

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Барановского Ильи Вениаминовича «1,2,3-дитиазолы и 1,2,3-тиаселеназолы: синтез и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертационная работа И.В. Барановского посвящена интенсивно развивающемуся направлению - разработке методов синтеза и исследованию свойств новых 1,2,3-дитиазолов, являющихся перспективными соединениями для использования в различных областях химии, медицинской химии, биомедицины, а также в химии материалов. Тем не менее, химические и физические свойства этих гетероциклов изучены недостаточно. Учитывая высокий синтетический потенциал 1,2,3-дитиазолов, тот факт, что соединения, молекулы которых содержат такой фрагмент, обладают широким спектром биологической активности, а также возможность создания на их основе новых материалов с полезными электронными, фотовольтаическими и оптическими свойствами, тему диссертации следует признать, безусловно, важной и **актуальной**. С другой стороны, еще менее изучены в настоящее время селен-содержащие аналоги 1,2,3-дитиазолов, 1,2,3-тиаселеназолы, также представляющие несомненный интерес, в частности для создания материалов для органической электроники: показано, что соединения, включающие гетероцикл, содержащий одновременно атомы селена, серы и азота, образуют устойчивые катион-радикалы и радикалы, которые обладают повышенной электропроводностью и(или) магнетизмом.

Диссертация впечатляет объемом выполненной синтетической работы, практически везде подобраны оптимальные условия протекания реакций. Научная новизна и практическая ценность выполненной работы четко представлена в автореферате диссертации. В частности, автором разработаны новые методы получения труднодоступных ранее неизвестных замещенных моноциклических и конденсированных 1,2,3-дитиазолов, изучены их превращения, протекающие с раскрытием 1,2,3-дитиазольного цикла и выходом одного или обоих атомов серы с последующим замыканием в иные гетероциклы. Разработан метод получения на основе 1,2,3-дитиазолов 1,2,3-селенатиазолов заключающийся в замене одного из атомов серы на атом селена под действием диоксида селена. Интересной реакцией является превращение 5,5'-би-1,2,3-дитиазолов в конденсированные изотиазоло[5,4-*d*]изотиазолы, сопровождающееся потерей двух атомов серы (раздел 3.2). Как результат на основе этого превращения разработан эффективный метод получения 3,6-дизамещенных изотиазоло[5,4-

d]изотиазолов (например, **35a**), представляющих собой хромофоры типа D-A-D, в которых А - электроноакцепторное изотиазоло[5,4-*d*]изотиазольное ядро. Особенно интересны эти соединения в случае, если арил – ароматический фрагмент, содержащий атомы брома, в этом случае они могут служить π -спейсерами в синтезе олигомеров или полимеров. Налицо цепочка превращений оксим арилкетона \rightarrow промежуточной соль \rightarrow 4,4'-диарил-5,5'-би-1,2,3-дитиазолы \rightarrow 3,6-диарил-изотиазоло[5,4-*d*]изотиазолы, содержащие протяженную цепь сопряжения, при этом последнее превращение выполнено разными методами и подобраны его оптимальные условия. Очень интересен одnoreакторный метод получения арилкетон α -оксимов, содержащих бензоксазольное ядро, в котором исходными соединениями служат легко доступные оксимы арилметилкетон α -оксимов (раздел 3.1.1). Показана зависимость этого процесса от растворителя. В целом работа насыщена различными трансформациями циклов. Огромный синтетический материал, кроме того для части соединений начато выполнение электрохимических измерений, что следует из текста диссертации, но, к сожалению, никак не отражено в тексте автореферата. Определение электрохимических свойств соединений представляет собой важный и трудоемкий раздел исследования.

В качестве замечания хотелось бы отметить тот факт, что работа называется «1,2,3-дитиазолы и 1,2,3-тиаселеназолы: синтез и свойства», но в формулировке цели работы (стр. 4) синтез и исследование 1,2,3-тиаселеназолов как цель выполняемого исследования не упомянуты. Кроме того, жаль, что в работе практически не говорится об устойчивости конечных продуктов, как при нагревании, так и при хранении в обычных условиях. Не объяснено, почему при термоллизе димеров **7** в изотиазолы[5,4-*d*]изотиазолы **35** выбраны такие тиофилы Et_4NI и PPh_3 , хотя этот раздел (3.2) занимает немалое место даже в автореферате и является несомненным украшением работы.

Как всякая работа, включающая описание очень большого количества соединений, она не лишена опечаток. На стр. 11, там, где речь идет о превращении иминов **28** в кетоны **29** следовало бы указать, что полученные имины просто гидролизуются на воздухе, как следует из текста диссертации, но не указано в автореферате. На стр. 14 в верхних схемах вместо обозначений 4a-f, видимо, должны находиться обозначения 6a-f. На стр. 17 в верхней схеме вместо обозначения 14a-d,j должны быть, судя по всему, обозначения 7a-e, а вместо 18a-d,j - 35a-e. В таблице 4 присутствует соединение **55**, но из текста реферата не понятно, откуда взялось это соединение, хотя его РСА приведен на стр. 21.

Указанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинства данной работы, результаты которой нашли отражение в четырех публикациях высокого уровня и были представлены как на российских, так и международных конференциях.

Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что диссертационная работа И. В. Барановского. «1,2,3-дитиазолы и 1,2,3-тиаселеназолы: синтез и свойства» по своей законченности, научной новизне, практической значимости полностью соответствует пунктам 9 - 4 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в последней редакции от 2016 г.), а её автор – Барановский Илья Вениаминович, несомненно заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Доцент кафедры органической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Пермский государственный национальный
исследовательский университет», (ФГБОУ ВО ПГНИУ)
заведующий лаборатории органических полупроводников
кафедры органической химии ПГНИУ

Почтовый адрес г. Пермь, ул. Букирева 15, 614990

e-mail: EV_Shklyueva@psu.ru

тел. +7(342)2396481

к.х.н.

Шкляева Елена Викторовна

26.03.2019 г.

Подпись Е.В. Шкляевой заверяю:

Ученый секретарь ПГНИУ



Антропова Елена Петровна

27.03.2019