

## СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 002.222.01

при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН от 23 декабря 2014 г.

Председатель: академик РАН Егоров М.П.

Учёный секретарь: д.х.н. Родиновская Л.А.

На заседании Совета присутствуют следующие члены Совета:

1. Егоров М.П.	академик РАН	02.00.03
2. Никишин Г.И.	чл.-корр. РАН	02.00.03
3. Родиновская Л.А.	д.х.н.	02.00.03
4. Беленький Л.И.	д.х.н., проф.	02.00.03
5. Бубнов Ю.Н.	академик РАН	02.00.03
6. Веселовский В.В.	д.х.н., проф.	02.00.10
7. Громов С.П.	чл.-корр. РАН	02.00.03
8. Дильман А.Д.	д.х.н.	02.00.03
9. Иоффе С.Л.	д.х.н., проф.	02.00.03
10. Книрель Ю.А.	д.х.н., проф.	02.00.10
11. Краюшкин М.М.	д.х.н., проф.	02.00.03
12. Махова Н.Н.	д.х.н., проф.	02.00.03
13.Петросян В. А.	д.х.н., проф.	02.00.03
14.Ракитин О.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
15. Сёменов В.В.	д.х.н. , проф.	02.00.03
16. Смит В.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
17. Томилов Ю.В.	д.х.н., проф.	02.00.03
18. Хомутов А.Р.	д.х.н.	02.00.10

академик Егоров М.П.: Итак, переходим к следующей защите. У нас сегодня замечательный день: защищаются исключительно представительницы прекрасного пола, у которых руководители тоже к этому же полу относятся.

Поэтому вторая защита у нас – **Князева Екатерина Александровна**, тема диссертации «**1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства**». Научный руководитель: доктор химических наук Константинова Лидия Сергеевна. Официальные оппоненты: доктор химических наук Шастин Алексей Владимирович (ИПХФ РАН) и доктор химических наук Мажуга Александр Георгиевич (МГУ им. М. В. Ломоносова). Ведущая организация – Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского. Людмила Александровна, расскажите, пожалуйста, о документах, которые имеются в деле Екатерины Александровны.

д.х.н. Родиновская Л.А.: Читает документы.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Есть ли вопросы к Людмиле Александровне? Если вопросов нет, Екатерина Александровна, вам слово.

Князева Е.А.: Делает доклад.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Итак, коллеги, пожалуйста, вопросы. Леонид Исаакович, пожалуйста.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: У меня два вопроса. Вопрос первый: как вы себе представляете превращение фуразана и замену кислорода на серу и селен? Это первый вопрос. Второй вопрос будет потом.

Князева Е.А.: Данный механизм я могу продемонстрировать на этом слайде. Естественно, он предположителен, поскольку эта реакция беспрецедентна и не имеет аналогов в литературе, но какие-то предположения мы можем сделать. На примере диаминофуразана это выглядит примерно так: первоначально происходит формирование первого тиадиазольного цикла из о-диаминного фрагмента. И затем должна происходить миграция протона с тиадиазольного кольца на оксадиазольное. Этот частично гидрированный оксадиазольный цикл, вероятно, подвергается дальнейшей атаке монохлоридом серы.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: Спасибо. Но еще тогда у меня следующий вопрос. Вы несколько раз говорили об образовании N-оксидов, т.е. аналогов фуроксана.

Князева Е.А.: Да, действительно.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: Он у вас только восстанавливается и больше ничего. У фуроксанов богатая химия. Как вы считаете, схож он с фуроксаном, или это совсем что-то другое, или вообще ничего не известно?

Князева Е.А.: Да, действительно. Тиadiaзол-N-оксиды являются промежуточными соединениями в синтезе тиadiaзолов из исследованных нами соединений. Но в отличие от фуроксанов для тиadiaзол-N-оксидов не характерна таутомерия с раскрытием тиadiaзольного кольца и замыканием в цикл, содержащий связь N-S. Такого для тиadiaзол-N-оксидов нами не было обнаружено.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: И в литературе вы не знаете ничего подобного?

Князева Е.А.: В литературе в принципе очень мало посвящено тиadiaзол-N-оксидам, практически отсутствует информация.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: Казалось бы, можно взять книгу, известную вам, по химии фуроксанов и подряд проводить реакции похожие. Как они будут идти?

Князева Е.А.: Нет, такого мы пока еще не делали.

д.х.н., проф. Беленький Л.И.: В свое время Виктор Мейер так химию тиофена создал, за десять лет книгу написал в тысяча восемьсот восьмидесятом, кажется, году.

Князева Е.А.: Нам есть к чему стремиться.

академик Егоров М.П.: Так, еще вопросы. Михаил Михайлович, давайте начнем с этого края.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.: У меня такой вопрос. А если брать вместо диаминофуразана, скажем, дифенилфуразан, тогда у вас эта схема не будет работать? Что у вас тогда образуется? Это один вопрос.

Князева Е.А.: Эта схема не будет работать. Было проведено исследование достаточно большого ряда замещенных фуразанов, среди которых есть и дифенилфуразан.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.: Не работает, да?

Князева Е.А.: Да, под действием  $S_2Cl_2$  они остаются инертны.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.: И тогда второй вопрос. Если мы фуроксан обрабатываем монохлоридом серы, восстановится он до фуразана?

Князева Е.А.: Нет, фуроксаны тоже оказались химически инертны к действию  $S_2Cl_2$ .

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.: Спасибо.

академик Егоров М.П.: Так, Владимир Всеволодович, пожалуйста.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.: Пожалуйста, третий слайд покажите. А какой механизм образования N-оксидов?

