

В диссертационный совет Д 24.1.092.01 при
Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского (ИОХ РАН)
Д.х.н. академику Егорову М.П.

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, **Цховребов Александр Георгиевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник объединенного института химических исследований Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы", даю свое согласие выступать в качестве официального оппонента по диссертации **Шаферова Александра Викторовича** на тему: «Синтез новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия имя отчество, ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы, должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) ИОХ РАН в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <http://www.ziocs.ru> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
объединенного института химических исследований
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
"Российский университет дружбы народов
имени Патриса Лумумбы"


Цховребов А.Г.

Подпись Цховребова А.Г. заверяю.
Учёный секретарь Ученого совета Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
"Российский университет дружбы
народов имени Патриса Лумумбы"




/ Курылев К.П.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Шаферова Александра Викторовича «Синтез новых
 энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих
 1,2,5-оксадиазольный цикл» по специальности

1.4.3 Органическая химия

на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Фамилия, имя, отчество	Цховребов Александр Георгиевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	доктор химических наук, 1.4.3. Органическая химия 1.4.8. Химия элементоорганических соединений
Ученое звание	нет
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы"
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РУДН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование лаборатории	Объединенный институт химических исследований
Должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес организации	117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
Веб-сайт	https://www.rudn.ru/
Телефон	+7 (499) 936-87-87
Адрес электронной почты	Tskhovrebov-ag@rudn.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Artemjev, A.A., Kubasov, A.S., Zaytsev, V.P., Borisov, A.V., Kritchenkov, A.S., Nenajdenko, V.G., Gomila, R.M., Frontera, A., Tskhovrebov, A.G. Novel Chalcogen Bond Donors Derived from [3+2] Cycloaddition Reaction between 2-Pyridylselenyl Reagents

and Isocyanates: Synthesis, Structures and Theoretical Studies (2023) *Crystal Growth and Design*, 23 (4), pp. 2018-2023. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00101

2. Saprionov, A.A., Artemjev, A.A., Burkin, G.M., Khrustalev, V.N., Kubasov, A.S., Nenajdenko, V.G., Gomila, R.M., Frontera, A., Kritchenkov, A.S., Tskhovrebov, A.G. Robust Supramolecular Dimers Derived from Benzylic-Substituted 1,2,4-Selenodiazolium Salts Featuring Selenium $\cdots\pi$ Chalcogen Bonding (2022) *International Journal of Molecular Sciences*, 23 (23), статья № 14973. DOI: 10.3390/ijms232314973

3. Artemjev, A.A., Novikov, A.P., Burkin, G.M., Saprionov, A.A., Kubasov, A.S., Nenajdenko, V.G., Khrustalev, V.N., Borisov, A.V., Kirichuk, A.A., Kritchenkov, A.S., Gomila, R.M., Frontera, A., Tskhovrebov, A.G. Towards Anion Recognition and Precipitation with Water-Soluble 1,2,4-Selenodiazolium Salts: Combined Structural and Theoretical Study (2022) *International Journal of Molecular Sciences*, 23 (12), статья № 6372. DOI: 10.3390/ijms23126372

4. Egorov, A.R., Khubiev, O., Rubanik, V.V., Jr., Lobanov, N.N., Savilov, S.V., Kirichuk, A.A., Kritchenkov, I.S., Tskhovrebov, A.G., Kritchenkov, A.S. The first selenium containing chitin and chitosan derivatives: Combined synthetic, catalytic and biological studies (2022) *International Journal of Biological*

Macromolecules, 209, pp. 2175-2187. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.199

5. Astafiev, A.A., Shakhov, A.M., Tskhovrebov, A.G., Shatov, A., Gulin, A., Shepel, D., Nadtochenko, V.A. Nitrogen-Doped Carbon Nanodots Produced by Femtosecond Laser Synthesis for Effective Fluorophores (2022) ACS Omega, 7 (8), pp. 6810-6823. DOI: 10.1021/acsomega.1c06413

6. Grudova, M.V., Khrustalev, V.N., Kubasov, A.S., Strashnov, P.V., Matsulevich, Z.V., Lukiyanova, J.M., Borisova, G.N., Kritchenkov, A.S., Grishina, M.M., Artemjev, A.A., Buslov, I.V., Osmanov, V.K., Nenajdenko, V.G., Trung, N.Q., Borisov, A.V., Tskhovrebov, A.G. Adducts of 2-Pyridylselenenyl Halides and Nitriles as Novel Supramolecular Building Blocks: Four-Center Se...N Chalcogen Bonding versus Other Weak Interactions (2022) Crystal Growth and Design, 22 (1), pp. 313-322. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00954

