

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию Воронина Алексея Александровича  
«1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным кольцом:  
синтез и свойства»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.03 - органическая химия

В последние годы во многих странах наблюдается рост числа и качества публикаций по химии энергетических материалов (ЭМ). Россия со времен СССР в этой области знаний традиционно занимает передовые позиции, причем в этом очень большой вклад ИОХ РАН. Одно из наиболее ярких достижений химиков ИОХа – разработка концепции стабильности линейных и циклических полиазоткислородных систем. В рамках этой концепции в Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН создана одна из наиболее удивительных гетероциклических структур – 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды (ТДО).

Диссертационная работа Воронина Алексея Александровича посвящена синтезу 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным кольцом (ТТ). Это совершенно новый класс гетероциклов, причем в литературе вообще описано лишь четыре ТДО, аннелированных с другими гетероциклами (один с фуразаном и три с пиридином). Практическая цель создания таких структур – поиск новых мощных потенциальных компонентов ЭМ с повышенной термической стабильностью. Указанные аргументы определили цель работы и актуальность поставленной задачи.

Диссертация написана по стандартной для синтетических работ схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Во введении хорошо обоснованы и четко сформулированы актуальность, цели, научная новизна, а также практическая значимость работы. Там же кратко представлены синтетические подходы к аннелированным ТДО, разработанные в лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН.

Литературный обзор (22 стр., 79 ссылок) посвящен методам синтеза 4(5)-амино-1,2,3-триазолов и 4(5)-амино-1,2,3-триазол-1-оксидов и состоит из двух разделов. В первом из них автор рассмотрел методы синтеза, в которых аминогруппа присутствует в исходном соединении или образуется одновременно с формированием 1,2,3-триазольного или 1,2,3-триазол-1-оксидного циклов. Особого внимания заслуживает метод синтеза N-2 замещенных 4-амино-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксидов из 4-амино-3-нитрофуроксанов. Эта элегантная

реакция, открытая и детально изученная в ИОХ РАН около 20 лет назад, послужила прототипом одной из ключевых стадий разработанного автором синтетического подхода к целевым структурам. Второй раздел посвящен методам введения аминогруппы в уже сформированный 1,2,3-триазольный цикл. Литературный обзор четко структурирован и подчинен поставленным задачам. Он легко читается, хорошо иллюстрирован схемами реакций и показывает высокий уровень подготовки соискателя.

Обсуждение результатов состоит из четырех частей. Первые две части (А и Б) – синтетические. Материал логично разделен между ними в соответствии с двумя разными синтетическими подходами к целевым гетероциклическим системам – формированием цикла ТДО на триазолах (А) и модификацией триазольного цикла в готовых ТТ (Б). Часть А поделена на два раздела. Первый из них, в свою очередь, состоит из двух подразделов. В подразделе А.1.1 изучена реакционная способность иона оксодиазония на модельных фуроксанах с разным положением *N*-оксидного атома. Для этого впервые получены фуроксаны с первичными нитраминными группами. На примере циклизации 4-(нитрамино)-3-фенилфурксана в фуроксано[3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксид показано, что при расположении нитраминной группы и экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода у соседних атомов цикла циклизация не идет. Предложен весьма убедительный механизм реакции, объясняющий это явление. На основании этого механизма автор сформулировал требования к конфигурации триазол-*N*-оксидов, позволяющей им циклизоваться с образованием целевых ТТ. Другими словами, список из 11 целевых структур (табл. 1) удалось сократить до 7 (табл. 4).

В подразделе А.1.2 описано получение исходных синтонов – амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов. Традиционный подход введения *трет*-бутил-*NNO*-азокси-группы для этих структур не годился из-за недоступности соответствующих нитрозосоединений. Поэтому соискателем был разработан красивый трехстадийный метод синтеза фуроксана **15a** из относительно доступного фуразана **13**. Там же на примере фуроксана **22a** впервые показана возможность участия азоксигруппы в перегруппировке Боултона-Катрицкого и детально изучена эта реакция. Фуроксан **15a** – ключевое исходное соединения для остальных амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазолов. 1,2,3-Триазол-1-оксиды **16a-e** синтезированы из фуроксана **15a** изящной реакцией перещиклизации, а из них, в свою очередь, восстановлением получены 1,2,3-триазолы **17a-c**. Гидрокситриазол **25** легко образуется из триазолоксида **16d** под действием кислот. Известные

в литературе методы синтеза триазолов оказались полезными только для получения 1-арилтриазолов **20a,b**.