Князева Е.А.: По механизму образования N-оксидов я вам сейчас лучше покажу дополнительный слайд. Здесь уже более ясная ситуация, чем с заменой кислорода на серу в фуразановом цикле. Также реакция идет через стадию образования N-оксида и через отщепление частицы SO, которую мы здесь предполагаем.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.: Т.е. в принципе здесь степень окисления изменяется. За счет чего?

Князева Е.А.: Степень окисления чего вы имеете в виду?

д.х.н., проф. Веселовский В.В.: Азота.

Князева Е.А.: Да, действительно, но, с другой стороны, изменяется и степень окисления серы, т.е. мы можем говорить об окислительно-восстановительной реакции.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.: Спасибо.

академик Егоров М.П.: Так, Сергей Пантелеймонович, пожалуйста.

д.х.н., проф. Громов С.П.: У меня вопрос простой. У вас соединения, по крайней мере, многие, если не большинство, содержат очень мало атомов водорода или вовсе их нет. Каковы основные методы доказательства строения этих соединений?  $^{13}C$ , ЯМР  $^{15}N$ ? И сюда же такой вопрос. Я в автореферате увидел только одну структуру. РСА нельзя сделать, потому что они не образуют монокристаллы? Или же просто в автореферат мало попало таких структур?

Князева Е.А.: Да, это действительно очень интересный вопрос, поскольку с доказательством у нас возникали некоторые сложности. Помимо

того, что эти соединения содержат малое количество атомов водорода, селеносодержащие аналоги, в особенности, очень плохо растворимы. Поэтому даже для регистрации ЯМР-спектров, например, в дейтерированном ДМСО необходимы были высокие концентрации, которые мы обеспечить не могли. Однако же строение всех соединений было доказано с помощью элементного анализа, ИК и масс-спектров с прямым вводом, также масс-спектров высокого разрешения. Для ряда соединений селеновых были сняты спектры ЯМР в твердом теле, в том числе  $^{77}\text{Se}$ . Простите, а какой был второй вопрос?

д.х.н., проф. Громов С.П.: А рентгеноструктурный анализ?

Князева Е.А.: В рентгеноструктурном анализе также мы ограничены, поскольку не все соединения достаточно хорошо растворимы, чтобы вырастить монокристалл. Кроме того, в автореферате я привела не все соединения, для которых был выполнен рентгеноструктурный анализ, они есть в диссертации.

д.х.н., проф. Громов С.П.: Хорошо, спасибо.

академик Егоров М.П.: Так, прошу вас.

м.н.с. Малышев О.Р.: У меня такой вопрос тоже по строению кристаллов. А способны ли тиадиазолы и селенадиазолы подобного строения замещать друг друга в кристалле? Изоморфное замещение возможно? Совместные кристаллы образуют?

Князева Е.А.: Для этого нужно было проводить, как я понимаю, отдельные попытки вырастить именно сокристаллизаты.

м.н.с. Малышев О.Р.: Вот у вас на нескольких схемах было нарисовано замещение серы на селен или кислорода на селен. Наверное, иногда эти реакции протекали не полностью. Вы выделяли какие-то совместные кристаллы или всегда чистое вещество?

Князева Е.А.: Нет, всегда выделяли чистые вещества.

м.н.с. Малышев О.Р.: И они не содержали никогда продуктов неполного замещения? У вас на схеме 10, на слайде 10 получались сера и селен в соединении, т.е. селен и сера в одной молекуле, да?

Князева Е.А.: Да.

м.н.с. Малышев О.Р.: Т.е. неполное замещение. А при избытке оксида селена два селена входили в молекулу, да?

Князева Е.А.: Да.

м.н.с. Малышев О.Р.: Наверное, здесь реакция не доходила до конца? Наверное, вы выделяли совместные кристаллы? Может быть выделяли.

Князева Е.А.: Нет, не выделяли совместные кристаллы по той простой причине, что в данных условиях, т.е. при кипячении в ацетонитриле, происходит только формирование селенадиазольного кольца из диамина. А замещение атома серы на селен идет только в ДМФА, т.е. здесь реакция идет достаточно селективно. Мы видим либо сераселенсодержащий продукт в одних условиях, либо диселенсодержащий продукт в других условиях.

м.н.с. Малышев О.Р.: Это понятно, а изоморфные кристаллы они образуют? Тиadiaзолы и селенадиазолы?

Князева Е.А.: Нет, мы не наблюдали таких.

м.н.с. Малышев О.Р.: Не образуют, да? Просто для функциональных материалов было бы ужасно интересны смешанные кристаллы, если они изоморфны, было бы замечательно.

Князева Е.А.: Может быть стоит провести попытку роста кристаллов, заведомо смешав селенадиазол и тиadiaзол.

м.н.с. Малышев О.Р.: Да, я обратил внимание, что у селенадиазолов намного выше температура плавления, чем у тиadiaзолов, да? Причем, так существенно: у одних 150-180, у других – под 300.

Князева Е.А.: В зависимости от структуры, да.

м.н.с. Малышев О.Р.: У них разные структуры кристаллические совсем? Т.е. они неизоморфные кристаллы образуют?

Князева Е.А.: Кроме того, у них разная растворимость.

м.н.с. Малышев О.Р.: Т.е. они вместе не кристаллизуются совершенно?

Князева Е.А.: Не пробовали.

м.н.с. Малышев О.Р.: Спасибо.

академик Егоров М.П.: Так, Юрий Николаевич, пожалуйста.

академик Бубнов Ю.Н.: Екатерина Александровна, покажите, пожалуйста, шестой слайд. У меня вопрос проще, чем про температуру плавления, гораздо проще. Как исчезает одна изопропильная группа? Я что-то не понял, как у вас из двенадцатого тринадцатое получается? Расскажите, где изопропильная группа верхняя?