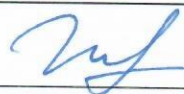
7. Khrustalev, V.N., Grishina, M.M., Matsulevich, Z.V., Lukiyanova, J.M., Borisova, G.N., Osmanov, V.K., Novikov, A.S., Kirichuk, A.A., Borisov, A.V., Solari, E., Tskhovrebov, A.G. Novel cationic 1,2,4-selenadiazoles: synthesis via addition of 2-pyridylselenenyl halides to unactivated nitriles, structures and four-center Se...N contacts (2021) Dalton Transactions, 50 (31), pp. 10689-10691. DOI: 10.1039/d1dt01322j

8. Astafiev, A.A.; Repina, O.V.; Tupertsev,

B.S.; Nazarov, A.A.; Gonchar, M.R.; Vologzhanina, A.V.; Nenajdenko, V.G.; Kritchenkov, A.S.; Khrustalev, V.N.; Nadtochenko, V.N.; Tskhovrebov, A.G. Unprecedented Coordination-Induced Bright Red Emission from Group 12 Metal-Bound Triarylazoimidazoles (2021) *Molecules*, 26, статья № 1739. DOI: 10.3390/molecules26061739

9. Tskhovrebov, A.G., Lingnau, J.B., Fürstner, A. Gold Difluorocarbene Complexes: Spectroscopic and Chemical Profiling (2019) *Angewandte Chemie - International Edition*, 58 (26), pp. 8834-8838. DOI: 10.1002/anie.201903957

10. Liu, Y., Varava, P., Fabrizio, A., Eymann, L.Y.M., Tskhovrebov, A.G., Planes, O.M., Solari, E., Fadaei-Tirani, F., Scopelliti, R., Sienkiewicz, A., Corminboeuf, C., Severin, K. Synthesis of aminyl biradicals by base-induced Csp³-Csp³ coupling of cationic azo dyes (2019) *Chemical Science*, 10 (22), pp. 5719-5724. DOI: 10.1039/c9sc01502g



/ Цховребов А.Г.

Подпись Цховребова А.Г. заверяю.
Учёный секретарь Ученого совета Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
"Российский университет дружбы
народов имени Патриса Лумумбы"



/ Курылев К.П.

«13» сентября 2023

ОТЗЫВ

официального оппонента Цховребова Александра Георгиевича
на диссертационную работу Шаферова Александра Викторовича
«Синтез новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих
1,2,5-оксадиазольный цикл», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Шаферова Александра Викторовича посвящена разработке новых методов синтеза и функционализации полигетероциклических соединений, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл. Азотсодержащие гетероциклические структуры находят широкое применение при создании новых высокоэнергетических материалов, в частности, производные фуразана и фуроксана имеют высокую положительную энтальпию образования, а также обладают высоким содержанием азота и кислорода. С другой стороны, благодаря особенностям строения фуроксановый цикл способен выступать в роли экзогенного донора оксида азота (NO), принимающего участие в ряде физиологических процессов. Поскольку в настоящее время активно развивается методология синтеза гибридных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл в комбинации с иными гетероциклами и функциональными группами, тематика диссертационной работы Шаферова А.В., безусловно, является актуальной.

Диссертационная работа построена традиционным образом и включает в себя введение, обзор литературы, изложение собственных результатов, экспериментальную часть и выводы. Работа изложена на 141 странице, содержит 39 таблиц, 69 схем и 20 рисунков. Библиографический список включает в себя 165 наименований.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность работы, представлены основные выносимые на защиту положения, аргументирована достоверность результатов работы, приведены данные о публикациях по теме диссертации и апробации работы.

В обзоре литературы автором систематизируются и обобщаются данные по синтезу и свойствам энергоёмких соединений, содержащих 1,2,4-оксадиазольный цикл. Приведены сведения о конструировании гибридных структур, сочетающих в своём составе другие энергоёмкие азолы, а также рассматриваются методы введения разнообразных эксплозифорных групп. Кроме того, проведён анализ зависимости физико-химических характеристик и детонационных параметров соединений в зависимости от их

структуры. На основании литературных данных сформулированы и поставлены задачи настоящего диссертационного исследования.

