепторные свойства молекулы, то есть увеличивается акцепторная сила молекулы несмотря на то, что атомная электроотрицательность падает. Данный контринтуитивный тренд гипотетически можно объяснить лучшей делокализацией заряда на анион-радикале.

Увеличение сродства к электрону также можно добиться введением атомов азотов в бензольное кольцо в бензохалькогенадиазолах. Помимо увеличения сродства к электрону, введение таких атомов азота может приносить еще одну функцию. За счет этих атомов азота молекула может координироваться к переходным металлам, что можно использовать как инструмент для построения координационных соединений. Так, по модифицированным литературным методикам получены селенадиазолы 8 и 10. Модификация литературной методики соединения 10 привела к увеличению продукта реакции с 11% до 33%. В результате этой реакции наблюдается образование большого количества неидентифицированных продуктов. Скорее всего, происходит деградация, окисление субстрата диоксидом селена, конкурирующее с циклизацией. Структура соединения 10 охарактеризована РСА. В условиях ЦВА соединения 8 и 10 претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление при практически идентичных потенциалах.

Как уже говорилось ранее, введение акцепторных заместителей повышает сродство к электрону. Так, введение одной циано-группы повышает сродство к электрону халькогенадиазолопиридинов на 0.6-0.7 эВ. Так, перед нами встала задача синтеза таких цианопроизводных селенадиазолопиридинов 8 и 10, как потенциально более сильных акцепторов.

Они гипотетически могут быть получены из бромпроизводных. Так, по литературным методикам синтезированы бромпроизводные 12, 15 и 18. В результате реакции соединения 15, 18 с цианидом меди по реакции Розенмунда-Брауна наблюдается сильное осмоление реакционной смеси. Скорее всего, происходит раскрытие гетероцикла и дальнейшая деградация субстрата. При реакции диаминов 17 и 14 с цианидом меди, последние не вступают в реакцию Розенмунда-Брауна и остаются в неизменном виде.

Поэтому цианогруппа вводилась на этапе нитроаминопиридинов. Так, при реакции соединения 16 с цианидом меди получен нитроаминопиридинокarbonитрил 19 с выходом 62%, а при реакции аминонитропиридина 13 с цианидом меди в ДМФА целевое вещество обнаруживается масс-спектрометрически, однако выделить его из реакционной смеси не удалось. В результате реакции соединения 19 и дальнейшей циклизации соединения 20 получен ранее неизвестный селенадиазол 21 с выходом 31%.

Полученные соединения 15 и 18 охарактеризованы методом РСА. Все бромпроизводные и цианопроизводные в условиях ЦВА претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление.

Таким образом, проводя структурные модификации, мы можем варьировать акцепторную силу молекул, то есть мы можем использовать это как инструмент молекулярного дизайна акцепторов. Соответственно, наибольшее сродство к электрону мы можем получить комбинацией таких инструментов молекулярного дизайна. И повышая сродство к электрону, мы переходим от халькогенадиазолопиридинов, к халькогенадиазолопиразинам.

Наибольшим сродством к электрону среди теоретически изученных халькогенадиазолов обладает дицианохалькогенадиазолопиразины, например, селенадиазол 31. Для получения этого соединения использовались два реагента гетероциклизации – диоксид селена и оксихлорид селена. В первом случае целевое вещество образуется с неудовлетворительным выходом – около 20%, поэтому предложено применение оксихлорида селена, что позволило увеличить выход продукта реакции до 87%. Структура селенадиазола 31 охарактеризована методом РСА. Этот селенадиазол обладает наибольшим сродством к электрону и, соответственно, самым низким потенциалом восстановления среди всех изученных халькогенадиазолов – около нуля относительно насыщенного каломельного электрода.

При попытке синтеза аналогичного теллурадиазола целевое вещество обнаружено не было. Наблюдается сильное осмоление реакционной смеси и единственным идентифицированным в минорном количестве продуктом наблюдается комплекс тетрахлорида теллура с исходным диамином.

С помощью оптической спектроскопии показано, что концентрация селенадиазола 31 в растворе падает со временем. Причем этот процесс происходит даже в инертных условиях, что исключает возможность гидролиза. При этом в эфирных растворителях, таких как ТГФ или диметоксиэтан на свету, этот процесс происходит заметно быстрее. С помощью РСА в продуктах обнаружен элементный селен, а при помощи ХМС и ЯМР постулировано образование диамина 30. Стоит отметить, что подобные трансформации

претерпевают и другие селенадиазолы, в частности другие селенадиазолпиразины, что важно учитывать при работе с ними. При этом эта трансформация не вызывает каких-то сложностей при сравнительно быстрой работе на препаративной шкале, однако может вызывать трудности при длительных экспериментах, например, при долгих выдержках или при медленном выращивании кристаллов.

Далее в ходе диссертационного исследования путем восстановления селенадиазола 31 тиофенолятом калия и дитионитом натрия получены две анион-радикальные гомоспиновые соли 33 и 34. Дитионит натрия использован для данных целей впервые в практике. Полученные соли охарактеризованы методом PCA, DFT, SQUID-магнитометрией и другими методами анализа. Соли 33 и 34 парамагнитны в растворе, однако соль 33 в твердом состоянии парамагнитна из-за образования π -димеров. Структура же соли 34 значительно отличается. Наблюдается образование бесконечных цепочек чередующихся катионов и анионов, что позволяет сохранять парамагнетизм в кристаллическом состоянии.

Также ранее известный селенадиазол 35 был восстановлен металлическим калием и выделен в виде соли 36. Соль 36 в растворе демонстрирует спектр ЭПР, идентичный спектру ЭПР электрохимически генерированного анион-радикала. Примечательно, что в структуре соль 36 демонстрирует образование π -димеров, также как и калиевая соль селенадиазола 31.

При образовании анион-радикалов происходит полный перенос заряда. При неполном образуются комплексы с переносом заряда. Так, сокристаллизацией селенадиазола 31 и других халькогенадиазолов с известным донором тетратифульваленом получены 5 комплексов с переносом заряда. Также получен комплекс бисэтилендитиотетратифульвалена с дицианотеллурадиазолом.

Структуры полученных соединений охарактеризованы методом PCA. Показано, что в них переносится от 0.04 до 0.4 заряда электрона. При измерении токов в тонких поликристаллических пленках комплексы демонстрируют очень слабую удельную проводимость и низкую фотопроводимость, что можно гипотетически объяснить слабой устойчивостью комплексов.

Во второй части работы мы перейдем к σ -акцепторным свойствам халькогенадиазолов. Они выражаются в образовании так называемых халкогенных связей, вторичных, связывающих взаимодействий между атомом халькогена и основанием Льюиса. Халькогенные связи описывают как энергетически выгодные взаимодействия неподелённой пары основания Льюиса с областью локального положительного электростатического потенциала на халькогене. Эти области расположены на

продолжении противоположащей σ -связи халькоген-азот, поэтому их называют σ -дырами. На данном слайде представлен расчет карт молекулярного электростатического потенциала на изоэлектронной поверхности молекулы, на которых σ -дыры обозначены синим цветом. Помимо электростатики, значимый вклад в образование таких связей вносит донорно-акцепторное взаимодействие, поэтому такие комплексы можно назвать донорно-акцепторными. Образование таких донорно-акцепторных комплексов интересно с точки зрения молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов, инженерии кристаллов и органокатализа. Участие 1,2,5-халькогенадиазолов в образовании таких комплексов открыто в Лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН и до настоящей работы были слабо изучены.

Показано, что в оптических спектрах гетероциклов 31 и 48 при добавлении галогенид-ионов наблюдается новая полоса поглощения. Во всех случаях с ростом атомного номера галогена наблюдается bathochromic сдвиг этой полосы. Так, в спектрах селенадиазола 31 новая полоса поглощения возникает уже при небольших концентрациях гетероцикла, что позволило провести спектрофотометрическое титрование и определить константы комплексообразования для таких комплексов с хлоридом и бромидом. Образование таких комплексов в растворе также обнаружено электроспрей-масс-спектрометрией. В отличие от селенадиазола 31, селенадиазол 48 в спектрах демонстрирует новую полосу поглощения при больших концентрациях гетероцикла, что косвенно говорит о малой степени ассоциации в растворе, и соответственно малую константу комплексообразования. Стоит отметить, что в спектрах растворов архетипного бензоселенадиазола при добавлении галогенид-ионов новая полоса поглощения не наблюдается.

Так, сокристаллизацией селенадиазола 31 с галогенидами различных катионов получены комплексы 49-56. Структуры полученных комплексов охарактеризованы методом РСА. Все они обладают общими особенностями строения как между собой, так и с комплексами, полученными ранее. Атом галогена лежит в плоскости гетероцикла на продолжении противоположащей связи селен-азот, также как расположена сигма-дыра на халькогенадиазоле. Отличным от всех оказался продукт 51, полученный в результате реакции селенадиазола 31 с тетраэтиламоний хлоридом в хлористом метиле. Здесь наблюдается образование очень редких пентафуркатных связей, и атом галогена в данном случае лежит не только в плоскости гетероцикла, но и над ней.

