

Утверждаю

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Новосибирский институт
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук
д.ф.-м.н., профессор



Е.Г. Багрянская Е.Г. Багрянская

«*28*» *апрель* 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Диссертация Радюш Екатерины Алексеевны «Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадiazолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств» выполнена в Лаборатории Гетероциклических Соединений НИОХ СО РАН.

Соискатель Радюш Е.А. работала в НИОХ СО РАН с сентября 2016 г. в должности лаборанта, с сентября 2018 г. в должности инженера, затем с января 2019 г. переведена на должность младшего научного сотрудника Лаборатории Гетероциклических Соединений НИОХ СО РАН.

В июне 2018 года Радюш Е.А. окончила Новосибирский Государственный Университет, факультет естественных наук по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия (кафедра органической химии), с июля 2018 по сентябрь 2022 г. обучалась в очной аспирантуре НИОХ СО РАН (приказ о зачислении № 78 от 17.07.2018).

Диплом об окончании аспирантуры № 105424 6509160 выдан 28 июня 2022 (направление подготовки 04.06.01 Химические науки).

Тема диссертационной работы утверждена на заседании ученого совета НИОХ СО РАН (протокол № 7 от 28.09.2018 г.).

Научный руководитель – к.х.н. Семенов Николай Андреевич, занимает должность заведующего Лабораторией Гетероциклических Соединений НИОХ СО РАН.

Отзыв рецензента к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории Магнитно-Резонансной Микротомографии Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук Чуканова Никиты Владимировича – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Радюш Е.А. посвящена синтезу и изучению электроакцепторных свойств производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Разработаны методы синтеза полигалогенированных бензохалькогенадиазолов, селенадиазолопиридинов, дицианоселенадиазолопиразина, а также их анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов. Исследована взаимосвязь строения производных 1,2,5-халькогенадиазолов со сродством к электрону и электрохимическим потенциалом восстановления, а также строением и прочностью образуемых ими супрамолекулярных комплексов. Диссертационная работа является самостоятельно выполненной законченной научно-квалификационной работой.

Актуальность темы

Природные и синтетические гетероциклические соединения играют важную роль в органической химии, науках о жизни и материаловедении. В контексте материаловедения интерес вызывают различные халькоген-азотные гетероциклы, благодаря привлекательному набору свойств. Известно большое количество халькоген-азотных гетероциклических систем, причем в ряде случаев нейтральные и заряженные халькоген-азотные π -гетероциклы обладают открытой электронной оболочкой, т.е. являются долгоживущими радикалами. На данный момент одним из наиболее активно изучаемых классов халькоген-азотных гетероциклических соединений являются 1,2,5-халькогенадиазолы и 2,1,3-бензохалькогенадиазолы (халькоген = S, Se, Te). Это обусловлено тем, что они обладают высоким положительным сродством к электрону, т.е. их анион-радикалы (АР) термодинамически стабильнее нейтральных молекул, что делает их эффективными акцепторами электронной плотности. Поэтому они часто используются как акцепторные компоненты различных низкомолекулярных и полимерных полупроводниковых материалов в органической электронике. Также халькогенадиазолы перспективны для дизайна и синтеза анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда (КПЗ). Долгоживущие халькоген-азотные АР могут быть использованы как строительные блоки новых молекулярных магнитных материалов, а КПЗ – как компоненты электропроводящих материалов для органической электроники. Также, 1,2,5-халькогенадиазолы способны образовывать вторичные связывающие взаимодействия между атомом халькогена и основаниями Льюиса – так называемые халькогенные связи, за

счет чего образуются супрамолекулярные комплексы. Образование таких комплексов интересно с точки зрения молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов, инженерии кристаллов и органокатализа.

Научная новизна работы

В результате данной работы получен ряд ранее неизвестных производных 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и супрамолекулярных комплексов с нейтральными и заряженными нуклеофилами. Всего синтезировано 34 новых соединения. Строение 39 соединений, в том числе 4 ранее известных, охарактеризовано методом РСА, часть данных о кристаллических структурах депонированы в Кембриджскую базу структурных данных. Экспериментально и теоретически продемонстрирована взаимосвязь строения с электроакцепторными свойствами халькогенадиазолов. Синтезирован один из самых сильных акцепторов во всем классе производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Полученные анион-радикальные соли охарактеризованы РСА, ЭПР в растворе и твердом теле, а также при помощи SQUID-магнитометрии. Показано, что кристаллическая упаковка и вслед за этим магнитные свойства полученных солей значительно меняются при минимальном изменении состава. Синтезированные анионные донорно-акцепторные комплексы с различными катионами обладают разнообразными кристаллическими упаковками. В одном случае наблюдается образование редкой пентафуркатной халькогенной связи. В отличие от ранее изученных аналогичных комплексов, в новых комплексах халькогенная связь имеет в основном электростатическую и дисперсионную природу.

