

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **Быстрова Дмитрия Михайловича «Новые методы функционализации аминогетарен-*N*-оксидов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук в диссертационный совет 24.1.092.01 при ФГБУН Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Хорошо известно использование в органическом синтезе *N*-оксидов азагетероциклов, а введение в их структуру аминогруппы в α -положение к *N*-оксидному фрагменту открывает еще большие синтетические возможности. Вместе с тем, полиазотистые гетероциклы такие как фуроксан, фуразан, 1,2,4,6-тетразин и тетразол хорошо зарекомендовали себя в качестве эксплозифорных фрагментов энергоемких веществ. В этой связи диссертационное исследование Быстрова Дмитрия Михайловича, посвященное функционализации аминосодержащих *N*-оксидных производных ряда фуразана, пиридина, пиримидина, а также 1,2,4,6-тетразина, является, безусловно, актуальным.

Экспериментальные задачи, поставленные в диссертационной работе, выполнены автором в полном объеме. Показано, что иминоэфиры, полученные при конденсации 3-аминофуроксанов с триметилортоформиатом, подвергаются внутримолекулярной перегруппировке в фуразанилкарбаматы в присутствии цианида калия. В случае *N*-оксидов 2-аминопиридинов и 6-амино-4-хлорпиримидина реакции с *орто*-муравьиным эфиром протекают одnoreакторно, что может быть связано с изменением маршрута реакции, а именно первоначальной атакой атома кислорода *N*-гидрокситаутомера по электрофильному центру триметилортоформиата. На примере аминосодержащих азин-*N*-оксидов (азины: пиридины, пиримидины, пиразины, 1,2,4,6-тетразины) автором показана возможность конденсации при участии аминогруппы и диметилацеталя ДМФА, которая приводит к формированию в структуре молекулы *N,N*-диметилформаминоидинового фрагмента – своеобразной защитной группы, легко снимаемой при действии 10%-раствора соляной кислоты. Другой синтетический подход функционализации 4-аминофуроксанов и генетически связанных с ними аминифуразанов, предложенный автором, базируется на последовательности реакций «диазотирование – восстановление – конденсация».

Особый интерес вызывает часть работы, посвященная функционализации ди-*N*-оксида 3-амино-6-циано-1,2,4,6-тетразина. Диссертантом показано, что нитрильная группа может легко превращаться при действии гидросиламина в амидооксимный фрагмент, который при диазотировании переходит в хлороксим. Последний при действии азидата натрия образует азидооксим, претерпевающий гетероциклизацию в 1-гидрокситетразольное производное в 20%-ном растворе HCl в диоксане. Полученные 1-гидрокситетразольные производные легко образуют при действии оснований (гидросиламин, аммиак и 1-амино-1,3,4-триазол) соли, изученные автором по параметрам, которые считаются существенными при разработке энергоемких веществ.

Вместе с тем, при прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. На С. 16 указано, что «в случае диаминофуразана **19c** реакция протекала хемоселективно с образованием продукта трансформации только одной из аминогрупп». Предпринимались ли попытки вовлечения в данный процесс двух аминогрупп?

2. Найденные опечатки и неудачные выражения: С. 7 «2-аминопиримидин-*N*-оксид **4j**» (вероятно, должен быть 6-аминопиримидин-*N*-оксидом); С. 11 в схеме 12 соединение **13j**, вероятно, должно получаться из вещества **30** (ди-*N*-оксида 3-амино-6-циано-1,2,4,6-тетразина, С. 20), однако среди исходных аминопроизводных нет соединения **30**; С. 16 в схеме 16 для соединения **18a** приведен выход 84%, тогда как ранее на С. 15 в тексте и в табл. 1 указано, что максимальный выход для этого соединения 75%; для солей, в которых

участвует протонированная форма гидроксиламина (С. 18, рис. 3, С. 21, схема 23), представляется более корректным указание положительного заряда на атоме азота.

Высказанные вопросы и замечания по рецензируемой работе не умаляют научную значимость и очевидные достоинства прекрасно выполненного диссертационного исследования.

Автореферат написан великолепным химическим языком и четко изложен. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений. Материал диссертационного исследования опубликован в виде 4 статей (Scopus, WoS) и хорошо апробирован на конференциях международного и всероссийского уровня.

В целом, диссертационная работа «**Новые методы функционализации аминокетарен-N-оксидов**» является научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности и новизне, уровню решения поставленных задач, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции), а её автор – Быстров Дмитрий Михайлович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Дата оформления отзыва: 19.05.2022

Декан факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена,
доктор химических наук, доцент
(02.00.03– Органическая химия)

Сергей Валентинович Макаренко

Доцент кафедры органической химии,
кандидат химических наук
(02.00.03– Органическая химия)

Руслан Измаилович Байчурин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, тел.: 8-812-571-38-00, organic@herzen.spb.ru

РГПУ им. А. И. ГЕРЦЕНА

подпись *С. В. Макаренко*

Р. И. Байчурин

удостоверяю *20 05* 2022 года

Отдел персонала и социальной работы

управления кадров и социальной работы

