

8

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

Я, Зюзин Игорь Николаевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник  
Лаборатории термодинамики высокотемпературных процессов Федерального  
исследовательского центра проблем химической физики и медицинской  
химии Российской академии наук, 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.

К.Х.Н., В.Н.С.

И. Н. Зюзин

Подпись И. Н. Зюзина заверяю



Собственноручную подпись

сотрудника

удостоверяю

сотрудник

канцелярии

Зюзин И.И.  
Зюзин

### 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	Зюзин Игорь Николаевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 – органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Год защиты диссертации	1988
Ученое звание	–
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Лаборатория термодинамики высокотемпературных процессов
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник Лаборатории термодинамики высокотемпературных процессов
Почтовый индекс, адрес	142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, д. 1
Телефон	8(49652) 2-10-21
Адрес электронной почты	zyuzin@icp.ac.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"><li>1. Krisyuk V. E., Sytko T. M., Zyuzin I. N. Quantum chemical investigation of the 1-methyl- and 1-neopentyl-2-methoxydiazene-1-oxides thermal decomposition mechanisms // J. Phys. Org. Chem. – 2022. – Т. 35. – 4407. <a href="https://doi.org/10.1002/poc.4407">https://doi.org/10.1002/poc.4407</a></li><li>2. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. Энергетические возможности некоторых окислителей с двумя N-тринитрометилазольными фрагментами в одной молекуле в качестве компонентов смесевых энергетических систем // Химическая физика – 2022. – Т. 41. – № 9. – С. 45-54. <a href="https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X">https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X</a></li><li>3. Корсунский Б.Л., Захаров В.В., Ларикова Т.С., Зюзин И.Н., Чуканов Н.В., Неделько В.В. Термическое разложение 1-[2,2-</li></ol>

бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола. Химическая физика – 2022. – Т. 41. – № 7. – С. 32–38. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22070081>

4. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. Энергетические возможности 5,5'-азотетразол-1,1'-диола и его ониевых солей как компонентов смесевых твердых ракетных топлив. Химическая физика – 2022. – Т. 41. – № 1. – С. 34–41. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
5. Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Аверьков И. С., Разносчиков В. В., Яновский Л. С. Некоторые производные кубана как потенциальные компоненты твердых газогенераторных топлив // Журн. прикл. хим. – 2021. – Т. 94. – С. 184-194. <https://doi.org/10.31857/S0044461821020067>
6. Грачев В.П., Зюзин И.Н., Курмаз С.В., Ваганов Е.В., Комендант Р.И., Лемперт Д.Б. Поли-метокси-NNO-азоксиэтен — новый полимер для активного связующего смесевых твердых ракетных топлив // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – № 12. – С. 2312–2319 [Russ. Chem. Bull. – 2020. – Т. 69. – С. 2312–2319. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3037-7>].
7. Зюзин И.Н. Новый метод синтеза 2,2-бис(2-метокси-1-оксидодиазенил)этилнитраминол через трифторацетат соответствующего этанола // Изв. АН. Сер. хим. – 2020. – № 10. – С. 1949–1952 [Russ. Chem. Bull. – 2020. – Т. 69. – С. 1949–1952. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2984-3>].
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. Термохимические и энергетические характеристики N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминол // Физика горения и взрыва – 2020. – Т. 56. – № 4. – С. 104-111. <https://doi.org/10.15372/FGV20200410>
9. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Вацадзе И.А., Курочкина Л.С., Набатова А.В. Термохимические и энергетические характеристики алкокси-NNO-азокси-производных пиразола и нитропиразолол // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 3. – С. 92–99. <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>

Официальный оппонент  
К.Х.Н., В.Н.С.



*Зюзин*

И. Н. Зюзин

Подпись И. Н. Зюзина заверяю.

