

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Корманова Александра Васильевича на тему:
«Полинитропроизводные фуразанил-и тетразолилпиразолов в синтезе
энергоемких соединений», представленный на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 1.4.3.– Органическая химия

Актуальность темы обусловлена потребностью специалистов, работающих в области синтеза энергоемких соединений, решать задачи создания новых эффективных структур и составов, обладающих наряду с высокими энергетическими характеристиками повышенной безопасностью (низкая чувствительность к различным видам импульса, термическая стабильность) и надежностью.

Диссертация Корманова А.В. посвящена синтезу энергоемких соединений на основе гетероциклических ансамблей, включающих нитропиразольный фрагмент в сочетании с фуразановыми и тетразольными циклами. В настоящее время интерес к синтезу азолов резко возрос. Особенно это касается производных нитроимидазолов, триазолов, на основе которых синтезированы довольно эффективные нитропроизводные, среди которых есть термостойкие энергоемкие соединения, а также нитропроизводные, способные снижать чувствительность других энергоемких материалов повышенной эффективности, не ухудшая в целом, энергетику системы. Пиразольный фрагмент, являясь близким аналогом имидазола, представляет действительно интересный и перспективный объект как для наращивания активной молекулярной массы за счет эффективных азотсодержащих фрагментов, так и для введения различных эксплозифорных групп. Синтез, изучение строения, физико-химических и энергетических свойств таких объектов представляет несомненно важную научную задачу и может дать практически важные структуры для отрасли энергоемких материалов.

Целью настоящего исследования является синтез энергоемких фуразанил- и тетразолилпиразолов, за счет введения таких эксплозифорных групп как NO_2 , NHNO_2 , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, N-NH_2 , $\text{N-C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{N-C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и т.п.

Для синтеза нитропроизводных автором впервые изучено нитрование модельного 3(5)-(3-метилфуразан-4-ил)пиразола (I) и установлено, что в этих процессах наблюдается региоселективное нитрование, в зависимости от условий процесса. Так 4-нитроизомер, был получен нитрованием I в безводной серно-азотной смеси, выход продукта нитрования составил 81%. Следует отметить схожесть условий нитрования имидазола, который в таких

Следует отметить схожесть условий нитрования имидазола, который в таких условиях также образует 4(5)-мононитроизомер. При нитровании I ацетилнитратом или смесью азотной кислоты с трифторуксусным ангидридом, автору удалось с выходом до 91% получить N-нитропиразол. Также удается получить 4-нитро-N-нитропиразол нитрованием 4-нитроизомера системой азотная кислота, уксусный ангидрид, трифторуксусная кислота. Автором установлено, что при нитровании 3-нитроизомера пиразола преобладает ориентирующее влияние нитрогруппы над фуразанильным фрагментом и, в этом случае, образуется только один региоизомер. Автору удалось найти оптимальные условия перегруппировки фуразанил-N-нитропиразола в C-нитропиразол с 81% выходом, используя в качестве растворителя кипящий тетрахлорэтилен. Следует отметить, что известная перегруппировка 1,4-динитроимидазола в 2,4-динитроимидазол, открытая Орловым, была проведена в хлорбензоле при длительном кипячении 1,4-динитроимидазола с выходом порядка 60%.

Диссертанту, по реакции Гофмана из амида 4-нитро-3-карбоновой кислоты производного пиразола **12**, удалось осуществить введение аминогруппы в 4-нитропроизводное пиразола содержащего фуразанильный фрагмент. Нитрованием полученного амина смесью азотной кислоты, уксусного ангидрида и трифторуксусной кислоты удалось синтезировать нитрамин с выходом 77%. Данные ЯМР спектроскопии показали, что полученный нитрамин образован именно по аминогруппе, а не по NH-фрагменту пиразольного цикла.

