



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

**ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ
РАБОТЕ И ИННОВАЦИЯМ**

К. Маркса ул., д.68, Казань, 420015
тел. (843) 231-42-00, факс (843) 238-56-94;
e-mail: office@kstu.ru, www.kstu.ru

ОКПО 02069639, ОГРН 1021602854965,
ИНН/КПП 1655018804/165501001

27.02 2025 № 160 - 541 / 1-13

На № _____ от _____

О согласии выступить
в качестве ведущей организации

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» ведущей организацией по диссертации Моисеевой Наталии Валентиновны на тему «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.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 г. № 152 – ФЗ «О персональных данных» настоящим даем согласие на обработку данных об организации в целях включения в аттестационное дело соискателя для защиты диссертации.

Отзыв будет подготовлен на кафедре «Физика» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Приложение: Сведения о ведущей организации на 3 л. в 1 экз.

И.о. проректора
по научной работе и инновациям

И.М. Гильмутдинов

Кадиров М.К.
+7(927)4174559



Сведения о ведущей организации
 по диссертации **Моисеевой Наталии Валентиновны**
 на тему «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

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Сокращенное наименование организации	ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес, веб-сайт, телефон, адрес электронной почты организации	420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68 Сайт: http://www.kstu.ru Тел/факс: +7 (843) 231-01-09 Эл. почта: office@kstu.ru
Руководитель организации	Казаков Юрий Михайлович, ректор ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор технических наук, доцент
Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Кафедра физики
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Гильмутдинов Ильфар Маликович, И.о. по научной работе и инновациям ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Сведения о составителе отзыва из ведущей организации	Кадиров Марсил Кахирович, доктор химических наук, профессор 02.00.04 - Физическая химия Профессор кафедры «Физика» kamaka59@gmail.com

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Petrov, A.V., Zagidullin, A.A., Bezkishko, I.A., Khrizanforov, M.N., Kholin, K.V., Gerasimova, T.P., Ivshin, K.A., Shekurov, R.P., Katsyuba, S.A., Kataeva, O.N., Budnikova, Y.H., Miluykov, V.A. Synthesis, structure, and electrochemical properties of 4,5-diaryl-1,2,3-triphosphaferrocenes and the first example of multi(phosphaferrocene) *Dalton Transactions*, **2020**, 49 (47), pp. 17252-17262.
2. Martyanov, K.A., Abakumov, G.A., Baranov, E.V., Khrizanforova, V.V., Khrizanforov, M.N., Kholin, K.V., Budnikova, Y.H., Kuropatov, V.A., Cherkasov, V.K. PdII(P-P) Derivatives of o-Quinone Annulated with Dithiete Cycle: Electrochemical Properties and Coordination Regioisomerism. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2020**, 46, 4350-4357.
3. Gaynanova, G.A. The synthesis of CdSe quantum dots stabilized by polymers and polyelectrolyte capsules / G.A. Gaynanova, A.M. Bekmukhametova, R.R. Kashapov, R.V. Pavlov, E.A. Vasilieva, O.A. Lenina, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Yu. Ziganshina, K.A. Petrov, L.Ya. Zakharova. *Surface Innovations*, **2020**, 8, 38-45.
4. Yambulatoev, D.S., Nikolaevskii, S.A., Kiskin, M.A., Kholin, K.V., Khrizanforov, M.N., Budnikova, Y.G., Babeshkin, K.A., Efimov, N.N., Goloveshkin, A.S., Imshennik, V.K., Maksimov, Y.V., Kadilenko, E.M., Gritsan, N.P., Eremenko, I.L. Generation of a hetero spin complex from iron (II) iodide with redox active acenaphthene-1,2-diimine. *Molecules*, **2021**, 26 (10), 2998.
5. Morozov, M., Ivanov, S., Kadirov, M., Bund A. Facile synthesis of a binder-free 3D Ni/NiO microwire network with a nanostructured fiber surface for a negative electrode in Li-ion battery. *Journal of Applied Electrochemistry*, **2021**, 51(5), 815–828.
6. Gryaznova, T. V., Nikanshina, E. O., Fayzullin, R. R., Islamov, D. R., Tarasov, M. V., Kholin, K. V., & Budnikova, Y. H. EPR-electrochemical monitoring of P–C coupling: Towards one-step electrochemical phosphorylation of acridine. *Electrochimica Acta*, **2022**, 428, 140946.
7. Кадиров М.К., Карасик А.А., Кадиров Д.М., Низамеева Г.Р., Низамеев И.Р., Спиридонова Ю.С., Холин К.В., Будникова Ю.Г., Синяшин О.Г. Биомиметические молекулярные анодные катализаторы на основе координационных бис(дифосфиновых) комплексов никеля для протонообменных мембранных топливных элементов. *Известия АН, сер. хим.* 2022, № 7, 1402-1409.
8. Qin, M., Li, Y., Zhang, H., Humayun, M., Xu, X., Fu, Y., Kadirov, M.K., Wang, C. Crystalline/amorphous heterostructure offering highly efficient overall water splitting and urea electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **2022**, 921, 166071.
9. Nizameev, I.R., Kadirov, D.M., Nizameeva, G.R., Sabirova A.F., Kholin K.V., Morozov M.V., Mironova L.G., Zairov R.R., Minzanova S.T.,