**Собственноручную подпись**

**Сотрудника** *Зюзина И.Н.*  
**Удостоверяю**

**Сотрудник**  
**Канцелярии** *[Signature]*

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

Химии энергетических материалов (ЭМ) развивается ускоренными темпами во многих странах, растет число и качество публикаций. Россия традиционно находится на передовых позициях в этой области знаний, а ИОХ РАН – признанный лидер в самой России. Разработка в ИОХ РАН концепции стабильности линейных и циклических полиазоткислородных систем может служить примером наиболее ярких достижений в химии ЭМ. В рамках этой концепции в Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН была создана замечательная гетероциклическая структура – 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (ТДО). Развитие химии самих азокси-соединений в применении к ЭМ – еще одно весьма плодотворное научное направление в ИОХ РАН. Эти направления плотно переплетены между собой. В частности, молекула ТДО содержит последовательную цепочку из двух азокси-групп, а *трет*-бутил-*NNO*-азокси производные – ключевые синтоны для ТДО.

Диссертационная работа Коннова Алексея Анатольевича объединяет оба эти направления. Первая ее часть посвящена поиску путей синтеза ТДО, аннелированных с энергоемким 1,3а,4,6а-тетраазапенталеновым бициклом. Целевые аннелированные ТДО-тетраазапенталены до работы соискателя известны не были.

Во второй части разработаны методы синтеза ранее неизвестных 3-амино-4-[(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, а также синтез на их основе высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих амино-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла, а также более сложные ансамбли энергоемких групп.

Совокупность этих направлений определили цель работы и актуальность поставленных задач.

Диссертация написана по традиционной схеме для синтетических работ и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Во введении хорошо обоснованы и четко сформулированы актуальность, цели, научная новизна, а также практическая значимость работы. Хорошо сформулированы

положения, выносимые на защиту, а также личный вклад автора, обоснована степень достоверности полученных результатов.

Литературный обзор (35 стр., 28 ссылок) состоит из двух неравных по объему частей. Первая часть включает два раздела. В первом из них автор рассмотрел методы синтеза 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов, как аннелированных, так и не аннелированных, а также методы их функционализации эксплозофорными группами (NO<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, аннелированный фуроксан). Туда же автор включил три работы Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН 2008 г., посвященные бензо-ТДО, аннелированным тетраазапенталенами. Эти гетероциклические структуры имеют некоторое сходство с целевыми аннелированными ТДО-тетраазапенталенами, но принципиально отличаются от них. Бензольное кольцо аннелировано и ТДО и тетраазапенталеном, но разделяет эти два гетероцикла между собой. Второй раздел первой части посвящен ТДО, аннелированных 1,2,3-триазольным циклом. Такие ТДО могли бы послужить интермедиатами для получения целевых аннелированных ТДО-тетраазапенталенов.

Вторая часть литературного обзора посвящена *N*-(азокси)азолам. Она меньше по объему, поскольку в литературе очень мало материала по этой теме, и состоит из двух разделов. В первом из них автор рассмотрел методы синтеза *N*-(азокси)азолов, а во втором – физико-химические и энергетические характеристики (3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси-фуразанов, синтезированных в Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН совсем недавно (2021 г.). Это, по сути, первые энергоемкие *N*-(азокси)азолы, физико-химические и энергетические характеристики которых могут служить ориентиром для целевых (динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси-соединений.

Литературный обзор хорошо структурирован и строго подчинен поставленным задачам (ничего лишнего). Он хорошо иллюстрирован схемами реакций и легко читается.

Обсуждение результатов состоит из восьми частей. Две из них – синтетические. Первая часть посвящена поиску путей синтеза ТДО, аннелированных тетраазапенталенами. Два раздела первой части логично обобщают два разных подхода к целевым ТДО-тетраазапенталенам с противоположной последовательностью создания гетероциклов. В одном из подходов сначала строится тетраазапенталеновая гетероциклическая структура с соответствующими заместителями для последующего достраивания цикла ТДО, а во втором наоборот – сначала создается ТДО с заместителями-заготовками для тетраазапенталена. Вероятно, первый подход представлялся более логичным, поскольку замыкание

тетразапенталеновой системы требует довольно жестких условий (нагревание при 140-200 °С) и эту циклизацию, казалось бы, лучше проводить первой. Так автор и поступил.

