



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

Председателю диссертационного совета  
24.1.092.01  
Академику РАН Егорову М.П.

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047  
Тел.: 8 (499) 978-87-33  
Факс: 8 (495) 609-29-64  
E-mail: rector@muctr.ru; http://muctr.ru  
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224  
ИНН/КПП 7707072637/770701001

15.10.2021 № УВ-01/4028

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

О согласии ведущей  
организации по диссертации

**Уважаемый Михаил Петрович!**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» дает согласие на выполнение функций ведущей организации по диссертационной работе КОРМАНОВА Александра Васильевича «Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности по специальности 1.4.3 – Органическая химия. Обсуждение данной работы предполагается на кафедре Химии и технологии органических соединений азота.

Приложение:

1. Сведения о ведущей организации

И.о. ректора



И. В. Воротынцев

Исп. В.П. Синдицкий  
Тел. (495) 496-60-27

### Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе КОРМАНОВА Александра Васильевича,  
«Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе  
энергоемких соединений», представленной к защите на соискание ученой  
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая  
химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РХТУ им. Д. И. Менделеева
Почтовый индекс, адрес организации	125047, Москва А-47, Миусская площадь, 9
ФИО руководителя организации, ученая степень, ученое звание	И.о. ректора Воротынцев Илья Владимирович, доктор технических наук, профессор
Веб-сайт	<a href="https://www.muotr.ru">https://www.muotr.ru</a>
Телефон	Справочная (499) 978-86-60, ректорат (499) 978-87-40
Адрес электронной почты	<a href="mailto:rector@muotr.ru">rector@muotr.ru</a>
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Yudin N. V., Sinditskii V., Filatov S. A., Serushkin V. V., Kostin N. A., Ivanyan M. V., and Zhang J.-G. Solvate of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) with both N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and stable NO<sub>2</sub> free radical. <i>ChemPlusChem</i> 85, 9 (2020), 1994–2000.</li> <li>2. Vu T. Q., Yudin N. V., Kushtaev A. A., Nguyen T. X., and Maltsev S. A. Spectroscopic study of the basicity of 4,6-dihydroхуримidine derivatives. <i>ACS Omega</i> 24, 6(22) (2021), acsomega.1c00671.</li> <li>3. Frumkin A. E., Yudin N. V., Suponitsky K. Y., and Sheremetev A. B. 1-Amino-1-hydroxyamino-2,2-dinitroethene: novel insights in chemistry of FOX-7. <i>Mendeleev Commun.</i> 28 (2018), 135–137.</li> <li>4. Sinditskii, V. P., Hoang, T. H., Smirnova, A. D., Egorshv, V. Y., Yudin, N. V., Vatsadze, I. A., and Dalinger, I. L. Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole isomers. <i>Thermochimica Acta</i> 667 (2018), 1–8.</li> <li>5. Rudakov G. F., Kozlov I. B., Boev N. V., Zinchenko S. S., Melnikova L. Y., Egorshv V. Y., Sinditskii V. P. Synthesis and physicochemical properties of energetic 1,2,4,5-tetrazinyl derivatives of 5-nitro-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one. <i>ChemistrySelect</i> 6, 30 (2021), 7654–7662.</li> <li>6. Синдицкий В. П., Богданова Л. Е., Капранов К. О., Левшенков А. И., Колесов В. И. Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола. 1.</li> </ol>

Термохимия и термическое разложение. *Физика горения и взрыва* 55, 3 (2019), 71–91.

7. Рудаков Г. Ф., Моисеенко Ю. А., Спесивцева Н. А. Синтез монозамещенных 1,2,4,5-тетразинов: 3-амино-1,2,4,5-тетразины. *ХТС*, 2017, 53(6/7):802–810.

8. Dubovis M. V., Rudakov G. F., Kulagin A. S., Tsarkova K. V., Popkov S. V., Goloveshkin A. S., and Cherkaev G. V. A new method of synthesis of substituted 1-(1H-imidazole-4-yl)-1H-1,2,3-triazoles and their fungicidal activity. *Tetrahedron*, 74(6):672–683, 2018.

9. Sinditskii V. P., Smirnova A. D., Vu T. Q., Filatov S. A., Serushkin V. V., Rudakov G. F. Thermal decomposition of 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine: A new type of autocatalysis that persists at high temperatures. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 46, 1 (2021), prep.202000259.

10. V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshchikov, G. F. Rudakov, S. A. Filatov, and A. V. Burzhava. High-nitrogen energetic materials of 1,2,4,5-tetrazine family: Thermal and combustion behaviors. In *Chemical Rocket Propulsion, Springer Aerospace Technology*, 2017, pp. 89–127.

И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева

« 15 » октября 2021 г.

И. В. Воротынцева



«Утверждаю»

И.о. ректора РХТУ

им. Д.И. Менделеева

И. В. Воротынцев

«25» ноября 2021



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Диссертационная работа А.В. Корманова посвящена разработке методов синтеза и всестороннему изучению соединений с улучшенной эффективностью и эксплуатационной безопасностью. Такие соединения автор планировал найти в ряду нитропроизводных линейно-связанных одинаковых или разнотипных гетероциклов таких как фуразаны, тетразолы и пиразолы. Такой подход сейчас очень популярен, поскольку позволяет объединять в одной молекуле гетероциклы с различными характерными свойствами: летучие и нелетучие, быстрогорящие и малочувствительные, кислородсодержащие и полиазотистые и тому подобное. В результате такого конструирования можно рассчитывать на получение новых свойств, которые могут и обеспечить желаемую улучшенную эффективность и эксплуатационную безопасность энергетических материалов. Все это позволяет считать, что работа А.В. Корманова, посвященная разработке методов синтеза энергоемких фуразанилпиразолов и тетразолилпиразолов содержащих в качестве эксплозифорных групп  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NHNO}_2$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,

изучение влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление закономерности структура-свойство, является актуальным и насущным направлением исследований.

