

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику **М.П. Егорову**

Я, Бабаев Евгений Вениаминович, д.х.н., профессор кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, согласен выступить официальным оппонентом диссертационной работы **Коннова Алексея Анатольевича «Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия в диссертационный совет 24.1.092.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

д.х.н., проф.



Е. В. Бабаев

Подпись Е. В. Бабаева заверяю,



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе Коннова Алексея Анатольевича на тему
«Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-
(азокси)пиразолов»,
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
 специальности 1.4.3 – органическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Бабаев Евгений Вениаминович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 – органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Год защиты диссертации	2008
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет
Занимаемая должность	Профессор кафедры органической химии
Почтовый индекс, адрес	119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Телефон	89859979475
Адрес электронной почты	babaev@org.chem.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 10 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Dashyan S.S, Babaev E.V, Paronikyan E.G, Ayvazyan A.G, Paronikyan R.G, Hunanyan L.S. Evaluation of Neurotropic Activity and Molecular Docking Study of New Derivatives of pyrano[4",3":4',5']pyrido[3',2':4,5]thieno[3,2-<i>d</i>]pyrimidines on the Basis of pyrano[3,4-<i>c</i>]pyridines. <i>Molecules</i>. 2022; 27(11):3380. https://doi.org/10.3390/molecules27113380 2. Xu, J., Babaev, E.V. Synthesis and application of azacycloalk-1-ene-fused oxazol-3-ium salts (microreview). <i>Chem Heterocycl Comp</i> 2021, 57, 10–12. https://doi.org/10.1007/s10593-021-02860-3 3. Babaev E.V, Shadrin I.A. Indolizines and Their Hetero/Benzo Derivatives in Reactions of [8+2] Cycloaddition. <i>Molecules</i>. 2021; 26(7):2050. https://doi.org/10.3390/molecules26072050 4. Babaev, E.V., Nevskaya, A.A., Dlynnikh, I.V. <i>et al.</i> Synthesis of antiaromatic thiazinoindolizines based on electrophilic

	<p>cyclizations of indolizine-5-thione. <i>Chem Heterocycl Comp</i>, 2020, 56, 942–948. https://doi.org/10.1007/s10593-020-02754-w</p> <p>5. Babaev, E.V., Shadrin, I.A. & Rybakov, V.B. (Aza)indolizines and ethyl propiolate: [8+2] and [1,10] cyclizations. <i>Chem Heterocycl Comp</i> 2018, 54, 339–343. https://doi.org/10.1007/s10593-018-2270-6</p> <p>6. Babaev EV, Rybakov VB. Phenacylation of 6-Methyl-Beta-Nitropyridin-2-Ones and Further Heterocyclization of Products. <i>Molecules</i>. 2020; 25(7): 1682. https://doi.org/10.3390/molecules25071682</p> <p>7. Okul', E.M., Rybakov, V.B. & Babaev, E.V. The structure of products of phenacylation and subsequent (re)cyclizations of 3-acetyl-4,6-dimethylpyridin-2(1H)-one according to X-ray structural analysis. <i>Chem Heterocycl Comp</i> 2017, 53, 997–1002. https://doi.org/10.1007/s10593-017-2161-2</p>
--	---

Официальный оппонент
д.х.н., проф.



Е. В. Бабаев

Подпись Е. В. Бабаев заверяю,



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Коннова Алексея Анатольевича

**Синтез новых высокоэнергетических
1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов**

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности 1.4.3 — Органическая химия

Представленная диссертация посвящена разработке новой методологии получения 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов с аннелированным ядром 1,3а,4,6а-тетраазапенталена, а также N-(азокси)пиразолов, представляющих важную группу гетероциклических систем, нашедших применение в качестве перспективных энергоемких веществ. Хотя в литературе описаны методы синтеза аналогичных гетероциклов, однако подходы к получению конкретных систем, изучаемых диссертантом, ранее не были известны. Кроме того, экспериментальное определение с энталпий образования и других физико-химических и специальных характеристик для этих перспективных энергоемких веществ, как и выявление корреляций между их структурой и свойствами не были известны. Указанные аргументы определили цель работы и, таким образом, сделали весьма современной и **актуальной** поставленную задачу.

Диссертационная работа достаточно объемна (189 стр.), построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, эксперимента, выводов и списка литературы, насчитывающего 62 наименования. Несколько неожиданными выглядит эпиграф к обсуждению результатов, который, тем не менее, украшает работу.

