

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.192.01 НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ НОВОСИБИРСКОГО ИНСТИТУТА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 6 октября 2023 № 16

О присуждении Радюш Екатерине Алексеевне, гражданке РФ, учёной степени кандидата химических наук. Диссертация «Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств», по специальности 1.4.3 – органическая химия принята к защите 19 мая 2023 года (протокол заседания №8) диссертационным советом 24.1.192.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, Приказ № 714/нк от 02 ноября 2012 года.

Соискатель Радюш Екатерина Алексеевна работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН). В 2018 г окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Факультет естественных наук по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (кафедра органической химии), получила диплом с отличием специалиста по направлению «Химик. Преподаватель химии». В 2018-2022 г. прошла обучение в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), по направлению 04.06.01 «Химические науки».

Экзамен по специальности (органическая химия) сдан 28 апреля 2022 г. с оценкой «удовлетворительно», по истории и философии науки – 18 июня 2019 г. с оценкой «хорошо», по иностранному языку (английский) – 16 июня 2020 г. с оценкой «хорошо».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. 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;
2. 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;

дали положительные отзывы о диссертации.

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

[заключение составлено заведующим кафедрой органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения Высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", д.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия, профессором кафедры органической химии) Стужиным Павлом Анатольевичем] в своем положительном заключении указала, что диссертационная работа является завершенным и актуальным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на следующем. Официальные оппоненты – специалисты в области синтетической органической химии, супрамолекулярной химии, в том числе в области вторичных связывающих (нековалентных) взаимодействий и физической химии. В ведущей организации проводятся исследования в области химии гетероциклов, прежде всего макрогетероциклов, включая издание одноименного профильного журнала. Сотрудники ИГХТУ также внесли вклад в химию халькогенадиазолов: в ИГХТУ разрабатываются синтетические подходы к получению макрогетероциклов (фталоцианинов, субпорфиразинов и др.) декорированных халькогенадиазолами, исследуются строение и свойства этих соединений.

Соискатель имеет 5 опубликованных работ, которые включены в перечень международных рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций; 17 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Авторский вклад соискателя в работы заключается в непосредственном участии на всех этапах получения научного знания: анализе известных данных, планировании исследования, проведении синтезов и рентгено-структурного анализа полученных соединений, интерпретации полученных результатов и подготовке материала к публикации.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Semenov N. A., **Radiush E. A.**, Chulanova E. A., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., Kadilenko E. M., Bagryanskaya I. Yu., Irtegova I. G., Bogomyakov A. S., Shundrin L. A., Gritsan N. P. and Zibarev A. V., Design, synthesis and isolation of a new 1,2,5-selenadiazolidyl and structural and magnetic characterization of its alkali-metal salts // *New J. Chem.* – 2019, – V. 43, – N. 41, – P. 16331–16337.
2. Chulanova E. A., **Radiush E. A.**, Shundrina I. K., Bagryanskaya I. Yu., Semenov N. A., Beckmann J., Gritsan N. P. and Zibarev A. V., Lewis ambiphilicity of 1,2,5-chalcogenadiazoles for crystal engineering: Complexes with crown ethers // *Cryst. Growth Des.* – 2020, – V. 20, – N. 9, – P. 5868-5879.
3. **Radiush E. A.**, Pritchina E. A., Chulanova E. A., Dmitriev A. A., Bagryanskaya I. Yu., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., Gritsan N. P., Zibarev A. V. and Semenov N. A., Chalcogen-bonded donor–acceptor complexes of 5,6-dicyano[1,2,5]selenadiazolo[3,4-*b*]pyrazine with halide ions // *New J. Chem. – New Journal of Chemistry*, 2022, – V. 46, – N. 30, – P. 14490-14501.
4. Chulanova E. A., **Radiush E. A.**, Balmohammadi Y., Beckmann J., Grabowsky S. and Zibarev A. V., New charge-transfer complexes of 1,2,5-chalcogenadiazoles with tetrathiafulvalenes // *CrystEngComm* – 2022, – V. 25, – N. 3, – P. 391-402.
5. Chulanova E. A., **Radiush E. A.**, Semenov N. A., Hupf E., Irtegova I. G., Kosenkova Y. S., Bagryanskaya I. Yu., Shundrin L. A., Beckmann J. and Zibarev A. V., Tuning Molecular Electron Affinities against Atomic Electronegativities by Spatial Expansion of a π -System // *ChemPhysChem* – 2023, – V. 24, – N. 9, – P. e202200876.

