

Ученому секретарю
диссертационного совета

24.1.092.01

д.х.н. Газиевой Галине Анатольевне

Я, Шундрин Леонид Анатольевич, согласен выступить официальным оппонентом по диссертации Моисеевой Наталии Валентиновны «**Развитие новых подходов к функционализации гидроксид- и алкокси-производных бензола на основе электроокислительного тиоцианирования и тиолирования**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия. Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

Фамилия, имя, отчество (последнее - при наличии) официального оппонента	Шундрин Леонид Анатольевич
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, дата присуждения ученой степени.	Доктор химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия, ученая степень присвоена 17 октября 2012 года.
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	Без ученого звания
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
Адрес организации	630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9
Занимаемая оппонентом в этой организации должность	Заведующий лабораторией
Наименование структурного подразделения	Лаборатория электрохимически активных соединений и материалов
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
[1] D.S. Odintsov, A.A. Gismatulin, I.K. Shundrina, A.D. Buktoyarova, I.A. Os'kina, J. Beckmann, I.A. Azarov, E.V. Dementeva, L.A. Shundrin, V.A. Gritsenko. Methyl Methacrylate Copolymer with Pendant Thioxanthone Groups as Active Layer for Resistive Memory Devices // <i>ChemPhysChem</i> , V. 25, N 21, November 4, 2024, e202400266 doi:10.1002/cphc.202400266	
[2] I.K. Shundrina, I.A. Os'kina, D.S. Odintsov, A.A. Gismatulin, I.A. Azarov, A. Shundrin, V.A. Gritsenko. Octafluorobiphenyl-4,4'-diyl 9-oxothioxanthene-1,4-diyl polyether – a promising material for organic film based memristors: synthesis, memristive effect and charge transport mechanism // <i>Mendeleev Communications</i> , V.34, N 5, September–	

- [3] A.Yu. Makarov, A.A. Buravlev, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, B.A. Zakharov, V.A. Morozov, A.S. Sukhikh, I.K. Shundrina, L.A. Shundrin, I.G. Irtegova, S.V. Cherepanova, I.Yu. Bagryanskaya, P.V. Nikulshin, A.V. Zibarev. Hysteretic Room-Temperature Magnetic Bistability of the Crystalline 4,7-Difluoro-1,3,2-Benzodithiazolyl Radical // *ChemPlusChem*, 2024, V.89, N 6, June 2024, e202300736 doi: (<https://doi.org/10.1002/cplu.202300736>).
- [4] P.V. Nikulshin, A.Yu. Makarov, I.P. Koskin, Ch.S. Becker, M.S. Kazantzev, J. Beckmann, Ya. Balmohammadi, S. Grabowsky, S. Mebs, O.V. Naumova, D.Yu. Protasov, K.A. Svit, I.G. Irtegova, E.A. Radiush, I.Yu. Bagryanskaya, L.A. Shundrin, A.V. Zibarev. 1,2,3,4-Tetrafluorobiphenylene: A Prototype Janus-Headed Scaffold for Ambipolar Materials // *ChemPlusChem*, V. 89, N 5, May 2024, e202300692 doi: (<https://doi.org/10.1002/cplu.202300692>)
- [5] A.A. Gismatulin, D.S. Odintsov, I.K. Shundrina, I.A. Os'kina, I.A. Azarov, L.A. Shundrin, V.A. Gritsenko. Charge transport mechanism and trap origin in methyl methacrylate copolymer with thioxanthenone side groups // *Chemical Physics Letters*, V. 840, April 2024, 141140 doi: (<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141140>)
- [6] D. S. Odintsov, I.A. Os'kina, I.G. Irtegova, L. A. Shundrin. Electrochemical Reduction of 1H-Thioxanthene-1,4,9-trione and 3-Methyl-1H-thioxanthene-1,4,9-trione – Representatives of a New Class of Heterocycles Related to Thioxanthenone // *European Journal of Organic Chemistry*, V.26, N 33, September 1, 2023, e202300459 doi: (<https://doi.org/10.1002/ejoc.202300459>)
- [7] E.A. Chulanova, E.A. Radiush, N.A. Semenov, E. Hupf, I.G. Irtegova, Yu.S. Kosenkova, I.Yu. Bagryanskaya, L.A. Shundrin, J. Beckmann, A.V. Zibarev. Tuning Molecular Electron Affinities against Atomic Electronegativities by Spatial Expansion of a π -System // *ChemPhysChem*, 2023, V. 24, N 9, May 2, e202200876 doi: (<https://doi.org/10.1002/cphc.202200876>)
- [8] D. Duvinage, F. Mostaghimi, M. Damrath, Ju. Spils, P. Komorr, D.S. Odintsov, M. Fedin, L.A. Shundrin, S. Mebs, J. Beckmann. Synthesis and Single-Electron Oxidation of Bulky Bis(m-terphenyl)chalcogenides. The Quest for Kinetically Stabilized Radical Cations. // *Chemistry-A European Journal*, V.29, N 11, February 21, 2023, e202203498 doi: (<https://doi.org/10.1002/chem.202203498>)
- [9] И.К. Шундрин, А.Д. Бухтоярова, И.А. Оськина, Д.С. Одинцов, Л.А. Шундрин Электроактивный сополимер метилметакрилата и 2((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9Н-тиоксантен-9-она для технологий мемристорной памяти: электрохимические и электрохромные свойства // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. № 6. С. 688-696. doi: (<https://doi.org/10.15372/KhUR2022430>)
- [10] D. S. Odintsov, I. K. Shundrina, A. A. Gismatulin, I. A. Azarov, R. V. Andreev, V. A. Gritsenko & L. A. Shundrin. Heat-Resistant Polyimides With Electron-Acceptor Pendant Groups Of The Thioxanthenone Series For Resistive Storage Devices With A Low Switching Voltage // *Journal of Structural Chemistry*, 2022, V.63, N 11, pp 811-1819 doi: (<https://doi.org/10.1134/S0022476622110117>)
- [11] D. Odintsov, I. Shundrina, D. Gorbunov, N. Gritsan, J. Beckmann, L. Shundrin, Spectroelectrochemical study of the reduction of 2-methyl-9: H -thioxanthene-9-one and its S, S -dioxide and electronic absorption spectra of their molecular ions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 26940–26947. (<https://doi.org/10.1039/d1cp04464h>)
- [12] Кручинин В.Н., Одинцов Д.С., Шундрин Л.А., Шундрин И.К., Рыхлицкий С.В.,