Раздел 1.1 начинается с поиска подходов к амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазолу **3** – ключевому синтону. Стоит отметить, что исходное соединение для синтеза триазола **3** – *трет*-бутил-*NNO*-азоксиацетонитрил – и сам соединение нетривиальное, но его синтез был отработан в Лаборатории химии нитросоединений ранее. Из этого ацетонитрила в две стадии был получен амидоксим **10**, но при его прямой циклизации триазол **3** получить не удалось. По предположению автора *орто*-азидная группа выступила в необычной роли окислителя, что привело к превращению амидоксима **10** в триазол-*N*-оксид **11** (строение доказано рентгеноструктурным анализом). Эта необычная окислительно-восстановительная циклизация имеет самостоятельную научную ценность, что справедливо отражено автором в выводах. Но целевой триазол **3** получен не был. И вот здесь автор проявил изобретательность, защитив амидоксимную группу в молекуле **10** циклизацией в 1,2,4-оксадиазольный заместитель. Число стадий увеличилось на два, но в результате триазол **3** получить удалось.

Далее автору удалось вполне успешно и селективно зациклизовать триазол **3** в тетразапентален **4**. К изомерному тетразапенталену **5** был найден обходной путь через формиламинотриазол **13** (промежуточный продукт при синтезе триазола **3**). При циклизации **13** получилась смесь (формиламино)тетразапенталенов **14** и **15**, которую удалось разделить колоночной хроматографией, выходы 52 и 31% соответственно. Снятие формильной защитной группы привело к получению аминотетразапенталенов **4** и **5** с количественными выходами. Однако все попытки замыкания ТДО-цикла на обеих молекулах оказались безуспешными даже при широком варьировании соотношения реагентов, порядка их прибавления и условий реакции. Целевые тетразино-тетразапенталенам **1a** и **2a** не образуются, а в спектрах ЯМР <sup>14</sup>N сложной смеси неидентифицированных продуктов реакции вообще отсутствуют характерные сигналы ТДО-цикла. Здесь надо отдать автору должное, он не опустил руки, а продолжил поиск путей синтеза тетразино-тетразапенталенов **1a** и **2a**.

Во втором разделе 1.2 описан синтез тетразино-тетразапенталенов **1a** и **2a** по второму синтетическому подходу – сначала создается ТДО с заместителями-заготовками для тетразапенталена. Хорошо хоть в обоих подходах исходное соединение одно и то же – триазол **3**. Второй подход оказался более удачным. Сначала триазол **3** удалось успешно циклизовать в триазоло-ТДО **6a** с хорошим выходом. Далее из него нитрованием с высокими

выходами селективно были получены нитро- и динитропроизводные (**6b** и **6c**). Циклизация термоллизом триазоло-ТДО **6a** привела к трудноразделимой смеси двух изомерных ТДО-тетраазапенталенов **1a** и **2a** с общим выходом 75% (соотношение изомеров 5.3 : 1).

Электроноакцепторная нитрогруппы в *para*-положении к азидо-группе в триазоло-ТДО **6b** увеличила скорость циклизации и общий выход смеси изомерных ТДО-тетраазапенталенов **1b** и **2b** до 91%, но снизила региоселективность процесса (соотношении **1b** и **2b** 1.1 : 1). Эту смесь изомеров оказалось очень трудно разделить из-за плохой растворимости в большинстве органических растворителей и близких значений  $R_f$ . Тем не менее, с помощью препаративной ТСХ автору удалось выделить несколько миллиграммов тетраазапенталенов **1b** и **2b** в чистом виде.

В ходе исследования нитрования смесей изомерных тетраазапенталенов **1a,b** и **2a,b** автором было обнаружено, что изомеры **2a,b** разлагаются в концентрированной серной кислоте, а тетраазапенталены **1a,b** не изменяются в этих условиях. Таким образом, был разработан эффективным методом выделения изомеров **1a,b** в чистом виде.