Также в ходе диссертационного исследования получены комплексы селенадиазола 48 с галогенид-ионами. Соотношение в этих комплексах во всех случаях 4 к 1, даже когда галогенид брали в избытке. Структуры селенадиазола 48 и его комплексов

охарактеризованы методом РСА. В данном случае атом галогена выступает в качестве мостикового лиганда, соединяющего два димера посредством двух халькогенных и двух водородных связей. Важно отметить, что изомерный 4,7-дицианобензоселенадиазол в идентичных условиях каких-либо супрамолекулярных комплексов не образует.

Координация оснований Льюиса не ограничивается одними анионами. Координироваться могут и нейтральные основания Льюиса. Так, ранее в нашей лаборатории были получены комплексы с пиридином и ДМСО. В продолжении этой работы мы получили комплексы селенадиазола 31 с другими халькогенадиазолами с 18-краун-6 и с дебензо-18-краун-6, релевантными для супрамолекулярной химии и инженерии кристаллов.

Структуры охарактеризованы рентгеноструктурным анализом. Во всех случаях наблюдается образование двух и более халькогенных связей. Показано, что перенос заряда происходит не только от краун-эфира к гетероциклу, но и обратно, что говорит о Льюисовской амбифильности этих халькогенадиазолов. Так, в ходе диссертационного исследования получено 34 новых соединения.

В заключение можно выделить несколько пунктов. Предложены и реализованы препаративные методы синтеза полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, производных селенадиазолопиридинов и 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина, строение которых в ряде случаев подтверждено РСА. Экспериментально и теоретически установлено, что электроноакцепторные свойства, в частности – сродство к электрону, 2,1,3-бензохалькогенадиазолов увеличивается при замене атомов С атомами N, и (или) атомов N атомами галогена (причем прогрессивно с возрастанием атомного номера галогена) или группами CN; а также с возрастанием атомного номера халькогена. Этот эффект, противоречащий электроотрицательностям халькогенов и галогенов, объяснен лучшей делокализацией заряда / спина на увеличивающихся в размерах ПЗМО анион-радикалов.

Экспериментально показано, что азабензоселенадиазолы при одноэлектронном химическом или электрохимическом восстановлении образуют долгоживущие анион-радикалы, охарактеризованные ЭПР. Для производных [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина такие анион-радикалы впервые изолированы в виде гомоспиновых солей с катионами щелочных металлов, инкапсулированными в циклический полиэфир 18-краун-6. Полученные соли охарактеризованы РСА и ЭПР. Установлено, что спиновая система парамагнитной в кристаллическом состоянии натриевой соли 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинидила проявляет слабые антиферромагнитные

обменные взаимодействия. В отличие от этого, кристаллические калиевые соли 5,6-дициано- и 5,6-дифенил[1,2,5]селенадиазола[3,4-*b*]пиразинидилов диамагнитны из-за образования π -димеров анион-радикалов.

Синтезирован и охарактеризован РСА ряд новых молекулярных комплексов с переносом заряда, обладающих различной стехиометрией, между тетратиафульваленом и (или) бис(этилендитио)тетратиафульваленом и производными 1,2,5-халькогенадиазолов. В видимой области электронных спектров поглощения комплексов в растворе и твердом теле присутствует полоса переноса заряда. По данным квантовохимических расчетов величина переноса варьируется от 0.04 до 0.4 заряда электрона. Твердые поликристаллические комплексы проявляют слабые (фото) полупроводниковые свойства.

Впервые установлено, что 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазол и 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазола[3,4-*b*]пиразин образуют супрамолекулярные комплексы с галогенид-ионами X^- ($X = Cl, Br, I$) в растворе и кристаллическом состоянии за счет образования халькогеновой связи. Стехиометрия кристаллических комплексов зависит от структуры гетероцикла. Халькогеновая связь в комплексах 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазола[3,4-*b*]пиразина содержит преимущественно электростатический и дисперсионный вклады, а также малый орбитальный вклад, проявляющийся в переносе заряда от X^- на селенадиазол. Положение полосы переноса заряда в видимой области электронных спектров поглощения комплексов зависит от природы X^- и гетероцикла.

Впервые показано, что производные 1,2,5-халькогенадиазолов образуют молекулярные комплексы с циклическими полиэфирами 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6, охарактеризованные РСА. Синтезированные комплексы демонстрируют многочисленные вторичные связывающие взаимодействия, среди которых преобладают халькогеновые связи $E \cdots O$ ($E = S, Se, Te$). Электронное строение комплексов характеризуется переносом заряда как от краун-эфира к гетероциклу, так и в обратном направлении, иллюстрирующим Льюисовскую амбифильность халькогенадиазолов.

На данном слайде представлен список опубликованных статей в международных журналах во время диссертационной работы, а также список тезисов докладов на различных конференциях. И на этом все. Спасибо за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Екатерина Алексеевна. Кто хотел бы задать вопросы? Да, Вячеслав Евдокимович.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

Значит, у меня пара вопросов. Первый вопрос связан с тем, что Вы уже говорили. И на странице 8 автореферата приведена таблица 1. И там тоже написано то, что Вы говорили, что акцепторная сила молекулы растет при снижении атомной электроотрицательности атомов халькогенов и галогенов. То есть, значит, сила растет при переходе от фтора к бром. Выходит, у фтора электроотрицательность 4, у хлора 3, а у брома там 2,8. Вот это растет. Вот это удивительно. Почему? Потому что если мы сравним силу кислот Льюиса, например, стибий фтор 5 и стибий хлор 5, то стибий фтор 5 более сильная кислота Льюиса, чем стибий хлор 5. Сتيبий фтор 5 более сильная кислота Льюиса, чем хлористый алюминий. И вот это вот удивительно. Почему так странно влияют галогены? Как Вы думаете, почему такой сильный галоген с сильной электроотрицательностью производит обратный эффект?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну, мы связываем это с лучшей делокализацией заряда в анион радикале, то есть на растущей ПЗМО анион-радикала. Мы связываем это с этим.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

Ну вот в этой связи у Вас действительно написано о размерах полужанятых МО в анион-радикале, вклад в которые вносят р-орбитали галогенов и халькогенов. Но, мне кажется, этого маловато, ведь вклады в молекулярные орбитали должны вносить d-орбитали халькогенов и галогенов, хлора и брома, и серы и селена. Вот почему d-орбитали здесь не учитываются у Вас, вакантные d-орбитали? Они тоже могут участвовать в стабильности анион-радикалов. Может быть надо их учитывать, и тогда картина станет более ясная при переходе, в том числе от фтора к хлору и бром.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну, как я уже говорила, в данном случае мы наблюдаем увеличение именно полужанятой молекулярной орбитали на галогенах и халькогенах. И это более чем достаточно описывает картину, которую мы получаем. То есть, что заряд размазывается по вот этим заместителям, то он увеличивается в ряду, и мы это можем наблюдать.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

То есть, d-орбитали Вы считаете необязательно учитывать?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну, в данной работе мы не учитывали.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

C'est dommage. Очень жаль, по-французски. И второй у меня вопрос, связанный с использованием Вами дырочного формализма. σ -Дырки, которые образуются на атомах

халькогенов для образования σ -связей с нуклеофилами. У меня такой вопрос. Что вкладывается в эту σ -дырку на атомы халькогена? За счёт чего она имеет место быть?

Радюш Екатерина Алексеевна:

За счёт образования связи селен-азот в самой молекуле. Здесь же расположено, собственно, на продолжении, то есть вот напротив связи, образуется вот этот локальный положительный электротехнический потенциал.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

А вот эта связь селен-азот, что Вы имеете в виду, поконкретнее?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Внутри молекулы, в гетероцикле между селеном и азотом связь.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

Я бы так Вам сказал, наверное, нужно учесть полярность этой связи. Азот, как более электроотрицательный элемент, сдвигает электроны сферы из селена.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, согласна.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Платонов Вячеслав Евдокимович:

И таким образом способствует образованию σ -дырки. А другой важный, мне кажется, момент, который тоже почему-то не учитывается, это d-орбитали. В σ -дырку должен иметь вклад d-дырки, так называемые. d-Дырки очень популярны при изучении кристаллических всяких полей. Мне кажется, d-дырки надо тоже учитывать, то есть d-орбитали. Все, спасибо.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Хорошо, я приму это к сведению. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Нариман Фаридович.