Спесивцев Е.В., Гриценко В.А. Оптические и электрохромные свойства тонких пленок амбиполяных полиимидов с пendantsкими группами на основе производных тиоксантена, *Оптика и спектроскопия*, 2021, вып.11., С 1393.
(<https://doi.org/10.21883/OS.2021.11.51638.2473-21>)

- [13] A.Yu. Makarov, Yu.M. Volkova, L.A. Shundrin, A.A. Dmitriev, I.G. Irtegora, I.Yu. Bagryanskaya, I.K. Shundrina, N.P. Gritsan, J. Beckmann, A.V. Zibarev. Chemistry of Herz radicals: a new way to near-IR dyes with multiple long-lived and differently-coloured redox states // *Chem. Commun.*- 2020.-56(5).-727-730.
(<https://doi.org/10.1039/c9cc08557b>)
- [14] D. Odintsov, I. Shundrina, I. Os'kina, I. Oleynik, J. Beckmann, L. Shundrin, Ambipolar polyimides with pendant groups based on 9: H-thioxanthene-9-one derivatives: Synthesis, thermostability, electrochemical and electrochromic properties // *Polym. Chem.* 11 (2020) 2243–2251.(<https://doi.org/10.1039/c9py01930h>)
- [15] L. Shundrin, I. Os'kina, I. Irtegora, A. Poveshchenko, 9H-Thioxanthen-9-one S,S-dioxide based redox active labels for electrochemical detection of DNA duplexes immobilized on Au electrodes // *Mendeleev Commun.* 30 (2020) 296–298.
(<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.05.011>)

Шундрин Леонид Анатольевич

Д.х.н., Заведующий Лабораторией
электрохимически активных соединений
и материалов Новосибирского института
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru
Тел.: 8(383)330-94-32

28.03.2025

Подпись Шундрин Л.А. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Новосибирского института
органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Кандидат химических наук

28.03.2025



Бредихин Р.А.

