

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Радюш Екатерины Алексеевны

«Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез,

исследование структуры и свойств»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

Актуальность работы.

Диссертация Радюш Е.А. посвящена получению 1,2,5-халькогенадиазолов, а также широкого ряда их производных – от анион-радикалов до супрамолекулярных ансамблей и комплексов с переносом заряда. В общем смысле, химия этих, воистину, уникальных соединений, является одной из «горячих» областей современной органической химии. На сегодняшний день 1,2,5-халькогенадиазолы являются перспективными соединениями для целого ряда применений в химии материалов и рациональном дизайне сенсоров, элементов систем молекулярного распознавания, а также органокатализаторов. Более того, наличие атома халькогена в электрон-дефицитной ароматической системе делает 1,2,5-халькогенадиазолы перспективными донорами халькогенных взаимодействий для кристаллохимического дизайна. Особое место в данной области органической химии занимают 1,2,5-халькогенадиазолы содержащие в структуре «тяжелые» халькогены – селен и теллур – в виду специфического электронного строения атомов данного типа.

Несмотря на столь значительный потенциал соединений, их химия изучена относительно фрагментарно. В своем исследовании автор проливает свет на темные области химии 1,2,5-халькогенадиазолов и существенно расширяет фундаментальные знания о их строении, свойствах и синтетических подходах к их получению. Принимая во внимание значимость исследований, а также полученные результаты, исследование без сомнений можно считать крайне **актуальным**.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Представленное исследование отличает высокая степень научной новизны, а результаты, полученные диссертантом, существенно расширяют теоретические воззрения на химию 1,2,5-халькогенадиазолов и границы их применения. К числу ключевых результатов, обладающих высокой научной новизной, стоит отнести отработку методов синтеза широкого ряда халькогенадиазолов, а также их комплексов различного строения, позволившую получить новые данные о строении и свойствах гетероциклов данного типа и их производных. Более того, автором получен представитель ряда 1,2,5-халькогенадиазолов, обладающий наиболее сильными электроноакцепторными свойствами, что существенно расширяет границы

практической применимости продуктов. К числу результатов, достойных упоминания также стоит отнести полученные знания о строении и влиянии структуры на супрамолекулярную упаковку. Отдельного упоминания заслуживают и систематические исследования образования невалентных взаимодействий – халькогенных связей, представляющих значительный практический интерес для использования 1,2,5-халькогенадиазолов как тектонов в направленном кристаллохимическом дизайне. Таким образом, определенно, представленные результаты имеют **высокую научную новизну и практическую значимость**, а также существенно расширяют **теоретические познания** в области химии 1,2,5-халькогенадиазолов.

Достоверность полученных результатов также не вызывает сомнений. Автор широко использовал проверенные синтетические методы в синтезе новых производных, которые, в том числе, не противоречат логике органического синтеза и современным воззрениями на реакционную способность органических соединений. Более того, структура и свойства продуктов детальным образом изучены с использованием значительного набора физико-химических методов исследования. Столь активное вовлечение современных методов не оставляет сомнений в качестве полученных результатов.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 41 рисунок и 38 схем. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, результатов, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 178 наименований.

В литературном обзоре представлена полная картина современного состояния исследований в области химии 1,2,5-халькогенадиазолов, приведены известные синтетические подходы к их получению, а также описаны свойства данных соединений и их производных.

Вторая глава диссертации посвящена собственно анализу и описанию результатов, полученных автором. Приведена исчерпывающая информация по квантово-химическому моделированию и расчетам сродства к электрону для ряда 1,2,5-халькогенадиазолов, описаны синтетические методы получения их производных, структурные данные, а также описаны свойства полученных соединений и их производных.

Третья глава представляет собой описание экспериментальных методик получения 1,2,5-халькогенадиазолов и их производных с соответствующими спектральными данными. Кроме того, с высокой степенью детализации приведено описание условий измерений с использованием физико-химических методов анализа.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На странице 16 литературного обзора автор называет процесс восстановления побочным (схема 9 и описание). Однако, из общих соображений, вряд ли можно

- назвать «побочным» процесс, протекающий с 76 % выходом продукта.
2. В общем смысле, русскоязычная номенклатура невалентных взаимодействий не является оформленной в полном смысле. В диссертационном исследовании широко используется термин «халькогеновые» связи, хотя, по аналогии с галогенными взаимодействиями, стоило бы их назвать «халькогенными».
 3. На странице 27 диссертации халькогенадиазолы названы «супрамолекулярными синтонами». Не было ли бы более уместным использовать термин «тектоны»?
 4. В разделе 2.1 приводятся данные о сродстве к электрону ряда 1,2,5-халькогенадиазолов, полученные методами квантово-химических расчетов. Проверяться ли адекватность расчетов с использованием структурных и/или спектроскопических дескрипторов?
 5. Реакция бромирования 1,2,5-халькогенадиазолов (стр. 39) N-бромсукцинимидом приводит к получению полибромированных производных. Однако, в тексте диссертации не приводится объяснений столь большой разницы в выходах при переходе от серы к селену.
 6. Автор анализирует широкий ряд 1,2,5-халькогенадиазолов, содержащих электроноакцепторные заместители. Рассматривалась ли возможность CF₃-замещенных производных?
 7. Экспериментальная часть содержит пункт 3.2 Физические методы исследования. Правильно ли называть данную группу методов физическими?
 8. В приложениях приведены данные ТГ/ДСК для комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с краун-эфирами, в которых не обнаруживается явных пиков разложения продуктов. Предпринимались ли попытки роста кристаллов методом сублимации?

Кроме того, в работе встречаются опечатки, логические ошибки и незавершённые предложения. Например:

Стр. 4 автореферата: «один из самый»

Стр. 20 диссертации: «Сродство к электрону это — энергия поглощаемая или выделяемая...»

Стр. 34 диссертации: «Анион-радикалы 1,2,5-халькогенадиазолов в виде солей изолируют с 2005 г»

Стр. 38 диссертации: «4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотуллурадиазола»

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Радюш Е.А. является законченным научным исследованием, в котором проведен синтез, исследованы структура и свойства новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов, и выявлены направления

потенциального практического применения соединений. По теме диссертации опубликовано 5 статей в международных журналах. Результаты представлены на 17 международных и российских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Заключение

В работе Радюш Е.А. на тему «Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств» решены важные задачи по развитию методов синтеза и синтезу новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов, установлению их состава, строения и свойств и выявлению взаимосвязей между строением и свойствами. Представленная работа по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор Радюш Екатерина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

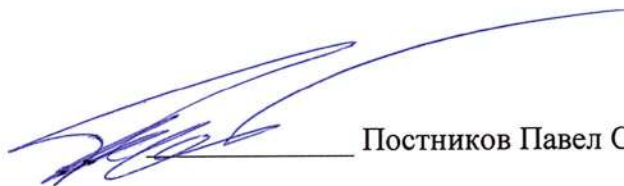
Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: postnikov@tpu.ru

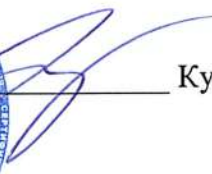
18.09.23



Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

Ученый секретарь ТПУ



Кулинич Е.А.