

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **КОРМАНОВА АЛЕКСАНДРА ВАСИЛЬЕВИЧА**
«Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолпиразолов в синтезе энергоемких соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук в
диссертационный совет 24.1.092.01 по химическим наукам в
ФГБУН Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по специальности
1.4.3 – Органическая химия

Нитросодержащие полиазотистые гетероциклы хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективных энергоемких веществ. Одним из направлений поиска новых перспективных представителей таких соединений является получение нитропроизводных бигетероциклических систем. В этой связи работа Корманова Александра Васильевича, посвященная получению оригинальных нитропроизводных пиразолсодержащих фуразанов и тетразолов, а также исследованию их энергоемких свойств, несомненно, *актуальна*.

Задачи, поставленные в диссертационном исследовании, выполнены автором в полном объеме. Показано, что нитрование фуразан(тетразол)содержащих пиразолов нитрующей смесью протекает по положению 4 пиразольного цикла, в то время как использование ацилнитратов приводит к 1-нитропроизводным, которые при нагревании в тетрачлорэтилене изомеризуются в 3(5)-нитропроизводные. Последние при дальнейшем нитровании превращаются в динитропиразольные производные. Для синтеза 3(5)-нитросодержащего тетразол-5-ильного производного автором использован альтернативный подход, начинающийся с пиразол-3-карбонитрила. Введение аминогруппы в пиразольное кольцо осуществлено на основе перегруппировки Гофмана или восстановления нитрогруппы, при этом нитрование полученных С-аминов приводило к получению N-нитропроизводных. Довольно интересным оказалось получение 1-аминопиразольных производных, для синтеза которых использована реакция с гидросиламин-*O*-сульфо кислотой. При этом показано ориентирующее влияние нитрогруппы в положении 3 пиразольного кольца, лишь в случае наличия электроноакцепторного тетразол-1-ильного заместителя автором обнаружено существенное уменьшение региоселективности процесса. Аналогичные закономерности обнаружены при *N*-алкилировании бромацетоном. Следует отметить, что в этих процессах автором показана возможность последующей гетероциклизации, приводящей к конденсированным системам, при сближении *N*-ацетонильного и нитрофуразанильного или тетразол-1-ильного фрагментов. В завершающей части исследования автор успешно применил *N*-ацетонильные производные для получения тринитро- и динитрометильных производных, причём последние удалось превратить во фтординитрометильное или дифтораминодинитрометильное производные. Важно, что введение подобных фрагментов широко используется при конструировании новых энергоемких соединений.

Ряд синтезированных соединений изучен по параметрам, которые считаются существенными при разработке энергоемких веществ. На наш взгляд самым интересным в изученном ряду является гексанитропроизводное **59**, обладающее максимальной плотностью и скоростью детонации.

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

1. Представляется более корректным рассмотрение изучаемых соединений как пиразолилфуразанов и пиразолилтетразолов, учитывая старшинство фуразанового и тетразолъного кольца.

2. Перегруппировка 1-нитропиразольных производных протекает по положению 3(5) пиразольной системы. Вместе с тем, в литературе известны случаи перегруппировки в положение 4 (куда и идет нитрование при использовании нитрующей смеси). Каким образом можно, в таком случае, объяснить протекание перегруппировки в положение 3(5)?

3. Предпринимались ли попытки введения аминогруппы в положение 1 пиразольной системы для тетразол-5-ильных производных **21, 26**?

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 9 статей (Scopus, WoS) и хорошо апробирован на конференциях международного и всероссийского уровня.

В целом, диссертационная работа **«Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений»** 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 – Корманов Александр Васильевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Дата оформления отзыва: 03.12.2021

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 «03» 12 2021 года

Отдел персонала и социальной работы
управления кадров и социальной работы



Ведущий документовед
отдела персонала
и социальной работы

В.В. Рубичик