Циклизация динитрозамещенного триазоло-ТДО **2c** приводит к изомерным тетраазапенталенам **1c** и **2c** с низкими выходами (5%). Основным продуктом реакции оказался бензофуроксан **16** (выход 68%). Несмотря на низкую растворимость и близкие значения  $R_f$  тетраазапенталенов **1c** и **2c** все три продукта удалось выделить в чистом (**1c** и **2c** по 15 миллиграммов). Для тетраазапенталена **1c** были разработаны более удобные методы – нитрованием тетраазапенталенов **1a,b** и их смесей с изомерами **2a,b**.

Вторая часть обсуждения результатов посвящена синтезу энергоемких *N*-(азокси)пиразолов. Здесь автору сильно помогли подходы, разработанные ранее в Лаборатории химии нитросоединений для синтеза [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов. Ключевые промежуточные соединения – аминофуразаны **21a** и **21b** были получены с выходами 69% и 52% соответственно. Побочными продуктами оказались известные 1,2-бис(динитропиразол-1-ил)диазены **20a** (14%) и **20b** (10%).

Последующие трансформации аминогруппы в аминофуразанах **21a** и **21b** позволили получить новые *N*-(азокси)азолы с более высокими энергетическими характеристиками. Для окисления аминофуразанов **21a,b** в нитрофуразаны **22a,b** использовался нетривиальный реагент для этой реакции – большой избыток  $N_2O_5$  (метод был ранее разработан в Лаборатории химии нитросоединений), выходы 78% и 92% соответственно. Использование традиционных окислительных смесей, содержащих  $H_2O_2$  и  $Na_2WO_4$ , приводило к разложению исходных аминофуразанов **21a,b**.

Окисление аминифуранов **21a,b** до азифуранов **23a,b** потребовало разных реагентов. Перманганат калия в соляной кислоте хорошо сработал только при синтезе азифурана **23a**, выход 70%. Изомерный аминифуран **21b** удалось получить с помощью дибромизоциануровой кислоты (ДБИ) в ацетонитриле, выход 47%.

Конденсацией аминифурана **21a** с формальдегидом с последующим нитрованием метиленамина **24** был получен метилендинитрамин **25** с невысоким выходом. Соединение оказалось малостабильным и распадалось при попытках очистки на силикагеле.

В несколько стадий были синтезированы новые энергоемкие соединения **28** и **29**, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу и ансамбли из двух или четырех фурановых циклов, связанных азо- и азоксिमостиками.

Окислительным сочетанием *N*-аминопиразолов **17a,b** и 2-нитро-2-нитропропана под действием ДБИ получены ранее неизвестные 2-[(3,4-динитро- и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропан (**31a** и **31b**). Т.е. реакция распространена на алифатические нитрозосоединения.

Автору удалось весьма существенно улучшить известный метод синтеза 1,2-бис(3,4(5)-динитропиразол-1-ил)диазенов **20a,b**. При окислении *N*-аминопиразолов **17a,b** вместо натриевой соли дихлоризоциануровой кислоты использовали перманганат калия в соляной кислоте. Выходы диазенов **20a** и **20b** удалось поднять с 51% и 62% до 70% и 76%, соответственно. Реакция легко масштабируется до мультиграммовых количеств, что позволило наработать соединения **20a,b** в количестве, достаточном для экспериментального изучения энергетических характеристик этих энергоемких соединений.

В третьей части обобщены спектральные характеристики новых соединений. Новые соединения охарактеризованы спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сигналы были отнесены с помощью двумерных корреляций  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC и HMBSC). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  оказались эффективным инструментом для идентификации изомеров тетразапенталенов и особенно их смесей. Наиболее характерные сигналы в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$  сведены в таблицы. Достоинством работы можно считать спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  около десятка новых [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуранов, в молекулах которых от 9 до 13 неэквивалентных атомов азота. Для таких полиазотистых соединений спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  гораздо более информативны, чем любые другие спектры ЯМР. Есть обобщение сигналов, которые не проявляются в спектрах ЯМР  $^{14}\text{N}$ , но несут полезную информацию о строении соединений. Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  описаны в экспериментальной части.