- Sinyashin, O.G., Kadirov, M.K. Complexes of Sodium Pectate with Nickel for Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, **2022**, 23(22), 14247.
10. Zagidullin, A.A., Lakomkina, A.R., Khrizanforov, M.N., Fayzullin, R.R., Kholin, K.V., Gerasimova, T.P., Shekurov, R.P., Bezkishko, I.A., Miluykov, V.A. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of 2, 3, 4, 5-Tetraphenyl-1-Monophosphaferrocene Derivatives. *Molecules*, **2023**, 28(6), 2481.
11. Kholin, K. V., Soloviev, E. A., Enders, P. Y., Sultanov, T. P., Mansurov, R. N., & Minzanova, S. T. Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction with a Manganese-Containing Nanocomposite. *High Energy Chemistry*, **2023**, 57, 213-217.
12. Kadirov, M.K., Sabirova, A.F., Kadirov, D.M., Mansurov, R.N., Minzanova, S.T., Kholin, K.V., Galeeva, E.I. EPR of catalytic complexes of Mn (II) with sodium pectate. *Magn. Reson. Solids*, **2023**, 25, 23302.
13. Nizameev, I.R., Nizameeva, G.R., Kadirov, M.K. Doping of Transparent Electrode Based on Oriented Networks of Nickel in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate Matrix with P-Toluenesulfonic Acid. *Nanomaterials*, **2023**, 13, 831.
14. Brusko, V., Prytkova, A., Kirsanova, M., Vakhitov, I., Sabirova, A., Tayurskii, D., Kadirov M.K., Dimiev, A. M. (2024). A copper-palladium/reduced graphene oxide composite as a catalyst for the oxygen reduction reaction. *New Journal of Chemistry*, **2024**, 48(9), 4126-4136.

Ученый секретарь
Ученого совета ФГБОУ ВО «КНИТУ»

И.А. Загидуллина

«27»

02

2025 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, www.kstu.ru, office@kstu.ru.

«Утверждаю»
И.о. проректора
по научной работе и инновациям ФГБОУ ВО «КНИТУ», д.т.н.

Гильмутдинов И.М.
«28» марта 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

о 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**

Актуальность работы. Электрохимические превращения в органическом синтезе за последнее десятилетие превратились в быстроразвивающуюся область исследований. Электрохимия не только предлагает эффективный способ запуска реакций органического синтеза использованием дешевого электрического тока, но также открывает доступ к ранее недоступным реакциям. Химики-синтетики-органики всегда работают над созданием новых органических реакций, которые можно проводить в экологически безопасных, устойчивых и «зеленых» условиях.

Электрохимия – это область, которая начала широко использоваться в органической химии, и считается чистым и благоприятным способом инициирования реакций. Как справедливо отмечает диссертант, возможность тонкой регулировки анодного потенциала позволяет избегать трудностей эмпирического подбора окислителей, что повышает селективность и эффективность процессов.

