

Сведения о ведущей организации:

1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИрИХ СО РАН)
2. Россия, г. Иркутск
3. 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1
4. S.V. Amosova, M.V. Penzik, A.I. Albanov, V.A. Potapov / The reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – V. 694. – № 20. – P. 3369-3372.

V.A. Potapov, V.A. Shagun, M.V. Penzik, S.V. Amosova / Quantum chemical studies of the reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide and comparison with experimental results // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695 – № 10-11. – P.1603-1608.

M.V. Musalov, V.A. Potapov, M.V. Musalova, S.V. Amosova / Stereospecific synthesis of (*E,E*)-bis(2 halovinyl) selenides and its derivatives based on selenium halides and acetylene // *Tetrahedron.* – 2012. – V.68. – № 51. – P. 10567-10572.

A.A. Accurso, S-H. Cho, A. Amin, V.A. Potapov, S.V. Amosova, M.G. Finn / Thia-, aza-, and seleno[3.3.1]bicyclononane dichlorides: rates vs internal nucleophile in anchimeric assistance // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76 – № 11. – P. 4392-4395.

V.A. Potapov / Organic diselenides, ditellurides, polyselenides and polytellurides. Synthesis and reactions // Patai's chemistry of functional groups. organic selenium and tellurium compounds. Ed. Z. Rappoport. Volume 4. – *John Wiley and Sons, Inc. Chichester.* – 2013. – P. 765-844.

5. 8 (3952) 51-14-31, irk_inst_chem@irioch.irk.ru, <http://www.irkinstchem.ru/>

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Иркутского
института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского
отделения Российской академии наук
академик _____ Б.А. Трофимов

« 3 » декабря 2014 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе **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

В последнее время большой интерес ученых всего мира привлекают свойства органических анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда. Создание на основе таких веществ новых материалов, которые проявляют свойства молекулярных проводников и магнетиков, полупроводников и фотопроводников, их применение в качестве строительных блоков π -типа для низко- и высокомолекулярных органических светодиодов представляют собой одни из наиболее перспективных направлений практического использования соединений серы и селена.

Исключительно важными в этом отношении являются такие классы соединений, как 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы. Известно, что донорно-акцепторные полимеры, содержащие в своем составе 1,2,5-тиадиазольное ядро, являются составляющим звеном в солнечных батареях, жидких кристаллах и фотоэлектрических ячейках. Широкое применение в

качестве флуоресцентных меток и флуорофоров находят производные 1,2,5-селенадиазола. Особенности электронного строения циклических систем на основе 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов, которые заключаются в высоком значении энергии сродства к электрону и отрицательном значении электрохимического потенциала восстановления, позволяют отнести эти вещества к π -акцепторным органическим соединениям.

Таким образом, разработка новых эффективных методов синтеза ранее неизвестных или труднодоступных 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов с целью получения на их основе донорно-акцепторных систем в реакциях с π -донорными молекулами является важной и **актуальной** задачей, представляющей как научный, так и практический интерес.

Решению этой задачи посвящена диссертационная работа Е. А. Князевой. Эта работа является логическим продолжением и дальнейшим развитием проводимых в ИОХ РАН под руководством д.х.н., профессора О. А. Ракитина оригинальных исследований по синтезу и изучению свойств новых халькогеназотсодержащих гетероциклических систем - прекурсоров анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда, перспективных компонентов магнитных и электропроводных функциональных материалов.

Диссертационная работа Е. А. Князевой изложена на 145 страницах и состоит из введения, обзора литературы, основной главы с описанием и обсуждением результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 198 наименований. Литературный обзор посвящен методам синтеза 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов и их производных. Работа хорошо структурирована и содержит все необходимые для понимания материала схемы, рисунки и таблицы.

Результаты работы весьма значимы. Систематически исследовано взаимодействие доступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов с монохлоридом серы. На основе полученных результатов

разработан общий селективный одностадийный метод синтеза моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов.

Найдена новая реакция *o*-аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы, в результате которой происходит образование соответствующих бензоконденсированных 1,2,5-тиадиазолов. Показано, что данное взаимодействие протекает через стадию образования 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов.

Установлено, что все изученные 1,2,5-тиадиазол-*N*-оксиды под действием монохлорида серы претерпевают отщепление экзоциклического атома кислорода с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов. Для нитрозамещенных бензоконденсированных производных характерно аналогичное превращение при термической обработке, а также при электрохимическом восстановлении.