Однако отсутствие в диссертации наглядных рисунков спектров ЯМР  $^{15}\text{N}$ , как это принято во многих высокорейтинговых журналах, вызывает сожаление.

В четвертой части приведены результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов двух амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов и двух [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов. Три других [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразана, для которых, по-видимому, не удалось вырастить приемлемые монокристаллы, были исследованы методом порошкового рентгеноструктурного анализа с определением структуры. Еще для четырех соединений с помощью порошковой дифракции были определены параметры элементарной ячейки и значения плотности при 298 К.

В пятой части обобщены результаты определения термической стабильности большинства из полученных соединений методом ДСК (к.х.н. Н.В. Муравьев с коллегами в ФИЦ ХФ РАН). Выявлены некоторые нетривиальные закономерности. Термическая стабильность в ряду тетразино-тетраазапенталенов **1a–c** возрастает по мере введения в бензольное кольцо нитрогрупп. Наиболее стабильным оказался динитрозамещенный тетразино-тетраазапентален **1c** ( $T_{\text{нир}} = 281\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а его изомер **2c** существенно менее стабилен ( $T_{\text{нир}} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Показано, что изомерные [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны **21a,b–23a,b** обладают высокой термической стабильностью ( $T_{\text{нир}} = 203\text{–}228\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

В шестой части представлено экспериментальное определение энтальпии образования шести [(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b–23a,b** а также двух известных 1,2-бис(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов **20a,b** (д.х.н. Т. С. Конькова и д.х.н. Ю. Н. Матюшин в ФИЦ ХФ РАН). Приведенные результаты исключительно важны не только для надежной оценки эффективности новых соединений как компонентов энергоемких материалов, но и для верификации методов расчета энтальпии образования путем сравнения ранее опубликованных расчетных данных с экспериментальными данными на примере диазенов **20a,b**.

В седьмой части физико-химические, энергетические характеристики и чувствительность к механическим воздействиям новых соединений сравниваются с известными ВВ: соединения **1c** и **16** с ТАСОТ и гексогеном, а [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны **21a,b–23a,b** и **27–29** только с гексогеном. Особенно ценными представляются экспериментальные данные по чувствительности к удару и трению.

В восьмой части оценена эффективность [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b–23a,b**, а также 1,2-бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов **20a**

и **20b** в качестве энергоемких наполнителей смесевых твердых ракетных топлив (к.х.н. Д. Б. Лемперт в ИПХФ РАН). Установлено, что соединения **20a,b** могут служить эффективными энергоемкими наполнителями для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив без конденсированных продуктов сгорания.

Экспериментальная часть структурирована в соответствии с первыми двумя (синтетическими) частями обсуждения результатов. Методики получения новых соединений достаточно подробны, в них приведены необходимые физико-химические характеристики, подтверждающие строение новых соединений. Методики синтеза написаны грамотным химическим языком и при желании могут быть надежно воспроизведены. При чтении экспериментальной части очень помогают структурные формулы соединений, врезанные в каждую методику.

Выводы представленные в работе, обоснованно вытекают из экспериментального материала и поэтому их достоверность не вызывает сомнений. Они достаточно полно отражают научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования.

Завершает работу список литературы (62 наименования), в котором приведены все литературные источники, на которые соискатель ссылается в тексте диссертации.

Новизна научных результатов очевидна. В диссертации Алексея Анатольевича Коннова разработаны оригинальные методы синтеза, получено более 30 новых соединений, оптимизирован метод синтеза известных энергоемких 1,2-бис(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)- и 1,2-бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)дiazенов и уточнены их физико-химические и энергетические характеристики.

Практическая значимость диссертации очевидна, поскольку разработанные автором методы синтеза открывают подходы к новым энергетическим соединениям, а синтезированные в работе соединения могут представлять интерес в качестве компонентов энергетических материалов разного назначения.

Результаты работы могут представлять интерес для специалистов, работающих в области энергетических материалов и органического синтеза – сотрудникам ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, ИПХЭТ СО РАН, ГосНИИХП, ФНПЦ "Алтай", а также сотрудникам кафедр органической химии и нефтехимии МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедры органической химии СПбГУ и др.

