



"УТВЕРЖДАЮ"

Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева

В.А. КОЛЕСНИКОВ

" _____ 2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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.

Диссертационная работа А.А. Воронина является логическим продолжением цикла работ, проводимых в Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН по синтезу высокоэнергетических полиазотистых соединений, обладающих к тому же хорошим кислородным балансом. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксид (ТДО) является хорошим "строительным блоком" для создания новых соединений, однако стать высокоэнергетическими они смогут лишь при условии, что и аннелированный с ТДО фрагмент обладает хорошими энергетическими параметрами. В этом плане значительный интерес представляют пятичленные гетероциклы, такие как фуроксан, 1,2,3-триазол и 1,2,3-триазол-1-оксид. Термическая стабильность соединений на основе 1,2,3,4-тетразинов невысока и требуется понимание каким образом ее можно повысить. В этой связи диссертационная работа А.А. Воронина, посвященная не только синтезу 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным кольцом, но и установлению взаимосвязи термической стабильности и химической структуры сопряженных полиазотных циклов, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Литературный обзор состоит из двух частей, первая часть посвящена известным способам синтеза 4(5)-амино-1,2,3-триазолов и 4(5)-амино-1,2,3-триазол-1-оксидов, а вторая – методам введения аминогруппы в гетероциклы. К каким выводам пришел автор по результатам литературного поиска и как использовал эти данные при выполнении своей экспериментальной работы в конце обзора четко не сформулировано.

Обсуждение результатов исследований представлено в виде четырех отдельных разделов. Первая часть посвящена синтезу аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов с помощью синтетического подхода I, который заключается в формировании ТДО цикла на триазолах, содержащих в соседних положениях амино- и трет-бутил-NNO-азоксигруппы. Отметим, что разработка методов синтеза этих исходных соединений представляет собой самостоятельную сложную задачу и в диссертации эта работа занимает значительную часть. Для решения этой задачи автор использовал подход, который заключается в передаче уже сформированной трет-бутил-NNO-азоксигруппы от доступного амино(трет-бутил-NNO-азокси)фуразана к целевым N-гетероциклам.

Автор начал свои исследования с того, что доказал образование иона оксодиазония из нитраминной группировки под действием кислот Бренстеда или Льюиса на примере циклизации 4-(нитрамино)-3-фенилфурксана в фуроксано[3,4-с]циннолин-5-N-оксид. Обнаруженный при этом факт потери ионом оксодиазония способности к внутримолекулярной циклизации в случае, когда нитраминная группа и экзоциклический N-оксидный атома кислорода фуроксанового кольца находятся в соседних положениях, позволил автору изначально отбраковать ряд исходных соединений, бесперспективных с точки зрения получения аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов.

В этом разделе автору удалось разработать методы синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами с различным положением алкильных и арильных заместителей в 1,2,3-триазольных циклах, которые являются представителями новых гетероциклических систем. Распространить эту реакцию на фуроксановое ядро не удалось. Отметим, что в качестве побочного продукта автор получил диазокетон 1,2,3-триазольного ряда. Механизму его получения автор уделяет в работе значительное внимание.

Во второй части описан синтез аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов с использованием синтетического подхода II, который включает трансформацию заместителей в уже сформированной триазоло-тетразиновой системе. В первую очередь, это алкилирование диазосоединениями, а также алкилирование Ag-соли ТДО алкилгалогенидами, приводящее преимущественно к образованию O-алкилированных продуктов. Найдены также условия, приводящие к N(1)-алкилированным соединениям. Затем нужно отметить новый двухстадийный метод дезоксигенирования ТДО, приводящий к образованию 1H-[1,2,3]триазоло[4,5-e][1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксида.

В третьей части обсуждается термическая стабильность и её связь со структурой новых триазолотетразинов (ТТ). Термическая стабильность ТТ в основном оценивалась по температурам разложения, определяемым на столике Кофлера. Лишь для ключевых структур термическая стабильность была изучена в изотермических (манометр Бурдона) и неизотермических условиях (ДСК). Важнейшим выводом этой части работы является обнаруженный факт большей термической стабильности триазолотетразинов по сравнению с известным высокоэнергетическим соединением фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (ФТДО). Изучение взаимосвязи термической стабильности и химической структуры сопряженных полиазотных циклов особенно неожиданных результатов не дало: наиболее стабильными

оказались триазолотетразины, содержащие N-оксидную связь в триазольном кольце.

