

### Сведения об официальном оппоненте:

1. Мажуга Александр Георгиевич
2. д.х.н., 02.00.00 – химические науки, 02.00.03 – органическая химия
3. E.K. Beloglazkina, A.G. Majouga, A.V. Mironov, A.V. Yudina, O.Y. Kuznetsova, N.V. Zyk / Conversion of 2-thiohydantoins and their derivatives to the corresponding hydantoins in the processes of complexation reactions with copper (II) chloride dehydrate // *Polyhedron*. – 2014. – V. 76. – P. 45-50.  
A.G. Majouga, M.I. Zvereva, M.P. Rubtsova et al. / Mixed valence copper(I,II) binuclear complexes with unexpected structure: Synthesis, biological properties and anticancer activity // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – V. 57. – P. 6252–6258.  
A.G. Majouga, E.K. Beloglazkina, A.A. Moiseeva et al. / Cleavage of the C-S bond with the formation of a binuclear copper complex with 2-thiolato-3-phenyl-5-(pyridine-2-ylmethylene)-3,5-dihydro-4h-imidazole-4-on. a new mimic of the active site of N<sub>2</sub>O reductase // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42 – № 18. –P. 6290–6293.  
N. L. Klyachko, M. Sokolsky-Papkov, N. Pothayee, M.V. Efremova, D.A. Gulin, N. Pothayee, A.A. Kuznetsov, A.G. Majouga, J.S. Riffle, Y.I. Golovin, A.V. Kabanov / Changing the enzyme reaction rate in magnetic nanosuspensions by a non-heating magnetic field // *Angewandte Chemie – Int. Ed.* – 2012. –V. 1. – P. 1-5.  
A. Mazhuga, N. Volkova, E. Manzhelii et al. / New nanohybrid material based on gold nanoparticles and 1,4-bis(terpyridine-4'-yl)benzene // *Nanotechnologies in Russia*. – 2012. – V. 7. – №. 3-4. – P. 149–151.  
A.G. Majouga, A.V. Udina, E.K. Beloglazkina et al. / Novel DNA fluorescence probes based on 2-thioxo-tetrahydro-4h-imidazol-4-ones: synthetic and biological studies // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – V. 53. – № 1. – P. 51–53.
4. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"
5. доцент

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Князевой «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – «Органическая химия»

1,2,5-Халькогендиазолы не смотря на то, что известны на протяжении уже многих лет, привлекают внимание исследователей и по сей день. 1,2,5-тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы в настоящее время находят широкое применение в различных областях науки и техники. Среди них материалы, используемые в качестве флуоресцентных меток и флуорофоров, препараты, обладающие противораковой активностью и др. Особое значение имеет необычное электронное строение 1,2,5-халькогендиазолов и связанное с этим необычно высокое значение энергии сродства к электрону и отрицательное значение электрохимического потенциала восстановления, а следовательно возможность использования данных соединений в качестве полупроводниковых и фотоматериалов.

Поэтому, исследования в данной области, результаты которых имеют наравне с теоретическим характером еще и практическую значимость для науки и техники, несомненно актуальны и своевременны.

Диссертационная работа Князевой Екатерины Александровны изложена на 145 страницах, состоит из введения, 2-х глав обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 198 наименований.

В первой главе диссертантом представлен литературный обзор, в котором рассмотрены методы синтеза 1,2,5-тиадиазолов, 1,2,5-селенадиазолов и их производных. В обзоре достаточно грамотно и полно проведен анализ литературных данных, включая работы 2010-13 годов. Обзор написан хорошо и позволяет оценить стратегию проведенного исследования.

Диссертационная работа Князевой Е.А. является комплексным исследованием. Поставленные задачи последовательно раскрываются в шести частях главы Обсуждение результатов, соблюдается логика исследования. Свою работу автор начинает с описания синтетических подходов к 1,2,3-тиадиазолов. Тщательный анализ литературы позволил выбрать оптимальный метод синтеза целевых соединений. Не смотря на то, что в литературе описано много методов синтеза 1,2,3-тиадиазолов из различных классов соединений, интерес к их практическому применению побудил диссертанта искать новые и оптимизировать уже известные протоколы синтеза, с целью увеличения ряда этих соединений и расширения возможностей для изучения их свойств. Исследование было

начато с синтеза 1,2,5-тиадиазолов из 1,2-диоксимов в реакции с монохлоридом серы. Выбор этих предшественников обусловлен их доступностью, а также возможностью варьировать природу вводимых заместителей в целевой молекуле. Было проведено комплексное исследование данной реакции и найдены оптимальные: растворитель, основание и температура реакции. Так например, особо следует отметить, что трицикл **4**, который ранее получали в результате 7-ми стадийного синтеза получен диссертантом в три стадии с хорошим выходом. При выполнении данной части исследования было найдено необычно превращение оксадиазола в тиадиазол, данная трансформация не имеет литературных аналогий. Хотелось бы отметить, что таких необычных и синтетически важных реакций в диссертации множество!

Найденная необычная трансформация, побудила автора диссертационного сочинения расширить круг исходных оксадиазолов и изучить превращение более тщательно. Результатом данной части работы стало открытие нового класса конденсированных гетероциклических систем [1,2]дитиоло[3,4-b][1,2,5]оксадиазоло[3,4-e]пиперазинов.

Чрезвычайна важна часть диссертации, посвященная синтезу 1,2,5-селенадиазолов. Были предложены и успешно реализованы процедуры получения данного класса гетероциклических соединений из вицинальных диаминов и необычная (беспрецедентная!) трансформацией 1,2,3-тиадиазолов в 1,2,5-селенадиазолы в реакции с  $\text{SeO}_2$ .

Все полученные соединения надежно охарактеризованы данными ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), данными элементного анализа, в ряде случаев рентгеноструктурного анализа.

Князева Екатерина Александровна многосторонний исследователь, совместно с коллегами из НИОХ имени Н.Н. Ворожцова СО РАН были синтезированы комплексы с переносом заряда, исследованы электрохимические характеристики полученных материалов и др. Данная часть работы диссертанта несомненно найдет применение в дальнейшем!

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что Е.А. Князевой выполнено большое, целенаправленное исследование по разработке синтетических подходов к гетероциклическим соединениям – производным 1,2,5-тиадиазолам и 1,2,5-селенадиазолам. Указанные подходы являются новыми или значительно модифицированными. Работа написана и оформлена хорошо, не содержит недостатков принципиального характера.

Однако в качестве замечаний хочется отметить следующее:



1) Так, в таблице 1 автором варьировались три параметра проведения реакции - температура, растворитель и основание, не ясен выбор именно таких условий проведения реакции.

2) Возможно было бы более уместно объединить главы 2.1.1. и 2.1.2.

3) При описании превращения соединения **4** в соединение **40** не объясняется появление двух NH-групп в гетероцикле.

4) В работе встречаются единичные опечатки.

Диссертационная работа Князевой Е.А. выполнена на высоком современном теоретическом и экспериментальном уровне, является законченным научным исследованием, по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Князева Екатерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук



Мажуга А.Г.

Подпись заверяю,  
декан Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
академик РАН, профессор



Лунин В.В.

ФГБОУ высшего образования МГУ имени М.В. Ломоносова  
119991, Ленинские Горы, д.1  
Телефон: +74959394020  
E-mail: majouga@org.chem.msu.ru  
09.12.2014