

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Радюш Екатерины Алексеевны

«ВЫСОКОАКЦЕПТОРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ, ИХ АНИОН-РАДИКАЛЫ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНСОМ ЗАРЯДА: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ»,

представленной на соискание учёной степени кандидата наук

по специальности **01.04.03 «Органическая химия».**

Актуальность темы исследования. Представленная работа Радюш Екатерины Алексеевны посвящена синтезу, а также исследованию свойств производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Эти соединения обладают высоким положительным сродством к электрону, что делает их эффективными акцепторами электронной плотности. Благодаря этому, они используются как акцепторные компоненты различных низкомолекулярных и полимерных полупроводниковых материалов в органической электронике. Помимо этого, они перспективны для дизайна и синтеза как различного рода анион-радикалов, так и комплексов с переносом заряда. Исследования, проводимые по данной теме, были поддержаны грантами РНФ, РФФИ, Президента РФ. Безусловно, работа является актуальной, поскольку в ней решены задачи не только синтеза производных 1,2,5-халькогенадиазолов, но и проанализированы их способности к образованию супрамолекулярных комплексов, что создаёт основу для разработки новых рецепторов и сенсоров оснований Льюиса.

Содержание диссертационной работы. Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка используемых сокращений, списка литературы. Работа изложена на 153 листах, содержит 41 рисунок, 10 таблиц, 38 схем, 178 библиографических ссылок, а также 13 приложений.

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, поставлены цели и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту. Также в этом разделе приведены другие формальные данные.

Далее следует **литературный обзор**, посвящённый синтезу производных 1,2,5-халькогенадиазолов, в котором также рассмотрены π - и σ -акцепторные свойства этих

соединений. Стоит отметить, что автор в обзоре проанализировал преимущества и недостатки как традиционных методов синтез подобных гетероциклов, так и превращений, связанных с обменом халькогенов. Подобные реакции позволяют осуществлять синтез труднодоступных халькогенадиазолов из более доступных, в том числе из 1,2,5-оксадиазолов. В заключение литературного обзора автором сформулированы наиболее актуальные на его взгляд области дальнейшего исследования 1,2,5-халькогенадиазолов. В целом, литературный обзор написан ёмко, последовательно, грамотным научным языком, его объём отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам.

В следующей главе, посвящённой **обсуждению результатов**, описан синтез халькогенадиазолов, в том числе, аннелированных с пиразиновым, пиримидиновым и пиридиновым циклами. Эти соединения были взяты в качестве исходных структур для получения анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и донорно-акцепторных комплексов. Большое внимание в этом разделе уделено рентгено-структурному анализу полученных соединений, причём значительную часть этих экспериментов выполнена автором самостоятельно. Кроме того, раздел содержит обсуждение данных УФ-, ЭПР-спектроскопии, результатов ЦВА анализа и квантово-химических расчётов. Достоинством этого раздела является первоначальное обсуждение π -акцепторных свойств 1,2,5-халькогенадиазолов и преимуществ той или иной структуры, подтверждённое расчётами и последующий синтез этих целевых структур, завершающийся исследованием физико-химических свойств. Разностороннее обсуждение результатов свидетельствует о том, что автор проявил себя как квалифицированный химик-синтетик, способный к подробному анализу полученных данных. Это подтверждается большим количеством рисунков (в том числе цветных) и таблиц, содержащих различные сравниваемые параметры.

В **экспериментальной части** описаны методы, использованные в работе, включая разработанные автором процедуры синтеза, приведены спектральные данные и другие доказательства строения синтезированных соединений, а также многочисленный инструментарий для проведения физико-химических исследований. Методики, разработанные автором, написаны подробно, строение новых соединений доказано надёжно, с привлечением рентгено-структурного анализа, элементного анализа, масс-спектров высокого разрешения, ЯМР спектров.

Научная новизна работы заключается в установлении взаимосвязи между строением различных халькогендиазолов и их электроноакцепторными свойствами, причём для новых синтезированных соединений эта взаимосвязь была установлена при помощи расчётов, а затем определена экспериментально. Кроме того, синтезированы, охарактеризованы новые анион-радикальные соли на основе 1,2,5-халькогенадиазолов, изучены их магнитные свойства. Для

донорно-акцепторных комплексов обнаружено, что халькогеновая связь имеет в основном электростатическую и дисперсионную природу.

Диссертация и автореферат написаны грамотным научным языком, содержат лишь небольшое количество опечаток. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в иностранных научных журналах, требуемого ВАК РФ уровня и входящих в международные базы цитирования Scopus, Web of Science, а также в 17 тезисах докладов на международных и российских конференциях. Опубликованные статьи и представление полученных результатов на научных конференциях в полной мере раскрывают и передают содержание диссертационной работы. Текст автореферата ёмко отражает содержание диссертации. Выводы (заключение) в текстах диссертации и автореферата идентичны. К работе Радюш Е. А. принципиальных замечаний не имеется, к не принципиальным замечаниям относятся следующие:

1. На стр. 13 в тексте идут отсылки к схемам 2 и 3, однако сами схемы, о которых идёт речь имеют номера 3 и 4 соответственно.
2. На стр. 38 в тексте указаны условия реакции в пиридине, однако на схеме 23 и в экспериментальной части (соединение 42) упоминается толуол
3. На стр. 44 указано, что соединения **38** и **49** синтезированы по модифицированным литературным методикам, в то же время в экспериментальной части отсутствует методика для **38**, а в методике для **49** ошибочно приведено соединение **53** в качестве исходного.
4. На стр. 52 упоминается образование **67** и **68**, в то же время в экспериментальной части автор не приводит методик для этих соединений, по-видимому, посчитав для себя эксперимент неудачным, хотя структура **68** подтверждена РСА.

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают сути работы и не вступают в противоречие с основными положениями диссертации и не снижают общую высокую оценку представленного научного исследования. На основании проведённого анализа и рассмотрения по существу полученных соискателем результатов считаю, что исследование Радюш Е. А. является **заметным вкладом** в решение актуальной научно-практической задачи – синтез и исследование свойств 1,2,5-халькогендиазолов в реакциях с переносом заряда. Диссертационная работа Радюш Е. А. является цельным и завершённым исследованием, которое по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне, объёму и практической значимости результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения №842 о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. (с учётом Постановления Правительства РФ № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении

учёных степеней от 21.04.2016 г.). Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 Органическая химия (прежний код специальности – 02.00.03) в области исследований: п. 1 Выделение и очистка новых соединений; п. 4 Развитие теории химического строения органических соединений; п. 7 Выявление закономерностей типа «структура – свойство». По актуальности избранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, их достоверности, новизне и практической значимости диссертационная работа соответствует всем требованиям ВАК о порядке присуждения учёных степеней, а её автор, Радюш Екатерина Алексеевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной микротомографии, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук, специальность: 02.00.03 – органическая химия (1.4.3 Органическая химия)



Чуканов Никита Владимирович

15.09.2023

Адрес организации:

630090 Россия, Новосибирск, Институтская, 3а

Тел : (383) 333-14-48

E-mail: chukanov@tomo.nsc.ru

Собственноручную подпись Чуканова Никиты Владимировича удостоверяю.

Учёный секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

кандидат химических наук



Яньшолё Л. В.

15.09.2023