Член диссертационного совета – член-корр. РАН, д.х.н., профессор РАН Салахутдинов

Нариман Фаридович:

Сначала немножко истории. Вы знаете, несколько, ну давно уже достаточно, больше 30 лет назад под руководством Валентина Афанасьевича Коптюга, нашего академика, были сделаны работы, в которых была найдена количественная связь между строением, заместителями разными и некоторыми характеристиками молекул, в частности, потенциал ионизации, ультрафиолетовые спектры, часть электрохимических вещей. У Вас, вообще говоря, достаточно впечатляющие такие библиотеки. Что это давало? Количественные связи. Это давало предсказательный эффект. Синтезированы, построены кривые, есть

уравнения, Вы можете какую-то виртуальную молекулу изобразить и сказать, да, у нее будет такой показатель, или такие-то электрохимические критерии?. В Вашем случае у Вас достаточно впечатляющие библиотеки. Вы не задумывались о том, что, может быть, надо как-то прикинуть, вообще говоря. Вы же все делаете качественно, лучше, хуже, больше, меньше, а количественно для того, чтобы Вы могли достаточно просто на коленке прикинуть, вот это вещество, если оно, допустим, надо будет что-нибудь какое-то, найти ее характеристику какую-то серьезную, то нужно какие заместители туда же ввести, какие, значит, гетероциклы и так далее. Конечно, у нас ситуация была попроще, у нас была ароматика, чисто без всяких гетероциклов, да и заместители, но и время было попроще, у Вас ситуация другая. Вот Вы на этот счет не думали?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Что Вы подразумеваете, когда говорите вширь развиваться? То есть имеете в виду больше разных гетероциклов рассматривать?

Член диссертационного совета – член-корр. РАН, д.х.н., профессор РАН Салахутдинов

Нариман Фаридович:

Я говорю о том, что, если Ваши гетероциклы, допустим, будут иметь какую-то практическую значимость, и Вам нужно бы сказать, Вам вот этот практический эффект какой-то нужно увеличить, для этого нужно изменить структуру, но изменить структуру химически, это извините меня... А можно подумать, а вот что нужно изменить? Вам нужно не 20 молекул сделать, а одну или две. Просто предсказательные вещи у вас могут быть.

Радюш Екатерина Алексеевна:

На данном этапе мы уже можем предсказывать какие-либо... придумывать дизайн молекул для дальнейшего использования на базе тех данных, которые получены были нашей лабораторией и, в том числе, коллегами из других стран. И пока что для этих работ нам этого хватало. То есть сейчас мы можем уже гипотетически выяснить, какие молекулы будут лучше в той или иной степени, использованы для распознавания, сенсорики и т.д. Проблемы возникают, например, с комплексами переноса заряда. С ними очень сложно, потому что сложно выяснить связь между структурой комплексов и его свойствами. Здесь, конечно, нужно поработать. Ну, например, в области халькогенных связей здесь у нас достаточно много информации.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

У меня продолжение этого вопроса. У Вас много расчетных данных по средству к электрону, есть экспериментальные данные, но Вы не проводили их соотнесение, то есть

насколько вообще данные, те, которые предсказывают теоретически, те, которые Вы знаете практически, они соответствуют не только количеству, но и по тенденциям и так далее. Собственно, продолжение того же вопроса.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Вы говорите про сродство к электронам?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Да.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Скажем так, опубликована ранее статья... Мы пользовались расчетными методами, которые были использованы в опубликованной статье, где сравнивались экспериментальные данные с теоретическими данными, собственно, со всеми методами и базисами. Так мы применяли этот метод до настоящей работы. И в данной работе мы провели сравнение, значит... Корреляцию между сродством к электрону и потенциалом восстановления, что эта линейная корреляция присутствует и это подтверждает некоторую адекватность этих расчетов.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Ну, вот эта корреляция, вот насколько именно расчеты и практика в Вашей работе совпали?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Линейно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Ну линейно, а количественно? То есть там, не знаю, предсказывают минус 2, а у вас там минус 4. Или наоборот?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну, скажем так, во всяком случае, корреляции предсказаны хорошо. То есть мы понимаем, что если сродство к электрону у одной молекулы выше, чем у другой, то и потенциал восстановления оказывается, обычно, ниже... Получается, выше или ниже по модулю, чем у первой молекулы. То есть здесь проблем никаких.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Может быть нужно какие-то корректирующие коэффициенты вводить, чтобы оно было не только корреляцией линейности, но и количественной? Мы предсказали это, а то и получили-то их.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Можно, да? Здесь вопрос немножко сложнее, потому что если мы говорим о расчетных методах, то, конечно, каждый раз нужно подбирать, проводить подбор методов, базисов и каких-то дополнительных расчетов, то есть дополнительных уточнений в расчетах. Мы пытались совместить и близкую точность расчёта с экспериментальными данными, и при этом некоторое энергосбережение, так скажем, чтобы методы не были слишком тяжёлыми. И тот метод, который мы применяем, он согласуется с нашими требованиями.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Алексей Васильевич, у вас вопрос?

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

У меня вопросы как раз в продолжении по расчетам, и как раз этот слайд показывает. Поясните, пожалуйста, что такое метод B3LYP и def2-tzvp? Мне такой метод неизвестен в расчетах.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Что, метод B3LYP неизвестен?

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Да. Что такое метод B3LYP и def2-tzvp?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Это метод и базис. То есть через слэш...

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Вы ничего не путаете? Может быть, это метод функционала плотности...

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

...с использованием функционала B3LYP.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну да, так будет правильно сказать.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Это ошибочное наименование. Точно также у вас в реферате есть на странице 7, 14 и 15 не метод B3LYP, а метод DFT с функционалом плотности B3LYP. Вы понимаете разницу между методом и функционалом?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, я согласна. Наверное, мы неправильно используем сокращение.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Хорошо, еще вопрос. Вот на странице 14 автореферата, я, к сожалению, не помню, было ли это на слайдах, есть расчетный метод, ну мы выяснили, что это уже не метод, а функционал B97D3. Что эти буквы обозначают, вы можете пояснить?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Такой же... Ну опять же функционал плотности тоже самое...

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

А что такое d3? Это не имеется в виду коррекции дисперсионного взаимодействия?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Не могу сказать...

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Расчеты Вы сами делали?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Нет.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Понятно, то есть все, что по расчетам, это не к Вам выходит?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Нет.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Ну, хорошо, спасибо большое. А еще маленький вопрос. А Вы не в курсе, дисперсионное взаимодействие в Ваших расчетах учитывалось или нет?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Точно?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да. Ну, если мы говорим про оценку там халькогенных связей, то да, учитывалось.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

А каким методом?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Это тоже написано во автореферате было.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Нет, нигде не написано.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Нигде? А, ну, собственно, B3LYP мы и рассчитывали.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Нет, B3LYP дисперсионное взаимодействие не учитывает. То есть вводятся дополнительные опции.

Радюш Екатерина Алексеевна:

NBO вроде бы считали.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Ну, хорошо, спасибо большое.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Еще вопрос, Павел Сергеевич.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Добрый день, спасибо за прекрасный доклад. Получил огромное удовольствие. Можно слайд 22? Как раз у Вас не так далеко. Вот смотрите, когда Вы изучали константы комплексообразования, Вы использовали два растворителя, ТГФ и ацетонитрил. Но и ТГФ, и ацетонитрил обладают весьма высокой нуклеофильностью для того, чтобы начать взаимодействовать с σ -дыркой на селене. Вы это наблюдали?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, наблюдали, это было даже продемонстрировано на слайдах. Ну, здесь плохо видно, но вот, например, на этом примере очень хорошо видно, как ТГФ взаимодействует с σ -дыркой.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

А это учитывалось при расчете константа комплексообразования?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Нет.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Потому что у нас растворителя много, и кинетический фактор...

Радюш Екатерина Алексеевна:

Этот факт обнаружен был немножко позже, чем мы рассчитывали.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Понятно. И второй вопрос, слайд 28, не так далеко. У Вас очень красивые структуры, особенно с краун-эфирами. И вопрос тут тонкий. Вот у Вас, особенно для структур 65-66, Вы рисуете пунктирами достаточно укороченные контакты с очень большим количеством кислорода. А когда Вы считали все это дело, даже QTAIM по Бейдеру, искали связевые точки... Какие это все-таки взаимодействия? Можем ли мы говорить о некой полифуркатной связи галогенной? Либо все-таки это какое-то бифуркатное взаимодействие, а остальное все просто стерически индуцированное взаимодействие?

Радюш Екатерина Алексеевна:

По данным расчетов, здесь все-таки именно какое-то полифуркатное взаимодействие, потому что все эти связи, которые показывают сокращенные контакты между кислородом и халькогеном, были рассчитаны и показали вот как раз-таки некое взаимодействие и перенос заряда по этим связям. Поэтому да, это именно полифуркатные такие связи.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Спасибо большое.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Еще вопросы? А можно слайд 17? Вот здесь вот природа катиона оказывает решающее влияние на укладку. С чем это может быть связано? почему оно так?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну есть два фактора: это электростатика и размер атомов. Возможно, они как-то повлияли на такую упаковку.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Но это не поддается расчетам?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Мы не пробовали.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А что будет если взять литий и цезий, уменьшить увеличить размер?

Радюш Екатерина Алексеевна:

На практике какие-либо структуры мы не получали, однако у нас есть эксперименты, где мы наблюдали образование анион-радикалов с такими катионами, как литий и цезий. Но данные вошли в диссертацию, но здесь мы решили не рассказывать о них. Но

структуру мы не наблюдали, то есть мы не можем говорить о каких-то структурных разницах между этими катионами.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

То есть их не удалось получить?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, выделить. То есть ЭПР они подтверждены, а выделить их не удалось.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Понял, спасибо. Еще вопросы?