Князева Е.А.: Здесь, как я говорила в докладе, реакция скорее всего идет через образование N-хлордифенилолевой соли А. Изопропильная группа верхняя, например, здесь представлена: раз, два, три атома углерода. И, соответственно, в конечной молекуле тоже: раз, два, три атома углерода от изопропильной группы.

академик Бубнов Ю.Н.: И второй вопрос. Вы умеете превращать сернистые соединения в селеновые и обратно – селеновые в сернистые, бис-гетероциклы и более сложные системы. Какие системы сейчас более востребованы: с двумя серами или с двумя селенами? Что вам больше нравится? С какими интереснее работать? И какие перспективы, где лучше перспективы в смысле практического применения в электронике?

Князева Е.А.: С точки зрения практического применения сейчас больше исследованы, конечно, тиадиазолы, поскольку подходы к селенадиазолам крайне ограничены. Но согласно квантово-химическим расчетам, именно конденсированные селенадиазольные молекулы представляют большой практический интерес. И мы очень надеемся, что благодаря нашей работе они получат более широкое распространение, и мы сможем увидеть их ценные физические свойства.

академик Егоров М.П.: Так, еще вопросы, пожалуйста. Прошу.

к.х.н. Орлов Н.В.: На двенадцатом слайде у вас было соединение 31. Какие-то у вас есть соображения о механизме его образования? Откуда еще два тиадиазольных кольца берутся?

Князева Е.А.: В данной реакции выход 42% приведен из стехиометрических соображений, как будто из трех тиадиазольных, бензотиадиазольных колец образуется одна молекула тетрацикла 31. Поэтому мы предполагаем участие в этом процессе частицы NSN, которая, вероятно,

генерируется из бензотиадиазола под действием  $\text{SeO}_2$  и затем уже атакует другую молекулу бензотиадиазола.

к.х.н. Орлов Н.В.: Спасибо. И еще один вопрос по десятому слайду. Образование соединений 27 и 28 – это просто эффект температуры? ДМФА можно выше греть или вы предполагаете какой-то специфический эффект растворителя? Т.е. либо два селена входят, либо сера замещается на селен в ДМФА?

Князева Е.А.: Здесь, скорее всего, температурный эффект играет основную роль, поскольку при проведении реакции в ДМФА при 70-80 градусах, температуре кипения ацетонитрила, реакция не идет.

к.х.н. Орлов Н.В.: Не идет вообще или не идет замещения серы на селен?

Князева Е.А.: Не идет с замещением, да, простите. Она приводит к соединению 27 тоже.

к.х.н. Орлов Н.В.: Спасибо.

академик Егоров М.П.: Так, еще вопросы, пожалуйста. Больше вопросов нет. Екатерина Александровна, большое вам спасибо, присаживайтесь, пожалуйста. А я хотел бы предоставить слово научному руководителю, Лидии Сергеевне. Прошу вас.

д.х.н. Константинова Л.С.: Выступает с отзывом о Князевой Е.А. (отзыв прилагается).

академик Егоров М.П.: Спасибо большое. Так, Людмила Александровна, какие письменные отзывы пришли на диссертацию.

д.х.н. Родиновская Л.А.: Зачитывает выписку из протокола лабораторного коллоквиума, заключение ведущей организации и отзывы, поступившие на автореферат диссертации Князевой Е.А. (документы прилагаются).

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, Екатерина Александровна, пожалуйста, ответьте на сделанные замечания.

Князева Е.А.: Так, что касается вопроса ведущей организации. В экспериментальной части комплекс  $48*21$  был синтезирован не нами, поэтому



подробностей его синтеза мы не приводили. Что касается механизма образования тетрацикла 31. Углероды триадиазольного кольца, скорее всего, образовывали какие-то легколетучие углеводородные остатки, которые удаляются из реакционной смеси, поскольку реакция идет очень чисто, с образованием только одного продукта. На вопросы Карпычева Юрия Владимировича. Почему при превращении соединения 13 в 4 нужно шесть эквивалентов монохлорида серы, а при постадийном нужно больше – восемь эквивалентов? Здесь для достижения максимальных выходов мы использовали избыток монохлорида серы, поскольку в условиях реакции часть этого реагента разлагается. Использование меньшего суммарного избытка реагента является преимуществом одnoreакторного синтеза, который мы разработали. Пиперазиновый цикл соединения 14 окисляется до пиразинового на схеме страницы 12 и остается неизменным на странице 19. Почему? На странице 19 описанные реакции были проведены в ДМФА, который, вероятно, восстанавливает образующиеся пиразиновые производные до пиперазиновых, соответственно. Пробовали ли вы вводить в реакцию с диоксидом селена о-нитроамины и вицинальные диоксимы? Да, пробовали. В случае о-нитроаминов реакция с диоксидом селена не идет, а в случае вицинальных диоксимов образуется смесь оксадиазолов, селенадиазолов и их N-оксидов. Были ли изучены в реакциях с монохлоридом серы и диоксидом селена фуроксаны? Да, действительно мы изучали эти реакции, но соединения оказались химически инертны в исследуемых условиях. Пожалуй, все. Спасибо.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, коллеги, переходим к выступлениям официальных оппонентов, и первым я хотел бы предоставить слово Алексею Владимировичу Шастину. Прошу вас.

д.х.н. Шастин А.В.: Выступает с отзывом официального оппонента (отзыв прилагается).

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, Екатерина Александровна, пожалуйста, вам слово.