Теоретическая значимость работы

Полученные результаты вносят оригинальный новый вклад в органическую химию халькоген-азотных π -гетероциклов. В частности, 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. Кроме того, показана возможность настройки акцепторных свойств производных халькогенадиазолов путем синтетических модификаций. Расширены представления о прочности супрамолекулярных комплексов халькогенадиазолов, и разнообразии молекулярного и кристаллического строения таких комплексов.

Практическая значимость работы

Разработаны методики синтеза различных производных бензо- и азабензохалькогенадиазолов. Предложены инструменты молекулярного дизайна

электронных акцепторов с различным сродством к электрону на основе халькогенадиазолов, показана возможность создания очень сильных акцептов. Анализ способности к образованию супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов халькогенадиазолов создает основу для разработки новых рецепторов и сенсоров основанию Льюиса, прежде всего анионов.

Методология и методы исследования

Химические эксперименты выполнялись с помощью современных методов органического синтеза, в том числе с применением перчаточного бокса и техники Шленка для работы в инертной среде. Полученные вещества охарактеризовывались с использованием ряда физико-химических методов исследования: РСА, ЭПР и ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии и SQUID-магнитометрии, а также элементного анализа. Для более детального понимания свойств полученных веществ проводились квантово-химические расчёты методами DFT, а также NBO и QTAIM-анализ.

Степень достоверности

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 признании мировым научным сообществом.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.3 Органическая химия.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательской практике НИОХ СО РАН, а также в лабораториях других научных организаций: Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка), Иркутском институте химии им. Фаворского СО РАН (г. Иркутск), Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск), Институте «Международный томографический центр» СО РАН (г. Новосибирск), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

Полнота опубликования результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых международных журналах и тезисы 13 докладов на российских и международных конференциях.

Статьи в рецензируемых журналах:

1. N. A. Semenov, E. A. Radiush, E. A. Chulanova, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, E. M. Kadilenko, I. Y. Bagryanskaya, I. G. Irtegova, A. S. Bogomyakov, L. A. Shundrin, N. P. Gritsan and A. V. Zibarev, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 16331–16337.
2. E. A. Chulanova, E. A. Radiush, I. K. Shundrina, I. Y. Bagryanskaya, N. A. Semenov, J. Beckmann, N. P. Gritsan and A. V. Zibarev, *Cryst. Growth Des.*, 2020, **20**, 5868–5879.
3. E. A. Radiush, E. A. Pritchina, E. A. Chulanova, A. A. Dmitriev, I. Y. Bagryanskaya, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev and N. A. Semenov, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 14490–14501.
4. E. A. Chulanova, E. A. Radiush, Y. Balmohammadi, J. Beckmann, S. Grabowsky and A. V. Zibarev, *CrystEngComm*, 2022, 811–824.
5. E. A. Chulanova, E. A. Radiush, N. A. Semenov, E. Hupf, I. G. Irtegova, Y. S. Kosenkova, I. Y. Bagryanskaya, L. A. Shundrin, J. Beckmann and A. V. Zibarev, *ChemPhysChem*, 2023, DOI:10.1002/cphc.202200876

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Radiush E.A. Semenov N.A., Bagryanskaya I.Yu. and Zibarev A.V., Novel 1,2,5-chalcogenadiazoles – effective electron density acceptors for molecular functional materials. 4th European Crystallography School (ECS4), Warsaw, Poland, July 2-7, 2017, P. 95 – стендовый доклад
2. Радюш Е.А., Семенов Н.А., Багрянская И.Ю. и Зибарев А.В., Новые 1,2,5-халькогенадиазолы – эффективные акцепторы электронов для функциональных молекулярных материалов. Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2018), Новосибирск-Шерегеш, 9-16 марта, 2018, с. 161 – стендовый доклад
3. Радюш Е.А., Семенов Н.А., Новые 1,2,5-халькогенадиазолы — эффективные акцепторы электронов. 56-я Международная научная студенческая конференция (МНСК), Новосибирск, 22–27 апреля, 2018, с. 124 – устный доклад
4. Semenov N.A., Radiush E.A., Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Bagryanskaya I.Yu., Gritsan N.P., Zibarev A.V., Design, synthesis, structural and functional characterization of novel paramagnetics based on 1,2,5-chalcogenadiazolidyls. International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (SPCT-2018), Novosibirsk, September 10-15, 2018, P. 72 – устный доклад