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

У меня такой вопрос. Будьте любезны, покажите слайд, где сокристаллизаты с тетраалкиламмониевыми солями.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Вот этот?

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Да. Вот тут при рассмотрении вот этих аддуктов Вы не говорили, были ли проведены для них расчеты, вот этих вот анионных аддуктов?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, расчеты в данном случае производились, но уже после диссертационной работы, поэтому они не включены в диссертационную работу, и о них мы говорим только как о экспериментально полученных соединениях.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Тем не менее были. Вот у меня такой вопрос по анализу кристаллографических данных. Вот у вас в кристаллической упаковке наблюдаются много всяких контактов, в том числе халькогеновые связи. Вот можно как-то сказать, что это короткие взаимодействия, они основной вклад вносят в стабилизацию кристаллической структуры или они просто вынуждены?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Они основной вклад вносят. Причем сама халькогенная связь между атомом селена и галогеном, она основная. Далее мы наблюдаем и взаимодействие водородной связи между галогеном и протоном бензольного кольца.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

То есть если это взять в газовой фазе и это все начать оптимизировать, это все вот такие вот подобные структуры сохраняются, да, не разлетится это все?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Хорошо. Можно еще?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Да, да, да, Александр Викторович.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Ну, может, такой химический вопрос. Можно слайд, где у вас гетероциклизация с участием оксихлорида селена и двуокиси селена. Вот разный выход, вот такой чисто химический вопрос. Любопытно, чем Вы объясняете, что какие-то побочные продукты, вот так выходы, в одном случае почти 90%, в другом 20%, хотя вроде агенты - оба окислители.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Можно ответить, да? В первом случае это были некоторые пробные эксперименты. Мы наблюдали... Во-первых, условия реакции были еще плохо подобраны, во-вторых, все-таки диоксид селена является достаточно сильным окислителем для таких гетероциклов. То есть, возможно, даже если гетероцикл образовывался в реакции, то, возможно, дальнейшая какая-то деградация субстрата происходила. Как мы уже выяснили позже, она происходит. Также благодаря вот этим выясненным обстоятельствам, когда гетероциклы на свету у нас разваливаются, то есть происходит трансформация гетероциклов, мы настолько оптимизировали методику, что начали проводить ее в темноте, при определенных температурах и с использованием тех или иных оснований. Здесь, конечно, уже более оптимизирована методика по сравнению с первыми экспериментами, когда мы только начинали.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Спасибо. Могу еще? Два? Спасибо. Вот Вы, так сказать, рассматриваете электронные свойства вот этих систем халькогенадиазольных. Сравниваете. Можно вот все вот этот обзорный ряд, где у Вас самые первые слайды рассчитаны. Вы используете в основном либо галогеновые заместители, либо акцепторы циано-группы. Что насчет доноров? Почему Вы это так исключаете из рассмотрения?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Потому что расчеты... Извините. Потому что расчеты с донорами показали уменьшение сродства к электрону, что для нас было неактуально.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Ну, просто неочевидно было. Разные доноры, может, если вы будете вводить, например, селанильные группы, алкил-селанильные, там...

Радюш Екатерина Алексеевна:

Это в будущем, может быть.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Все, понял. Ну и последний вопрос, если можно. Вот у Вас ЭПР-спектры где-то были на слайдах. Да, Ввы как-то вот это не комментируете, просто показали. Можно что-то вытянуть из этого? Прокомментировать, то есть характер распределения, какие-то сверхтонкую структуру?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Ну, можно, что мы наблюдаем здесь сложную структуру с тонкой... сверхтонкой структурой...

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Вы как-то анализировали эти спектры, проводилось ли моделирование?

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, мы проводили анализ этих спектров. Ну, в каком смысле? Да, мы наблюдали, например основные пики азотов, которые являются наибольшими... Мы их замечаем, то есть там у того же дицианохалькогенадиазолопиразина наблюдается... Сейчас я просто открою слайды сразу со спектрами. Наблюдается 9 линий от всех 6 азотов, которые попарно являются симметричными. Также мы наблюдаем в других примерах, где, например, 3 азота, наблюдается 5 основных линий, и при этом еще сверхтонкая структура по водородам... Ну как-то мы анализировали вопрос как...

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович:

Понятно спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Вопросы еще есть? Тогда, думаю, что достаточно при всем. Вы пока свободны. Так и следующий пункт – это выступление научного руководителя, кандидата химических наук Семенов Николай Андреевич.

Научный руководитель – к.х.н., Семенов Николай Андреевич:

Уважаемые члены диссертационного совета, в первую очередь, конечно, хочу сказать, что я очень рад оказаться на этом месте. Екатерина Алексеевна - первая моя подопечная, которая вышла на защиту. Екатерина Алексеевна пришла к нам молодой студенткой на втором курсе и прошла очень большой путь. Она выполняла курсовую, дипломную работу, диссертационные исследования. И за это время, конечно, Екатерина

Алексеевна прошла очень большой путь становления как исследователя и в профессиональном, и в личностном плане, от юной студентки, которая вставала в ступор, когда у неё что-то не получалось, до профессионала, у которого разгорается интерес, разгорается азарт, когда что-то не получается, видно, что возникает блеск в глазах, и Екатерина Алексеевна упорно приходит к решению поставленной задачи. И я считаю, что Екатерина Алексеевна, конечно, выросла. Выросла в полноценного исследователя. Екатерина Алексеевна способна ставить и решать научные задачи, что является основным, как мне кажется, критерием для кандидата наук. Кроме того, Екатерина Алексеевна, конечно, развила серьезный набор навыков. Екатерина Алексеевна не только проводит синтезы, полностью ставит химический эксперимент, но и овладела рентгеноструктурным анализом. В докладе это не афишировалось, но в тексте диссертации, наверное, в автореферате это тоже есть... Екатерина Алексеевна выполнила большую часть рентгеноструктурного анализа самостоятельно, то есть полностью овладела методом, и уже в статьях, которые представлены в списке трудов, практически все структуры, большая часть, насколько помню, 33 из 39, полностью сделаны Екатериной Алексеевной, то есть от синтеза до выращивания кристаллов, решения структуры, уточнения, подготовки к публикации, полностью Екатерина Алексеевна делает это сама, и это, конечно, большой плюс. Я считаю, что молодым исследователям сейчас нужно развивать компетенции не только свои основные, которые должны быть по паспорту специальности, но и шире добавлять какие-то физико-химические методы. Я считаю, что это очень ценно. Ну и, конечно, Екатерина Алексеевна, мне кажется, приобрела все необходимые компетенции, сделала хорошую работу, и я считаю, что Екатерина Алексеевна заслуживает присуждения искомой ей степени. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Николай Андреевич. Так, слово для оглашения документов, поступивших в адрес совета, предоставляется Ольге Анатольевне.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Я ознакомлю Вас с заключением организации, в которой выполнялась диссертация – Новосибирский институт органической химии. Диссертация выполнена в Лаборатории гетероциклических соединений института. Соискатель Радюш Екатерина Алексеевна работала в НИОХ СО РАН с сентября 2016 года в должности лаборанта, а с сентября 2018 года в должности инженера. Затем уже с января 2019 года переведена на должность младшего научного сотрудника в Лаборатории гетероциклических соединений. В июне 2018 года Радюш Екатерина Алексеевна окончила Новосибирский государственный

университет, Факультет естественных наук, по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. С июля 2018 по сентябрь 2022 года обучалась в очной аспирантуре Новосибирского института органической химии. Диплом об окончании аспирантуры выдан 28 июня 2022 года. Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки». Тема диссертационной работы утверждена на заседании ученого совета НИОХ СО РАН в 2018 году. Научный руководитель – кандидат химических наук Семенов Николай Андреевич. Отзыв заслушан на семинаре и отзыв рецензента, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника в Лаборатории магнитно-резонансной микротомографии, Институт «Международный томографический центр» Чуканова Никиты Владимировича положительный. Далее указывается о том, чему работа Екатерины Алексеевны посвящена, о том, что она имеет актуальность, научную новизну, теоретическую значимость и практическую значимость работы, которая еще неоднократно будет упомянута в дальнейших документах. Заключение указывает то, что достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признаний мировым научным сообществом. Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.3 «Органическая химия». По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей в рецензируемых международных журналах и тезисы 13 докладов на российских и международных конференциях. Перечислены все работы. Вклад, внесенный соискателям в химическую и структурную часть исследования, выполнение экспериментальной работы, обсуждение результатов химического эксперимента и подготовка материала к публикации является основным. Представленные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии, соискателем внесен существенный вклад в формирование общего направления работы. Им же осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, планирование и проведение всех химических экспериментов, выделение индивидуальных соединений, выращивание монокристаллов и выполнение большей части (33 из 39) рентгеноструктурных экспериментов, а также структурная идентификация веществ с использованием иных физико-химических методов анализов. Соискатель осуществлял подготовку всех публикаций к печати и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях. Опубликованная работа достаточно полно отражает содержание диссертационной работы. Также Радюш Екатерина Алексеевна являлась исполнителем

проектов РФФИ и РНФ, гранта президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук, проекта фонда имени Геннадия Комиссарова «Конкурс молодые ученые», а также бюджетного проекта по государственной программе «Фундаментальные исследования, функционально ориентированный синтез органических парамагнетиков». Заключение принято на заседании научного семинара Новосибирского института органической химии гласит, что диссертация, Радюш Екатерины Алексеевны, рекомендуется к защите на соискании ученой степени кандидата химических наук по специальности органическая химия. Присутствовало на заседании 27 человек, в том числе 8 докторов наук и 19 кандидатов наук. «За» - 27 человек. Подписано председателем семинара, директором института, доктором физико-математических наук, профессором Еленой Григорьевной Багрянской и ученым секретарем Бредихиным Романом Андреевичем. Утверждено директором нашего института, Еленой Григорьевной.