Литературный обзор (34 стр.) написан неплохим языком и в достаточно логичной форме для целей, поставленных в работе. (Заметим, что упоминание о содержании

литературного обзора совершенно отсутствует в автореферате.) Обзор состоит из двух частей. Из них первая посвящена синтезу тетраазапенталенов, как аннелированных одним и более ароматическими циклами, так и не аннелированных, разным методам введения в эти структуры так называемых "эксплозофорных" групп, а также путям получения 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазолами. Вторая часть обзора включает методы синтеза N-(азокси)азолов и их физико-химические и энергетические характеристики, основанные на ранних публикациях исследовательской группы, в которой выполнялась работа. Из обзора с необходимостью следует вывод о том, что разработка новых путей синтеза целевых для диссертанта соединений и анализ их спектральных и энергетических свойств – актуальная проблема современной органической химии.

Новизна результатов **очевидна**. Диссертантом был развит подход к синтезу новых гетероциклических систем ряда тетразин-диоксидов, аннелированных тетраазапенталеновым фрагментом, в том числе содержащих незамещенную аминогруппу. При этом была эффективно применена перегруппировка Боултона-Катрицкого. Кроме того, им были разработаны методы синтеза высокоэнергетических N-(азокси)пиразолов, содержащих фуразановый цикл и включающих амино-, нитро- и азогруппы, а также ансамбли из двух или четырех фуразановых фрагментов. Наконец, в числе новых энергоемких веществ им были получены бензофуроксановые и нитроалкановые производные изучаемых в диссертации веществ.

Экспериментальная часть выполнена на самом высоком уровне. **Достоверность** результатов **не вызывает сомнений**. Все соединения выделялись препаративно. Строение и состав соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного (включая как монокристалльный, так и метод порошковой дифракции) и элементного анализа.

Отдельно отметим, что сводные характеристики по ЯМР, УФ и РСА данным вынесены в отдельные главы в работе. Следует отметить тщательное отнесение изомерных структур методом УФ-спектроскопии ("структуры с альтернантными зарядами" и без таковых), подтвержденные квантово-химическими расчетами.

Практическая значимость диссертации столь же **очевидна**. В работе осуществлены препаративно удобные синтезы новых азот-содержащих соединений сexploзофорными

фрагментами. Для синтезированных соединений определены ключевые физико-химические, энергетические и специальные характеристики и показано, что большинство из этих веществ обладают высокой термической стабильностью, высокой энтальпией образования, приемлемой плотностью и высокими расчетными детонационными характеристиками. Ряд из них может представлять интерес в качестве энергоемких наполнителей для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив.

Результаты работы могут быть внедрены в практику академических учреждений и в учебные программы химических и биологических факультетов университетов и вузов Москвы, Екатеринбурга, Новосибирска, Санкт-Петербурга и др., а также на предприятиях страны.

Материал работы **полно отражен в автореферате** и полностью опубликован в журналах с высоким рейтингом, патентах и тезисах докладов.

Замечаний принципиального характера практически нет. В качестве отдельных **замечаний** отметим следующие:

(1) На с.15 написано "последующее элиминирование молекулы триэтилфосфита" тогда как на схеме 3 нарисован триэтилфосфат.

(2) Не вполне ясен механизм образования 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов (например, на Схемах 32-35), в частности, циклизация под действием кислот.

(3) На Схеме 51 приведено образование изомера 4 (но не 5) из соединения 3, тогда как его формулированное соединение 13 при циклизации дает оба изомера 14 и 15. С чем это могло бы быть связано?

Тем не менее, эти замечания не оказывают влияния на общее благоприятное впечатление от диссертации, хорошо и глубоко написанной и притом хорошим литературным языком.

Таким образом, диссертация Коннова Алексея Анатольевича полностью соответствует всем требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в пункте 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Коннов Алексей Анатольевич – безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3 – органическая химия.

Ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук, специальность 1.4.3. (02.00.03 – органическая химия), профессор

Евгений Вениаминович Бабаев

Е. В. Бабаев

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,

МГУ, химический факультет. Тел. +7(495)939-3020

E-mail: babaev@org.chem.msu.ru

Подпись Бабаева Е.В. удостоверяю

Декан Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

академик РАН, профессор

Калмыков С.Н.

_____ 2022 г.

