

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

Я, Бутов Геннадий Михайлович, д.х.н., профессор, заместитель директора по научно-исследовательской работе Волжского политехнического института (филиал) ФГБУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Корманова Александра Васильевича *«Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений»*, 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., профессор, заместитель
директора по НИР ВПИ (филиал)
ВолгГТУ, заведующий кафедрой
«Химия, технология и оборудование
химических производств»



Подпись тов. *Бутов Г.М.*
УДОСТОВЕРЯЮ *М.П. Лагунова*
Зав. канцелярией ВПИ (филиал) ВолгГТУ

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Корманова Александра Васильевича «**Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия»

Актуальность темы.

Химия гетероциклических соединений является одним из наиболее интересных и важных разделов органической химии и привлекает внимание огромного числа исследователей. Этот интерес предопределен широким практическим применением гетероциклов, особенно в области химии лекарственных и биологически активных веществ, а также веществ специального назначения, например, для оборонной и космической отраслей промышленности, строительстве, горнодобывающей промышленности и других.

Особое место среди них занимают энергоемкие соединения или их композиции, которые применяются в качестве взрывчатых веществ, и которые должны удовлетворять ряду предъявляемым к ним эксплуатационных требований, в зависимости от области их применения. Таким образом, прогресс в указанных отраслях промышленности невозможен без постоянного совершенствования применяемых энергоёмких соединений.

Не смотря на широко используемые взрывчатые и пиротехнические вещества, такие как тротил, тетранитропентаэритрит, октоген и гексоген, нитроглицерин и другие, они не всегда могут быть использованы в новейших разработках, в силу сильно меняющимся к ним требованиям. В этой связи важнейшей задачей прикладной органической химии, связанной с приоритетными направлениями развития промышленности, является создание высокоэнергоемких соединений (ВЭС) и их композиций с заданными свойствами.

Современные исследования в этой области сформировали ряд требований предъявляемых к ВЭС как при их производстве, так и при эксплуатации. Этим требованиям в значительной мере отвечают пиразолы, которые синтетически доступны и легко модифицируются эксплозифорными группами, например нитрогруппами. Введение в структуру пиразола других гетероциклических фрагментов азольного типа, прежде всего энергоемких и способных к дальнейшей модификации, открывает путь к получению широкого спектра взрывчатых веществ с различными специальными свойствами, такими как термостабильность, устойчивость к удару и трению, детонационная способность и другие. В этой связи, тема диссертационной работы Корманова А.В., посвященная синтезу и изучению свойств фуразанил- и тетразолил-пиразолов с различным сочетанием эксплозифорных групп, является, безусловно, **актуальной**.

Общая структура работы. Диссертационная работа Корманова А.В. представлена на 138 страницах, машинописного текста и включает 76 схем, 16 рисунков и 19 таблиц.

Состоит из шести разделов: введения, литературного обзора (40 стр. ~ 29%), обсуждения результатов (51 стр. ~ 37%), экспериментальной части (22 стр. ~ 16%), выводов и списка литературы, в котором приведено 186 наименований цитируемой литературы.

Во **«Введении»** автор раскрывает актуальность работы, степень разработанности темы исследования, ставит цель и задачи работы, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость диссертации, ее апробацию и личный вклад.

В соответствии с поставленной целью и задачами, диссертантом был представлен **«Литературный обзор»** на тему **«НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АЗОЛИЛПИРАЗОЛОВ»**, содержащий два подраздела. В первом подразделе обзоре рассмотрены различные классы С- и N-замещенных пиразолов, содержащих дополнительные гетероциклические фрагменты азольного типа. Структурное многообразие этих классов соединений, описанных в литературе, связано с позиционной изомерией исходного пиразола и введенного гетероциклического фрагмента. Выполненный анализ существующих структур позволил сделать важный вывод о слабой изученности полинитропроизводных пиразолов, содержащих дополнительно энергоемкие заместители азольного типа, способные к дальнейшему нитрованию.

Во втором подразделе обзора обобщены результаты функционализации известных (азолил)пиразольных соединений. Вполне логично, что автор сделал акцент на реакциях введения эксплозофорных групп, прежде всего на реакциях нитрования. Особое внимание в обзоре уделено селективности реакций нитрования в зависимости от используемых условий и структуры субстрата.

Наряду с описанием методов синтеза и функционализации (азолил)пиразолов, автором сделан подробный анализ физико-химических и специальных свойств соединений, позволивший установить влияние структурных факторов на эти свойства. Тем самым систематизированы важные зависимости «структура-свойства», которые далее использовались автором для целенаправленного конструирования энергоемких соединений нового типа.

