

Отзыв на автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата  
химических наук Гуляева Дмитрия Александровича  
«Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез,  
структура, свойства и магнитно-структурные корреляции»  
по специальности 1.4.3. – Органическая химия

В настоящее время наблюдается большой интерес к стабильным органическим радикалам, включая высокоспиновые органические молекулы. Такие радикалы интересны для создания комплексов с парамагнитными металлами и устройств спинтроники на основе одиночных молекул. Радикалы Блаттера или 1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильные радикалы так же относятся к стабильным органическим радикалам, которые имеют большие перспективы, как для фундаментальных, так и прикладных исследований. Они уже нашли широкое применение как фотодетекторы, эмиссионные материалы для органических светодиодов и фотопроводников, для соединений, которые контролируют реакции полимеризации, а так же используются в молекулярной электронике и магнетизме. Потенциально, введение в радикалы Блаттера акцепторных фторных заместителей может оказать существенное влияние на их упаковку в кристалле, а так же может влиять на магнитное поведение кристаллических образцов, окислительно-восстановительные потенциалы, летучесть и ряд других свойства. Однако, число таких радикалов очень ограничено. Целью диссертационной работы Гуляева Дмитрия Александровича было 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. Поставленная в работе задача успешно выполнена. В ходе проведенного исследования Дмитрием Александровичем был разработан общий подход к синтезу радикалов Блаттера с акцепторными заместителями и решены следующие задачи: получены монокристалльные фазы фторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[e][1,2,4]триазин-4-ильных производных, что позволило установить их молекулярную и кристаллическую структуру; выявлены корреляции между строением и свойствами радикалов, такими как окислительно-восстановительными и магнитными.

Диссертационная работа Гуляева Дмитрия Александровича является высококлассной работой, выполненной в области органической химии с привлечением современных

инструментальных методов анализа и исследования молекулярных структур и продвинутых методов для теоретических расчётов. Данная работа вносит значительный вклад в изучение радикалов Блаттера с акцепторными заместителями, а так же дает большой фундаментальный вклад в понимание свойств таких радикалов, получении надежных корреляций структура-свойства и выявление факторов, влияющих на обменные магнитные взаимодействия между радикалами в кристаллах. Выводы не вызывают сомнений. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в РИНЦ, Scopus и Web of Science. Так же работа была представлена на нескольких конференциях и по результатам работы опубликованы тезисы 5-ти докладов.

Стоит подчеркнуть высокий уровень и многоплановость выполненной работы: в ней решены актуальные задачи в области синтеза радикалов Блаттера с акцепторными заместителями и выявлены магнитно-структурные корреляции. Автором получено большое семейство новых парамагнитных радикалов, в целом работа заслуживает наивысшей оценки.

По тексту реферата можно сделать несколько незначительных замечаний. В кристаллических радикалах выявлены очень большие константы обмена, которые сравнимы с комнатной температурой, что является очень большой величиной, учитывая, что эти значения достигаются при межмолекулярном обмене. Для этого должен реализоваться очень эффективный  $\pi$ - $\pi$  стекнинг между радикалами с короткими межплоскостными расстояниями. Однако, межплоскостные расстояния не даны для радикалов **1a** и **1b** в кристалле, как и интервалы, в которых наблюдаются Ван-дер-Ваальсовы C,N...C,N контакты. Возможно, в диссертации дан более полный анализ структур, что дает возможность понять причину такого сильного обмена. Из небольших опечаток это отсутствие оси 'y' на Рис. 7 и вставке к нему. Также, такие обозначения как  $T$ ,  $g$ ,  $\chi_M T$  и ряд других, должны быть обозначены курсивом. Указанные замечания не отменяют положительного мнения о данной работе.

**Заключение:** Представленные в автореферате материалы диссертационной работы «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Гуляева Дмитрия Александровича, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.



Заведующий Лабораторией перспективных полифункциональных материалов  
Федерального исследовательского центра Проблем Химической Физики и Медицинской  
химии Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)  
Конарев Дмитрий Валентинович

Адрес: Федеральный исследовательский центр Проблем Химической Физики и  
Медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ МХ РАН)  
Российская Федерация, 142432, г. Черноголовка, Пр-т Ак. Семенова, д.1.  
Тел.: +7 915 3137550  
e-mail: konarev3@yandex.ru

Подпись д.х.н. Д.В. Конарева удостоверяю  
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ МХ РАН  
28 мая 2025 г.



Б. Л. Психа