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук

Шундрин Леонида Анатольевича на диссертационную работу

Моисеевой Наталии Валентиновны «**Развитие новых подходов к функционализации гидроксид- и алкоксид-производных бензола на основе электроокислительного тиоцианирования и тиолирования**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Моисеевой Наталии Валентиновны посвящена развитию электрохимических методов тиоцианирования и тиолирования аренов — очень актуальному научному направлению, реализуемому научной школой Института органической химии им. Н. Д. Зелинского в области органической электрохимии. Актуальность темы вызвана тем обстоятельством, что тиоцианатные и тио- производные аренов (тиоцианаты, аминотиазолы, тиоксолонаты, тиоэферы) являются прекурсорами или действующими веществами ряда лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевой, антигрибковой или антибактериальной активностями. По сравнению с химическими/каталитическими/фотохимическими методами синтеза развиваемые электрохимические подходы к синтезу вышеназванных классов соединений обладают преимуществом в экологическом аспекте, так как дают меньшее число вредных отходов, а использование контролируемого потенциала электролиза позволяет повысить селективность реакции и выход целевого продукта при должной оптимизации условий электролиза.

Эти обстоятельства и определили выбор тематики диссертационной работы Моисеевой Н.В. В частности, её заинтересовало тиоцианирование и тиолирование гидроксид- и алкоксид- производных бензола, что позволяет получить целую серию соединений с практическим потенциалом их применения в медицинской химии. Другим классом соединений для модификации посредством тиолирования автор диссертации выбрала производные гидрохинона и 1,2-дигидроксибензола/пирогаллола с целью получения серии практически полезных тиоэфиров.

Таким образом, цель диссертационной работы Моисеевой Н.В. заключалась в развитии перспективной электрохимической методологии функционализации С–Н-связей (замещении атома водорода) упомянутых ароматических соединений тиоцианатной группой и тиолами с гетероциклическим остовом, что должно было привести к получению серии целевых продуктов С–S-сочетания с различными выходами, зависящими от

природы реагентов, а также указанными выше биоактивностями. Реализация такой цели не мыслима без изучения и систематизации собственно биологических активностей. Для этого автором с помощью коллег из НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе (Россия) был выполнен анализ противогрибковой и антибактериальной активности полученных соединений.

В задачи работы входило:

1) Исследование закономерностей тиоцианирования фенолов и их производных на примере смеси тиоцианат-иона и 1,3,5-триметоксибензола в отсутствие и в присутствии хлорида цинка как катализатора, а также установление механизма реакции и оптимальных условий её реализации;

2) Тиоцианирование серии гидрокси-, метокси-, этокси- и трифторметокси-производных бензола в оптимальных условиях, приводящих к целевым арил(ди)тиоцианатам, производным бензотиоксол-2-она и 2-аминобензотиазола, а также оптимизация условий электросинтеза, включая катализ комплексами с цинком;

3) Исследование основных закономерностей взаимодействия производных гидрохинона и некоторых тиолов в условиях потенциостатического электролиза на примере смеси гидрохинона и 2-меркаптобензотиазола, а также контроль прохождения реакции с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА);

4) Оптимизация условий тиолирования серии производных гидрохинона (гетеро)ароматическими тиолами с установлением влияния строения и свойств реагентов на эффективность процесса, а также оценка перспективы использования электрохимического тиолирования для бифункционализации гидрохинонов;

5) Оценка активности полученных веществ в отношении грибов и бактерий с выявлением наиболее перспективных соединений.

Научная новизна результатов работы не вызывает сомнений, поскольку был выполнен электросинтез ряда новых соединений с возможной перспективой создания новых лекарств, установлены зависимости эффективности тиоцианирования от потенциала окисления соответствующего гидрокси- или алкоксибензола, а для процесса электрохимического тиолирования – от потенциала окисления и рКа соответствующего тиола. В итоге работы синтезировано 65 целевых соединений с различными выходами, лучший из которых составляет 99%. 51 соединение впервые получено электрохимическим путем и 34 соединения ранее не были описаны. Биоиспытания 27 соединений показали антимикробную активность, некоторые соединения продемонстрировали активность сопоставимую со стандартными лекарственными препаратами.

Достоверность результатов у меня сомнений не вызвала, эксперименты проведены тщательно, приведены иллюстрации наиболее важных циклических вольтамперограмм, строение всех соединений достаточно убедительно охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектроскопией высокого разрешения и, для некоторых соединений, методом рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость результатов работы очевидна в силу сказанного выше. Кроме того, я бы отметил именно *практическую* направленность работы, поскольку очень многие соединения, полученные с помощью электросинтеза, представляют собой биологически активные соединения, из них многие показали антимикробную активность и, как утверждает автор, электрохимическими методами были получены: действующий компонент рилузола (нейропротектор), прекурсоры толтразурила и поназурила (противопаразитарные препараты), два производных тиамазола (анти тиреоидный препарат) и шесть производных меркаптопурина (противоопухолевый препарат), причем последние имеют структурное сходство с азатиоприном, представляющим собой иммунодепрессант. Таким образом, результаты работы могут быть востребованы предприятиями фармацевтической промышленности при их заинтересованности в развитии производства с точки зрения экономической целесообразности и экологии.

