

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Радюш Е. А., представленная в автореферате, посвящена синтезу и исследованию свойств 1,2,5-халькогенадиазолов в реакциях с переносом заряда. В процессе работы были получены как уже известные ранее производные 1,2,5-халькогенадиазолов, так и синтезированы новые; исследована их реакционная способность в реакциях с переносом заряда; изучены физико-химические свойства и структура продуктов.

1,2,5-Халькогенадиазолы представляют собой перспективный класс редокс-активных гетероароматических соединений, о чем свидетельствует интерес к их химии как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. В частности, синтезированные продукты могут найти разнообразное применение в молекулярной спинтронике и электронике, инженерии кристаллов, органокаatalизе и других областях органического материаловедения. Несмотря на довольно обширное изучение 1,2,5-тиадиазолов, работ, посвященных селена- и, особенно, теллурадиазолам, не так много в настоящее время. Таким образом, актуальность темы не вызывает сомнений.

Результаты работы имеют теоретическое и практическое значение и вносят существенный вклад в развитие химии халькоген-азотных π -гетероциклов.

Разработаны препаративные методы синтеза полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, производных селенадиазолопиридинов и 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина. Установлено, что сродство к электрону 2,1,3-бензохалькогенадиазолов увеличивается при замене атомов углерода на атомы азота, и (или) атомов водорода на атомы галогена или цианогруппы, а также с возрастанием атомного номера халькогена, что связано с лучшей делокализацией заряда/спина на увеличивающихся в размерах ПЗМО анион-радикалов. Путем одноэлектронного химического или электрохимического восстановления азабензоселенадиазолов получены долгоживущие анион-радикалы. Подобные анион-радикалы для производных [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина впервые изолированы в виде гомоспиновых солей с катионами щелочных металлов, инкапсулированных в эфир 18-краун-6. Установлено, что для спиновой системы парамагнитной в кристаллическом состоянии натриевой соли 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинидила характерны слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия, в отличие от кристаллических калиевых солей 5,6-дициано- и 5,6-дифенил[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинидилов, которые диамагнитны вследствие образования π -димеров анион-радикалов.

Сокристаллизацией 1,2,5-халькогенадиазолов с тетратиафульваленом получены пять новых молекулярных комплексов с переносом заряда. Синтезирован комплекс бис(этилендитио)тетратиафульвалена с дицианотеллурадиазолом. Структура комплексов определена с помощью РСА. Получены донорно-акцепторные комплексы халькогенадиазолов с галогенид-ионами. Исследовано взаимодействие 1,2,5-халькогенадиазолов с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 и впервые синтезированы их молекулярные комплексы.

Строение синтезированных соединений установлено с помощью методов масс-спектрометрии, спектроскопии ЭПР и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se и ^{125}Te , рентгеноструктурного анализа, электронной спектроскопии поглощения, циклической вольтамперометрии и SQUID-магнитометрии, подтверждено данными элементного анализа. С целью более глубокого изучения свойств полученных соединений были сделаны квантово-химические расчёты методом DFT, проведен NBO- и QTAIM-анализ. Данные методы полностью соответствуют целям и задачам исследования и гарантируют надёжность полученных результатов.

Автореферат написан достаточно подробно и позволяет полностью понять суть квалификационной работы, выполненной на высоком научном уровне. По материалам диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 5 статей в международных журналах. Результаты работы представлены на национальных и международных конференциях. Судя по автореферату диссертации, работа по актуальности, новизне и оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости отвечает всем требованиям ВАК Российской Федерации, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий лабораторией халькогенорганических соединений
ИрИХ СО РАН им. А. Е. Фаворского,
доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), профессор  Потапов Владимир Алексеевич

ФГБУН ФИЦ Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
тел. (3952)42-49-54; e-mail: v_a_potapov@irioch.irk.ru; <https://irkinstchem.ru>

Я, Потапов Владимир Алексеевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.01, и их дальнейшую обработку.

26.09.2023