В четвёртой части рассматриваются спектральные характеристики синтезированных продуктов. Эта часть работы по подтверждению структур новых соединений. В работе кроме спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N использовался целый комплекс физико-химических методов, включающий ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию (электронный удар и масс-спектрометрию высокого разрешения (HRMS)), а также элементный анализ. Для наиболее важных продуктов были проведены рентгеноструктурные исследования, которые позволили не только определить основные параметры молекул, но и их взаимное расположение в кристалле. Таким образом, надёжность полученных результатов сомнений не вызывает.

Новизна диссертационной работы А.А. Воронина не вызывает сомнения. В результате проведенного исследования разработаны методы синтеза представителей новых гетероциклических систем - 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами, разработаны методы алкилирования и дезоксигенирования полученных соединений. Существенно расширен круг различных N-гетероциклов (фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов), содержащих амино- и трет-бутил-NNO-азоксигруппы в соседних положениях.

К практической значимости диссертационной работы А.А. Воронина следует отнести получение ряда соединений с высокими энергетическими характеристиками, такие как 1-гидрокси-1H-1,2,3-триазол-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид и его производные.

По работе следует сделать ряд замечаний.

1. Хотя основной целью работы являлось «конструирование энергоёмких соединений с высоким содержанием азота и оптимальным

кислородным балансом» в работе, кроме оценки термической стабильности полученных соединений, отсутствуют другие физико-химические исследования свойств полученных соединений. Ни слова не говорится об энергетических характеристиках полученных соединений, практически отсутствуют данные о их плотностях. Понятно, что при синтезе опасных соединений не всегда возможно наработать их в количествах, достаточных для определения таких параметров, но существующие современные расчетные методы позволяют оценить ряд физических и специальных свойств веществ с хорошей точностью. Совершенно очевидно, что 1-гидрокси-1Н-1,2,3-триазол-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид является высокоэнтальпийным соединением, однако, для того чтобы оценить его перспективы практического применения кроме термической стабильности необходимо знать его плотность и чувствительность к механическим воздействиям.

2. Выход 1-гидрокси-1Н-1,2,3-триазол-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида относительно высок, больше 60%, однако, если встанет вопрос о его практическом применении, очевидно придется искать методы оптимизации способа получения. Выходы других целевых триазолотетразинов колеблются в области 45%. В то же время в работе не совсем четко указаны причины снижения выходов и хотелось бы понимать существуют ли возможность их увеличения.

3. В работе получено и полностью спектрально охарактеризовано большое количество новых соединений, однако в случае ИК-спектроскопии автор ограничился только констатацией основных пиков, отнесение для которых практически отсутствует.

Сделанные выше замечания не снижают хорошего впечатления от диссертационной работы А.А. Воронина, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы в химических учреждениях, проводящих исследования в

области химии энергоемких соединений и теоретической органической химии, в частности в ИОХ, ИХФ, ИНЭОС РАН, а также в учебных курсах на химических факультетах МГУ, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других университетов и ВУЗов страны.

Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати и доступны широкому кругу специалистов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа А.А. Воронина соответствует пункту 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №74 от 30.01.02 с изменениями от 20.06. 2011 г. №475 в части требований, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и отвечает паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия по формуле и области исследований.

Работа является законченным исследованием, в которой изложены научно обоснованные подходы и решения по синтезу новых полиазотистых соединений 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным кольцом, имеющие важное значение для химии энергоемких соединений, а ее автор, Воронин Алексей Александрович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук.

Отзыв на диссертационную работу А.А. Воронина заслушан и одобрен на заседании Ученого Совета ИХТ факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева (протокол № 91 от 29.05.2014).

Профессор кафедры “Химия и технология органических соединений азота”

РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х.н.



В.Ф. Жилин