Диссертационная работа представлена на 143 стр. текста, содержащего 58 схем, 9 рисунков и 11 таблиц и состоит из введения, трех глав, включающих обзор литературы (Глава 1), смысловую часть (обсуждение результатов), экспериментальную часть (Глава 3), списка условных обозначений, выводов и списка цитируемой литературы (192 наименования).

Во введении подробно обоснована актуальность темы, определена цель исследования, сформулированы пять исследовательских задач, отражены научная новизна и практическая значимость работы, обоснована достоверность результатов, а также отражен личный вклад автора в работу.

Глава 1 представляет собой обзор литературы, в котором автор достаточно полно и обстоятельно обсудил современное состояние исследований в направлениях тиоцианирования и тиолирования фенолов и их производных, получении арилтиоцианатов путем цианирования серосодержащих соединений, проанализировал методы прямого введения SCN – заместителя в арены, а также основные методы тиолирования производных гидрохинона и пирокатехина.

В литературном обзоре, на мой взгляд, достаточно полно обсуждаются методы органического/каталитического/фотохимического синтеза SCN- производных аренов, а

также отражены наиболее значимые работы в области электрохимического тиоцианирования аренов и химического/электрохимического тиолирования производных гидрохинона и пирокатехина.

Вывод из обзора литературы приведен на стр. 48, где указывается на ряд недостатков имеющихся химических методов (избыток сильных окислителей, присутствие соединений тяжёлых металлов, низкие выходы, высокая стоимость реагентов и катализаторов) и обосновывается необходимость развития новых подходов к синтезу рассматриваемых в работе классов соединений.

Вторая глава, представляющая собой смысловую часть, посвящена собственно обсуждению результатов работы.

В разделе 2.1 описаны результаты исследования двух электрохимических путей тиоцианирования гидрокси- и алкокси- бензолов методом ЦВА: без добавления кислоты Льюиса и с добавлением кислоты Льюиса ($ZnCl_2$). Оба метода были предложены учеными электрохимической школы ИОХ им. Н.Д. Зелинского [см. В. А. Петросян и его коллеги, *Russ. Chemical Bull.*, 2008, 57, 1321, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, 4233–4238].

Первый метод, по сути, представляет собой электрохимическую генерацию диородана, $(SCN)_2$, образующегося при низких потенциалах окисления аниона SCN^- и представляющего собой хорошо известный тиоцианирующий реагент, вступающий далее в не электрохимическую реакцию с ареном по С-Н связи. Метод применим в том случае, если органический реагент окисляется при более положительных потенциалах, чем тиоцианатный анион. Механизм электрохимического окисления (ЭХО) SCN^- хорошо изучен [Yuriy N. Kozyrev, Andrey S. Mendkovich et al 2021 *J. Electrochem. Soc.* 2021, 168 125501] и представляет собой одноэлектронный необратимый процесс с последующей димеризацией радикалов SCN (основной путь). Кроме этого, в ходе реакции образуются и другие промежуточные частицы ($SCN_2^{\bullet-}$, SCN_2^{2-} , SCN_3^-), вовлеченные в общую схему процесса.

Несомненной заслугой диссертанта является то, что ему удалось оптимизировать условия электросинтеза и получить с достаточно хорошими выходами (от 38 до 93 %) ряда тиоцианированных производных метокси- и гидрокси- бензолов.

Второй метод в электрохимическом плане представляет собой генерирование комплекса типа Zn-диородан (по утверждению автора), который также является весьма эффективным тиоцианирующим агентом. Комплекс образуется в результате ЭХО аниона $Zn(SCN)_4^{2-}$ при несколько более высоких потенциалах по сравнению с потенциалом ЭХО SCN^- (1.2 и 0.7 В соответственно). Методом ЦВА автору удалось убедительно показать

образование вышеупомянутого аниона с координационным числом атома Zn равным 4. Тиоцианирование по второму методу привело к получению широкого ряда замещенных бензолов/гидроксibenзолов, ортофтор-паратиоцианофенола, одного производного дифенила и одного бистиоцианата с очень хорошим выходом (92%). Всего этим методом синтезировано 27 соединений.

