

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 учёной степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 — Органическая химия

Представленная диссертация посвящена 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидам (ТДО), аннелированным пятичленными гетероциками. Свойства таких ТДО позволяют ожидать того, что эти соединения могут оказаться новыми мощными энергоёмкими веществами. Разработка их синтеза, неизвестная до настоящего времени, делает постановку задачи весьма современной и **актуальной**. Интерес научной лаборатории (в которой выполнена работа) к данной проблематике обусловлен не только важностью полиазотных соединений как перспективных энергоёмких веществ, но и интересным обобщением, развиваемым в этой группе, о стабилизации циклических полиазотных систем за счёт чередования в сопряженной цепи замещенных и незамещенных атомов азота (т.е. альтернирования зарядов). Указанные аргументы определили цель работы; к тому же представлялось важным изучить взаимосвязь термической стабильности и химической структуры сопряженных полиазотных циклов.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (насчитывающего 144 наименования).

Литературный обзор (28 стр., ~99 ссылок) написан неплохим языком, содержит незначительное число опечаток, разумно структурирован и представлен в достаточно логичной форме. В обзоре

обобщены современные представления о методах синтеза 4(5)-амино-1,2,3-триазолов и их N(1)-оксидов (как реакциями циклизации, так и перегруппировками) и методы введения аминогруппы в уже сформированный гетероцикл. Представленный обзор создаёт у читателя полноценную картину всей истории развития химии аминотриазолов и может быть рекомендован как самостоятельная публикация.

Новизна результатов очевидна. В диссертации Воронина А.А. впервые показана возможность синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, «декорированных» разнообразными азольными циклами. Много внимания уделено алкилированию ТДО различными алкилирующими агентами и проблеме селективности, а также их дезоксигенированию по пятичленному циклу. В свою очередь, для получения исходных азолов, содержащих орто-расположенные амино- и NNO-группы, автором была разработана новая и эффективная методология (которая им названа «принцип эстафетной палочки») с использованием фуразанов и фуроксанов. Эта методология открывает пути к новым классам веществ. Новые и интересные результаты были получены при попытке изучения фуроксановой изомеризации; фуроксаны при длительном нагревании превращались в оксодиазол, а затем – по реакции Альберти-Боултона-Катрицкого – в триазол-N-оксид. Наконец, подтверждено, что ион оксодиазония успешно генерируется на фуроксане с дистальным расположением NO-группы и замыкается в циннолин-1,5-диоксид, тогда как при соседстве NNO₂-группы и экзо-NO-группы такая циклизация невозможна.

Экспериментальная часть выполнена на высоком уровне. Достоверность результатов не вызывает сомнений. Продукты, как правило, выделялись препаративно, их структура и чистота убедительно доказаны при помощи методов РСА, ЯМР-, ИК-и масс-спектров и элементного анализа. Поскольку большая часть субстратов содержала два и более атома азота в цепи, эффективным методом явилось использование спектроскопии ЯМР 14N и 15N.

Практическая значимость диссертации очевидна. В работе проведен анализ термической стабильности и показано, что полученные ТДО могут оказаться новыми мощными энергоёмкими веществами. Найдены новые примеры перегруппировки (по Альберти-Боултону-Катрицкому), а также примеры непрямого подтверждения концепции альтернирования зарядов.

Результаты работы могут быть внедрены в практику академических учреждений и в учебные программы химических (физико-химических) факультетов университетов и вузов Москвы, Санкт-Петербурга Новосибирска и др., а также на предприятиях страны.

Материал работы полно отражен в автореферате и опубликованных статьях.

Замечаний принципиального характера практически нет. В качестве **замечаний** отметим следующие:

1. На с.52 диссертации (с.10 автореферата) на диаграмме перегруппировки Боултона-Катрицкого связь А-В (в левой структуре) должна быть двойной. К тому же, перегруппировку Боултона-Катрицкого открыл Альберти в 50 гг.

2. Не вполне понятно, зачем в работе получались К-соли, поскольку в реакции алкилирования их не вводили.

3. В работе имеется ряд опечаток. Так, на с.153 указано: «Взаимодействие Ag-соли ... с AgNO_3 », на с.3 автореферата – «3-фенил-фурксана», на с.8 диссертации «цианоимидалоза» и т.д.

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

Ведущий научный сотрудник

Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

доктор химических наук, профессор

Е.В. Бабаев

Подпись Бабаева Е.В. удостоверяю

Декан Химического факультета

МГУ им. Ломоносова



В.В. Лунин