Развивая опыт синтеза полинитропроизводных пиразола, полученный на модели, содержащей 3-метилфуразанильный фрагмент, Корманов, используя в качестве заместителя нитрофуразановый фрагмент, реакцией N-нитрования, перегруппировки и C-нитрования получил полностью пронитрованный продукт нитрофуразанил-динитропиразол (**19**). Строение доказано современными физико-химическими методами исследования. Автором не указаны его характеристики, однако по аналогии с производными нитроимидазолов, исходя из структуры молекулы и кислородного коэффициента, можно уверенно утверждать, что продукт будет иметь высокие энергетические характеристики.

Далее, в соответствии с поставленными задачами, Кормановым осуществлен синтез неизвестных до настоящего времени нитропроизводных 3(5)-тетразол-1-ил- и 3(5)-(тетразол-5-ил)пиразолов. N-Нитрованием тетразолилпиразола **20** получить 1-нитропроизводное не удалось. Автором использован альтернативный метод, основанный на циклоприсоединении

азотистоводородной кислоты к 3-нитро-5-цианпиразолу, позволивший получить С-тетразолилнитропиразол – продукт **26**.

Показано, что нитрование изомерных 3(5)-(тетразол-1-ил)пиразола и 3(5)-(тетразол-5-ил)пиразола в серно-азотной смеси при низкой температуре (5-10⁰С) за 5 часов приводит к соответствующим моонитропиразолам. Возможно столь низкая температура нитрования, косвенно, может также говорить об N-нитровании и последующей перегруппировке. Однако, в отличие от низкотемпературного нитрования 3(5)-(тетразол-1-ил)пиразола **27** смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом и трифторуксусной кислотой и последующей высокотемпературной перегруппировки, нитрогруппа в первом случае, направляется в более удаленное 4-положение. Восстановлением спиртовым раствором гидразина в присутствии треххлористистого железа нитропроизводных пиразола, имеющих как С-С так и С-N связи с тетразольным циклом, были получены соответствующие амины, нитрованием которых Корманову удалось получить и идентифицировать соответствующие нитрамины. В случае С-С производного **33** выход составил 83 %, в случае С-N производного **34** – 51%. Более высокий выход С-С производного по мнению автора, связан с более умеренным элетроноакцепторным влиянием тетразольного цикла на пиразольное ядро.

Одним из интересных в химическом плане превращений явилась N-функционализация нитропиразолов. Так 3-(3-метилфуразан-4-ил)-4-нитропиразол реагирует с гидроксилламин-О-сульфо кислотой с образованием региоселективных N-амино-нитропиразолов с суммарным выходом 80%. При использовании системы NaOH – H₃BO₃, выход повышается до 89%.

Аминирование динитропиразола с метилфуразановым фрагментом проходит региоспецифично, с образованием продукта, где N-аминогруппа расположена рядом с фуразанильным фрагментом.

Наиболее результативным по совокупности химических превращений, дающих интересные продукты, образующие в том числе новые гетероциклы и серию тринитрометильных производных, являются химические реакции N-ацетонилирования фуразанил- и тетразолилпиразолов. Ацетонилирование нитропиразольных производных проводилось бромацетоном в среде ацетона с использованием оснований. Причем, использование бикарбоната натрия приводит к получению смеси изомеров с суммарным выходом 77%.

Использование более мягкого основания – триэтиламина, приводит к образованию трициклического продукта, образованного пиразолом, семичленным циклом, содержащим эфирный кислород, фуразановое кольцо и метильную группу. Выход продукта, для такого необычного превращения,

довольно хороший и составляет 44%. В случае алкилирования тетразолилнитропиразолов, при использовании сильного основания, образуются N-ацетонилпроизводные. При использовании более слабого депротонирующего агента – бикарбоната натрия, также формируется трициклический продукт, образованный нитропиразольным и пятичленным циклом, сочлененным с тетразольным фрагментом. Это новые реакции, расширяющие представления о химии пиразола.

Завершающим этапом синтетической части работы является изучение нитрования синтезированных N-ацетонильных производных нитропиразолов и его тетразолилзамещенных. Следует отметить, что деструктивное нитрование таких соединений является очень тонким процессом, требующим теоретических знаний и практических навыков, которые соискатель профессионально продемонстрировал в своих исследованиях.