Во втором разделе части **A** представлены результаты синтеза целевых ТТ циклизацией амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазолов. Серьезные усилия были приложены к разработке метода синтеза 1-гидрокси-ТТ **32**. Это соединение не только перспективно как компонент ЭМ, но и стало родоначальником ряда ТТ, полученных химической модификацией триазольного цикла. Строение двух побочных продуктов синтеза ТТ **32** (ТТ **34** и первый диазокетон 1,2,3-триазольного ряда **35**) однозначно доказано рентгеноструктурным анализом. Синтез ТТ **41-43** без *N*-оксидных групп в триазольных циклах оказался вполне успешным. Очень серьезные усилия были направлены на синтез фуроксанотетразиндиоксида **48**, поскольку по оценкам он мог оказаться мощнейшим из всех известных ВВ. Однако не сработал ни один из подходов, выделить удалось только известный ФТДО. Вероятно, соединение **48** просто нестабильно.

В части **B** представлены результаты синтеза ТТ по второму синтетическому подходу. Алкилирование 1-гидрокси-ТТ **32** и его солей идет преимущественно по атому О с образованием ТТ **53a-c**. В процессе изучения их химических свойств найден удобный альтернативный способ получения ТТ **45** обработкой ТТ **53a-c** сильным основанием. Метилирование ТТ **45** и его серебряной соли идет по всем трем атомам N триазольного цикла.

В третьей части **B** обобщены результаты изучения термической стабильности полученных ТДО, а также выявлены взаимосвязи стабильности соединений с их структурой. Термическая стабильность ТТ в основном оценивалась по поведению веществ при нагревании на столике Кофлера. Хотя такой метод и не является точным, он позволяет сделать ряд полезных выводов. Для наиболее перспективных ТТ **32** и **53a** термическая стабильность была также изучена в изотермических (манометр Бурдона) и неизотермических условиях (ДСК). По стабильности ТТ **53a** сопоставим с ФТДО, что ставит некоторые ограничения на его практическое применение. Однако приемлемая стабильность ТТ **32** и солей этой кислоты открывает перспективу синтеза новых солей на ее основе, которые могут иметь приемлемую стабильность и сохранить высокие энергетические характеристики.

В части **Г** проанализированы особенности спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  новых соединений, представлены их параметры (табл. 9-14). Проведено полное отнесение сигналов всех полученных ТДО в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и частичное отнесение сигналов всех полученных ТДО в спектрах ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ . Для этого применялись специальные ЯМР

методики (INEPT,  $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ HMBC,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ H5QC). К сожалению, единственный в диссертации полный спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  триазола **16a**, приведенный в сноске к таблице 12, не обсуждается. Нет ни одного спектра ЯМР  $^{15}\text{N}$  ТДО для всех атомов N, хотя в гетероцикле их 7 и они неэквивалентны. Во втором разделе части Г рассмотрены кристаллографические характеристики двух ТТ **34** и **41a** (структура diazoкетона **35** приведена в экспериментальной части и не анализировалась). Сравнение структур этих двух ТТ позволило выявить некоторые особенности строения ТТ, но более полезным было бы их сравнение со структурами других ТДО из литературы.

Экспериментальная часть структурирована в соответствии с обсуждением результатов. В ней приведены подробные методики получения новых соединений, и все необходимые физико-химические характеристики, подтверждающие их строение. Методики синтеза содержат достаточные экспериментальные данные, написаны понятно, грамотным химическим языком и при желании могут быть надежно воспроизведены. Схемы реакций в экспериментальной части очень помогают при чтении диссертации.

Выводы представленные в работе, обоснованно вытекают из экспериментального материала и поэтому их достоверность не вызывает сомнений. Они достаточно полно отражают научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования.