Далее я вас ознакомлю с отзывом ведущей организации. После этого Екатерина Алексеевна ответит на замечания этого отзыва, а затем я зачитаю отзывы на автореферат.

Ведущая организация Ивановский государственный химико-технологический университет в своем отзыве отмечает, что тема диссертационной работы является актуальной, поскольку халькоген, содержащий ароматические гетероциклы, активно исследуется как перспективная платформа для создания на их основе функциональных материалов для органической электроники. И среди них особое место занимают электронодефицитные халькоген-азотные гетероциклы. 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.

Далее ведущая организация в своем отзыве подробно описывает структуру и содержание работы. Отмечает, что проведенный соискателем анализ литературы

позволяет оценить новизну и актуальность поставленной диссертации целей исследования и помог автору выбрать наиболее перспективные пути достижения целей. Подробно описывается содержание каждой из глав. В заключительном разделе четко сформулированы основные выводы диссертационной работы. Вместе с экспериментальной частью данные, представленные в приложении, подтверждают достоверность полученных диссертаций, результатов и обоснованность выводов. Результаты диссертационной работы достаточно полно обнародованы в пяти статьях рецензируемых журналов. Отмечается ведущей организацией, что все эти журналы принадлежат квартилю Q1. Неоднократно представлялись работы на 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 соискание ученой степени кандидата наук. Автореферат диссертации отражает ее содержание.

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

Первое. 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 $F < Cl < Br < I$.

Второе. 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.

Третье. На стр. 77 автором предлагаются следующие объяснения образования АР соли 72: «В результате реакции соединения 70 с K_2CO_3 по данным РСА образуется АР 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 $CO_3^{\cdot-}$ » 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?

Четвертое. В диссертации есть умеренное количество опечаток. Перечисленные опечатки на страницах 8, 15, 31, 38, 56.

И пятое. Встречаются стилистические неточности и орфографические ошибки. Также перечислены несколько стилистических неточностей.

Екатерина Алексеевна, ответьте, пожалуйста, на замечание...

А нет, подождите секундочку буквально. Я дочитаю уж отзыв, да. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности «Органическая химия» (по химическим наукам пп. 1, 3, 4, 7 и 9). По поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и практической значимости полученных результатов, а также по количеству и уровню публикации 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 ученых степеней» в действующей редакции, а ее автор Екатерина Алексеевна Радюш заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 органическая химия.

Диссертационная работа и доклад были обсуждены в заседании семинара кафедры органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета 21 июня 2023 года. На основе результатов обсуждения отзыв подготовлен Стужиным Павлом Анатольевичем – доктором химических наук по специальностям органическая химия и физическая химия, профессором кафедры органической химии Ивановского государственного химико-технологического института. Подписано и утверждено проректором по науке и инновации этого института, доцентом, доктором химических наук, Гуциным Андреем Андреевичем.

Екатерина Алексеевна, ответьте, пожалуйста, на замечание.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Что касается первого вопроса, то Павел Анатольевич предлагает применить для интерпретации закономерности, обнаруженной нами с использованием реальных

физических свойств молекул – электрохимического восстановления (эксперимент) и первого сродства к электрону (квантово-химический расчет), эмпирические дескрипторы. Именно: +M эффект (в отзыве опечатка +C) и константы Гаммета. Они описывают явление, но не объясняют его. В частности, константы Гаммета теоретически ни откуда не выводятся и не вычисляются, а стоящий за уравнением Гаммета принцип линейности свободных энергий является постулатом, т.е. утверждением, принимаемым без доказательств. Поэтому мы считаем наше объяснение научно более адекватным, соответствующим современному уровню теоретической органической химии.

Что касается второго вопроса, опечатка. Правильно «...электрофильным атомом халькогена...».

В третьем вопросе. В работе с AP мы используем абсолютированные растворители и прокаленный карбонат калия и предполагаем, что мы избегаем влияния воды. Но из литературы известно, что растворители даже после абсолютирования над металлическим натрием удерживают следовые количества воды. Так что да, нельзя исключать и такое взаимодействие. Однако, если мы считаем, что гидроксид-ион является стехиометрическим восстановителем, то это не объясняет существенный выход AP соли (>25%).

По поводу четвертого и пятого вопроса отвечу сразу. Согласна, допущены опечатки и неточности.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

У нас имеется семь отзывов на автореферат. Оглашу от кого.

Первый отзыв подписан главным научным сотрудником Лаборатории синтеза комплексных соединений Института неорганической химии, доктором химических наук, Соколовым Максимом Наильевичем. Отзыв положительный, без замечаний.

Следующий отзыв подписан директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, профессором РАН, доктором химических наук, Вербицким Егором Владимировичем. Отзыв положительный, существенных замечаний по автореферату нет, присутствуют лишь немногочисленные опечатки. Отмеченные замечания носят частный характер, не влияют на благоприятное впечатление в диссертационной работе. Кроме того, к диссертанту возник вопрос:

На стр. 7 автореферата говорится, что введение атомов галогена, цианогрупп и атомов азота в шестичленный цикл увеличивает сродство к электрону (СЭ) в халькогенадиазолах, предпринимались ли попытки увеличить СЭ другими методами и какая величина СЭ является оптимальной?

Отзыв, подписанный научным сотрудником лаборатории химии и координационных полиядерных соединений Института общей неорганической химии имени Курнакова РАН, кандидатом химических наук по специальностям «органическая химия» и «химия элементарноорганических соединений» Астафьевой Татьяной Вадимовной и старшим научным сотрудником той же лаборатории того же института, кандидатом химических наук по специальности «физическая химия» Николаевским Станиславом Александровичем. По тексту автореферата следует высказать два замечания.

1) Нумерация соединений в автореферате начинается с 1, и не соответствует нумерации в диссертационной работе, что усложняет поиск более подробной информации о том или ином соединении. Обозначения некоторых соединений весьма запутаны, например [ТТФ][37], 43 (с. 14 автореферата).

2) В работе встречается выражение «соль ЭПР-активна», однако, корректнее было бы писать «соль дает разрешенный спектр ЭПР», поскольку термин «ЭПР-активна» в русскоязычной литературе не используется.

Отзыв, подписанный кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории № 33 Института органической химии имени Зелинского РАН Примоной Дарьей Олеговной и академиком Российской академии наук, доктором химических наук, профессором, заведующим отделом структурных исследований Института органической химии имени Зелинского Ананиковым Валентином Павловичем. Отзыв положительный, без замечаний.

Отзыв, подписанный заведующим Лабораторией халькогенорганических соединений Иркутского института химии имени Фаворского, доктором химических наук (по специальности 02.00.08 – химия элементарноорганических соединений), профессором, Потаповым Владимиром Алексеевичем. Отзыв положительный, без замечаний.

Отзыв, подписанный доктором химических наук, доцентом, ведущим научным сотрудником Лаборатории металл-органических координационных полимеров Института неорганической химии имени Николаева Сибирского отделения РАН Потаповым Андреем Сергеевичем. По содержанию автореферата имеется замечание.

1) На с. 7 автореферата указано, что выбор целевых соединений осуществлялся на основе квантово-химических DFT расчетов с использованием модели (U)B3LYP/6-31G(d) для расчета сродства к электрону. Представляется, что для термодинамических расчетов указанные функционал и особенно базис малого размера не являются оптимальными. В автореферате отсутствует информация, насколько хорошо предсказанные значения сродства к электрону согласовывались с экспериментальными данными, проводилось ли

сравнение различных вычислительных подходов, включающих другие базисы и функционалы.

2) На схеме 1 показано бромирование 2,1,3-бензотиадиазола N-бромсукцинимидом до тетрабромпроизводного и указывается, что метод впервые был предложен автором. Возможно, так оно и было, но опубликована эта методика была другими исследователями в 2021 году (выход 70%, 10.1039/D1TC03536C), а с участием автора диссертации – в 2023 году (выход 61%, 10.1002/cphc.202200876).