Открыто неизвестное ранее превращение 1,2,5-тиадиазолов под действием диоксида селена в соответствующие 1,2,5-селенадиазолы путем прямой замены атома серы в цикле на атом селена.

Обнаружена уникальная способность монохлорида серы замещать атомы кислорода и селена в 1,2,5-оксадиазолах и 1,2,5-селенадиазолах на серу с образованием соответствующих 1,2,5-тиадиазолов.

В результате реакции 3,4-бис(изопропиламино)-1,2,5-оксадиазола с монохлоридом серы получен первый представитель новой гетероциклической системы на основе [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиразина: 4-изопропил-4*H*-[1,2]дитиоло[4,3-*e*][1,2,5]оксадиазоло-[3,4-*b*]пиразин-7(8*H*)-тион.

Установлено, что 2,1,3-бензотиадиазол реагирует с диоксидом селена неожиданным образом – с образованием тетрациклической системы бензо[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]трис[1,2,5]тиадиазола.

Все перечисленные выше достижения определяют **научную новизну** полученных Е.А. Князевой оригинальных результатов.

Практическая значимость проведенных Е.А. Князевой исследований состоит в разработке эффективных препаративных методов синтеза ранее

неизвестных и труднодоступных производных 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов, которые являются базовыми соединениями для получения органических анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и новых проводящих материалов на их основе.

Строение всех синтезированных веществ надежно доказано с применением современных физико-химических методов: ЯМР-спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе масс-спектрометрии высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа.

Достоверность результатов и **обоснованность выводов**, адекватно отражающих основное содержание диссертационной работы Е.А. Князевой, не вызывают сомнений.

Диссертационная работа написана в хорошем стиле, очень грамотным языком и лишена каких-либо погрешностей и опечаток. По работе можно сделать лишь несколько незначительных замечаний и пожеланий.

На первой странице экспериментальной части в разделе, где перечисляются соединения, структура которых была доказана методом рентгеноструктурного анализа, следовало бы также отметить комплекс под номером 48·21, структура которого также была исследована методом рентгеноструктурного анализа.

В автореферате подчеркивается, что для доказательства строения соединений был использован рентгеноструктурный анализ. Для ряда соединений отмечается использование рентгеноструктурного анализа, однако перечень таких соединений не полный. Следовало бы указать в автореферате все полученные в работе соединения, структура которых была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа.

Полученные соединения являются перспективными прекурсорами комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. Использование полученных соединений в этом качестве представляет собой следующий важный этап этих оригинальных исследований. Можно пожелать

диссертанту как можно более полно реализовать эту возможность в будущих исследованиях с целью практического использования полученных соединений.

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и ни в коей мере не умаляют исключительно высокой научной оценки диссертационной работы Е.А. Князевой.

Диссертационная работа Е.А. Князевой – законченное оригинальное фундаментальное исследование, вносящее существенный вклад в органическую химию халькогенадиазолов. Е.А. Князевой успешно решена имеющая существенное значение для органической химии научная задача разработки эффективных методов синтеза новых 1,2,5-тиадиазолов и -селенадиазолов с целью получения их анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда.

Содержание диссертации изложено в 2 статьях в международных журналах, которые являются одними из ведущих в данной области исследований, 1 статье в отечественном журнале и тезисах 7 докладов на международных и Всероссийских научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание работы.

Результаты диссертационной работы Е.А. Князевой могут быть использованы в научных организациях, занимающихся изучением химии гетероциклических соединений: Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, НИИ физической и органической химии ЮФУ, Институте органической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ, Московском, Санкт-Петербургском, Новосибирском, Казанском, Уральском, Красноярском и Иркутском государственных университетах, Национальном исследовательском Иркутском государственном техническом университете.

Диссертационная работа Князевой Екатерины Александровны является **научно-квалификационной работой**, в которой **решена задача** разработки эффективных методов синтеза труднодоступных и неизвестных ранее производных 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов. По актуальности, новизне и оригинальности полученных результатов, высокому научному уровню их обсуждения, научной и практической значимости диссертация отвечает всем требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, полностью соответствует условиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а ее автор, Князева Екатерина Александровна, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на коллоквиуме Лаборатории халькогенорганических соединений Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского СО РАН (Протокол № 4 от 28 ноября 2014 г.).

Главный научный сотрудник
Лаборатории халькогенорганических соединений
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
д.х.н., профессор



Потапов Владимир Алексеевич

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
тел. (395-2) 42-49-54
e-mail: v_a_potapov@irioch.irk.ru

02.12.2014



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
начальник КПО ИриХ СО РАН