Впервые нитрованием соответствующих N-ацетонилпроизводных нитропиразола и азолилпиразолов серно-азотными смесями разного состава при низких температурах автор получил серию тетранитро- и пентанитропиразолов (в том числе и региоизомеров), содержащих N-тринитрометил- и динитрометильные производные содержащие тетразольный фрагмент. Фторированием калиевых солей динитрометильных производных получены ценные N-фтор- и дифторпроизводные, повышающие энергетику молекулы и снижающие чувствительность к механическим воздействиям.

Нитрованием N-ацетонилпроизводного 3-нитропиразола, содержащего нитрофуразановый фрагмент, Корманову А.В. удалось получить полностью пронитрованный объект – безводородное ЭС – структура **59**. Выход продукта составил 64%.

Таким образом Кормановым А.В. достигнуты намеченные цели и впервые в ряду замещенных пиразолов, имеющих фуразановый и тетразольный фрагменты, синтезированы энергоемкие соединения повышенной эффективности, несущие эксплозифорные группы перечисленные вначале.

Научная новизна исследований, выполненных Кормановым А.В., заключается в том, что:

- впервые исследована химия и закономерности синтеза региоселективных фуразанил- и тетразолилнитропроизводных пиразола, содержащих NO_2 , NHNO_2 , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, N-NH_2 , $\text{N-C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{N-C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ группы. Строение полученных новых соединений доказано современными методами физико-химического анализа (РСА, ЯМР и др).

- показано, что региоизомеры могут проявлять разные физико-химические и специальные свойства, что может служить инструментом для регулирования их требуемых характеристик.

- в указанном ряду химических соединений найдена связь структура–свойство, что позволит химикам успешно развивать это новое направление нитроазолов.

Автор, совместно с коллегами из ИХФ, изучил физико-химические и энергетические характеристики, которые представил в таблице 1. Им проведен анализ полученных результатов, сделаны выводы и возможные прогнозы по применению некоторых соединений. Особенно ценными продуктами, имеющими высокие детонационные характеристики, приближающиеся к октогену, обладают структуры **58** и **59**. Что касается тринитрометильных соединений, то многие из них нельзя считать высоко термически стабильными производными и здесь необходимы дополнительные исследования. Как и ожидалось, тетразолилпроизводные нитропиразолов обладают высокой чувствительностью к механическим воздействиям и аспекты их применения можно скорее связывать с областью иницирующих веществ.

Однако полученные данные позволяют сделать вывод, что некоторые полученные нитропродукты могут представить определенный практический интерес и как индивидуальные энергоемкие соединения и как компоненты составов специального назначения.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени опубликованы в печати, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК и международных рейтинговых изданиях.

Автореферат оформлен в соответствии с принятыми стандартами.

Замечания по автореферату:

1. Для более объективного заключения о термической стойкости нитросоединений нитропиразола, необходимы результаты ДСК-ТГА производных пиразола с фуразановым фрагментом (например, структура **19**).

2. Для объяснения ориентационных эффектов, наблюдаемых при N-нитровании, желательно изучить кинетику процесса.

3. При анализе свойств энергоемких соединений было бы желательно привести свойства не только тринитрометильных производных, но и промежуточных нитрогетероциклов. Было бы интересно сравнить характеристики нитропиразолов со свойствами нитроимидазолов, которые приведены в периодической литературе.

Однако, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Корманова А.В., выполненной на высоком научном уровне, которая, очевидно, вносит большой вклад в органическую химию нитроазолов.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что Кормановым А.В. была проделана большая научная работа, представляющая собой весомое достижение в области органической химии. Диссертационная работа по своей практической значимости, новизне результатов и актуальности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), ее автор, Корманов А.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Заведующий кафедрой химии и технологии
органических соединений азота,
доктор химических наук, профессор
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования Казанского национального
исследовательского технологического
университета

Гильманов Руслан Замильевич
420015 г. Казань, ул.К.Маркса, 68
Тел. 8-843-231-40-78
E-mail: r-z-gilmanov@rambler.ru
18.11.2021 г.

 Р.З.Гильманов

Подпись заверяю:
Ученый секретарь КНИТУ





Конювалова З.В.