Князева Е.А.: Спасибо большое Алексею Владимировичу за подробное ознакомление с диссертацией и предоставленное слово. Что касается замечания относительно термодинамически невыгодного превращения селенадиазольного кольца в тиадиазольное. Здесь мы смеем предположить, что помимо энтальпии образования нужно также принять во внимание другие реагенты и образующиеся вещества, в частности,  $S_2Cl_2$  и то, что из  $S_2Cl_2$  получается. Возможно, именно участие этих реагентов и сдвигает равновесие в необходимую нам сторону. И что касается теперь официальных вопросов. По поводу первого вопроса о том, что время жизни анион-радикала не связано со значением энергии сродства к электрону. Действительно, эти понятия не связаны друг с другом, и нельзя предсказывать на основании одного время жизни анион-радикала. Но в случае тиадиазолов и селенадиазолов эта зависимость все-таки наблюдается. Второй вопрос: известны ли данные по окислению  $NH_2$ -группы до  $NCl_2$ -группы? Нет, такие данные в литературе не известны. Далее, как происходит восстановление пиразиновых производных до пиперазиновых? Во что превращается вода? Мы предполагаем, что вода в данном случае превращается в перекись водорода, поскольку это единственное логичное объяснение этого превращения. С остальными замечаниями уважаемого оппонента я полностью согласна. Спасибо.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, теперь я хотел бы предоставить слово второму оппоненту, Александру Георгиевичу Мажуге. Александр Георгиевич, прошу вас.

д.х.н. Мажуга А.Г.: Выступает с отзывом официального оппонента (отзыв прилагается).

академик Егоров М.П.: Спасибо большое, Александр Георгиевич. Екатерина Александровна, пожалуйста.

Князева Е.А.: Благодарю Александра Георгиевича за подробное ознакомление с моей диссертацией и предоставленный отзыв. В ответе на замечания хочу сказать, что при получении тиадиазолов из вицинальных диоксимов мы использовали методики, разработанные ранее в нашей лаборатории. В общем-то этим и был обусловлен выбор растворителя,

основания и температуры. С остальными замечаниями уважаемого оппонента я согласна. Благодарю.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, коллеги, переходим к обсуждению заслушанной работы. Кто хотел бы выступить? Нина Николаевна, прошу вас.

д.х.н., проф. Махова Н.Н.: Эта работа мне очень понравилась с самых разных точек зрения. Во-первых, ее четкая практическая направленность, которая привела к чему-то такому, что уже близко к практическому применению. Это очень существенный момент и далеко не во всех диссертациях наших это бывает. И, главное, конечно, это выбранная, использованная уже теперь, наверное, авторами синтетическая стратегия. В чем она состоит. Мы все стараемся ей следовать, но не всегда это получается. Т.е. разработка общих, максимально простых методов синтеза целевых структур, желательно, проведение их в one-pot варианте и основанных на доступных исходных соединениях. Вот здесь все аспекты этой стратегии присутствуют и очень хорошо реализованы. Исходные соединения – диаминоглиоксим, диаминофуразан, разные другие вицинальные диоксими – просто удивительно. Наконец, реагент – монохлорид серы, в зависимости от количества которого при воздействии на исходные соединения получается целая россыпь совершенно разных соединений либо так, либо так. И самое замечательное, что мне здесь очень понравилось и чего нельзя достичь в фуразановой химии и фуроксановой, к сожалению. Введение халькогена приводит к тому, что можно получить ароматическую диконденсированную систему, которую нельзя сделать на фуразане из-за того, что там строго фиксированы двойные связи. Здесь вот эта ароматичность и получение бис-тиадиазолов, селенадиазолов и так далее. И мне кажется, в какой-то степени, я уже не говорю о том, что менялась сера на селен, селен на серу, кислород на серу и так далее, удивительные совершенно трансформации. При этом новые реакции, новые превращения. Об этом уже говорили, это совершенно очевидно, великолепный результат. Но мне кажется, что этого результата удалось достичь благодаря тому, что Олег Алексеевич и Лидия Сергеевна раньше каждый защищали свои диссертации, он – докторскую, она –

кандидатскую, по этой тематике. Т.е. они умеют хорошо работать с фуразанами, с глиоксимами и с прочими этими соединениями, поэтому синтез самих этих исходных для них не представлял никакого труда. Поэтому им, наверное, было приятно и ностальгически, так сказать, тоже доставляло удовольствие с этим всем работать. Теперь я хотела бы сказать немножко насчет фуроксана, Леонид Исаакович. Здесь же крайне интересная вещь. Действительно, у фуроксана не получается отнять этот N-оксид. И почему не работают эти реакции, которые в фуроксане? Это связано именно с тем, что эти циклы, их ароматичность может ходить по циклу, а в фуроксане это невозможно, поэтому связь N-O у N1-O в фуроксане она очень слабая, практически одинарная и поэтому легко рвется. В этих же случаях, не знаю, не видела рентген, но уверена, что во всех случаях чистая ароматическая хорошая система, где это все может гулять, как хочет. Поэтому, к сожалению, мне бы тоже, например, очень бы хотелось в нитрофуроксанах отнять N-оксид. Мне это не удастся. Значит, вашим реагентом, получается, тоже это нельзя. Я довольно много всего говорю, потому что это очень близкое мне направление. Поэтому, конечно, диссертация замечательная и думаю, что мы все ее очень высоко оценим.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, кто еще бы хотел выступить? Михаил Михайлович, пожалуйста.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.: Несколько лет тому назад Олег Алексеевич выступал в университетах Тайваня, а потом, через год в университетах континентального Китая. И я был свидетелем того, с каким удивлением китайцы слушали то, что он докладывал. Он как раз докладывал тогда работы о взаимодействии однохлористой серы с аминами, с алкиламинами, получая самые разнообразные гетероциклы с одним, двумя, по-моему, до семи атомов серы там было. И это действительно было совершенно неожиданно и просто потрясающие работы. Прошло совсем немного лет, и вот сейчас мы видим работы, с которыми, я думаю, этот коллектив авторов может проехаться по тем же университетам. И я думаю, что китайцы будут с таким же удивлением и восторгом смотреть за этими

работами. Действительно, очень хорошая работа, работа, которая сделала доступными сейчас известный, но по сути дела плохо изученный класс тиадиазолов. Работы, которые показали взаимосвязь между оксадиазолами и тиадиазолами и так далее. И, что очень важно, у этих работ действительно очень хорошие перспективы применения. Чувствуется, что здесь могут быть получены действительно очень интересные результаты, это очень перспективные работы, поэтому, естественно, я всячески приветствую это направление и я думаю, что результаты голосования, тем более, что я председатель этой комиссии, надеюсь, что результаты голосования будут однозначны.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, кто еще бы хотел выступить? Пожалуйста, Виктор Владимирович.