И еще один отзыв, подписанный старшим научным сотрудником Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений кандидатом химических наук (по специальности «неорганическая химия»), Пущкаревским Николаем Анатольевичем. При прочтении автореферата появилось несколько вопросов.

1) При обсуждении констант равновесий координации галогенид-ионов к селенадиазолу 31 не приведены данные для иодид-аниона, хотя полоса поглощения комплекса с ним наиболее сдвинута в длинноволновую область: определялась ли эта константа, и если нет, то почему?

2) В самом конце обсуждаются донорно-акцепторные комплексы с краун-эфирами, и постулируется «Льюисовская амбифильность» халькогенадиазолов, то есть, перенос заряда и от гетероцикла к краун-эфиру. Как можно понять этот обратный перенос, какие незаполненные орбитали участвуют со стороны краун-эфира?

3) Структуры соединения 48 с галогенид-анионами представляют собой необычные тетрамеры, связанные в том числе и слабыми водородными связями $\text{SH}\cdots\text{X}$. Предполагалась ли возможность получения подобных структур с использованием схожих по строению, но содержащих атомы азота гетероциклов 31? Вероятно, от солей состава [катион][48₄-X] можно перейти к нейтральным соединениям [31₄H-X] с протонированным атомом азота и $\text{NH}\cdots\text{X}$ водородной связью?

Все. Ответьте, пожалуйста, Екатерина Алексеевна.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Вопрос от д.х.н., проф. РАН Вербицкого Е.В., к.х.н. Квашнина Ю.А.. Если речь о введении других акцепторных заместителей, то ранее было показано, что введение нитро- и трифторметильных групп также повышает сродство к электрону, но в этой работе сконцентрировались на наиболее акцепторных заместителях. Если речь про какие-то дополнительные способы увеличения СЭ, то нашими коллегами также проведены расчеты СЭ для полициклических сопряженных систем. В этом случае СЭ может как немного увеличиваться, так и снижаться.

Что касается оптимальной величины СЭ, то для наших целей можно сказать «нет предела совершенству», поскольку большее сродство к электрону дает более термодинамически стабильные АР, а также позволяет использовать широкий спектр восстановителей с небольшими потенциалами окисления. Однако повышая сродство к электрону, мы можем столкнуться с уменьшением не только первого потенциала восстановления, что является плюсом, но и второго потенциала восстановления. Это может приводить образованию дианионов, которые могут быть нестабильны, а также скорее всего будут диамагнитны.

Отвечая на отзыв к.х.н. Николаевского С.А., 1) согласно ГОСТу 7.0.11—2011 о диссертации и автореферате диссертации нумерация не обязана сохраняться в автореферате, как в тексте диссертации. Поэтому я посчитала, что читателю автореферата будет удобнее, если нумерация соединений будет начинаться с 1. Согласна, такая нумерация может затруднять читателю автореферата поиск подробной информации в тексте диссертации.

Нумерация некоторых соединений была умышленно написана в таком виде, чтобы в рамках прочтения тех или иных графических частей автореферата и диссертации было сразу понятно о каких конкретно частицах идет речь на схемах, таблицах и рисунках. Возможно, это оказалось не лучшей идеей оформления.

2) Действительно, такой термин в русскоязычной литературе не используется. Я согласна с замечанием.

Отвечая на отзыв д.х.н., доцента Потапова А.С., 1) метод и базис, которые использовали в этой работе для расчета сродства к электрону выбран ранее в публикации: *Lonchakov, A. et al., Molecules 2013, 18 (8), 9850-9900*, где проводилось сравнение расчетных значений с экспериментальными. Адекватность расчетов в данной работе косвенно подтверждается линейными корреляциями между СЭ и потенциалами восстановления в изоструктурных сериях халькогенадиазолов.

2) Эксперименты по получению полигалогенированных халькогенадиазолов были выполнены до публикации итальянских исследователей, поэтому открытие этого метода получения можно считать независимым. Но действительно, публикация статьи с моим участием произошла позже публикации итальянских коллег.

Отвечая на отзыв Пушкаревского Николая Анатольевич, 1) попытки определения констант устойчивости комплекса 31 с иодид-ионом проводились, однако в условиях спектрофотометрического титрования при добавлении большого избытка иодида происходит обесцвечивание раствора, что указывает на некий побочный процесс, что не позволило провести корректное титрование.

2) Согласно расчету натуральных орбиталей связей (NBO) обратный перенос заряда с орбиталей гетероциклов на краун-эфиры в основном обусловлен взаимодействиями σ -МО связей E-N и C-N и неподеленной пары электронов атома халькогена с низшими Ридберговскими атомными орбиталями (3s, 3p) атомов O. Вклады этих взаимодействий в расчетные энергии связывания (E_b) составляют до 40%.

В рамках диссертационной работы рассматривалось только взаимодействие 31 и 48 с галогенидами тетраалкиламмонийных катионов и $[K(18\text{-краун-6})]^+$. Предложенная идея заслуживает рассмотрения, поскольку при протонировании молекулы 31 по одному из атомов азота в кристаллических структурах можно ожидать проявления водородных связей $NH\cdots X$ одновременно с халькогеновыми связями $E\cdots X$, однако сложно ожидать сходной стехиометрии и строения комплекса $[31_4H-X]$, поскольку в комплексе $[катион][48_4-X]$ на один атом X две молекулы 48 выступают донорами водородной связи. А при протонировании 31 на каждый атом X только одна молекула 31 выступит донором водородной связи.

Это вроде все отзывы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Остальные были без замечания.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Ну тогда переходим к следующему пункту нашей повестки. Выступает официальный оппонент, доктор химических наук, Постников Павел Сергеевич, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета. Да, Павел Сергеевич.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Ну, во-первых, хочется сказать «здравствуйте» всем членам ученого совета. Это был очень приятный повод опять вернуться в Новосибирск, в этот зал. Но, к сожалению, я сейчас должен выполнять свою, так скажем, немного негативную роль и пытаться ругать диссертанта за его работу, а ругать-то особо не за что. Я вообще получил искреннее удовольствие от чтения что диссертации, что автореферата, ибо работа написана в стиле классической органической химии, где не только показан синтез, но приведены и структурные исследования, и сделаны попытки систематизации данных. И, в общем-то,

это прекрасная работа знаменитой научной школы. Собственно говоря, удовольствие очень большое. Конечно, можно очень много хвалить данную работу.

И в контексте этого, в общем-то, те ключевые моменты, которые мне особо показались симпатичными. Во-первых, работы сделаны действительно на очень высоком экспериментальном уровне, как с точки зрения синтетических подходов, так и с точки зрения использования физико-химических методов анализа. Все выводы, все результаты являются весьма обоснованными, они точно также не противоречат общей логике органической химии, и, в общем-то, сделанные выводы существенно упирают наши фундаментальные знания о предмете исследований. С точки зрения научной новизны, она в данном случае безусловна, я, наверное, даже здесь не буду комментировать этот момент. А вот что бы мне хотелось отдельно отметить, это практическую значимость данной работы. Ведь формально мы сейчас понимаем, что методы органической химии все шире и шире используются именно в химии материалов. И в данном случае, принимая во внимание то, какие системы описаны, изучены, на мой взгляд, это действительно вносит очень большой вклад, по сути, эта работа является фундаментом для дальнейшего исследования свойств уже материалов.

Но, к сожалению, в силу того, что я оппонент, я не мог не найти несколько небольших замечаний по поводу данной работы. На самом деле, это было действительно некой попыткой найти тёмную кошку в тёмной комнате, а её там, возможно, и не было. Но тем не менее.

И первое замечание на самом деле является довольно стилистическим. На странице 16 литературного обзора в диссертации автор называет процесс восстановления побочным. Причем приводит процесс, где в результате побочного процесса продукты образуются с выходом 76%. Но по мне это очень странно, как для химика, называть такой процесс побочный, ведь он же приводит как раз к продуктам с выходом аж 76%. Ну как это может быть?

Вообще, с точки зрения терминологии, я считаю, что это диссертационное исследование должно начать определенную дискуссию. И первая дискуссия о том, а как правильно же называть халькогенные взаимодействия? Ведь формально в диссертации они названы халькогеновыми, но если мы говорим о логике русского языка, то скорее их правильнее было бы назвать халькогенными. Но мы простим, потому что на самом деле терминология в области химии невалентных взаимодействий в русском языке является еще не оформленной. Но здесь я не могу тоже упомянуть, потому что в тексте диссертации сигма-дырки называются дырами. На самом деле, мне кажется, здесь есть место для того, чтобы совершенствовать номенклатуру невалентных взаимодействий. И

мы можем, например, в понятийном аппарате ввести понятие «дырочка», «дырка», «дырища». И мне кажется, в линейке сера-селен-теллур это совершенно прекрасно бы прослеживалось.

Тем не менее, следующее замечание. Опять же, стилистическое, на странице 27 диссертации халькогенадиазолы названы супрамолекулярными синтонами. Но мне кажется, если мы говорим о супрамолекулярной химии, правильнее было бы их назвать тектонами, как структурнообразующими элементами.