Обзор хорошо структурирован, написан достаточно подробно и хорошим языком и является неотъемлемой частью диссертации. Однако подразделы обзора не имеют соответствующих обобщений, не все приведенные факты объясняются с позиций реакционной способности, а только приводится лишь констатация фактов. Заключительные выводы по обзору подчеркивают новизну работы, заключающейся в структурной специфике замещенных пиразолов, прежде всего во введении энергоемких тетразольного и/или фуразанового фрагментов.

На основании анализа литературных данных автором была сформулирована цель исследования, заключающаяся в конструировании и последующей функционализации С-N-(азолил)пиразолов содержащих азолильный фрагмент нового типа, разработке синтетических подходов к новым классам (азолил)пиразолов, изучение физико-

химических и специальных свойств полученных энергоемких веществ.

Следует отдельно отметить сложность поставленных автором задач, как с точки зрения вероятных маршрутов и механизмов исследуемых реакций, так и структурной сложности получаемых структур, характеризующиеся пространственной и позиционной изомерией, с которыми автор успешно справился.

В «**Обсуждении результатов**», состоящем из четырех подразделов, изложен синтез и *C*- и *N*-функционализация фуразанил- и тетразолилпиразолов, заключающаяся во введении $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}-\text{NO}_2$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ и некоторых других групп, а также вопросы селективности этих реакций. В заключительной части этого раздела анализируются данные по изучению физико-химических и специальных свойств ряда синтезированных соединений.

В **экспериментальной части** приводятся данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Автором подробно изложены методы синтеза более 60 новых полинитро(азолтл)пиразолов, их аналитические и спектральные данные. Учитывая особую взрывоопасность получаемых веществ, неизвестную чувствительность к различным факторам при выделении, следует отдельно отметить разработанные автором экспериментальные методики и успешность работы диссертанта.

Приводятся также сведения о физико-химических методах анализа получаемых соединений и используемых для этих целей современных приборов. Представленные в полном объеме результаты не вызывают сомнений.

Научная новизна и теоретическая значимость работы заключается в разработке методологии конструирования гибридных энергоемких молекул нового типа, содержащих базовые фуразанил- и тетразолил-пиразольные фрагменты с высокой положительной энтальпией образования, склонных к их дальнейшей функционализации эксплозифорными группами, прежде всего нитрогруппами. Впервые изучены закономерности реакций нитрования моно- и ди-азолилпиразолов различными нитрующими агентами и найдены направления введения нитрогрупп в зависимости от строения субстрата и условий нитрования. Установлены факторы, влияющие на селективность нитрования, а также условия дальнейшего последовательного введения нитрогрупп в исходном субстрате с целью повышения их количества. Установлены ориентирующие эффекты фуразанил- и тетразолильных групп при нитровании пиразольного кольца. Впервые показано, что электроакцепторные свойства тетразольного кольца сопоставимы со свойствами нитрогруппы в *N*-нуклеофильных реакциях пиразола, в то время как фуразановое кольцо проявляет меньшие акцепторные свойства.

Впервые установлен факт и выполнена количественная оценка влияния позиционной изомерии эксплозифорных групп на физико-химические и специальные

свойства энергоемких соединений.

На основе совокупности методов исследования полученных ВЭС впервые установлены зависимости «структура-свойство» для их наиболее значимых свойств и показателей.

Впервые установлена реакция циклизации при взаимодействии бромацетона с 3-(3-нитрофуразан-4-ил)-4-нитропиразола **16** в водном ацетоне в присутствии мягкого основания – триэтиламина, с образованием необычного трициклического продукта **44**, повышенной молекулярной сложности.

Практическая значимость работы многоаспектна. Это, прежде всего разработка простых и эффективных методов синтеза энергоемких соединений нового типа с высокими или приемлемыми выходами в мягких условиях с использованием доступных нитрующих агентов. Методы вполне технологичны и могут быть масштабированы. Найдены подходы в управлении селективностью реакций при введении различных эксплозофорных групп в зависимости от строения моно- и ди- азольного субстрата.

Другая сторона практической значимости заключается в создании энергоемких соединений на основе полинитроазолилпиразолов (до 6 нитрогрупп) с высокой плотностью и большой положительной теплотой образования, обладающие хорошими энергетическими характеристиками, приемлемыми температурами начала разложения и менее чувствительных к механическим воздействиям. Найдены соединения, для которых целесообразно провести дальнейшие более углубленные испытания.