Завершает работу список литературы (144 наименования), в котором приведены все литературные источники, на которые соискатель ссылается в тексте диссертации.

Новизна научных результатов очевидна. В диссертации Воронина А.А. разработаны совершенно оригинальные методы синтеза, получено более 60 новых соединений, большая часть из которых относятся к ранее неизвестным классам гетероциклов.

Одним из ярких и практически важных достижений рецензируемой работы представляется разработка метода синтеза 4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2-алкил-2*H*-1,2,3-триазол-1-оксидов (**16a-e**) – исходных соединений для целевых продуктов. Самое нужное из них – *трет*-бутильное производное **16d**. Большая удача, что именно оно образуется с самым высоким выходом (80%). Впрочем, возможно, это не подарок природы, а результат дополнительных усилий соискателя, направленных на оптимизацию метода получения именно этого исключительно важного соединения. На базе него синтезированы не только многие целевые соединения в данной работе, но и бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метан – ключевой синтон для неаннелированных ТДО (Клёнов М.С. Кандидатская диссертация, 2012).

Практическая значимость диссертации очевидна, поскольку разработанные автором методы синтеза открывают подходы к новым энергетическим соединениям, а синтезированные в работе соединения могут представлять интерес в качестве компонентов энергетических материалов разного назначения.

Результаты работы могут представлять интерес для специалистов, работающих в области энергетических материалов и органического синтеза – сотрудникам ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, ИПХФ РАН, ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, ИПХЭТ СО РАН, ГосНИИХП, ФНПЦ "Алтай", а также сотрудникам кафедр органической химии и нефтехимии МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедры органической химии СПбГУ, кафедры химии и технологии органических соединений азота (ХТОСА) инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедры химии и технологии органических соединений азота СПбГТИ(ТУ) и др.

Материал работы достаточно полно отражен в автореферате и публикациях (6 статей в рецензируемых журналах, 1 статья в сборнике научных трудов и 3 тезиса докладов).

Оценивая в целом работу Воронина А.А., следует отметить, что она выполнена в сложной пионерной области органической химии, свидетельствует о нетривиальном химическом мышлении соискателя, его мастерстве как химика-органика и владении современными экспериментальными методами исследования. Впечатляет очень большой объем экспериментальной работы, но нет ничего лишнего, все результаты подчинены поставленным задачам. Диссертация написана хорошим литературным языком. Приятно оживляет текст легкая ирония соискателя, которая начинается с эпиграфа во введении и продолжается в литературном обзоре, в частности, отношением к отсутствию выходов соединений в статьях: «...к сожалению, авторы<sup>44,46</sup> предпочли сохранить выходы в тайне» (с. 11).

В качестве замечаний по диссертации можно отметим следующее:

1. Для соединения **32** нет элементного анализа. Приведенный в экспериментальной части масс-спектр высокого разрешения (ESI) не может дать ответ о количестве кристаллизационной воды в веществе. Вывод о ее наличии сделан из экспериментов по термическому разложению, но и там доля кристаллизационной воды не посчитана (по виду кинетических кривых ~1 моль). В соответствии с составом надо было бы пересчитать и выходы соединения **32**.

2. При оценке термической стабильности в неизотермических условиях желательно указывать скорость нагрева, хотя бы ориентировочно, поскольку температура разложения сильно зависит от скорости нагрева.

3. В тексте диссертации мало опечаток, но они есть (стр. 9, 16, 23, 28, 41, ...). Соединение **32** в обсуждении результатов названо неточно, а в экспериментальной части (стр. 141) – с опечаткой. Объемные таблицы спектров ЯМР, а также таблицы рентгеноструктурного анализа и параметры эксперимента РСтА логичнее было бы поместить в экспериментальной части, а не в обсуждении результатов.

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы. Работа имеет принципиальную значимость и является научно-квалификационной. Диссертация Воронина А.А. соответствует требованиям, 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 – Воронина Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент  
В.н.с. ИПХФ РАН, к.х.н.

И.Н. Зюзин

Подпись Зюзина И.Н. удостоверяю  
Ученый секретарь ИПХФ РАН  
доктор химических наук



Б.Л. Психа