д.х.н. Семенов В.В.: У меня короткая реплика. Вообще, когда слушаешь эту работу, возвращаешься лет на двадцать назад и думаешь, как будто диссертант заменил во многих взрывчатых веществах кислород на серу и селен. Приятно, слушать многоплановую работу, видно сразу несколько аспектов применения. Самое главное, конечно, впечатляют уникальные и очень хорошие методики с высокими выходами, что редко сейчас встретишь. А вообще говоря, если бы эти методики были лет пятнадцать назад, когда было очень интенсивное сотрудничество с компанией DuPont, агрохимическим отделом, и как раз тогда был патент ИОХа с DuPont по инсектицидным веществам. И тогда, по-моему, фуразанотиадиазолопирозин и его производные проявили довольно уникальную активность. Я помню, тогда Юдин был тоже специалистом по конструированию этого цикла, но более сложным способом. Он довольно много сил потратил тогда для того, чтобы синтезировать эти молекулы. Если бы эти методики были сейчас, мы бы тогда сделали бы достаточно много веществ и, может быть, нашли бы уникальное применение. Но, к сожалению, тогда DuPont, этот патент, кстати говоря, может быть актуален и сейчас. У них тогда был один патент на рынке, они просто не захотели внедрять эти препараты, пока у них было что-то на рынке, а мы не имели уже прав по условиям контракта. Но работа очень красивая.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Так, кто еще бы хотел выступить? Так, если желающих больше нет, то, я думаю, перед тем, как мы приступим к голосованию, предоставим Екатерине Александровне заключительное слово. Прошу вас.

Князева Е.А.: Выступает с благодарностями.

академик Егоров М.П.: Спасибо. Ну что, коллеги, думаю, мы должны сейчас правильно проголосовать по поводу этой прекрасной работы. В счетную комиссию предлагаются - Председатель счетной комиссии – д.х.н., проф. Краюшкин М.М. Члены комиссии – д.х.н., проф. Смит В.А., д.х.н., проф. Книрель Ю.А..

### **После перерыва**

академик Егоров М.П.: Так, коллеги, пока счетная комиссия работает, давайте посмотрим на проект-заключение. Юрий Васильевич, у тебя какие соображения? Поговорили? Тогда, с вашего разрешения, мы единогласно поддерживаем проект-заключение со сделанными пожеланиями и замечаниями. Готовы? Так, коллеги, слово предоставляется Михаилу Михайловичу Краюшкину по результатам работы комиссии.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.: Зачитывает протокол счетной комиссии, избранной для подсчета голосов при баллотировании Князевой Екатерины Александровны на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г. № 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59. Присутствовало на заседании 18 членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации – 15. Роздано бюллетеней – 18, осталось не розданных бюллетеней – 6, оказалось в урне бюллетеней – 18. Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата химических наук Князевой Екатерине Александровне: за – 18, против – нет, недействительных – нет. Председатель счетной комиссии – д.х.н., проф.

Краюшкин М.М. Члены комиссии – д.х.н., проф. Смит В.А., д.х.н., проф. Книрель Ю.А..

академик Егоров М.П.: Так, есть ли вопросы к Михаилу Михайловичу? Если вопросов нет, то давайте утвердим протокол заседания комиссии счетной. Кто «за»? Единогласно. «Против»? Воздержался? Таких нет. А теперь можно поздравить Екатерину Александровну и ее руководителя с прекрасной защитой. Поздравляем.

### **ПОСТАНОВИЛИ:**

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**Разработаны** принципиально новые удобные, эффективные методы 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.

**Предложены** оригинальные подходы к синтезу моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов из простых доступных органических субстратов и монохлорида серы, а также оптимальные условия получения 1,2,5-селенадиазолов из соответствующих 1,2,5-тиадиазолов и диоксида селена.

**Доказана** 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.

**Теоретическая значимость исследований** обоснована тем, что:

**Доказано**, что взаимодействие легкодоступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов, а также *o*-аминонитропроизводных с монохлоридом серы приводит 1,2,5-тиадиазолам через стадию образования соответствующих *N*-оксидов.

**Применительно к проблематике диссертации результативно использованы** известные синтетические методы получения исходных

соединений, а также доступные и широко применяемые в тонком органическом синтезе реагенты: монохлорид серы и диоксид селена.

**Изложены** основные закономерности превращения 1,2,5-оксадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы под действием монохлорида серы.

**Изучена** реакция 1,2,5-тиадиазолов с диоксидом селена, в результате которой образуются соответствующие 1,2,5-селенадиазолы.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**Созданы** эффективные подходы к ряду новых и труднодоступных другими методами гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазольные циклы.

**Представлены** системные исследования по разработке удобных селективных одностадийных методов получения 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, 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.

**Теоретические представления** полученных экспериментальных данных основаны на обобщении и анализе литературных данных по реакционной способности монохлорида серы и по основным методам синтеза 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов.

**Использованы** ранее полученные результаты исследований использования монохлорида серы в построении серасодержащих гетероциклов, осуществленных в лаборатории полисераазотистых гетероциклических соединений ФГБУН ИОХ РАН.