В заключение раздела 2.1 автор провел эмпирическую классификацию аренов, тиоцианирование которых возможно только первым или только вторым методом, либо обоими методами исходя из потенциалов ЭХО аренов. На мой взгляд, такая классификация практически весьма полезна, поскольку позволяет выбрать метод электрохимического тиоцианирования того или иного арена лишь на основании его циклической окислительной вольтамперограммы.

В рамках задачи 1) автор приводит результаты исследований ЭХО аниона $Zn(SCN)_4^{2-}$ методом ЦВА и предполагаемую схему механизма электроокислительного C-H тиоцианирования.

Исходя из экспериментальных данных, приведенных автором, я соглашусь с утверждением автора о разработке практически полезного метода электрохимического тиоцианирования гидрокси- и алкоксибензолов, а также с тем, что введение хлорида цинка в реакцию электролиза повышает эффективность метода.

Раздел 2.2.1. посвящен синтезу тиоэфиров гидрохинона. В отличие от предыдущих случаев, в этом методе применяется двухэлектронная электрохимическая активация органического реагента с последующей реакцией с тиолами. Эффективность метода убедительно обоснована автором с помощью ЦВА (стр. 68). Оптимизация условий синтеза показала, что наиболее эффективен двухстадийный процесс, включающий электрохимическую наработку реагента с последующим добавлением тиола. В этих условиях автору удалось синтезировать 29 различных тиоэфиров гидрохинона. По данным автора, эффективность процесса в первую очередь, определяется природой тиола, а не гидрохинона и его производных.

В разделах 2.2.2 и 2.2.3. соответственно описаны эксперименты по оптимизации условий электрохимического тиолирования 1,2 – дигидроксibenзола, включая синтез трех тиоэфиров, а также электрохимическая бифункционализация гидрохинона. Достоинством последнего процесса является проведение двухстадийного тиолирования в «однореакторном» режиме, т.е. без выделения промежуточного продукта на первой стадии тиолирования.

Несомненной заслугой автора является проведение во всех случаях контроля электролиза методом ЦВА, что позволило оптимизировать время электросинтеза. В

особенности это касается двухстадийного метода бифункционализации гидрохинона, где такой контроль чрезвычайно важен.

В разделе 2.3 автор анализирует результаты биологических испытаний ряда синтезированных соединений на антибактериальную и противогрибковую активности. Несмотря на то, что автором *«не было выявлено однозначной зависимости между наличием конкретных фрагментов в структуре молекулы и наблюдаемой активностью»* (с. 85), некоторые из новых соединений продемонстрировали хорошую антибактериальную активность, а соединение, представляющее собой тиоэфир триметилгидрохинона и бензоксазола, показало наилучшие результаты в отношении контрольных штаммов.

Отмечу, что в заключение этого раздела автор утверждает, что наиболее активные соединения не уступают по своим биологическим активностям уже существующим лекарствам. Тогда возникает закономерный вопрос: *а зачем их синтезировать, если на рынке уже имеются лекарства с аналогичной активностью?* Однако, на мой взгляд, целенаправленный поиск лекарственных средств – предмет медицинской химии, что выходит за рамки данной диссертационной работы. Автором же продемонстрированы лишь методические подходы к синтезу веществ подобных классов, которые могут быть востребованы в медицинской химии при поиске оптимальных путей синтеза новых, действительно перспективных веществ класса тиоэфиров.

В Главе 3, представляющей собой экспериментальную часть, даны все методики электрохимических исследований методами ЦВА и потенциостатического электролиза, дается описание материалов, используемых в работе, способов выделения целевых соединений и доказательство их строения методами ЯМР и масс-спектрометрии, приведены все спектральные характеристики, полученные методом ЯМР, а также данные РСА для двух соединений.

Оценивая работу в целом, отмечу, что диссертационная работа Моисеевой Наталии Валентиновны представляет собой завершенное научное исследование в рамках задачи развития электрохимических методов синтеза практически полезных соединений классов тиоцианатов и тиоэфиров арен. Работа обладает внутренним единством, связностью и характеризует автора как квалифицированного специалиста в области органической электрохимии.

Достоверность результатов определяется широким набором экспериментальных методов исследования, строение новых соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Выводы работы обоснованы тщательным

обсуждением полученных результатов, хорошей доказательной базой и адекватно отражают основное содержание диссертационной работы.

