

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе: д.х.н., проф. Махова Н. Н. (председатель), д.х.н. Беленький Л. И., д.х.н., проф. Томилов Ю. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Князевой Екатерины Александровны «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства»**, (научный руководитель – д.х.н. Константинова Л. С.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, установила:

Диссертационная работа Князевой Е. А. «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

**Актуальность работы.** В последние годы в области химии материалов происходят революционные изменения. Лавинообразно растет количество публикаций, посвященных созданию концептуально новых материалов, основанных на индивидуальных органических молекулах или их комплексах. Среди огромного числа используемых для этого гетероциклов, значительное место занимают 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы. Важнейшим направлением практического применения этих соединений является создание на их основе новых молекулярных электропроводящих материалов и магнетиков и использование их в качестве строительных блоков  $\pi$ -типа для низко- и высокомолекулярных органических светодиодов, а также как синтонов для комплексов с переносом зарядов, которые проявляют свойства полупроводников и фотопроводников.

Несмотря на то, что 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы являются широко известными классами гетероциклических соединений, описанные в литературе методы их синтеза касаются, в основном, замещенных моноциклических или бензоконденсированных производных. Между тем, расширение ряда 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазолов, конденсированных с электроноакцепторными полиазотистыми гетероциклами, позволит создавать новые гетероциклические системы, обладающие полезными свойствами,

которые являются перспективными в прикладном плане. Поэтому разработка эффективных способов получения подобных поликонденсированных соединений, открывает широкие возможности для изучения свойств этих веществ и является актуальной задачей.

**Новизна работы** заключается в подробном исследовании взаимодействия легкодоступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов с монохлоридом серы. Открыта новая реакция *o*-аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы, в результате которой происходит образование соответствующих бензоконденсированных 1,2,5-тиадиазолов. Установлено, что данное взаимодействие протекает через стадию образования 2,1,3-бензотиадиазол-*N*-оксидов. Показано, 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. Обнаружено 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. 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*]пиперазина – 4-изопропил-4*H*-[1,2]дитиоло[4,3-*e*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазин-7(8*H*)-тион. 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.

**Практическая значимость** проведенных исследований заключается в разработке удобных селективных одностадийных методов получения 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов, а также эффективных подходов к ряду новых и труднодоступных другими методами гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазольные циклы.

**Степень достоверности обеспечивается** тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{77}\text{Se}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе масс-

спектрометрии высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

**Личный вклад соискателя** состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным способам синтеза 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов и их производных. Соискатель самостоятельно выполняла описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделяла и очищала конечные соединения. Диссертант устанавливала строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывала и интерпретировала полученные результаты (физико-химические исследования выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками ИОХ РАН в Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований №9 и в Лаборатории ядерного магнитного резонанса №30, сотрудниками ИНЭОС РАН в Лаборатории рентгеноструктурных исследований, сотрудниками НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН в Лаборатории рентгеноструктурных исследований, а также сотрудниками University of St. Andrews, UK в Лаборатории молекулярных структур). Соискатель также осуществляла апробацию работ на научных конференциях и выполняла подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

**Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК** к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 21 публикацию, в том числе 10 по теме диссертации. Из них **6 статей в журналах, рекомендованных ВАК** (в том числе 3 по теме диссертации), 15 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 7 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная

работа «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства» Князевой Е. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Князевой Е. А. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н. Шастин А. В., Институт проблем химфизики РАН и д.х.н., доцент Мажуга А. Г., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Князевой Е. А. по теме «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства» принято 14 октября 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Махова Н. Н.

д.х.н. Беленький Л. И.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

Подписи д.х.н., проф. Маховой Н. Н., д.х.н. Беленького Л. И., д.х.н., проф. Томилова Ю. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И. К.

14 октября 2014 г.