

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Ферштат Л. Л. (председатель), д.х.н. Старосотников А. М., д.х.н. Газиева Г. А., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Леонова Никиты Евгеньевича *«Новые высокоэнергетические и биологически активные (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединения: синтез и свойства»*, (научный руководитель – к.х.н. Кленов М.С.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Леонова Н.Е. *«Новые высокоэнергетические и биологически активные (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединения: синтез и свойства»* посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Современная органическая химия является мультидисциплинарной областью науки, ориентированной как на изучение основ химических превращений, так и на решение конкретных прикладных задач. Одним из ключевых направлений, сформировавшихся в органической химии за последние десятилетия, является разработка методов синтеза новых полиазот-кислородных соединений. Актуальность этого направления исследований обусловлена двойственным потенциалом полиазот-кислородных соединений: они могут выступать как в качестве высокоэнергетических соединений, так и в качестве веществ, обладающих полезной биологической активностью. Свойства, позволяющие отнести соединение к группе энергоёмких или биологически активных веществ, определяются наличием специфических функциональных групп или фрагментов. Ярким примером такой группы является нитратная группа ($-\text{ONO}_2$). Вещества, содержащие нитратную группу, находят применение в промышленности (тетранитрат пентаэритрита – в горнодобывающей отрасли, нитроглицерин – в порохах) и в медицине (нитроглицерин как сосудорасширяющий препарат).

В области энергоёмких материалов полиазот-кислородные соединения представляют интерес благодаря их высокому энергосодержанию, что определяется высокой положительной энтальпией образования.

Систематический поиск новых структур направлен на выявление соединений с комплексом физико-химических характеристик, оптимальным для создания новых энергетических материалов с целью их прикладного применения.

К ключевым параметрам, определяющим эффективность использования таких соединений, кроме энтальпии образования, также относятся плотность, термическая и химическая стабильность, а также чувствительность к механическим воздействиям. В то же время синтез веществ на основе классических энергоёмких фрагментов не всегда позволяет достичь требуемого уровня энергетических и эксплуатационных характеристик. В связи с этим конструирование новых энергоёмких соединений с использованием малоизученных эксплозифорных фрагментов представляется перспективным.

Аналогичная тенденция наблюдается в фармакологии и агрохимии, где существует постоянная потребность в новых соединениях, превосходящих по эффективности уже существующие коммерческие препараты. Одним из путей поиска таких соединений является использование малоизученных функциональных фрагментов при синтезе новых веществ.

Настоящее диссертационное исследование посвящено синтезу веществ, содержащих малоизученные (нитро-*NNO*-азокси)- и (циано-*NNO*-азокси)-группы, а также (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фрагмент, изучению их энергетических свойств, а также выявлению их биологической активности.

(Нитро-*NNO*-азокси)соединения были впервые синтезированы А. М. Чураковым в Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН. К началу нашей работы круг энергоёмких соединений, содержащих (нитро-*NNO*-азокси)группу, был ограничен лишь несколькими примерами. Эти вещества отличались высокими расчетными энергетическими характеристиками, однако их термическая стабильность была невысокой ($T_{\text{нир}} < 115\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кроме того, ранее (нитро-*NNO*-азокси)соединения не рассматривались как вещества, которые могут обладать выраженной биологической активностью.

Поскольку (нитро-*NNO*-азокси)группа вносит значительный энергетический вклад в молекулу, то актуальной задачей является разработка методов синтеза новых представителей (нитро-*NNO*-азокси)соединений с высоким энергетическим потенциалом и приемлемой термической стабильностью ($T_{\text{нир}} > 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также соединений, обладающих выраженной биологической активностью. Решению этой задачи посвящена первая часть диссертационного исследования.

На сегодняшний день известно несколько сотен соединений, содержащих (циано-*NNO*-азокси)группу, многие из которых обладают различными видами биологической активности. К началу нашей работы

среди энергоёмких (циано-*NNO*-азокси)соединений были известны только два представителя, однако их физико-химические и энергетические свойства оставались неизученными. По результатам квантово-химических расчетов сочетание в одной молекуле (циано-*NNO*-азокси)группы и фуразанового цикла позволяет создать вещества, характеризующиеся рекордно высокими значениями энтальпии образования ($> 700 \text{ ккал} \cdot \text{кг}^{-1}$).

(Циано-*NNO*-азокси)фуразаны являются предшественниками энергоёмких соединений, содержащих высокоэнтальпийные тетразольный и фуразановый циклы, связанные мостиковой азоксигруппой. Эти соединения, по данным квантово-химических расчетов, отличаются высоким энергетическим потенциалом, однако и они оставались неизученными как с точки зрения энергетических и эксплуатационных характеристик, так и в отношении возможной биологической активности.

Таким образом, разработка методов синтеза новых высокоэнергетических соединений, включая (циано-*NNO*-азокси)фуразаны, замещенные (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразаны и их соли, комплексное изучение их ключевых свойств, а также исследование их биологической активности позволит расширить круг потенциально перспективных в использовании веществ, что является несомненно актуальной задачей.