Четвертое замечание. В разделе 2.1... На самом деле, этот вопрос уже звучал сегодня неоднократно. И в разделе 2.1 приводятся данные о сродстве к электрону для ряда 1,2,5-халькогенадиазолов, полученных методами квантово-химических расчетов. Апробация расчетов, адекватность расчетов. Я понимаю, что на этот вопрос уже было отвечено формально, но тем не менее я скажу один комментарий. Ведь зачастую всегда забывают, что адекватность расчетов очень легко проверяется по ИК-спектроскопии. Ведь формально результатом оптимизации мы всегда имеем некую картину вибрационных полос, полос колебаний. И элементарное сравнение экспериментального ИК-спектра с расчетным иногда позволяет действительно оценить адекватность расчетных методов.

Пятый вопрос. Реакция бромирования 1,2,5-халькогенадиазолов на странице 39 N-бромсукцинимидом приводит к получению полибромированных производных. Однако в тексте диссертации не приводится объяснение столь большой разницы в выходах при переходе от серы к селену. Ну, действительно, соответствующий серосодержащий гетероцикл бромится прекрасно, с селеном уже выход, там действительно, там очень большой выход был приведен.

Шестой вопрос. Автор анализирует широкий ряд 1,2,5-халькогенадиазолов, содержащих электронно-акцептованные заместители. У меня возник резонный вопрос. А почему CF_3 никак не был изучен ни теоретически, ни предпринимались попытки к его получению. Ведь это может быть очень интересное производное с точки зрения формально даже растворимости.

Седьмое замечание, опять же, стилистическое. Экспериментальная часть содержит пункт 3.2 – физические методы анализа. Но правильно ли их называть физическими методами анализа, когда мы привыкли к физико-химическим методам анализа?

И, наконец, восьмое замечание, скорее даже не замечание, а такой вопрос экспериментальный. В приложениях были приведены данные ТГ/ДСК для различных комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с краун-эфирами. И там не было, по крайней мере, я не увидел, явных пиков разложения данных продуктов. Здесь у меня вопрос чисто

практический, а предпринимались ли попытки вырастить монокристаллы методом сублимации?

Большое спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Так, а вывод?

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Формальные слова. Все эти замечания нисколько не умаляют ни значимости, ни научных результатов работы. И я должен это обязательно процитировать. В работе Радюш Екатерины Алексеевны на тему «Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств», решены важные задачи по развитию методов синтеза и синтеза новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов, установлению их состава, строению свойств и выявлению взаимосвязи между строением и свойствами. Представленная работа по своей актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пунктов 9–14 положения «О присуждений ученых степеней», утвержденного постановлением правительства. Автор, Радюш Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени, кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «органическая химия».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Павел Сергеевич. Екатерина Алексеевна, ответьте, пожалуйста.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Да, ну, начнем с первого вопроса. Так, я согласна с замечанием, более подходящей фразой в данном контексте будет «нецелевой» процесс.

Дальше, более интересный вопрос. И здесь у меня и развернутый ответ. Для обозначения вторичных связывающих взаимодействий в русскоязычной литературе, в частности с галогенами, часто используют как термин «галогенные», так и термин «галогеновые» связи. Однако большой академический словарь русского языка утверждает, что правильное применение будет у слова «галогенный», так что действительно, в диссертации, по аналогии, стоило употреблять термин «халькогенные» связи.

Переходим к третьему тоже очень интересному вопросу. Тектоны – это супрамолекулярные строительные блоки, способные самосборке в упорядоченные структуры. Синтоны – супрамолекулярные взаимодействия, позволяющие соединять

молекулярные строительные блоки (тектоны) запрограммированным и воспроизводимым путем. Но в примере на странице 27 речь идет об образовании халькогенно-азотных четырехугольников, что является синтоном.

Дальше. Что касается четвертого вопроса, уже прозвучал. Для соединений из данной работы адекватность расчетов не проверяли. Однако метод, который использовали в этой работе для расчета сродства к электрону выбран ранее в публикации: *Lonchakov, A. et al., Molecules 2013, 18 (8), 9850-9900*. Адекватность расчетов в данной работе косвенно подтверждается линейными корреляциями между СЭ и потенциалами восстановления в изоструктурных сериях халькогенадиазолов.

Пятый вопрос. Мы полагаем, что разница в выходах связана с большей растворимостью полигалогенированного бензоселенадиазола в кислой среде.

Шестой вопрос. Нет, в данной работе CF₃-замещенные соединения не рассматривались. До моей работы было показано, что CF₃-группы вносят значительный вклад в сродство к электрону (~0.5 - 0.6 эВ), но еще больший вклад вносят CN-группы (~0.9 эВ), поэтому мы сделали выбор в пользу циано-замещенных производных.

Седьмой вопрос. Согласна, вероятно лучше было бы назвать этот подраздел «физико-химические методы исследования».

Восьмой вопрос тоже очень интересный. Нет, не предпринимались. Это потенциально хороший метод получения сокристаллов. Однако для работы с данными соединениями, у которых достаточно разная температура испарения ($\Delta T > 50^\circ\text{C}$) и, вероятно, давление паров, подобрать условия будет довольно сложно, и мы подумаем в будущем о возможном использовании данного метода в дальнейшей работе.

Ну, а по поводу опечаток, да, извините, такова судьба.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Павел Сергеевич, удовлетворены?

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

Меня все устраивает.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Хорошо. Тогда переходим к выступлению второго оппонента. Кандидат химических наук Чуканов Никита Владимирович, старший научный сотрудник Лаборатории магнитно-резонансной микротомографии Международного томографического центра.

Официальный оппонент – к.х.н., Чуканов Никита Владимирович:

Мне, конечно, было очень приятно познакомиться с диссертацией, причем я это делал в предыдущих итерациях тоже, тоже мне было приятно. И особенно здорово, что я видел каждый раз профессиональный рост по мере прохождения Екатерины Алексеевны. Я каждый раз видел профессиональный рост, и, честно говоря, на текущей итерации, на защите диссертации, мне сложно было уже как-то критиковать эту работу. Если бы меня попросили как-то, одним словом, ее характеризовать, я бы сказал – емкая работа. Дело в том, что она по объему, скажем так, стандартный занимает объем для диссертации, но тем не менее там содержится очень много фактического материала. Ну давайте я коротко пройду по вот этим моментам. То есть, например, во введении стандартно, конечно же, указана актуальность работы и поставлены цели и задачи, как это положено, отражены научная новизна. И понятное дело, что так как работа посвящена 1,2,5-халькогенадиазолам, и во введении сказано, что эти соединения благодаря своему высокому положительному сродству к электрону, это делает их эффективными акцепторами электронной плотности. Литобзор в первую очередь понравился тем, что он просто обязателен к прочтению для того, чтобы понять, почему автор проводил те или иные исследования. Он содержит практически всю нужную информацию из литературы, которая объясняет, почему нужны были эти исследования. И он сам по себе интересен. В главе, посвященной обсуждению результатов, описан не только синтез самих халькогенадиазолов, но также и приведены другие физико-химические исследования, посвященные свойствам этих соединений. И тут Екатерина Алексеевна, конечно же, проявила себя как многогранный химик, то есть не только как химик-органик. Ей были проведены большинство РСА-экспериментов. Она очень подробно, на высоком уровне обсуждает также УФ-, ЭПР-спектроскопию, данные ЦВА анализа и другие вещи. В экспериментальной части были разработаны автором процедуры синтеза, приведены спектральные данные. Методики разработанные были описаны подробно, строение новых соединений доказано надежно с привлечением как раз рентгеноструктурного анализа, а также элементного анализа, масс-спектров высокого разрешения, ЯМР-спектров. Особенно внимательно я как раз обращал внимание на экспериментальную часть, и я сейчас плавно перейду уже к замечаниям тогда.

Во-первых, первые замечания, которые я встретил, это тоже в том числе, скажем так, описки неточности, например нумерация схем, а также указания растворителя в одной из схем, и она не совпадала с текстом. Я, честно говоря, подумал, что, может быть, даже и не надо их упоминать, но на самом деле здесь есть повод похвалить Екатерину Алексеевну. Это практически единственные опечатки, за которые зацепился глаз. И, соответственно,

это демонстрирует, что небольшое количество таких опечаток говорит о том, что очень легко читать работу и что она очень подробно вычитана.

Так, по поводу экспериментальной части. Одно из замечаний это, что на странице 44 указано, что соединения 38 и 49 синтезированы по модифицированным литературным методикам. В то же время, в экспериментальной части отсутствует методика для 38, а в методике для 49 ошибочно приведено соединение 53 в качестве исходного.

И еще одно замечание. На странице 52 упоминается образование 67 и 68, в то же время как в экспериментальной части автор не приводит методик для этих соединений. Возможно, он посчитал для себя, что это не совсем удачный эксперимент, хотя в структуре 68 в то же время была подтверждена РСА.