Диссертационная работа Моисеевой Наталии Валентиновны, связанная с электрохимическим тиоцианированием и тиолированием алкокси- и гидроксид-бензолов, выполнена в актуальной, быстро прогрессирующей области науки и является достойным развитием в электрохимии, развивающейся в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Работа актуальна, поскольку интерес к органической электрохимии только растёт. Но данный интерес связан не только с фундаментальной точки зрения, но и прикладной – поиском новых биологически активных соединений, лекарственных препаратов.

Научная и практическая значимость. Диссертационная работа Моисеевой Н.В. связана с комплексным исследованием закономерностей электроокислительного тиоцианирования и тиолирования С-Н связей фенолов и их алкоксипроизводных (включая природные и полусинтетические биоактивные соединения, такие как фенол, тимол, гидрохинон, пирокатехин, гваякол, эвгенол, вератрол, дигидроапиол). Разнообразие возможных структур органических соединений требует тщательного подхода к выбору направления синтетического исследования. Работы в этой области имеют научную ценность только при четком определении их целей. В данном исследовании эти цели были четко сформулированы, что значительно повышает его научную значимость.

Цель работы состояла в развитии перспективной методологии функционализации С-Н связей ароматических соединений на основе электроокислительной функционализации гидрокси- и алкокси-бензолов тиоцианат-ионами и тиолами с выходом к серии целевых продуктов С-S-сочетания, а также анализ противогрибковой и антибактериальной активности полученных соединений.

Органическое тиоцианирование обладает богатой историей, что прекрасно отражено в литературном обзоре автора. Тиолирование гидрохинонов слабо изучено. Но и в том и в другом случае, удалось привнести новшества в области исследования. Предложены оригинальные вольтамперные методики для предварительного анализа эффективности процесса тиоцианирования и мониторинга процесса тиолирования; получены новые данные по тиоцианированию в присутствии хлорида цинка, которое, как оказалось, протекает через электроокисление иона $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ и образование высокореакционного комплекса типа $(SCN)_2-Zn(II)$; выявлены ранее неизвестные зависимости эффективности тиоцианирования от потенциала окисления субстрата, а тиолирования – от кислотно-основных характеристик и потенциала окисления тиола; синтезированы целевые продукты, некоторые из которых показали высокую активность, в том числе сопоставимую со стандартными лекарственными препаратами.

Таким образом, описанные процессы имеют не только научную ценность, связанную с развитием различных фундаментальных аспектов электрохимических превращений, но и синтетическое значение, продемонстрированное в реакциях с субстратами разной природы, то есть имеют и практическую значимость.

Структура диссертационной работы и её содержание. Диссертационное исследование Моисеевой Н.В. изложено на 143 страницах печатного текста, включая 58 схем, 9 рисунков и 11 таблиц и включает в себя введение, обзор литературы на тему «Тиоцианирование и тиолирование фенолов и их производных», обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы из 192 наименований.

Во введении четко обоснованы актуальность, научная новизна, выбор объектов исследования и сформулированы цели и задачи работы.

Перед анализом результатов, полученных непосредственно автором, представлен подробный **литературный обзор**. В нём диссертант обобщает известные химические, каталитические, фотохимические и электрохимические стратегии тиоцианирования фенолов и их производных. Рассмотрен также синтез арилтиоцианатов путем цианирования серосодержащих соединений. Сделан вывод, что тиолирование гидрохинонов остаётся малоизученной областью.

Обсуждение результатов разбито на три логических блока. Первый раздел посвящен электроокислительному тиоцианированию гидрокси- и алкоксибензолов, второй - электрохимическому синтезу тиоэфиров дигидроксибензолов, в третьем разделе описываются микробиологические испытания целевых продуктов. В начале каждой из двух первых блоков описываются последовательно вольтамперометрические исследования изучаемых реакций, оптимизация, а потом уже обсуждение конечной методики и полученных целевых продуктов. При этом в разделе с тиоцианированием предложено два метода проведения электрохимического синтеза с проведением границ их использования, а также изучены и предложены механизмы их протекания. В разделе 2.2 описываются синтез тиоэфиров 1,4-дигидроксибензола и 1,2-дигидроксибензола, соответственно, и бифункционализация гидрохинона. В разделе 2.3 показано, что увеличение количества тиоцианатных групп значительно повышает биологическую активность соединений. Можно утверждать, что все поставленные задачи были успешно решены.