Материал работы достаточно полно отражен в автореферате и публикациях (7 статей в рецензируемых журналах, 1 статья в сборнике научных трудов, 3 тезиса докладов, 2 патента).

При оценке работы Коннова Алексея Анатольевича в целом, следует отметить, что она выполнена в сложной передовой области органической химии, свидетельствует о нетривиальном химическом мышлении соискателя, его мастерстве как химика-органика и владении современными экспериментальными методами исследования. Впечатляет как большой объем экспериментальной работы, так и крайне полезное изучение практически важных физико-химических параметров соединений в свете перспектив их использования в ЭМ. Диссертация написана хорошим литературным языком.

В качестве замечаний по диссертации можно отметить следующее:

1. Первая глава второй части литературного обзора «2.1. Методы синтеза N-(азокси)азолов» (стр. 40) начинается с предложения «Впервые N-(азокси)азолы, в которых азоксигруппа связана с атомом азота гетероцикла, были синтезированы в 1990 г. (Схема 40, Таблица 8) [23]». Однако есть более ранний пример синтеза RN(O)=N-фталимидов с использованием Pb(OAc)<sub>4</sub> в качестве окислителя [L. Hoesch, B. Köppel. 1-Aryl- und 1-Alkyl-2-phthalimido-diazen-1-oxide, diacylierte Vertreter von trisubstituierten Triazen-1-oxiden: Bildung, Eigenschaften, Stereoisomerisierung und Fragmentierung // Helvetica Chimica Acta. 1981, V. 64 (3), 864-889. <https://doi.org/10.1002/hlca.19810640325>]. В числе прочих соединений в этой работе был опубликован синтез соединений **96** и **97**.

2. На стр. 86 перечислены соединения, для которых сняты спектрах ЯМР <sup>15</sup>N. «В спектрах ЯМР <sup>15</sup>N изомерных [(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b**–**23a,b**, **25**, **27–30** наблюдаются сигналы ...». Однако в экспериментальной части для соединения **29** есть только спектр ЯМР <sup>14</sup>N, а соединение **30** это 2-нитро-2-нитропропан – исходное соединение для синтеза соединения **31a**.

3. В экспериментальной части на стр. 152 в фразе «По известной методике получен ... (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрил,<sup>17</sup> ...» неверно указана ссылка, должно быть «<sup>18</sup>». В работе<sup>17</sup> описан синтез исходного соединения для получения (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила.

4. В списке использованных в диссертации сокращений нет «ТАСОТ» (стр. 18) и «БТДО» (стр. 24-26).

5. В экспериментальной части отмечено, что за реакциями следили с помощью тонкослойной хроматографии, но в методиках, к сожалению, не приведены детали ТСХ (система растворителей, *R<sub>f</sub>* продуктов). В особенности это касается тетразапенталенов,

которые часто образуются в виде трудноразделимой смеси геометрических изомеров тетраазапенталенов часто с примесью побочных продуктов. Причем некоторые из таких смесей автор умудрился разделить колоночной хроматографией или препаративной ТСХ.

6. В тексте диссертации мало опечаток, но они есть. Вот две из них: 1) в таблице 24 (стр. 124) соединения **20a** и **20b** обозначены как **3a** и **3b**; 2) брутто-формулы соединений **1a-c**, **2a-c** (стр. 162-168) одинаковые и неправильные, совпадают с брутто-формулой соединения **6b** (стр. 161).

7. Нумерация соединений в литературном обзоре и остальных частях диссертации независимые и ничем не отличаются. Это иногда сбивает с толку.

Перечисленные замечания не влияют на общую высокую оценку работы. Работа имеет принципиальную значимость и является научно-квалификационной.

Таким образом, диссертация Коннова Алексея Анатольевича полностью соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Коннов Алексей Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Официальный оппонент  
В.н.с. ФИЦ ПХФ и МХ, к.х.н.

И.Н. Зюзин

Подпись Зюзина И.Н. удостоверяю  
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ  
доктор химических наук



Б.Л. Психа