**Использованы** 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 планировала и выполняла описанные в диссертации химические эксперименты, 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, сотрудниками НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, а также сотрудниками University of St. Andrews, UK). Соискатель также осуществляла апробацию работ на научных конференциях и выполняла подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

**Диссертация охватывает** основные вопросы поставленной научной задачи по синтезу сераазотсодержащих гетероциклических соединений, а именно моноциклических и конденсированных с другими гетероциклами 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, законченностью исследования, а также логическим включением работы в цикл системных исследований лаборатории, посвященных разработке стратегии одnoreакторного синтеза сложных серосодержащих соединений на основе реакций различных органических субстратов и монохлорида серы. Полученные результаты достоверны, а выводы обоснованы. Опубликованные в печати работы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.



**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.222.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 23.12.2014 г. № 19

О присуждении Князевой Екатерины Александровны (гражданке Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства» по специальности 02.00.03 (Органическая химия) принята к защите 14 октября 2014 г., протокол № 12, диссертационным советом Д 002.222.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Соискатель Князева Екатерина Александровна 1989 года рождения, в 2011 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет», диплом с отличием ВСА 1075318, работает инженером-исследователем в лаборатории полисераазотистых гетероциклических соединений № 31 ИОХ РАН.

**Диссертация выполнена** в лаборатории полисераазотистых гетероциклических соединений № 31 ИОХ РАН; **научный руководитель** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полисераазотистых гетероциклических соединений № 31 ИОХ РАН Константинова Лидия Сергеевна.

**Официальные оппоненты:**

Шастин Алексей Владимирович (доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук);

Мажуга Александр Георгиевич (доктор химических наук, доцент кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова») дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИрИХ СО РАН) – в своем **положительном заключении**, подписанном Потаповым Владимиром Алексеевичем (доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ СО РАН), указала, что диссертационная работа Князевой Е. А. по актуальности, новизне и оригинальности полученных результатов, высокому научному уровню их обсуждения, научной и практической значимости полностью соответствует 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 ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям методологии органического синтеза, химии халькогеназотсодержащих гетероциклических соединений, получению ион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда и изучению их фото- и полупроводниковых свойств.

**На автореферат поступило 7 положительных отзывов:** член-корр. РАН Овчаренко В.И. (зам. директора ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск); д.х.н. Османова В.К. (доцент, профессор кафедры «Промышленная безопасность, экология и химия» Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, г. Н.Новгород); д.х.н. Шихалиева Х.С. (заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВПО Воронежского государственного университета, г. Воронеж); д.х.н. Климочкина Ю.Н. (заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВПО

Самарского государственного технического университета, г. Самара); д.х.н. Макарова А.Ю. (ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск); к.х.н. Полоник С.Г. (старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза природных соединений ФГБУН Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, г. Владивосток); к.х.н. Соловьева П.А. (инженер кафедры органической химии Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва); к.х.н. Карпычева Ю.В. (начальник лаборатории ОАО «ГосНИИ «Кристалл», г. Дзержинск); к.х.н. Титова Д.В. (научный сотрудник ООО «Инновационные химические технологии», г. Москва). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата и сводятся к неполноте описания методик проведения синтеза, выделения и очистки продуктов, определения их выходов, структуры и чистоты; обсуждения механизмов реакций. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и опубликованных по теме диссертации статьях.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. Беленький Л.И. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Краюшкин М.М. (Заведующий лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Веселовский В.В. (Заведующий лаб. №7 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Громов С.П. (Заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН); Малышев О.Р. (М.н.с. лаб. №2 ИОХ РАН); д.х.н., академик РАН Бубнов Ю.Н. (Заведующий лаб. №10 ИОХ РАН); к.х.н. Орлов Н.В. (Н.с. лаб. №30 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **21 опубликованную работу**, в том числе **10 работ по теме диссертации**, из которых **3 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, из которых - 1. в рекомендуемых ВАК изданиях**. Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях, подготовленных Князевой Е.А. и опубликованных в ведущих отечественных и международных журналах, каждая из них посвящена взаимодействию одного из трех классов исходных соединений с моноклоридом серы. Остальные 7 публикаций по теме диссертации являются тезисами докладов на научных конференциях.

### Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, N. V. Obruchnikova, Yu. V. Gatilov, A. V. Zibarev, O. A. Rakitin / Reaction of vicinal nitroamines with sulfur monochloride – a short and convenient route to fused 1,2,5-thiadiazoles and their *N*-oxides // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – Issue 24.– P. 3075-3078.
2. Л. С. Константинова, Е. А. Князева, И. Ю. Багрянская, Н. В. Обручникова, О. А. Ракитин / Синтез новой гетероциклической системы – 4,8-дигидро-7*H*-[1,2]дитиоло[3,4-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пирозин-7-тиона // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2014. – №2. – С. 552-553.
3. L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, N. V. Obruchnikova, N. V. Vasilieva, I. G. Irtegoва, Y. V. Nelyubina, I. Yu. Bagryanskaya, L. A. Shundrin, Zh. Yu. Sosnovskaya, A. V. Zibarev, O. A. Rakitin / 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties // *Tetrahedron* – 2014. – V. 70. – Issue 35. – P. 5558-5568.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработаны** принципиально новые удобные, эффективные методы 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.

**Предложены** оригинальные подходы к синтезу моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов из простых доступных органических субстратов и монохлорида серы, а также оптимальные условия получения 1,2,5-селенадиазолов из соответствующих 1,2,5-тиадиазолов и диоксида селена.

**Доказана** 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.

**Теоретическая значимость исследований** обоснована тем, что:

**Доказано**, что взаимодействие легкодоступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов, а также *o*-аминонитропроизводных с монохлоридом серы приводит 1,2,5-тиадиазолам через стадию образования соответствующих *N*-оксидов.