В общем случае, высказанные вопросы и замечания не затрагивают сути работы, не вступают с основными положениями диссертации и не снижают общую высокую оценку. На основании проведенного анализа и рассмотрения по существу полученных соискателем результатов считаю, что исследование Радюш Екатерины Алексеевны является заметным вкладом в решение актуальной научно-практической задачи синтеза исследования свойств 1,2,5-халькогенадиазолов в реакциях с переносом заряда. Диссертационная работа является цельным завершенным исследованием, которое по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности научной новизны, объема и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и соответствует критериям, изложенным в пунктах 9-14 положения 842 «О присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением правительства. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 органическая химия в области исследований пункта 1.4.7. И по актуальности избранной темы, степени обоснованности научных положений и выводах их достоверности, новизне и практической значимости диссертационная работа соответствует всем требованиям ВАКа, порядка присуждения ученых степеней. Ее автор, Радюш Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени и кандидата химических наук по специальности 1.4.3 органическая химия.
Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Никита Владимирович. Екатерина Алексеевна, ответьте, пожалуйста.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Спасибо за отзыв. Итак, приступим к вопросам. На первый вопрос, да, действительно допущена опечатка в схемах, так уж вышло.

Отвечая на второй вопрос, то да, опять же, допущена опечатка. Описание эксперимента должно соответствовать тексту при обсуждении результатов. Реакция проводилась и в пиридине, и в толуоле, выходы в обоих случаях хорошие. Поэтому такая путаница вышла.

Что касается третьего вопроса. Для соединения **38** модификации были незначительными и не привели к увеличению выхода продукта, тем не менее стоило привести описание модифицированной методики. В описании методики получения соединения **49** действительно допущена опечатка в нумерации веществ.

Что касается четвертого вопроса, да, так как получить целевой продукт не удалось, а полученные продукты **67** и **68** – это известные соединения, я посчитала, что описание данных экспериментов является нецелесообразным. Вот и все. Это все вопросы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Никита Владимирович, удовлетворены?

Официальный оппонент – к.х.н., Чуканов Никита Владимирович:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Хорошо, тогда переходим к пункту общей дискуссии. К микрофону.

Д.ф-м.н., Багрянская Ирина Юрьевна:

Я хочу обратить внимание, как руководитель группы рентгеноструктурного анализа, что действительно Екатерина Алексеевна, хочу подтвердить слова научного руководителя, за эти несколько лет полностью освоила метод рентгеноструктурного анализа, полностью самостоятельно сейчас может работать на приборах, на дифрактометрах. Причем хочу отметить ее качество как экспериментатора. Она не просто нажимает кнопки, потому что у нас очень много сейчас на приборах делается автоматически, она именно пытается понять, как прибор работает, как там генератор, как там на трубке напряжение повышать, понижать. У нас очень большие... Ну, прибор старый, у нас очень большие проблемы с низкой температурой снимать. Екатерина Алексеевна не боится там эти все дююары подсоединять, шланги, берет разводной ключ все это самостоятельно делает, запускает низкотемпературный эксперимент и, мне кажется, вот это диссертация должна была защищаться по двум специальностям по органической химии и по физической химии. Вот как-то так. Так что я думаю, что если бы это было несколько месяцев позже, то эта диссертация должна была по двум специальностям защищаться. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Кто-нибудь еще хочет выступить?

Ну, давайте я тогда резюмирую. Я согласен, что это как раз та диссертация, ради которой и стоило вводить дополнительные специальности, но это откладывало бы на полгода примерно, как минимум, поэтому они принимали решение...

Так, Павел Сергеевич не может успокоиться.

Официальный оппонент – д.х.н., проф. Постников Павел Сергеевич:

На самом деле, как доктор наук по обоим специальностям, и по органической, и по физической химии, мне все-таки бы хотелось сказать, что эта работа, на мой взгляд, является классической органической химией. Я еще раз могу повторить, что на самом деле активное использование физико-химических методов анализа, методологии физической химии в органической, на мой взгляд, может только приветствоваться, это только украшает работу. А в целом, свое мнение я уже сказал, и на мой взгляд, это яркая, красивая, полная работа, которая более чем соответствует уровню кандидата химических наук.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Ну что, тут тогда, в общем, дальше обсуждать глубоко нечего. В общем, нет ни малейших сомнений лично у меня, что никто Екатерина Алексеевна соответствует искомой степени. Сейчас предоставляем ей слово для заключительного.

Радюш Екатерина Алексеевна:

Что хочется сказать в заключение? Конечно, всем спасибо присутствующим за внимание к моей диссертации. Также хотелось поблагодарить коллектив Лаборатории гетероциклических соединений и Группы рентгеноструктурного анализа за их заботу и внимание к моей работе, к синтезам, к обсуждениям, к постановке моего взгляда на научный мир, так сказать, поддержки в конце концов. Конечно, хочется выразить благодарность своему научному руководителю, который прошел со мной этот очень долгий путь от студента-лаборанта до настоящего специалиста, и мы с ним вдвоем сквозь бурю и снег прошли все это вместе. Ну и еще раз хочу поблагодарить всех за внимание, очень большое спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Переходим к выборам счетной комиссии. В состав счетной комиссии предлагаются Артемьев Александр Викторович, Ткачев Алексей Васильевич и Яровая Ольга Ивановна. Кто «за»?

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Артемьева нету.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А куда он делся? Он не мог уйти. Давайте тогда заменяем его на Эльвиру Эдуардовну Шульц. Кто «за» вот такой состав комиссии, прошу голосовать. «Против». «Воздержались». Единогласно. Прошу счетную комиссию приступить к работе.

Слово для представления результатов голосования предоставляется Шульц Эльвире Эдуардовне.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шульц Эльвира Эдуардовна:

Итак, состав избранной комиссии: Шульц, Яровая и Ткачев. Комиссия избрана для подсчёта голосов при тайном голосовании по вопросу о присутствии Радюш Екатерине Алексеевне учёной степени кандидата химических наук. Состав диссертационного совета в количестве 21 человек. Присутствовало на заседании 16 членов совета, в том числе докторов наук по рассматриваемой диссертации 14. Роздано бюллетеней 16. Осталось не розданных 5, оказалось в урне 16. Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата химических наук Радюш Екатерины Алексеевны: «за» – 16, «против» – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Кто за то, чтобы утвердить результаты голосования? «За», «против», «воздержались»? Поздравляем. Теперь нам нужно принять заключение. Есть замечания? Да, Алексей Васильевич? Екатерина Алексеевна, это Вам важно, слушайте замечания. Екатерина Алексеевна?

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Ткачев Алексей Васильевич:

Во-первых, у меня предложение. Прежде чем рассылать членам диссертационного совета проект заключения, который, по всей видимости, готовил соискатель, нужно, чтобы какой-нибудь грамотный человек посмотрел и устранил всякие мелкие неточности,

которых очень много. Вот для начала мне хотелось бы сказать что самое начало выглядит так: «аттестационное дело, решение диссертационного совета о присуждении...» и дальше, мне кажется, надо написать: «решение диссертационного совета по вопросу присуждения», потому что дальше излагаются... что мы слушали и все причины что принимали во внимание, а дальше в конце решение. То есть это дело по «решению вопроса», мне кажется.

Дальше: соискатель получила диплом специалиста по направлению «Химик. Преподаватель химии». Обычно указывают, где она это получила, университет или институт. Здесь это не указано. Мне кажется, должно быть указано, потому что во всех остальных делах у нас было так.

Дальше есть такие выражения неудачные, например, «экзамен по специальности сдан на оценку...» такую-то. Ну так не говорят, «на оценку такую». «С оценкой» может быть.

Дальше в качестве примера «Павел Сергеевич Постников, профессор исследовательской школы...», а дальше «Федерального Государственного Автономного Образовательного Учреждения...» и так далее, и так далее все 12 слов заглавной буквой. Это не по правилам русского языка. С заглавной буквы пишутся определенные слова. Надо посмотреть, как это пишется по правилам. Такого много буквально на каждой странице. Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования, все слова с большой буквы. Это неправильно.

«Соискатель имеет 5 статей в научных журналах...». Может быть, в разговорном языке это и принято, но в печатном виде смотрится странно. Может быть «имеет...», или автор «5-и статей...», или «соавтор 5-и статей...». Как-нибудь, да.

Дальше мне кажется нужно избегать использования сокращений поскольку этот документ общего назначения, сокращение без расшифровки типа РСА... что еще... ЦВА, DFT... они просто не уместны. Они по одному разу употребляются. Можно полностью написать, проблем с этим не будет.

Ну и собственно, да, «апробация на Российских и Международных конференциях». Российских и международных написано с большой буквы, что тоже не по правилам русского языка. Обратите на это внимание. А по содержательной части у меня замечаний нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Хорошо, спасибо. Еще какие-то комментарии, замечания есть? Тогда предлагается принять заключение с учетом исправления замечаний, которые указал Алексей

Васильевич. Кто «за»? «Против»? «Воздержались»? Единогласно. Все, спасибо! Эта защита закончена. Следующую начинаем в 11.35.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН

Учёный секретарь диссертационного совета
д.х.н.



Волчо К.П.

Лузина О.А.