Новизна работы. Созданы методы синтеза новых высокоэнергетических (нитро-*NNO*-азокси)соединений на 1,3'-би(1,2,4-триазольной), 3,3'-би(1,2,4-триазольной), 1,2-ди(1,2,4-триазол-1-ил)диазеновой и [1,2,4]триазоло[5,1-*c*][1,2,4]триазиновой системах. Показано, что эти вещества обладают более высокой термостабильностью ($T_{\text{нир}} = 136\text{--}162 \text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с низкоплавкими представителями (нитро-*NNO*-азокси)соединений ($T_{\text{нир}} < 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ключевым фактором, обеспечивающим повышенную термостабильность полученных (нитро-*NNO*-азокси)соединений, является их разложение в твердой, а не в жидкой фазе.

Впервые разработаны методы синтеза (нитро-*NNO*-азокси)соединений алифатического ряда. Показано, что химическая и термическая стабильность этих соединений зависит от наличия атомов водорода при α -углеродном атоме, связанном непосредственно с (нитро-*NNO*-азокси)группой.

На основе общего предшественника – 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразана – разработаны новые методы синтеза ряда (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов, включая солевые соединения.

Открыта новая реакция 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана с *N,N*-дибром-*трет*-бутиламином, приводящая к образованию 3,4-бис(*трет*-

бутил-*NNO*-азокси)фуразана, который является предшественником ряда (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов.

Впервые синтезирован 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, непосредственно связанный с (нитро-*NNO*-азокси)группой.

Создан универсальный подход к синтезу алифатических, ароматических и гетероциклических (нитро-*NNO*-азокси)соединений, в основе которого лежит новая электрохимическая реакция нитрозосоединений с солями динитрамида. Этот подход позволил синтезировать структурно разнообразный ряд (нитро-*NNO*-азокси)соединений, представляющих интерес как энергоёмкие, так и биологически активные вещества.

Впервые показано, что (нитро-*NNO*-азокси)соединения обладают фунгицидной и антибактериальной активностью, а также проявляют свойства экзогенных доноров оксида азота (II) в широком диапазоне концентраций.

Синтезированы новые энергоёмкие представители замещенных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, а также замещенных (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей. Для этих веществ изучены ключевые физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Обнаружена новая реакция превращения 3-амино-4-(1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразана в дихлорид [диазен-1,2-диилбис(фуразан-4,3-диил)]дикарбоногидразона, который является первым гетероциклическим представителем веществ с дихлоркарбоногидразоновой функциональной группой $[-NH-N=CCl_2]$.

Для представителей замещенных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, замещенных (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей, а также дихлорида [диазен-1,2-диилбис(фуразан-4,3-диил)]дикарбоногидразона впервые изучена фунгицидная, антибактериальная и NO-донорная активность.

Практическая значимость. Показано, что ряд полученных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и отдельные представители класса (нитро-*NNO*-азокси)соединений, в которых (нитро-*NNO*-азокси)группа непосредственно связана с 1,3'-би(1,2,4-триазольной), 3,3'-би(1,2,4-триазольной), 1,2-ди(1,2,4-триазол-1-ил)диазеновой и [1,2,4]триазоло-[5,1-с][1,2,4]триазиновой системами, обладают приемлемой термической стабильностью, высокой экспериментальной энтальпией образования, хорошей плотностью, высокими расчетными детонационными характеристиками и приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям.

Проведенные комплексные исследования физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых высокоэнергетических

соединений позволяют рекомендовать некоторые из них для дальнейшего исследования в качестве возможных компонентов энергетических систем.

Среди представителей алифатического, ароматического и гетероциклического классов (нитро-*NNO*-азокси)соединений найдены вещества, демонстрирующие высокую фунгицидную и антибактериальную активность, а также проявляющие свойства экзогенных доноров оксида азота (II) на уровне, превышающем таковой для нитроглицерина.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования полученных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных экспериментальных данных. Строение, структура и состав соединений, представленных в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Личный вклад соискателя заключается в синтезе всех обсуждаемых в диссертации соединений, за исключением соединений в разделе 3 – их синтез осуществлен совместно с Лабораторией исследования гомолитических реакций № 13 ИОХ РАН. Автор принимал участие в установлении строения полученных соединений с помощью комплекса современных физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

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 1.4.3. – органическая химия.

Соискатель имеет 27 публикаций по теме диссертации. Из них 10 статей, опубликованных в журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, а также РИНЦ, 7 патентов РФ и 10 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Новые высокоэнергетические и биологически активные (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединения: синтез и свойства” Леонова Н.Е. 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 Леонова Н. Е. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Бабаев Е. В., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и к.х.н. Юдин Н. В., Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Леонова Н.Е. по теме “Новые высокоэнергетические и биологически активные (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединения: синтез и свойства” принято 1 июля 2026 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Ферштат Л. Л.



д.х.н. Старосотников А. М.



д.х.н. Газиева Г. А.



Подписи д.х.н., проф. Ферштата Л. Л., д.х.н. Старосотникова А. М., д.х.н. Газиевой Г. А. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

1 июля 2026