Экспериментальная часть, кроме общей части описания методов и оборудования, включает разделы, соответствующие разделам обсуждения результатов, содержит описание примененных в работе оригинальных методик синтеза соединений, а также данные по их выделению в индивидуальном виде и физико-химическим свойствам.

Вся работа, включая все её части, производит хорошее впечатление, она логично построена и понятно написана. Автореферат в полной мере отражает результаты и выводы диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе:

- 1) в «Оглавлении» вместо «1.3. Прямое введении...» должно быть «1.3. Прямое введение...»;
- 2) на стр. 20 присутствует название схемы 11.1, хотя больше нигде подобной нумерации не встречается;
- 3) на стр. 40 указана отсылка на Схему 43, хотя по логике должна быть Схема 40;
- 4) на стр. 17 фенол обозначен под номером 29, хотя в остальных случаях литературного обзора встречается под номером 23;

5) на стр. 55, 61 и 69 единица измерения количества электричества указана как С, вместо Кл, на иностранный манер от слова «coulomb»;

6) в разных разделах диссертации используются термины «гидрохинон» и «парадигидробензол», «1,4-дигидроксибензол», «пирокатехин» и «1,2-дигидроксибензол», следует придерживаться одинаковой терминологии, для единообразия (в автореферате это соблюдается);

7) несоответствие названия главы «1.1. Тиоцианирование и тиолирование фенолов и их производных» литературного обзора с содержанием, в данной главе нет речи о тиолировании, оно встречается только в главе 1.4 литературного обзора;

8) в тексте обсуждения и на большинстве схем указана температура проведения реакций как комнатная, либо 20-25 °С, тогда как в экспериментальной части прописано 20 ± 1 °С.

Пожелания:

1) в диссертационной работе приведены кристаллографические данные для соединений **2a** и **2d**; было бы интересно сделать данный анализ и для более сложных и сомнительных структур, например, **2u** или **2x**;

2) в главе 2.3 отсутствуют результаты биологических испытаний для полученного соединения **7a**, было бы интересно выяснить, повлияло ли введение второй тиольной группы на биологическую активность.

Необходимо отметить, что замечания носят частный характер и нисколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Достоверность описанных в работе **результатов** не вызывает никаких сомнений, поскольку они получены с использованием современного оборудования, включают применение ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F , масс-спектропии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа.

Высокий научный уровень выполненного исследования подтвержден публикациями в рецензируемых научных журналах, а именно: *European Journal of Organic Chemistry*, *Organic & Biomolecular Chemistry*. Совокупные импакт-фактор этих журналов свидетельствует о большом интересе химического сообщества к результатам проведенных исследований и их высокой оценке. Большая часть описанных в диссертационной работе результатов были опубликованы в упомянутых выше журналах, а также представлены для обсуждения на четырех всероссийских и международных конференциях.

Заключение о работе

Считаем, что диссертационная работа Моисеевой Н.В. «Развитие новых подходов к функционализации гидрокси- и алкокси-производных бензола на основе электроокислительного тиоцианирования и тиолирования» является законченной научно-

квалификационной работой, в которой решены важные задачи органической химии с применением электрохимических превращений в органическом синтезе. По актуальности выбранного направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне, теоретической и практической значимости, она полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Моисеева Наталия Валентиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук (специальность «Физическая химия»), профессором кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессором Марсилом Кахировичем Кадиловым (e-mail: kama59@gmail.com). Отзыв обсуждён и единогласно утверждён на расширенном заседании кафедры «Физика» с участием сотрудников кафедры «Органическая химия им. Академика А.Е. Арбузова» 26 марта 2025 года; протокол №8.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Адрес: 420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68

Телефон: 8 (843) 231-42-02

Факс: +7 (843) 231-01-09

E-mail: office@kstu.ru

Подпись д.х.н. М.К. Кадилова заверяю:

Ученый секретарь

ФГБОУ ВО «КНИТУ»



И.А. Загидуллина

28 марта 2025 года