

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Махова Н. Н.(председатель), д.х.н., проф. Иоффе С. Л., д.х.н., проф. Краюшкин М. М., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Воронина Алексея Александровича «1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным кольцом: синтез и свойства»**, (научный руководитель – д.х.н., проф. Чураков А. М.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Воронина Алексея Александровича “1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным кольцом: синтез и свойства” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Одной из актуальных проблем современной химии энергоемких веществ является конструирование соединений с высоким содержанием азота и оптимальным кислородным балансом. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды – новый перспективный "строительный блок" для создания полиазот-кислородных высокоэнергетических соединений.

В Лаборатории химии нитросоединений № 42 был разработан общий синтетический подход к аннелированным 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидам, включающий нитрование ароматических или гетероциклических соединений, содержащих в соседних положениях амино- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы, и циклизацию образовавшихся нитраминов с помощью различных реагентов. Используя этот подход, ранее был получен ряд 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных шестичленными циклами.

ТДО, аннелированные пятичленными гетероциклами, на сегодняшний день практически не изучены (известен лишь [1,2,5]оксадиазоло-[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид). В то же время 1,2,3,4-тетразин-1,3-

диоксиды, сконденсированные с фуроксановым, 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами, могут представлять значительный интерес как мощные энергоемкие вещества. В связи с этим разработка способов синтеза аннелированных таких 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов является актуальной задачей.

Исходными соединениями для получения 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, сконденсированных с фуроксановым, 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами, являются фуроксаны, 1,2,3-триазолы и 1,2,3-триазол-1-оксиды, содержащие амино- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы в соседних положениях. Разработка методов синтеза этих гетероциклов представляет собой самостоятельную сложную задачу.

Также составной частью работы является исследование реакционной способности иона оксодиазония на гетероциклах, содержащих экзоциклический *N*-оксидный атом кислорода, т.к. *a priori* не было уверенности в том, что ион оксодиазония сохранит свою способность к участию во внутримолекулярной циклизации в соединениях такого типа.

Актуальным и важным является вопрос взаимосвязи термической стабильности и химической структуры сопряженных полиазотных циклов.

Новизна работы заключается в разработке двух подходов к синтезу 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами. Эти 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды являются представителями новых гетероциклических систем. Также разработан новый подход к синтезу ряда гетероциклов, а именно фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов, содержащих амино- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы в соседних положениях. Показано, что ион оксодиазония на гетероциклах с разным расположением экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода обладает различной реакционной способностью. На примере превращений 4-ацетиламино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана впервые показана возможность участия азоксигруппы в

перегруппировке Боултона-Катрицкого. Получен первый диазокетон 1,2,3-триазольного ряда.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке эффективных методов синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами, а также фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов с соседним расположением amino- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигрупп.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным способам синтеза 4(5)-амино-1,2,3-триазолов и 4(5)-амино-1,2,3-триазол-1-оксидов.

Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты (физико-химические исследования выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками ФГБУН ИОХ РАН в Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований №9, в Лаборатории ядерного магнитного резонанса №30 и в Лаборатории рентгеноструктурных

исследований ИНЭОС РАН). Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 00.02.03 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 10 публикаций, в том числе 10 по теме диссертации. Из них **6 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 6 по теме диссертации), 4 тезиса на всероссийских и международных конференциях (в том числе 4 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным кольцом: синтез и свойства” Воронина А. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Воронина А. А. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., Бабаев Е. В., профессор кафедры органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и к.х.н., Зюзин И. Н., старший научный сотрудник Лаборатории термодинамики высокотемпературных процессов Института проблем химической физики РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Воронина А. А. по теме “1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным кольцом: синтез и свойства” принято 11 апреля 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Махова Н. Н.

д.х.н., проф. Иоффе С. Л.

д.х.н., проф. Краюшкин М. М.

Подписи д.х.н., проф. Маховой Н. Н., д.х.н., проф. Иоффе С. Л., д.х.н., проф. Краюшкина М. М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И. К.

11 апреля 2014 г.