**Применительно к проблематике диссертации результативно использованы** известные синтетические методы получения исходных соединений, а также доступные и широко применяемые в тонком органическом синтезе реагенты: монохлорид серы и диоксид селена.

**Изложены** основные закономерности превращения 1,2,5-оксадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы под действием монохлорида серы.

**Изучена** реакция 1,2,5-тиадиазолов с диоксидом селена, в результате которой образуются соответствующие 1,2,5-селенадиазолы.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**Созданы** эффективные подходы к ряду новых и труднодоступных другими методами гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазольные циклы.

**Представлены** системные исследования по разработке удобных селективных одностадийных методов получения 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, 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.

**Теоретические представления** полученных экспериментальных данных основаны на обобщении и анализе литературных данных по реакционной способности монохлорида серы и по основным методам синтеза 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов.

**Использованы** ранее полученные результаты исследований использования монохлорида серы в построении серасодержащих гетероциклов, осуществленных в лаборатории полисеразотистых гетероциклических соединений ФГБУН ИОХ РАН.

**Использованы** 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 планировала и выполняла описанные в диссертации химические эксперименты, 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, сотрудниками НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, а также сотрудниками University of St. Andrews, UK). Соискатель также осуществляла апробацию работ на научных конференциях и выполняла подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

**Диссертация охватывает** основные вопросы поставленной научной задачи по синтезу серазотсодержащих гетероциклических соединений, а именно моноциклических и конденсированных с другими гетероциклами 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, законченностью исследования, а также логическим включением работы в цикл системных исследований лаборатории, посвященных разработке стратегии одnoreакторного синтеза сложных серосодержащих соединений на основе реакций различных органических субстратов и монохлорида серы. Полученные результаты достоверны, а выводы обоснованы. Опубликованные в печати работы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

**Диссертационный совет пришел к выводу о том, что** диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Князевой Екатерине Александровне ученую степень кандидата химических наук.



На заседании присутствовало 18 человек, роздано бюллетеней – 18. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 18, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

Диссертационного совета



академик Егоров М.П.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

д.х.н. Родиновская Л.А.

23 декабря 2014 г.

Подпись Л.А. Родиновской заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н. И.К. Коршевец

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИОХ РАН)**

**ПРОТОКОЛ**

23.12.2014 № 19

Москва

Г заседания диссертационного Г  
совета Д 002.222.01 при ИОХ РАН

Присутствовали: 18 членов совета (из них 15 докторов наук по специальности диссертации – 02.00.03- органическая химия) и 49 сотрудников ИОХ РАН и приглашенных.

Председатель: академик М.П. Егоров  
Секретарь: д.х.н. Л.А. Родиновская

**Повестка дня:**

Защита диссертации **Князевой Екатериной Александровной**

**1. СЛУШАЛИ:** защиту диссертации **Князевой Екатерины Александровны** (ИОХ РАН) на тему *«1,2,5-Тиадиазолы и 1,2,5-селенадиазолы: синтез и свойства»* по специальности 02.00.03 (Органическая химия)

Вопросы задавали: д.х.н., проф. Беленький Л.И. (В.н.с. лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Краюшкин М.М. (Заведующий лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Веселовский В.В. (Заведующий лаб. №7 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Громов С.П. (Заведующий лабораторией синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений Центра фотохимии РАН); Малышев О.Р. (М.н.с. лаб. №2 ИОХ РАН); д.х.н., академик РАН Бубнов Ю.Н. (Заведующий лаб. №10 ИОХ РАН); к.х.н. Орлов Н.В. (Н.с. лаб. №30 ИОХ РАН).

Е.А. Князева отвечает на вопросы.

Выступление научного руководителя д.х.н. Л.С. Константиновой.

Л.А. Родиновская зачитывает заключение ИОХ РАН (выписка из протокола межлабораторного научного коллоквиума лабораторий № 31, № 12, Лаборатории кинетики

термических превращений ИПХФ РАН, Управления научной и инновационной деятельности ЮУрГУ НИУ от 30 сентября 2014 года ИОХ РАН), отзыв ведущей организации (Российский университет дружбы народов) и поступившие отзывы на автореферат диссертации Е.А. Князевой.

Е.А. Князева отвечает на замечания, содержащиеся в отзывах.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н. А.В. Шастину

Е.А. Князева отвечает на замечания оппонента.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н., проф. А.Г. Мажуге

Е.А. Князева отвечает на замечания оппонента.

В прениях выступили: д.х.н., проф. Махова Н.Н. (Заведующая лаб. № 19 ИОХ РАН); Краюшкин М.М. (Заведующий лаб. №3 ИОХ РАН); д.х.н., проф. В.В. Семенов (Заведующий лаб. № 17 ИОХ РАН).

Избирается (единогласно) счетная комиссия в составе: Краюшкин Михаил Михайлович (председатель), Книрель Юрий Александрович, Смит Вильям Артурович.

Заключительное слово предоставляется Е.А. Князевой.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек (из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 02.00.03 – органическая химия), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (кворум имеется), проголосовал: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней – нет.

### **ПОСТАНОВИЛИ:**

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработаны** принципиально новые удобные, эффективные методы 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.

**Предложены** оригинальные подходы к синтезу моноциклических и конденсированных 1,2,5-тиадиазолов из простых доступных органических субстратов и монохлорида серы, а также оптимальные условия получения 1,2,5-селенадиазолов из соответствующих 1,2,5-тиадиазолов и диоксида селена.

**Доказана** 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.

**Теоретическая значимость исследований** обоснована тем, что:

**Доказано**, что взаимодействие легкодоступных дизамещенных и циклических вицинальных диоксимов, а также *o*-аминонитропроизводных с монохлоридом серы приводит 1,2,5-тиадиазолам через стадию образования соответствующих *N*-оксидов.

