

### Сведения об официальном оппоненте:

1. Шастин Алексей Владимирович
2. д.х.н., 02.00.00 – химические науки, 02.00.03 – органическая химия
3. В.М. Музалевский, Е.С. Баленкова, А.В. Шастин, А.М. Магеррамов, Н.Г. Шихалиев, В.Г. Ненайденко / Новый метод получения 3-диазо-1,3-дигидроиндол-2-онов // *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.* – 2011. – № 11. – Р. 2298-2301.  
  
А.В. Шастин, Т.И. Годовикова, В.Л. Корсунский / Новый метод синтеза 2,4-диазидо-6-тринитрометил-1,3,5-триазина // *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.* – 2011. – № 6. – Р. 1194-1196.  
  
А.В. Шастин, В.Л. Королев, Т.С. Пивина, Т.И. Годовикова, В.Л. Корсунский, П.А. Беляков, Н.И. Головина, Г.В. Шилов / Термодинамическая стабильность 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазина: экспериментальное и теоретическое исследование // *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.* – 2009. – № 11. – Р. 2141-2150.  
  
А.В. Шастин, В.Л. Корсунский, Т.И. Годовикова, В.П. Лодугина / Синтез 5-динитрометилтетразола // *Ж. Прикл. Хим.* – 2009. – Вып. 82. – № 10. – Р. 1650-1652.  
  
А.В. Шастин, В.В. Неделько, В.Л. Корсунский / Синтез 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолидин-2-она // *Изв. Ак. Наук. Сер. Хим.* – 2009. – № 10. – Р. 2121-2122.
4. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
5. в.н.с.

Отзыв официального оппонента о 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.

Работа Князевой Екатерины Александровны является продолжением исследований, которые систематически ведутся в лаборатории О.А. Ракитина и посвящена, с одной стороны изучению синтетического потенциала новых реакций монохлорида серы с органическими соединениями. С другой – эта работа связана с разработкой новых методов получения 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов, конденсированных с различными электроноакцепторными гетероциклами. Именно эти соединения являются наиболее перспективными компонентами молекулярных органических проводников, анион-радикалов, магнетиков, однако синтетические подходы к этим веществам, описанные в литературе, как правило, являются многостадийными и трудоемкими.

Диссертация построена традиционным образом, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Во введении обозначены цели диссертационной работы, актуальность исследования и научная новизна полученных результатов. Целью работы Князевой Е. А. была 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.

Литературный обзор посвящен рассмотрению основных синтетических подходов к 1,2,5-тиадиазолам и 1,2,5-селенадиазолам.

В разделе «Обсуждение результатов» изложены основные результаты работы Князевой Е. А. Этот раздел состоит из нескольких частей. Первая часть посвящена исследованию реакций замещенных глиоксимов с  $S_2Cl_2$ . Было показано, что эта реакция приводит к целевым 1,2,5-тиадиазолам, при этом промежуточно образуются соответствующие 1,2,5-тиадиазол-N-оксиды, которые затем превращаются в тиадиазолы под действием избытка монохлорида серы. В этой реакции монохлорид серы выступает не только как циклизующий и обменивающий кислород на серу реагент, но и как восстановитель N-оксидной группы. Далее исследовались реакции некоторых диаминоглиоксимов с монохлоридом серы, приводящие к конденсированным тиадиазолам. В этом разделе стоит обратить внимание на новый метод получения [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **21** – одного из наиболее перспективных