На автореферат диссертации поступило 7 положительных отзывов с высокой оценкой работы:

- 1) Отзыв заведующего Лабораторией синтеза комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), д.х.н, проф. РАН Соколова

Максима Наильевича;

- 2) Отзыв директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), д.х.н, проф. РАН Вербицкого Егора Владимировича и научного сотрудника Лаборатории перспективных органических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), к.х.н. Квашнина Юрия Анатольевича;
- 3) Отзыв научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), к.х.н. Астафьевой Татьяны Вадимовны и старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), к.х.н. Николаевского Станислава Александровича;
- 4) Отзыв заведующего Отделом структурных исследований Федерального государственного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), академика РАН, д.х.н., проф. Ананикова Валентина Павловича и старшего научного сотрудника лаборатории №33 Федерального государственного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), к.х.н. Примы Дарьи Олеговны;
- 5) Отзыв заведующего Лабораторией халькогеноорганических соединений Федерального государственного учреждения науки Иркутский институт химии им А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН), д.х.н., проф. Потапова Владимира Алексеевича;
- 6) Отзыв ведущего научного сотрудника Лаборатории металл-органических

координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), д.х.н. доцент Потапова Андрея Сергеевича;

- 7) Отзыв старшего научного сотрудника Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), к.х.н. Пушкаревского Николая Анатольевича.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполнения диссертационного исследования предложены инструменты молекулярного дизайна электронных акцепторов с различным сродством к электрону на основе халькогенадиазолов, показана возможность создания очень сильных акцепторов. Разработаны методики синтеза производных бензо- и азабензохалькогенадиазолов. Результаты диссертационного исследования демонстрируют границы применимости некоторых органических реакций для синтеза производных халькогенадиазолов, например, реакций бромирования бензохалькогенадиазолов по бензольному кольцу N-бромсукцинимидом и реакции Розенмунда-Брауна в отношении бромзамещенных бензо- и азабензохалькогенадиазолов.

С помощью экспериментальных и теоретических методов проведена оценка акцепторной силы полученных соединений. Наиболее акцепторный халькогенадиазол восстановлен в анион-радикал, выделенный в виде термически стабильных солей. Продемонстрировано влияние кристаллической структуры анион-радикальных солей на их магнитные свойства. Также, синтезирована серия кристаллических комплексов с переносом заряда между халькогенадиазолами и тетратиофульваленом и бисэтилендитиотетратиофульваленом, показавших слабые полупроводниковые свойства.

Синтезирована серия комплексов халькогенадиазолов с основаниями Льюиса (галогенид-ионами и краун-эфирами), построенных на халькогенных связях. Расширены представления о прочности и разнообразии молекулярного и кристаллического строения таких комплексов. Продемонстрировано изменение оптических свойств халькогенадиазолов при координации анионов к атому халькогена. Анализ способности к образованию супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов халькогенадиазолов создает основу для разработки новых рецепторов и сенсоров оснований Льюиса, прежде всего анионов. Таким образом, работа вносит оригинальный новый вклад в органическую химию халькоген-азотных π -гетероциклов.

Синтезированные анион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда представляют интерес для молекулярной спинтроники и электроники как потенциальные компоненты магнитных и электропроводных (фотоактивных) функциональных материалов. А донорно-акцепторные комплексы представляют интерес для инженерии кристаллов, молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов и органокатализа.

Для экспериментальной работы диссертантом использованы современное сертифицированное оборудование и физико-химические методы исследования, приведены полные спектральные и аналитические характеристики новых соединений, а полученные результаты находятся в согласии с существующими теоретическими представлениями.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, что подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в научных журналах, а также апробацией на российских и международных конференциях.

Соискателем внесен существенный вклад в формирование общего направления работы. Соискателем 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 анализа.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается последовательным изложением материала и взаимосвязью выводов с поставленными задачами.

На заседании 06.10.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Радюш Екатерине Алексеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, участвовавших в заседании, из них 14 докторов наук по специальности «1.4.3 – Органическая химия», из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16 человек, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

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

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н.

06.10.2023



Волчо К.П.

Лузина О.А.