**Применительно к проблематике диссертации результативно использованы** известные синтетические методы получения исходных соединений, а также доступные и широко применяемые в тонком органическом синтезе реагенты: монохлорид серы и диоксид селена.

**Изложены** основные закономерности превращения 1,2,5-оксадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов в соответствующие 1,2,5-тиадиазолы под действием монохлорида серы.

**Изучена** реакция 1,2,5-тиадиазолов с диоксидом селена, в результате которой образуются соответствующие 1,2,5-селенадиазолы.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

**Созданы** эффективные подходы к ряду новых и труднодоступных другими методами гетероциклических систем, содержащих 1,2,5-тиа- и 1,2,5-селенадиазольные циклы.

**Представлены** системные исследования по разработке удобных селективных одностадийных методов получения 1,2,5-тиадиазолов и их *N*-оксидов

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, 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.

**Теоретические представления** полученных экспериментальных данных основаны на обобщении и анализе литературных данных по реакционной способности монохлорида серы и по основным методам синтеза 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов.

**Использованы** ранее полученные результаты исследований использования монохлорида серы в построении серасодержащих гетероциклов, осуществленных в лаборатории полисеразотистых гетероциклических соединений ФГБУН ИОХ РАН.

**Использованы** 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 планировала и выполняла описанные в диссертации химические

эксперименты, 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, сотрудниками НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, а также сотрудниками University of St. Andrews, UK). Соискатель также осуществляла апробацию работ на научных конференциях и выполняла подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

**Диссертация охватывает** основные вопросы поставленной научной задачи по синтезу серазотсодержащих гетероциклических соединений, а именно моноциклических и конденсированных с другими гетероциклами 1,2,5-тиадиазолов и 1,2,5-селенадиазолов, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, законченностью исследования, а также логическим включением работы в цикл системных исследований лаборатории, посвященных разработке стратегии одnoreакторного синтеза сложных серосодержащих соединений на основе реакций различных органических субстратов и монохлорида серы. Полученные результаты достоверны, а выводы обоснованы. Опубликованные в печати работы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

**Диссертационный совет пришел к выводу о том, что** диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Князевой Екатерине Александровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 18, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель Диссертационного совета  
академик Егоров М.П.



Ученый секретарь  
Диссертационного совета д.х.н. Родиновская Л.А.

23 декабря 2014 г.

## ПРОТОКОЛ № 19

заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.01  
при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
от 23 декабря 2014 г.

Состав избранной комиссии: Краюшкин М. М. (председатель)  
Книрлов Ю. А., Сметт В. А.

Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по вопросу о присуждении

### Князевой Екатерине Александровне

ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г. № 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59.

В состав совета диссертационного совета дополнительно введены \_\_\_ чел.

Присутствовало на заседании 18 членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 15.

Роздано бюллетеней 18.

Осталось не розданных бюллетеней 6.

Оказалось в урне бюллетеней 18.

Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата химических наук

### Князевой Екатерине Александровне

за 18,

против нет,

недействительных бюллетеней нет.

Председатель счетной комиссии: Краюшкин М. М. (Краюшкин М. М.)

Члены комиссии: Книрлов Ю. А. (Книрлов Ю. А.)

Сметт В. А. (Сметт В. А.)

Подписи Краюшкин М. М.  
Книрлов Ю. А., Сметт В. А.

заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.



И.К. Коршевец

# ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.222.01

К заседанию совета 23 декабря 2014 г., протокол № 19

по защите кандидатской диссертации Князевой Екатериной Александровной

по специальности 02.00.03 – органическая химия

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание, шифр специальности	Явка на заседание (подпись)	Получение бюллетеня (подпись)
1	Егоров Михаил Петрович председатель	академик РАН 02.00.03		
2	Никишин Геннадий Иванович заместитель председателя	чл.-корр. РАН 02.00.03		
3	Родиновская Людмила Александровна ученый секретарь	д.х.н. 02.00.03		
4	Беленький Леонид Исаакович	д.х.н. 02.00.03		
5	Бовин Николай Владимирович	д.х.н. 02.00.10		
6	Бубнов Юрий Николаевич	академик РАН 02.00.03		
7	Веселовский Владимир Всеволодович	д.х.н. 02.00.10		
8	Громов Сергей Пантелеймонович	чл.-корр. РАН 02.00.03		
9	Дильман Александр Давидович	д.х.н. 02.00.03		
10	Злотин Сергей Григорьевич	д.х.н. 02.00.03		
11	Иоффе Сема Лейбович	д.х.н. 02.00.03		
12	Книрель Юрий Александрович	д.х.н. 02.00.10		
13	Краюшкин Михаил Михайлович	д.х.н. 02.00.03		
14	Махова Нина Николаевна	д.х.н. 02.00.03		
15	Нифантьев Николай Эдуардович	чл.-корр. РАН 02.00.10		
16	Петросян Владимир Анушаванович	д.х.н. 02.00.03		
17	Пивницкий Казимир Константинович	д.х.н. 02.00.10		
18	Ракитин Олег Алексеевич	д.х.н. 02.00.03		
19	Семёнов Виктор Владимирович	д.х.н. 02.00.03		
20	Смит Вильям Артурович	д.х.н. 02.00.03		
21	Тартаковский Владимир Александрович	академик РАН 02.00.03		
22	Томилов Юрий Васильевич	д.х.н. 02.00.03		
23	Усов Анатолий Иванович	д.х.н. 02.00.10		
24	Хомутов Алексей Радиевич	д.х.н. 02.00.10		

Ученый секретарь совета

д.х.н. Л. А. Родиновская

*Подпись Л. А. Родиновской заверено*

*ученый секретарь ИОХ РАН*



д.х.н. И. К. Кориневсу