прекурсоров для получения устойчивых анион-радикальных солей. Следующий раздел диссертационной работы посвящен реакциям дизамещенных 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов) с монохлоридом серы. В результате этого исследования была обнаружена новая реакция 3,4-диаминофуразана – образование [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола **21** при обработке монохлоридом серы в ацетонитриле в присутствии пиридина. В близких экспериментальных условиях диссертанту удалось превратить 4,8-дигидробис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-е]пирозин сначала в 4,8-дигидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-б][1,2,5]тиадиазоло[3,4-е]пирозин, а затем и в 4,8-дигидробис([1,2,5]тиадиазоло)[3,4-б:3',4'-е]пирозин в результате последовательной замены атомов кислорода фуразана на серу. Следующий раздел работы посвящен изучению реакций некоторых ароматических и гетероароматических вицинальных аминитропроизводных с монохлоридом серы. Нужно отметить, что примеры циклизации вицинальных аминитропроизводных ароматического ряда в 1,2,5-тиадиазолы в литературе отсутствуют, т.е. это новая реакция. При исследовании реакции замещенных орто-аминитробензолов с монохлоридом серы Князевой Е. А. удалось выделить и охарактеризовать промежуточно образующиеся N-оксиды соответствующих 1,2,5-тиадиазолов. Было показано, что они превращаются в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы при или нагревании монохлоридом серы в присутствии пиридина или просто при нагревании чистых веществ до 190-200 °С в течение короткого времени. К сожалению, в диссертации отсутствуют какие-то предположения о том, каким образом проходит эта необычная реакция. Последующие разделы диссертации посвящены обмену атомов серы и селена в 1,2,5-тиадиазолах и 1,2,5-селенадиазолах. Мне кажется, что это наиболее интересная часть работы. Было показано, что атомы серы во всех исследованных 1,2,5-тиадиазолах с высоким выходом замещаются на атомы селена при нагревании исходных веществ с диоксидом селена. При наличии нескольких тиадиазольных циклов в молекуле замещение на селен можно провести ступенчато. Весьма необычно протекает реакция бензо[с]-1,2,5-тиадиазола с диоксидом селена. Вместо ожидаемого 1,2,5-селенадиазола с хорошим выходом был выделен бензо[1,2-с:3,4-с':5,6-с'']трис[1,2,5]тиадиазол, структура которого была подтверждена сравнением его спектральных характеристик и физико-химических свойств с заведомым образцом. Предпоследний раздел обсуждения посвящен реакциям 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы. Было показано, что обмен селена на серу проходит при нагревании 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы в ДМФА, причем в случае наличия в молекуле двух 1,2,5-селенадиазольных циклов не удается выделить продукты последовательного замещения атомов селена. При наличии в молекуле 1,2,5-оксадиазольного и 1,2,5-селенадиазольного циклов при нагревании с монохлоридом серы происходит обмен на



атомы серы как селена, так и кислорода, причем селен, судя по результатам, обменивается первым. В последнем разделе обсуждения приведены данные об анион-радикалах, анион-радикальных солях и комплексах с переносом заряда, полученных на основе синтезированных соединений.

Таким образом, Князевой Е. А. в ходе ее работы было исследовано взаимодействие дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов с монохлоридом серы и разработан общий селективный одностадийный метод синтеза моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов и их N-оксидов. Открыта новая реакция о-аминонитропроизводных ароматического ряда с монохлоридом серы, в результате которой происходит образование соответствующих бензоконденсированных 1,2,5-тиадиазолов через стадию образования соответствующих 2,1,3-бензотиадиазол-N-оксидов. Показано, что все изученные 1,2,5-тиадиазол-N-оксиды под действием монохлорида серы превращаются в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы. Открыто неизвестное ранее превращение 1,2,5-тиадиазолов под действием диоксида селена в соответствующие 1,2,5-селенадиазолы, разработаны оптимальные условия для протекания этой реакции и получен ряд новых и труднодоступных другими методами гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-селенадиазольное кольцо. Обнаружена 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 проведенного исследования обнаружено несколько принципиально новых превращений, это: замена кислорода на серу в фуразамах, замена серы на селен в тиадиазолах, замена селена на серу в селенадиазолах и образование тиадиазолов из аминонитро производных. Таким образом, нет никаких сомнений в новизне и актуальности полученных результатов. Тот факт, что в диссертационной работе отработаны новые и удобные методики получения [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола (одного из наиболее перспективных прекурсоров для получения устойчивых анион-радикалов), а также целого ряда новых соединений с принципиально похожей структурой, свидетельствует о высокой практической значимости исследования.