Практически значимыми являются также результаты рентгеноструктурного анализа полученных энергоемких соединений нового типа с высоким содержанием нитрогрупп, позволяющие прогнозировать их специальные характеристики.

Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных экспериментальных методов. Структуры всех полученных соединений подтверждены с использованием спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N , ^{19}F ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа, РСА. Экспериментальные данные подробно обсуждаются в тексте диссертации.

Основное содержание диссертации отражено в 9 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК и включены в международные базы цитирования Scopus и WoS, а также в 10 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях. Результаты исследований прошли широкую апробацию на профильных конференциях высокого уровня. Работа выполнялась при финансовой поддержке в виде грантов РФФИ и Минобрнауки.

Таким образом, на основании анализа текста диссертации и публикаций автора можно заключить, что **цель работы** автором **достигнута**, а сформулированные соответствующие задачи выполнены. Предоставленные в работе **научные положения**, **выводы** и **рекомендации** являются обоснованными. Автореферат и публикации

достаточно полно отражают содержание диссертации. Выводы отражают объем выполненной работы.

Работа практически лишена методических, синтетических и серьезных оформительских недостатков. Тем не менее, по работе можно сделать следующие замечания:

1. Характеристика агрегатного состояния синтезированных соединений не имеет общего названия, например, дается определение «белый порошок», «бесцветные кристаллы» и «белые пластинки», используется также понятие «светло-желтые иголки или светло-желтые призматические кристаллы», «желтые ромбы», и т.д.

2. Не всегда приводится объяснение полученных результатов, а дается только лишь их констатация;

3. Отсутствуют комментарии по не высокому выходу соединения **37** (49%) (автореферат, схема 8) и в тоже время отмечается высокая региоспецифичность этой реакции;

4. Выводы по диссертации очень кратки и лишены конкретности полученных результатов;

5. По оформлению работы можно отметить следующее:

- не у всех таблиц (например, табл. 1.2.- 1.7 и др.) отсутствуют комментарии к представленным расчетным или экспериментальным данным физико-химических и специальных свойств соединений, что затрудняет их анализ;

- ошибочно соединение **1.108** отнесено к тетрациклической молекуле, (диссертация, стр. 34, предпоследняя строка);

- не на всех химических схемах, (например, 1.30) приводятся выходы получаемых веществ, что затрудняет оценку приводимых реакций;

- таблица 1.9 приведена на стр. 37, хотя первое упоминание приводится на стр.34;

- на схеме 2.15 (диссертация, стр.66) ошибочно изображен *дихлорэтан* при получении соединения **35**, т.к. в экспериментальной части указан *тетрахлорэтан* (стр.109).

Имеются также неудачные выражения и ошибки:

- «*Свойства* полинитропроизводных *будет* приведены ниже.....», (диссертация, стр.25, последний абзац);

- «...пиразольные циклы были *связаны положением* 4 с триазольными циклами.», (диссертация, стр. 30);

- «Как *демонстрирует* таблица 1.8 значения...», стр. 31, предпоследняя строка;

Перечисленные выше замечания не являются принципиальными, не затрагивают научную составляющую, достоверность полученных диссертантом результатов и не влияют на высокую положительную оценку этой большой диссертационной работы, потребовавшей от автора значительного экспериментального мастерства и хорошей

теоретической подготовки. В целом, диссертационная работа производит очень хорошее впечатление, как по объему проведенной экспериментальной работы, так и по полученным результатам, а также по стилю их изложения.

Работа соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.3. – Органическая химия в пунктах:

1. Выделение и очистка новых соединений.
2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования.
3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул.
7. Выявление закономерностей типа «структура-свойство».

Результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение в химии нитрования (азолил)пиразолсодержащих гибридных структур и в развитии синтетических методов получения энергоемких веществ нового типа.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор **Корманов Александр Васильевич** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заместитель директора по НИР ВПИ
(филиал) ВолГТУ, заведующий кафедрой
«Химия, технология и оборудование
химических производств»

30 ноября 2021 г.

Адрес места работы:

404121, г. Волжский, Волгоградская обл., ул. Энгельса, 42. Тел. 8 (8443) 55-69-22

e-mail: gmbutov@post.volpi.ru

ФГБОУ ВО Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.04 «Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза»

Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки Бутова Г.М.

Зав.канцелярией ВПИ (филиал) ВолГТУ

Бутов Геннадий Михайлович

Зав.канцелярией ВПИ (филиал) ВолГТУ

Сапункова Лидия Викторовна