По работе имеется замечание:

1. В тексте диссертации не сформулированы *научные положения*, выносимые на защиту, т.е. наиболее важные результаты исследований, выраженные в утвердительной форме. Из-за этого не ясно, что именно, какие свои достижения (подходы) защищает автор.

Отмечу также следующие недостатки работы:

1. При описании личного вклада автора в работу следовало бы упомянуть, что биологические испытания были сделаны коллегами из НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, а автор проанализировал их результаты.

2. Предполагаемый «механизм» электроокислительного С-Н тиоцианирования (Схема 1, стр. 64), строго говоря, не отражает электрохимического механизма в непосредственном понимании этого термина. Действительно, механизм ЭХО аниона SCN^- в $MeCN$ убедительно доказан в работе [Yuriy N. Kozyrev, Andrey S. Mendkovich et al. 2021 *J. Electrochem. Soc.*, 168, 125501], а на схеме 1 приведен лишь его главный путь, представляющий собой одноэлектронное окисление тиоцианатного аниона с последующей реакцией димеризации SCN радикалов. Что касается механизма ЭХО комплекса $3'$, приведенного на схеме 1, то автор методом ЦВА убедительно доказал лишь то, что координационное число Zn при образовании $3'$ действительно равно четырем. Но и только. Число переносимых электронов при ЭХО $3'$ не установлено, и не ясно, на каком основании автор утверждает, что процесс ЭХО $3'$ одноэлектронный (стр. 52, 2 абз., 2 строка). Таким образом, автором *не установлен* электрохимический *механизм* ЭХО $3'$, а схему 1, на мой взгляд, следовало бы разбить на две части сообразно путям тиоцианирования, и последнюю часть (Путь Б) озаглавить: «Гипотетическая общая схема превращений», но никак не «предполагаемый механизм».

3. В работе имеются недостатки, связанные с неакадемичным стилем изложения, а также незамеченные опечатки и неверное употребление ссылок на литературу, но их не много.

4. Автору следовало бы большее внимание уделить подробному описанию ЦВА-контроля хода электролиза.

5. Следовало бы привести *ВСЕ* циклические вольтамперограммы арен в $MeCN$, которые автором были измерены, скажем, в приложении к диссертации. Это заметно

улучшило бы научную ценность работы, а читатели – электрохимики получили бы весьма полезную информацию.

6. Для новых соединений следовало бы привести более полный набор спектральных данных (ИК, UV-VIS), а также элементный анализ.

Замечание и отмеченные недостатки не снижают обоснованности выводов диссертации и ее научно-практической ценности. Результаты диссертационной работы Моисеевой Наталии Валентиновны имеют в значительной степени прикладную направленность и могут быть в будущем востребованы предприятиями и организациями России, специализирующимися в области создания новых лекарственных средств на основе тиоцианатов и тиоэфиров.

Основные материалы диссертации опубликованы в *двух* статьях в высокорейтинговых международных журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных результатов. Научные результаты работы были доложены на четырех конференциях, из них одна – международная. Выводы диссертации хорошо обоснованы и их достоверность, на мой взгляд, не вызывает сомнений. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание работы.

Заключение

Диссертационная работа Моисеевой Наталии Валентиновны является научно-квалификационной работой, в которой решены задачи по развитию электрохимических методов синтеза тиоцианатных производных гидрокси- и алкокси- бензолов, а также ряда практически полезных тиоэфиров. Использование разных подходов и оптимизация условий электросинтезов, включая ЦВА-контроль их прохождения, позволили Моисеевой Н. В. получить целую серию соединений с практическим потенциалом их применения в медицинской химии.

По объему и качеству проведенного эксперимента, новизне и оригинальности полученных результатов, а также высокому научному уровню обсуждения результатов диссертация соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным ВАК РФ в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. 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; 26.10.2023 г. № 1786; 25.01.2024 г. № 62, а её автор — Моисеева Наталия Валентиновна является квалифицированным электрохимиком – органиком и заслуживает присуждения искомой

ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Заведующий Лабораторией электрохимически активных соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук, специальность: 02.00.04 – физическая химия.

Л.А. Шундрин

28.03.2025

Шундрин Леонид Анатольевич
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, проспект Академика
Лаврентьева, д.9
Тел. +7 (383) 330-88-50 факс +7 (383)330-97-52
E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Подпись Л.А. Шундрин заверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, кандидат химических
наук



Р.А. Бредихин

28 марта 2025 г.