Таким образом, диссертационная работа Князевой Е.А. обладает всеми необходимыми степенями новизны, актуальности и практической значимости. Хотел бы обратить внимание на один факт, не отраженный в диссертации, но представляющийся мне весьма интересным. Энтальпия образования (при прочих равных условиях, т.е. при одинаковых заместителях) падает в ряду фуразан > тиадиазол > селенадиазол, т.е. превращения фуразана в тиадиазол и тиадиазола в селенадиазол выгодны термодинамически (гипотетическая реакция соответствующих гетероциклов с соответствующими элементами может протекать самопроизвольно). В то же время



обратный процесс, т.е. превращение селенадиазола в тиadiaзол и тиadiaзола в фуроксан (в той же гипотетической реакции с элементами), энергетически невыгоден. Тем не менее, реакции 1,2,5-селенадиазолов с монохлоридом серы проходят с высокими (73-93%) выходами.

В экспериментальной части приведены методики синтеза и физико-химические характеристики полученных соединений. Полученные Князевой Е. А. экспериментальные данные надежны и не вызывают сомнений. Строение всех полученных в работе соединений было строго доказано комплексом спектральных характеристик: данными ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{77}\text{Se}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе масс-спектрометрии высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Приведенные в конце диссертации выводы вполне обоснованы. Автореферат и опубликованные работы (3 статьи в журналах и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях) практически полностью отражают содержание диссертации.

Полученные автором результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области органической химии, а также могут быть использованы в программах курсов по органической химии и спецкурсов.

При всем положительном впечатлении о работе есть несколько замечаний.

Стр. 49. «Согласно квантово-химическим расчетам, бис([1,2,5]тиadiaзоло)[3,4-b;3',4'-e]пиазин 4 обладает высоким положительным значением сродства к электрону, что позволяет предполагать большую термодинамическую стабильность соответствующего анион-радикала в сравнении с нейтральной молекулой и делает его привлекательным для получения устойчивых ионных комплексов». Не вполне понятно, почему. Например, четырехбромистый углерод обладает высоким сродством к электрону, но образующийся анион-радикал живет очень короткое время.

Стр. 76. «Образование хлорида 27b в данном случае, вероятно, происходит в результате хлорирования аминогруппы в условиях реакции до фрагмента 'NCl<sub>2</sub>', нуклеофильное замещение которого облегчается акцепторным влиянием сразу трех нитрогрупп». Есть ли какие-либо литературные данные о возможности окисления амино-группы до дихлорамино-группы под действием монохлорида серы и примеры нуклеофильного замещения NCl<sub>2</sub>-группы?

Стр. 78. «Это можно объяснить меньшей прочностью связи N-O в бициклах 26a,b по сравнению с моно- и алициклическими аналогами 3a,c,g-i, что обуславливается акцепторным влиянием нитрогрупп через сопряженную ароматическую систему. Подтверждение сделанного предположения можно найти, сравнив длины

соответствующих связей в соединении 26а и 3а. Длина связи N-O в бицикле 26а меньше таковой в 3,4-диметил-1,2,5-тиадиазол-N-оксиде 3а на 0.027 Å и 2,1,3-бензотиадиазол-N-оксиде на 0.011 Å, что, вероятно, может свидетельствовать об участии электронов  $\pi$ -орбитали этой связи в сопряжении, которое более ярко выражено в нитропроизводном 26а». Если длина связи меньше, то при прочих равных условиях она прочнее, по крайней мере для гомолитического разрыва. О какой прочности связи в данном случае идет речь, нет ли тут противоречия?

Стр. 94. «Однако образующиеся ароматические аналоги оказались неустойчивыми и быстро восстанавливаются под действием влаги воздуха до соответствующих пиперазиновых производных при выделении из реакционных смесей». Каким образом происходит восстановление этих соединений под действием воды, во что при этом превращается вода? В автореферате и в соответствующем разделе диссертации была бы полезной схема, обобщающая основные синтетические результаты работы.

Большинство замечаний отзыва не снижают высокую оценку уровня диссертации.

Диссертационная работа Князевой Е. А. по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Князева Екатерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Ф.И.О. составителя отзыва

Шастин А.В.

Почтовый адрес: 142432 Московская обл. Ногинский район, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1.

Тел.: +7(496)5227221, e-mail.: [shastin@icp.ac.ru](mailto:shastin@icp.ac.ru)

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН,  
доктор химических наук

А.В. Шастин

Отзыв в.н.с., д.х.н. А.В. Шастина заверяю  
Ученый секретарь ИПХФ РАН,  
доктор химических наук  
09.12.2014



Б.Л. Психа