

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Сухоруков А.Ю. (председатель), д.х.н. Ферштат Л.Л., д.х.н. Баранин С.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Гуляева Дмитрия Александровича «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции»**, (научный руководитель – д.х.н. Третьяков Е. В.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Гуляева Д. А. “Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. В последние годы наблюдается рост интереса к стабильным органическим радикалам, высокоспиновым органическим системам, их применению в области как фундаментальных, так и прикладных исследований. Использование органических парамагнетиков открыло новую эру в дизайне магнитных материалов, и одномолекулярных устройств для спинтроники. Особое внимание привлекли 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы, также известные как радикалы Блаттера.

Радикалы Блаттера являются семейством высокостабильных органических радикалов, которые поглощают в видимом диапазоне и способны претерпевать обратимые окислительно-восстановительные переходы с относительно узким электрохимическим окном. Радикалы Блаттера применялись в качестве фотодетекторов, эмиссионных материалов для органических светодиодов и жидкокристаллических фотопроводников,

использовались в контролируемой реакции полимеризации, молекулярной электронике и молекулярном магнетизме.

Высокий интерес к радикалам Блаттера способствовал развитию их химии, получению множества полифункциональных производных, выявлению присущих им магнитно-структурных корреляций. Вместе с тем, в широком ряду полученных парамагнетиков Блаттера имеется лишь ограниченное число производных, содержащих в качестве заместителя атом фтора. Поскольку введение атома фтора в молекулы соединений способно оказывать существенное влияние на их упаковку в кристалле, то в случае парамагнетиков, в том числе радикалов Блаттера, их фторирование может служить способом влияния на магнитное поведение кристаллических образцов, а также окислительно-восстановительные потенциалы парамагнетиков, летучесть и другие физические свойства. Таким образом, принимая во внимание всё вышеперечисленное, развитие методов получения фторированных и полифторированных радикалов Блаттера, установление их структуры и изучение магнитных свойств – важная и актуальная задача в области органических радикалов и молекулярного магнетизма, на решение которой направлена данная работа.

Новизна работы заключается в том, что в результате исследования были синтезированы новые фторированные и полифторированные 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы. Фторированные парамагнетики были получены в виде монокристаллических образцов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

Выполнен анализ магнитных свойств дифтор- и полифтор-производных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила. Впервые показано, что введение атома фтора в фенильные заместители 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила приводит к уменьшению расстояния между парамагнитными центрами в твердых фазах парамагнетиков и значительному увеличению энергии антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Выявлены закономерности влияния расположения и числа атомов фтора в 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалах на их окислительно-восстановительные потенциалы. Показано, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо, давая высокостойкие катионы (при окислении) и анионы (при восстановлении).

Практическая значимость проведенных исследований заключается в том, что в результате исследования были синтезированы новые фторированные и полифторированные 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы. Фторированные парамагнетики были получены в виде монокристаллических образцов, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

Выполнен анализ магнитных свойств дифтор- и полифтор-производных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ила. Впервые показано, что введение атома фтора в фенильные заместители 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ила приводит к уменьшению расстояния между парамагнитными центрами в твердых фазах парамагнетиков и значительному увеличению энергии антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Выявлены закономерности влияния расположения и числа атомов фтора в 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных радикалах на их окислительно-восстановительные потенциалы. Показано, что фторированные радикалы восстанавливаются и окисляются электрохимически и химически обратимо, давая высокостойкие катионы (при окислении) и анионы (при восстановлении).

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены совокупностью спектральных

методов: ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения. Структура парамагнетиков установлена методом рентгеноструктурного анализа, их радикальная природа подтверждена методом ЭПР, магнитные свойства исследованы SQUID-магнетометрией. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (ChemicalAbstractsService) и Web of Science (ThomsonReuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в том, что с его участием были поставлены цели и задачи работы, проработаны пути и методы их решения. Непосредственно автором выполнены работы по синтезу и очистке всех описанных в работе соединений, получены монокристалльные фазы новых синтезированных соединений для проведения рентгеноструктурного анализа, подготовлены все образцы для изучения методами ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения. Автором выполнялись поиск, систематизация и анализ литературных данных, их сопоставление с результатами, полученными в настоящей работе, проводилась подготовка материалов диссертации к публикации.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия. Таким образом, соискатель имеет 9 публикаций по теме диссертации, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и **входящих в список ВАК**, 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа **“Фторированные и полифторированные триазиновые радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции”** Гуляева Д. А. соответствует критериям пункта 9

Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Гуляева Д.А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н. Куропатов В. А., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук и к.х.н. Толстиков С. Е., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Гуляева Д. А. по теме “Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции” принято 16 апреля 2025 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Сухоруков А. Ю.



д.х.н. Ферштат Л. Л.



д.х.н. Баранин С. В.



Подписи д.х.н., проф. Сухорукова А. Ю д.х.н. Ферштата Л. Л., д.х.н. Баранина С. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

16.04.2025г.