

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 25.06.2025 г. № 28

О присуждении Гуляеву Дмитрию Александровичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фторированные и полифторированные триазинильные радикалы: синтез, структура, свойства и магнитно-структурные корреляции» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 16 апреля 2025 г., протокол № 16 диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Гуляев Дмитрий Александрович 1997 года рождения, в 2021 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» по направлению подготовки 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», номер диплома 107718 1137096, регистрационный номер 7, дата выдачи 05 февраля 2021 г.

В период подготовки диссертации обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ

РАН) по направлению подготовки 1.4 «Химические науки», специальность 1.4.3 «Органическая химия» с 01.04.2021 года по 01.04.2025 года, выдана справка об обучении № 5 от 11 марта 2025 г.

Кандидатские экзамены по истории и философии науки (хорошо), английскому языку (хорошо) и органической химии (отлично) сданы.

Диссертация выполнена в Лаборатории гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина №3 ИОХ РАН, **научный руководитель** — заместитель директора по научной работе ИОХ РАН, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина №3, член-корреспондент РАН, доктор химических наук Третьяков Евгений Викторович.

Официальные оппоненты:

Куропатов Вячеслав Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,

Толстиков Святослав Евгеньевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории органических парамагнетиков и магнетохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в своем **положительном заключении**, подписанном Ивановой Ольгой Александровной (д.х.н., ведущий научный сотрудник Кафедры органической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова) указала, что диссертационная работа Гуляева Д.А. по актуальности, научной и

практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор, Гуляев Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям органического синтеза, химии гетероциклических соединений, химии органических парамагнетиков и магнетохимии.

На автореферат поступило 5 положительных отзыва: от д.х.н. Вараксина Михаила Викторовича (директор химико-технологического института УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии химико-технологического института УрФУ, доцент), от д.х.н. Скатовой Александры Анатольевны (профессор РАН, заведующий лабораторией лиганд-промотируемых реакций Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук), от д.х.н. Конарева Дмитрия Валентиновича (заведующий лабораторией перспективных полифункциональных материалов Федерального исследовательского центра Проблем Химической Физики и Медицинской химии Российской академии наук), от д.х.н. Рулёва Александра Юрьевича (ведущий научный сотрудник, Федеральное бюджетное учреждение науки, Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»), от д.х.н. Постникова Павла Сергеевича (профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») и к.х.н. Петунина Павла Васильевича

(доцент ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: чл.-корр. РАН Дильман Александр Давидович (заведующий лабораторией № 8), д.х.н. Шереметев Алексей Борисович (заведующий лабораторией энергонасыщенных мономеров и полимеров № 20), д.х.н. Ферштат Леонид Леонидович (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19), д.х.н. Семенов Виктор Владимирович (заведующий лабораторией медицинской химии № 17), чл.-корр. РАН Злотин Сергей Григорьевич (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11), академик РАН Егоров Михаил Петрович (заведующий лабораторией химии карбенов и других нестабильных молекул №1).

Соискатель имеет 4 опубликованных работы в журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Gulyaev D.** Effects of Difluorophenyl Substituents on Structural, Redox, and Magnetic Properties of Blatter Radicals / **Gulyaev D.**, Serykh A., Tretyakov E., Akyeva A., Syroeshkin M., Gorbunov D.E., Maltseva S.V., Gritsan N.P., Romanenko G., Bogomyakov A. // *Catalysts* – **2023**. – V. 13. – P. 1206.
2. **Gulyaev D.** Polyfluorophenyl-Substituted Blatter Radicals: Synthesis and Structure– Property Correlations / **Gulyaev D.**, Serykh A., Gorbunov D., Gritsan N., Akyeva A., Syroeshkin M., Romanenko G., Tretyakov E. // *Cryst. Growth Des.* – **2024**. – V. 24. – I. 13 – P. 5764–5774.

