

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **Князевой Екатерины Александровны** «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.03 – Органическая химия**.

1,2,5-Тиа- и селенадиазолы известны уже 125 лет. Несмотря на столь долгую историю, химия этих соединений далека от исчерпания, а в последние годы наблюдается заметный рост интереса к ним – в частности, как структурным блокам функциональных материалов для электроники. Данный интерес связан с электроноакцепторными свойствами этих гетероциклов, делающими возможным получение стабильных солей их анион-радикалов и комплексов с переносом заряда. Благодаря тем же свойствам они нашли применение в донорно-акцепторных полимерах, используемых для создания органических светоизлучающих диодов и солнечных батарей. Сродство к электрону 1,2,5-халькогенотиазолов может быть существенно увеличено конденсацией с другими электроноакцепторными гетероциклами. Однако, именно такие системы сравнительно малоизучены – это касается в том числе и методов их синтеза. Производные 1,2,5-халькогенотиазолов издавна находят применение также как биологически активные соединения и флуоресцентные материалы. Таким образом, актуальность работы сомнений не вызывает.

Целью работы Князевой Е.А. является разработка новых удобных, эффективных методов синтеза труднодоступных и неизвестных ранее производных 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов как предшественников соответствующих стабильных анион-радикальных солей и ионных комплексов, обладающих свойствами молекулярных электропроводящих материалов и магнетиков.

Князевой Е.А. был получен целый ряд новых и важных с научной точки зрения результатов.

На основе найденной автором реакции замещенных орто-нитроанилинов с монохлоридом серы и впервые систематически изученной реакции вицинальных диоксимов с монохлоридом серы разработаны общие методы синтеза моноциклических и аннелированных 1,2,5-тиадиазолов и их N-оксидов, определены условия для селективного получения продуктов каждого из этих типов. Следует отметить, что сведения об N-оксидах 1,2,5-тиадиазолов в литературе скудны и фрагментарны, их реакционная способность ранее не была изучена вовсе. В настоящей работе впервые исследовано превращение этих соединений в 1,2,5-тиадиазолы при термоллизе и взаимодействии с монохлоридом серы.

Другой интересной находкой стало открытие превращения 1,2,5-оксадиазольного цикла в 1,2,5-тиадиазольный при действии монохлорида серы. Реакция применима к ограниченному числу субстратов, однако, позволяет получить труднодоступные другими методами [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазол и бис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-*b*;3'*4*'-*e*]пиразин, имеющие высокое сродство к электрону и вследствие этого представляющие большой интерес как предшественники анион-радикальных солей и компоненты комплексов с переносом заряда.

Открытие прямой замены серы селеном в конденсированных 1,2,5-тиадиазолах при действии диоксида селена позволило синтезировать новые гетероциклические системы, содержащие 1,2,5-селенадиазольный цикл, недоступные ранее известными методами. 2,1,3-Бензотиадиазол в этих условиях, однако, превратился в бензо[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]трис[1,2,5]тиадиазол. Ранее это соединение получали либо сложным

многостадийным синтезом, либо с использованием взрывоопасного нитрида серы – открытый Князевой Е.А. метод синтеза лишен указанных недостатков.

Практическая ценность работы Князевой Е.А. состоит в разработке новых методов синтеза 1,2,5-тиадиазолов и их N-оксидов, 1,2,5-селенадиазолов и конденсированных гетероциклических систем, обладающих, в частности, высоким сродством к электрону и используемым для получения анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда, перспективных в плане создания функциональных материалов для электроники. Такая работа уже начата: для [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола получены КПЗ с тетратиафульваленом (полупроводник, фотопроводимость) и гетероспиновые анион-радикальные соли с катионами хромоцена и бис(толуол)хрома (низкотемпературные антиферромагнетики).

Строение полученных в работе соединений было доказано комплексом спектральных методов (спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{77}Se , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии низкого и высокого разрешения), элементным анализом, а для ряда соединений и рентгеноструктурным анализом. Такая всесторонняя характеристика не оставляет сомнений в достоверности полученных результатов. Результаты работы достаточно полно отражены в виде публикаций в ведущих российских и международных журналах и докладов на научных конференциях различного уровня.

Материал автореферата изложен четким и ясным языком, текст адекватно проиллюстрирован схемами и рисунками. Выводы сформулированы также ясно и кратко, они вполне соответствуют поставленной цели работы.

Неудачным мне кажется встречающийся в тексте автореферата термин «селеносодержащий» - правильным считаю «селеносодержащий». Указанное замечание, конечно, никак не может снизить ценности диссертационной работы, и нисколько не умаляет моей общей положительной оценки.

Диссертационная работа Князевой Е.А. является цельным и логичным исследованием, представляющим значительный научный интерес и вносящим существенный вклад в химию 1,2,5-халькогенадиазолов. Работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, ее содержание вполне соответствует специальности 02.00.03 – «органическая химия». Считаю, что Князева Екатерина Александровна, достойна присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Ведущий научный сотрудник Лаборатории гетероциклических соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, д.х.н.

Макаров Александр Юрьевич

Почтовый адрес: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск 90, просп. Академика Лаврентьева, д. 9.

Телефон: +7(383)3309664

Адрес электронной почты: makarov@nioch.nsc.ru

Наименование организации (полное/сокращенное): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Подпись Макарова А.Ю. заверяю
Ученый секретарь



Халфина И.А.

5 декабря 2014