



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
"ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
"КРИСТАЛЛ"

**ОАО "ГосНИИ "КРИСТАЛЛ"**

Зелёная ул., д. 6  
Дзержинск г., Нижегородской обл.,  
606007

телефон: (8313) 24-39-05, 24-39-09  
факс : (8313) 24-40-84, 24-40-85  
телекс: 151694 JADRO RU  
E-mail: kristall@niiikristall.ru

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель  
генерального директора –  
директор по науке,  
канд. техн. наук,

Ю.Г. Печенев  
2014 г.



№ \_\_\_\_\_  
На № \_\_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_

### ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Воронина Алексея Александровича  
на тему «1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,2,3-триазольным  
кольцом: синтез и свойства»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Представленная на отзыв диссертационная работа Воронина А.А., посвященная синтезу полиазотистых соединений, включающих 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидный (ТДО) и 1,2,3-триазольный цикл, является несомненно, перспективной и актуальной.

Актуальность таких исследований связана, во-первых, с тем, что ТДО, аннелированные с пятичленными гетероциклами, на сегодняшний день практически не изучены (известен лишь один представитель этого ряда – [1,2,5]-оксидиазоло[3,4-с] [1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксид), во-вторых ТДО, сконденсированные с 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами могут представлять значительный интерес в качестве мощных энергетических веществ.

Также актуальным и важным является вопрос синтеза исходных соединений для получения ТДО, фуроксана, 1,2,3-триазола и 1,2,3-триазол-1-оксида, содержащие амино- и трет. бутил-NNO-азоксигруппы в соседних положениях и вопрос взаимосвязи термической стабильности и химической структуры

аннелированных гетероциклов, содержащих 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидный и 1,2,3-триазольный циклы.

Научная новизна представленной работы состоит в следующем:

- впервые разработаны методы синтеза новых представителей гетероциклических систем содержащих 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидный, 1,2,3-триазольный и 1,2,3-триазол-1-оксидный циклы с различным расположением алкильных и арильных заместителей в 1,2,3-триазольных циклах;

- впервые изучены реакции алкилирования 1-гидрокси-1-Н-[1,2,3]-триазоло-[4,5-с][1,2,3,4]-тетразин-5,7-диоксида различными алкилирующими реагентами. Показано, что алкилирование диазосоединениями, а также алкилирование Ag-соли вышеуказанного ТДО алкилгалагенидами приводит к образованию преимущественно О-алкилированных продуктов, а реакция этого же ТДО с метилвинилкетонем или системой  $\text{Bu}^t\text{OH}/\text{CF}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к N (1) алкилированным соединениям;

- впервые разработаны методы дезоксигенирования 1-гидрокси-1-Н-[1,2,3]-триазоло[4,5-с][1,2,3,4]-тетразин-5,7-диоксида, приводящие к образованию 1-Н-[1,2,3]-триазоло-[1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксида;

- впервые установлено, что алкилирование 1-гидрокси-1-Н-[1,2,3]-триазоло-[4,5-с][1,2,3,4]-тетразин-5,7-диоксида приводит в зависимости от реагентов к образованию О- или N(1)-алкилированных продуктов;

- впервые изучено алкилирование 1-Н-[1,2,3]-триазоло[4,5-с][1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксидов и показано, что алкилирование протекает не селективно и приводит к образованию всех трех возможных N-изомеров в 1,2,3-триазольном цикле;

- впервые разработаны эффективные методы синтеза ряда гетероциклов, а именно фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов, содержащих амино- и *трет.*бутил-N,N,O-азоксигруппы, в соседних положениях, путем передачи по принципу эстафетной палочки уже сформированной *трет.*бутил-N,N,O-азоксигруппы от доступного амино-(*трет.*бутил-N,N,O-азокси)фуразана к целевым N-гетероциклам;

- разработан метод синтеза 3-амино-4-(*трет.*бутил-N,N,O-азокси)фуроксана и изучена его изомеризация в 4-амино-3-(*трет.*бутил-N,N,O-азокси)фуроксан;

- изучена возможность синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида, аннелированного фуроксановым циклом и установлено, что равновесная смесь, содержащая 4- и 3-амино- и 3- и 4-(*трет.*бутил-N,N,O-азокси)фуроксаны при обработке  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{As}_2\text{O}_3$  не приводят к аннелированным фуроксанам;

- впервые показана на примере 4-ацетида-3-(*трет.*бутил-N,N,O-азокси)фуроксана возможность участия азоксигруппы в перегруппировке



Боултона-Катрицкого с последовательным образованием производных 1,2,4-оксадиазола и 1,2,3-триазола;

- впервые получен фуроксан с первичной нитраминной группой. На примере циклизации 4-(нитрамино)-3-фенилфуроксана в фуроксано-[3,4-цинолин-5-N-оксид], подтверждено, что ион оксодиазония на фуроксановом цикле с дистальным (относительно нитраминной группы) расположением экзоциклического N-оксидного атома кислорода сохраняет способность к внутримолекулярным реакциям;

- получен первый диазокетон 1,2,3-триазольного ряда;

- на основании изучения термической стабильности полученных ТДО показано, что триазолотетразины являются более термически стабильными, чем фуразанотетразин.

Практическая значимость диссертационной работы Воронина А.А. заключается в том, что диссертантом впервые разработаны эффективные методы синтеза новых 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных с рядом полиазотистых циклов, представляющих потенциальный интерес в качестве энергоемких веществ.

Полученные Ворониным А.А. результаты вносят существенный вклад в химию полиазотистых гетероциклов и могут быть использованы в отраслевых научно-исследовательских институтах при постановке НИР по синтезу энергонасыщенных материалов, а также в высших учебных заведениях при чтении курса лекций по химии гетероциклических соединений.

Содержание и оформление автореферата полностью отвечают требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней».

Судя по автореферату, диссертантом выполнена большая интересная работа на высоком научно-техническом уровне, а ее автор Воронин Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Начальник отд. 110  
канд. хим. наук

В.А. Кашаев

Начальник лаб.111  
канд. хим. наук

И.З. Кондюков

Ведущий научный сотрудник  
лаб.111, канд. хим. наук, доцент

Г.Х. Хисамутдинов

Ученый секретарь

Н.И. Новикова