

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Екатерины Алексеевны Радюш «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

Исследования, посвящённые халькогеновым и галогеновым связям, и другим подобным элемент-центрированным нековалентным взаимодействиям, являются одной из активно развивающихся областей химии с начала этого века. Эти взаимодействия структурно подобны водородной связи и представляют огромные возможности для структурного и кристаллохимического дизайна, а также для различных процессов, использующих обратимое связывание различных субстратов: сенсорика, катализ, разделение. Гетероциклы, исследуемые в работе Е. А. Радюш, очень интересны в отношении образования халькогеновых связей: они небольшого размера, обладают двумя направленными сигма-дырками и двумя донорными атомами азота, и предоставляют богатые возможности для модификации аннелированного кольца. Будучи по своей природе акцепторными системами, халькогенадиазолы вызывают интерес и как потенциальные окислители, части систем с переносом заряда или предшественники радикал-анионов. Несмотря на большие возможности, область эта в настоящее время малоисследована, в первую очередь из-за небольшого количества известных высокоакцепторных халькогенадиазолов. Развитие их методов синтеза, характеристика и исследование структур и свойств их производных определяет **научную новизну** работы Екатерины Алексеевны. Значительная её часть посвящена разработке подходов к синтезу новых функционализированных соединений, а также их анион-радикальных производных, комплексов с переносом заряда и комплексов с основаниями Льюиса. Полученные соединения и найденные удобные методы синтеза, несомненно, будут востребованы для получения разнообразных производных в смежных областях. Этим определяется **актуальность представляемой работы**.

Научный уровень работы исключительно высокий. В синтетической части успешно получены не самые простые соединения, в некоторых случаях очень неустойчивые на воздухе. Для их характеристики использован богатый набор методов, как стандартных для органической химии, так и специфических для этого класса соединений (ЭПР, магнитометрия, ЦВА); используются и расчётные методы, совершенно необходимые для понимания акцепторной и реакционной способности. Даже в тех случаях, когда Екатерина получала экспериментальные данные не самостоятельно, она весьма грамотно анализирует их результаты и показывает корреляцию между собой и с наблюдаемыми свойствами, такими как сдвиги полос поглощения, способность к восстановлению и другими. Обсуждение полученных результатов изложено чётко, лаконично, и не вызывает никаких вопросов к логике постановке задачи и проведения экспериментов. Автореферат хорошо структурирован и проиллюстрирован. Достоверность и высокое качество полученных результатов не вызывают сомнения; результаты диссертационной работы были опубликованы в пяти статьях в известных международных изданиях, а также доложены в большом количестве докладов на конференциях.

При прочтении автореферата у меня появилось несколько вопросов:

1. При обсуждении констант равновесий координации галогенид-ионов к селенадиазолу **31** не приведены данные для иодид-аниона, хотя полоса поглощения комплекса с ним наиболее сдвинута в длинноволновую область: определялась ли эта константа, и если нет, то почему?

2. В самом конце обсуждаются донорно-акцепторные комплексы с краун-эфирами, и постулируется «Льюисовская амбифильность» халькогенадиазолов, то есть, перенос заряда и от гетероцикла к краун-эфиру. Как можно понять этот обратный перенос, какие незаполненные орбитали участвуют со стороны краун-эфира?

3. Структуры соединения **48** с галогенид-анионами представляют собой необычные тетрамеры, связанные в том числе и слабыми водородными связями $\text{CH}\cdots\text{X}$. Предполагалась ли возможность получения подобных структур с использованием схожих по строению, но содержащих атомы азота гетероциклов **31**? Вероятно, от солей состава $[\text{катион}][\text{48}_4\text{-X}]$ можно перейти к нейтральным соединениям $[\text{31}_4\text{H-X}]$ с протонированным атомом азота и $\text{NH}\cdots\text{X}$ водородной связью?

Приведённые вопросы не являются принципиальными замечаниями. Работа оставляет очень хорошее впечатление. Заключение, приведённое в конце, а также промежуточные выводы по тексту логичны и хорошо соответствуют содержанию работы. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021), а её автор, Екатерина Алексеевна Радюш, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия.

С. н. с. лаб. Химии полиядерных металл-
органических соединений, к. х. н.
(специальность 02.00.01 – неорганическая
химия), nikolay@niic.nsc.ru

Николай Анатольевич
Пушкарёвский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН),
Проспект Академика Лаврентьева, 3
630090 Новосибирск,
тел. (383) 316-58-31
04.10.2023

Подпись Н. А. Пушкарёвского заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д. х. н.



О. А. Герасько