

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Дильман А. Д. (председатель), д.х.н. Сухоруков А. Ю., д.х.н. Баранин С. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Шаферова Александра Викторовича «Синтез новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл» (научный руководитель – д.х.н. Ферштат Л. Л.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия, установила:

Диссертационная работа Шаферова А. В. «Синтез новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл» вносит весомый вклад в развитие органической химии и посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Одним из ведущих направлений современной органической химии является химия гетероциклических соединений. Среди разнообразных комбинаций гетероциклов уникальное место занимают полиазоткислородные системы, поскольку их свойства делают данный класс соединений перспективным для применения в различных областях науки и техники, таких как материаловедение, фармакология и т.д.

Основным объектом исследования в настоящей работе являются полигетероциклические производные 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и его *N*-оксида (фуроксана), которые являются высокоэнтальпийными и достаточно термически стабильными гетероциклами с повышенным содержанием азота и кислорода в структуре, что позволяет использовать их в качестве ценного структурного элемента для дизайна перспективных энергоёмких материалов нового поколения. Для улучшения функциональных свойств данных материалов зачастую необходима тонкая подстройка их молекулярной структуры. В случае фуроксанов, помимо введения в структуру гетероцикла разнообразных эксплозофорных групп, важным элементом является изомерия *N*-оксидного фрагмента, которая может оказывать влияние на свойства соединений. Более того, комбинация в одной структуре различных оксадиазольных циклов является мощным инструментом для получения оптимального баланса между термической стабильностью соединения, его эксплуатационными характеристиками и чувствительностью к механическому воздействию, определяющими возможности практического применения материала.

Кроме того, благодаря наличию экзоциклического атома кислорода в структуре фуроксаны дополнительно являются экзогенными донорами оксида азота (II) — универсального регулятора клеточного метаболизма, что делает их важными

структурными единицами при конструировании новых типов гибридных фармакологически ориентированных гетероциклических структур. Таким образом, разработка новых методов направленной функционализации 1,2,5-оксадиазольного цикла является актуальной проблемой.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является разработка методов направленного получения новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл.

В процессе исследования необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Разработать новые эффективные методы построения гибридных энергоёмких структур на основе фуроксанового цикла, содержащих эксплозофорные заместители и/или дополнительные азольные фрагменты.

2. Создать метод конструирования гибридных фармакологически ориентированных структур на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного гетероциклов, а также изучить границы применимости метода.

3. Исследовать возможность получения нового структурного класса энергоёмких соединений — ионных жидкостей, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл в своей структуре.

4. Определить ключевые физико-химические свойства полученных в ходе исследования энергоёмких структур.

Научная новизна

В ходе выполнения работы были разработаны новые методы синтеза гибридных энергоёмких структур на основе 1,2,5-оксадиазольного цикла. В частности, реализован метод синтеза ряда энергоёмких структур на основе сочленённых С-С связью фуроксановых циклов, содержащих дополнительные эксплозофорные группы.

Предложен метод синтеза гибридных тетрациклических энергоёмких структур на основе комбинации фуроксанового и 1,2,4-оксадиазольного/1,2,4-триазольного гетероциклов, сочленённых азо-группой и содержащих эксплозофорные заместители.

Разработан метод конструирования *N*-(гетарил) и *N*-(арил)аминотетразолов на основе тандема реакций электроциклизации/гидролиза азидогидразонов. На основе данного метода были получены новые гибридные фармакологически ориентированные структуры, содержащие 1,2,5-оксадиазольный и тетразольный фрагменты.

Впервые получены ионные жидкости на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и *N*-метилимидазольного гетероциклов, содержащие эксплозофорные анионы.

Практическая значимость

Проведено определение ключевых физико-химических и специальных свойств всех полученных в работе энергоёмких структур, в результате чего выявлены наиболее перспективные соединения для дальнейшего изучения в качестве потенциальных взрывчатых веществ.

Созданы и успешно реализованы удобные и эффективные синтетические стратегии конструирования гибридных фармакологически ориентированных *N*-(1,2,5-оксадиазолил)аминотетразолов.

Определены ключевые физико-химические характеристики впервые полученных в работе ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола и *N*-метилимидазола, что позволяет рекомендовать данные соединения для дальнейшего изучения в качестве перспективных компонентов топлив.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка методов конструирования новых энергоёмких структур на основе бифуроксанов, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.

2. Синтез энергоёмких тетрациклических структур на основе фуросанилазолов, сочленённых азо-мостиком, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.

3. Разработка метода синтеза фармакологически ориентированных *N*-(гетероарил)аминотетразолов на основе тандема реакций электроциклизации/гидролиза *N*-(гетероарил)азидогидразонов.

4. Синтез ранее неизвестных ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.

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 спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Pardubice, Czech Republic, 2020), 6th International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems» (Saint-Petersburg, 2021), IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021), Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, 2021), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2022), The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Moscow, 2022), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Домбай, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20074) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00069).

Структура и объем работы. Представленная работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей, списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 141 страницах машинописного текста, включает в себя 20 рисунков, 69 схем, 39 таблиц. Библиографический список включает в себя 165 наименований.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным способам построения и функционализации 1,2,4-оксадиазольного цикла с привлечением современных систем сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей, монографий и книг. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно проводил выделение и очистку конечных продуктов реакций. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. ЯМР-исследования синтезированных соединений проводились лично соискателем, а также сотрудниками Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ФГБУН ИОХ РАН Е. Д. Даевой и А. Н. Фахрутдиновым. Рентгеноструктурный анализ некоторых синтезированных соединений проводился в ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (к.х.н. И. В. Ананьев, к.х.н. А. О. Дмитриенко), а также в Отделе структурных исследований ФГБУН ИОХ РАН. Порошковые рентгеноструктурные исследования некоторых синтезированных соединений были выполнены в Институте физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна РАН. Определение термической стабильности ряда синтезированных соединений методом дифференциально-сканирующей калориметрии и их чувствительности к механическим воздействиям проводилось коллективом лаборатории энергетических материалов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.** Соискатель имеет 17 публикаций, в том числе 13 публикаций по теме диссертации. Из них **5 статей в рецензируемых журналах, включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus**, и 8 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, комиссия заключила, что по актуальности, объему и новизне полученных результатов диссертационная работа Шаферова А. В. «Синтез

новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл» соответствует критериям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Шаферова А. В. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 24.1.092.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Аверина Е. Б., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»; д.х.н. Цховребов А. Г., Объединенный институт химических исследований Российского университета дружбы народов) и ведущая организация (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Шаферова А. В. «Синтез новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл» принято 06 июля 2023 года на заседании диссертационного совета Д 24.1.092.01.

Д.х.н., проф. Дильман А. Д.

Д.х.н. Сухоруков А. Ю.

Д.х.н. Баранин С. В.

Подписи д.х.н., проф. Дильмана А. Д., д.х.н. Сухорукова А. Ю., д.х.н. Баранина С. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Коршевец И. К.

06 июля 2023 г.