3. **Gulyaev D.** Synthesis, Structure, and Properties of 1,3-Diaryl-7-imino-1,7-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazines: Products of Unexpected Conversion of Polyfluorinated Blatter Radicals / **Gulyaev D.**, Serykh A., Gadimov N., Shangin P., Syroeshkin M., Sosunov E., Tretyakov E. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2024. – V. 27. – I. 36 – e202400494.
4. **Gulyaev D. A.** Polyfluorinated Blatter radicals / **Gulyaev D. A.**, Gadimov N. V., Gritsan N. P., Kadilenko E. M., Shangin P. G., Syroeshkin M. A., Sosunov E. A., Tretyakov E. V. // *Mendeleev Commun.* – 2025. – V. 35. – I. 2 – P. 169–171.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Реализован синтез новых фторированных и полифторированных 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (радикалов Блаттера) путем окислительной циклизации соответствующих амидразонов с использованием диоксида марганца.

Предложен путь синтеза 1,3-диарил-7-имино-1,7-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазинов, впервые образующихся в результате ранее неизвестной трансформации полифторированных радикалов Блаттера под действием анилина и диоксида марганца.

Установлено, что введение атомов фтора в структуру радикалов Блаттера приводит к значительному изменению их кристаллической упаковки за счет модификации электростатического потенциала молекулярной поверхности, что подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Показано, что введение атомов фтора в 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильный радикал приводит к существенному усилению обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. Так, в твердой фазе 1,3-дифенил-1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ила реализуются слабые обменные взаимодействия ($J/k_B = -2.2$ K), тогда как в 1-

дифторфенил-, трифторфенил- и тетрафторфенил-производных энергия обменных взаимодействий существенно больше и имеет антиферромагнитный характер (J/k_B достигает -292 K).

Предложен новый подход к управлению магнитными и электрохимическими свойствами радикалов Блаттера за счет направленного фторирования, открывающий перспективы для создания функциональных материалов в области молекулярной электроники и спинтроники.

Показано, что фторированные радикалы Блаттера обладают обратимыми окислительно-восстановительными свойствами с образованием устойчивых катионных и анионных форм, причем потенциал окисления более чувствителен к введению атомов фтора, чем потенциал восстановления, что установлено методом циклической вольтамперометрии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито новое перспективное направление в химии стабильных органических радикалов, охватывающее синтез, структурные исследования, магнитохимические и электрохимические свойства фторированных и полифторированных производных 1,4-дигидробензо[*e*][1,2,4]триазин-4-ильных радикалов (радикалов Блаттера).

Реализованы фундаментальные подходы к управлению молекулярной и кристаллической структурой органических парамагнетиков за счет направленного введения фторсодержащих заместителей, что позволяет целенаправленно изменять их магнитные и редокс-свойства.

Создана теоретическая основа для проектирования новых функциональных материалов на основе фторированных органических радикалов с заданными магнитными и электронными свойствами, что открывает перспективы их применения в молекулярной электронике и спинтроники.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- ИК- спектроскопия;
- УФ-спектроскопия;
- циклическая вольтамперометрия;
- метод SQUID-магнетометрии;
- метод рентгеноструктурного анализа;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, 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 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).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс 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 методом SQUID-магнетометрии. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных полностью согласуется с современными представлениями о химии стабильных органических радикалов и теоретическими основами магнетохимии.

Личный вклад соискателя состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, планировании и выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, выделении и очистке образующихся соединений. Диссертант принимал непосредственное участие в установлении строения полученных продуктов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно развиты принципиально новые подходы к синтезу и модификации стабильных органических радикалов через направленное фторирование, что представляет собой нетрадиционное направление в химии

парамагнитных гетероциклических соединений. Разработанные стратегии включают контроль спиновой плотности, управление межмолекулярными взаимодействиями в кристаллической решетке, а также целенаправленное изменение магнитных и электрохимических свойств через введение фторсодержащих заместителей. Предложенные методы синтеза сочетают классические подходы химии радикалов с современными концепциями молекулярного дизайна магнитоактивных материалов.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), и диссертационный совет принял решение присудить Гуляеву Дмитрию Александровичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.3 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Научный руководитель ИОХ РАН,

Академик РАН



М.П. Егоров

И.о. ученого секретаря

диссертационного совета д.х.н.



С.В. Баранин

Подписи М.П. Егорова и С.В. Баранина заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН



И.К. Коршевец

25 июня 2025 г.