Обсуждение результатов состоит из четырех основных разделов, в которых рассматриваются подходы к синтезу энергоёмких производных бифуроксанов и фуроксанилазолов; синтез гибридных фармакологически ориентированных структур на основе 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного циклов; получение энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола.

В первой части обсуждения результатов диссертантом были разработаны новые методы получения энергоёмких структур на основе комбинации фуроксанового цикла с дополнительными эксплозифорными группами, а также проведён детальный физико-химический анализ полученных соединений с целью выявления наиболее перспективных и эффективных для дальнейшего практического применения представителей.

Во втором разделе обсуждения результатов представлены методы конструирования тетрациклических гибридных систем, содержащих наряду с фуроксаном иные пятичленные азотсодержащие гетероциклы (1,2,4-оксадиазол, 1,3,4-оксадиазол, 1,2,4-триазол) дополнительно с эксплозифорными функциями (циано-, азидо-, нитро-, азогруппами). Было установлено, что полученные соединения обладают хорошими детонационными характеристиками и перспективны для дальнейшего изучения.

В третьей части обсуждения результатов Шаферовым А.В. был предложен новый метод синтеза *N*-(гетарил) и *N*-(арил)аминотетразолов, на основе которого была получена широкая серия фармакологически ориентированных соединений на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного циклов. Важно отметить, что метод носит общий характер, поскольку предложенные условия реакции оказались эффективными не только для 4-амино-1,2,5-оксадиазолов, но и для ряда анилинов. Кроме того, диссертантом был предложен механизм ключевой стадии приведённого процесса, подкреплённый контрольными экспериментами.

Четвёртый раздел обсуждения результатов посвящён получению ранее неизвестных высокоэнтальпийных энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола, содержащих дополнительно в составе катионной части *N*-метилимидазольный фрагмент и эксплозифорные анионы. Был проведён комплексный анализ физико-химических и специальных свойств полученных соединений, который позволяет рекомендовать их для дальнейшего изучения в качестве топливных компонентов.

Экспериментальная часть содержит описание методов синтеза и разработанных автором оригинальных методик. Строение всех полученных соединений надёжно

подтверждено с использованием комплекса современных спектральных методов анализа (спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{14}N , ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения), а для ряда ключевых соединений выполнен рентгеноструктурный анализ или анализ методом порошковой рентгеновской дифракции, подробно обсуждаемый в работе. Стоит отдельно отметить, что для многих представленных в работе соединений методика синтеза не требует колоночной хроматографии в процессе выделения и очистки. Достоверность представленных данных не подвергается сомнению.

Практическая значимость работы определяется вкладом в методологию гетероциклического синтеза, а также выявлением взаимосвязи между структурой полученных соединений и их свойствами, которая позволяет предсказывать характеристики новых полигетероциклических азотсодержащих соединений.

Основные результаты работы изложены в 5 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах, а также представлены в виде тезисов докладов на 8 российских и международных конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы.

К работе можно высказать следующие замечания:

- 1) Хотя работа отличается высоким уровнем новизны и большим объемом нового экспериментального материала, выводы в диссертационной работе сформулированы слишком обще.
- 2) Помимо приведения синтетических и экспериментальных данных в работе хотелось бы видеть больше обобщений.
- 3) В тексте работы содержатся опечатки: например, в литературном обзоре различные соединения имеют одинаковую нумерацию (51–55); в обсуждении результатов приведены различные значения кислородного баланса для стр. 12 в тексте работы и табл. 2.

Указанные замечания не снижают научную ценность, высокую новизну и актуальность диссертации. Таким образом, суммируя изложенное выше, можно заключить, что по актуальности, новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационное исследование Шаферова А.В. соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426),

а его автор, Шаферов Александр Викторович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

11 сентября 2023 г.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Ведущий научный сотрудник,

Первый заместитель директора Объединенного института химических исследований
Российского университета дружбы народов (РУДН)

Цховребов Александр Георгиевич

Почтовый адрес: улица Орджоникидзе, 3, Москва, 115419

Тел.: +7(985)068-45-86

e-mail: tskhovrebov-ag@rudn.ru

Подпись Цховребова А.Г. заверяю.
Учёный секретарь Ученого совета Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
"Российский университет дружбы
народов имени Патриса Лумумбы"



/ Курылев К.П.

«11» сентября 2023 г