5. Semenov N.A., Radiush E.A., Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Bagryanskaya I.Yu., Gritsan N.P., Zibarev A.V.; 1,2,5-chalcogenadiazoles – efficient electron acceptors for the design of paramagnetics and anion. International conference ORGEL-2019, Novosibirsk, September 23-29, 2019, P. 48 – устный доклад
6. Radiush E.A., Semenov N.A., Chulanova E.A., Zibarev A.V., Charge transfer chemistry of novel strong electron acceptor –5,6-Dicyano-1,2,5-selenadiazolo[3,4-b]pyrazine. International conference ORGEL-2019, Novosibirsk, September 23-29, 2019, P. 77 – стендовый доклад
7. Radiush E.A., Semenov N.A., Chulanova E.A., Zibarev A.V., Charge transfer chemistry of novel strong electron acceptor - 5,6-dicyano-1,2,5-selenadiazolo[3,4-b]pyrazine. International Workshop Tools for Chemical Bonding 2019 (TCB 2019), Bremen, Germany, July 14-19, 2019, P. 15 – стендовый доклад
8. Radiush E.A., Semenov N.A., Zibarev A.V., Charge transfer chemistry of novel strong electron acceptor –5,6-dicyano-1,2,5-selenadiazolo[3,4-b]pyrazine. 6th European Crystallographic School (ECS6), Budapest, Hungary, July 4-10, 2021, P. 43 – стендовый доклад
9. Радюш Е.А., Семенов Н.А., Зибарев А.В., 5,6-дициано-1,2,5-селенадiazоло[3,4-b]пиразин - эффективный акцептор электронов. Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений (КОСТ-2021), Сочи, 12-16 октября, 2021, с. 267 – стендовый доклад
10. Семенов Н.А., Радюш Е.А., Чуланова Е.А., Зибарев А.В., 1,2,5-халькогенадiazолы – эффективные акцепторы электрона для материаловедения и супрамолекулярной химии. Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений (КОСТ-2021), Сочи, 12-16 октября, 2021, с. 140 – устный доклад
11. Чуланова Е.А., Радюш Е.А., Багрянская И.Ю., Зибарев А.В., Комплексы с переносом заряда на основе производных тетратиафульвалена и 1,2,5-халькогенадiazолов. IX Молодёжная конференция ИОХ РАН, Москва, 11-12 ноября, 2021, с. 268 – устный доклад
12. Чуланова Е.А., Радюш Е.А., Багрянская И.Ю., Зибарев А.В., Замещенные 1,2,5-халькогенадiazолы как акцепторы электрона в комплексах с переносом заряда. Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» СПОХ-2021, Новосибирск, 9-11 июня, 2021, с. 119 – устный доклад
13. Семенов Н.А., Радюш Е.А., Чуланова Е.А., 1,2,5-Халькогенадiazолы – доноры халькогенной связи для молекулярного распознавания и сенсорики. Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2022), п. Шерегеш, 20-26 марта, 2022, с. 46 – устный доклад

14. Радюш Е.А., Семенов Н.А., Пономарева Я.А., Зибарев А.В., Супрамолекулярные комплексы 1,2,5-селенадiazолов с галогенид-ионами: синтез, молекулярное и кристаллическое строение. Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2022), п. Шерегеш, 20-26 марта, 2022, с. 105 – устный доклад

15. Radiush E.A., Semenov N.A., Ponomareva Y.A., Zibarev A.V., Chalcogen-bonded donor-acceptor complexes of 1,2,5-selenadiazoles with halide ions. 2nd International symposium “Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and crystal engineering” (NCI-2022), Moscow, November 14-16, 2022, P. 112 – устный доклад

16. Semenov N.A., Radiush E.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V., 1,2,5-chalcogenadiazoles - donors of chalcogen bonding for molecular recognition and sensorics. 2nd International symposium “Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and crystal engineering” (NCI-2022), Moscow, November 14-16, 2022, P. 52 – устный доклад

17. Semenov N.A., Radiush E.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V., 1,2,5-chalcogenadiazoles - donors of chalcogen bonding for molecular recognition and sensorics. 15th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-15), Florianopolis, Brazil, November 28 – December 2, 2022, P OP27 – устный доклад

Личный вклад автора.

Вклад, внесенный соискателем 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. 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. Часть данных рентгеноструктурного анализа предоставлены Багрянской И.Ю. Данные циклической вольтамперометрии и спектроскопии ЭПР предоставлены Иртеговой И.Г., Шундриным Л.А. и Одинцовым Д.С. Данные квантово-химических расчетов предоставлены Чулановой Е.А., Грицан Н.П., Притчиной Е.А. Данные магнитометрических измерений предоставлены Богомяковым А.С. Соискатель осуществлял подготовку всех публикаций к печати и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных

конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Во время выполнения диссертационной работы Радюш Е.А. проявила себя самостоятельным и квалифицированным исследователем.

Радюш Е.А. являлась исполнителем проектов РФФИ (№16-33-00415, №17-53-12057, №20-43-543016 и №20-33-90232), РНФ (№18-73-00225 и №21-73-10291), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-1533.2021.1.3), проекта Фонда им. Геннадия Комиссарова (конкурс «Молодые ученые», проект № 10114), а также бюджетного проекта по государственной программе «Фундаментальные исследования «Для долгосрочного развития и обеспечения конкурентноспособности общества и государства»» НИОХ СО РАН «Функционально-ориентированный синтез органических парамагнетиков».

Диссертация "Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств" Радюш Екатерины Алексеевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Новосибирского института Органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН 21 апреля 2023 года. Присутствовало на заседании 27 чел, в том числе 8 докторов наук и 19 кандидатов наук.

Результаты голосования:

«за» – 27 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.,
протокол № 6 от 21 апреля 2023 г.

Председатель объединенного научного семинара

Директор НИОХ СО РАН

д.ф.-м.н., профессор

Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н.



Е.Г. Багрянская

Р.А. Бредихин