Диссертационная работа изложена на 138 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (186 наименований). Литературный обзор состоит из двух частей, первая часть посвящена построению (азолил)пиразольного каркасов, а вторая – их функционализации. На основании выполненного обзора, автор делает вывод, что соединения, являющиеся комбинациями пиразольного цикла с тетразольным и/или фуразановым циклами, изучены лишь поверхностно и их химия с точки зрения энергетических материалов практически не изучена, что открывает перед диссертантом поле для исследований.

Обсуждение результатов исследований представлено в виде четырех отдельных разделов. Первая часть посвящена разработке методов синтеза всех синтетически возможных изомерных моно- и динитропиразолов, содержащих 3-метилфуразанильный фрагмент в 3(5) положении, а также получению полностью С-нитрованного фуразанилпиразола. Автор показал, что традиционные методы введения нитрогрупп применимы и к гибридным соединениям, где скомбинированы пиразольный и фуразановый циклы. Однако в случае нитрования пиразолов, содержащих тетразольный заместитель в 3(5) положении, С-нитрование успешно протекает только в мягких условиях, а все попытки N-нитрования в различных условиях закончились неудачей. Автору для получения необходимого изомера (тетразолил)нитропиразола пришлось использован альтернативный подход, где ключевой стадией является [3+2]-циклоприсоединение  $\text{HN}_3$  к цианопиразолу, уже содержащему  $\text{NO}_2$ -группу. В результате проделанной работы диссертант делает вывод, что, в отличие от фуразанильного заместителя при пиразольном цикле, тетразольный заместитель ощутимо влияет на процессы нитрования как своей электроноакцепторностью, так и

невысокой устойчивостью к нагреву.

Второй раздел обсуждения результатов посвящен N-функционализации фуразанил- и тетразолилнитропиразолов. Поскольку введение N-NH<sub>2</sub>-группы приводит как к увеличению энтальпии образования, так и к ликвидации кислого NH протона и повышению термостабильности молекулы А.В. Корманов разработал методы N-аминирования нитропроизводных фуразанилпиразолов и тетразолилпиразолов. Проведенное исследование продемонстрировало доминирующее ориентирующее влияние нитрогрупп на региоселективность N-аминирования несимметричных моно- и динитропиразолов, имеющих в положении 3(5) электроноакцепторный фуразанильный фрагмент. В то время сила направляющего влияния N-тетразольного цикла сравнима с нитрогруппой. Подобное поведение наблюдается и в случае N-ацетонилирования этих соединений.

Третий раздел диссертационной работы посвящен получению N-(тринитрометил)нитропиразолов деструктивным нитрованием соответствующих N-ацетонильных производных. Автор сначала отработал метод получения на моноциклических N-(ацетонил)нитропиразолах, а затем перешел к синтезу азолил замещенных (N-полинитрометил)пиразолов. В результате диссертант разработал методы получения ряда энергоемких соединений на основе гибридных гетероциклов, несущих при атоме азота пиразольного цикла тринитрометильные группы. Кроме того, он показал, что при азоте цикла могут быть установлены N-C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F или N-C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub> группы.

Четвертый раздел работы включает определение физико-химических и специальные свойства энергоемких соединений. Полученный набор веществ позволил автору впервые систематически исследовать влияние взаимного расположения эксплозифорных групп на базовом каркасе молекулы на физико-химические характеристики энергоемких соединений.

Отметим, что для установления строения полученных соединений в работе кроме спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N использовался целый

комплекс физико-химических методов, включающий ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию (электронный удар и масс-спектрометрию высокого разрешения (HRMS)), а также элементный анализ. Для наиболее важных продуктов были проведены рентгеноструктурные исследования, которые позволили не только определить основные параметры молекул, но и их взаимное расположение в кристалле. Таким образом, надежность полученных результатов сомнений не вызывает.

Новизна диссертационной работы А.В. Корманова не вызывает сомнения. В результате проведенного исследования впервые разработаны методы введения нитро- и аминогрупп, а также тринитрометильной, фтординитрометильной и дифтординитрометильной группировок в фуразанилпиразольные и тетразолилпиразольные каркасы молекул. Установлены взаимосвязи структура-свойство для полученных фуразанил- и тетразолилпиразолов.

К практической значимости диссертационной работы А.В. Корманова следует отнести получение ряда соединений с высокими энергетическими характеристиками, в том числе являющиеся редкими примерами органических окислителей, такими как изомерные сполна нитрованные N-(тринитрометил)пиразолы.

По работе следует сделать ряд замечаний.

1. Известно, что, в отличие от 5-фенилтетразола, нитрование 1-фенилтетразола протекает с преимущественным образованием паранитрофенилтетразола, поэтому выдвинутое автором предположение о большей электроноакцепторности 1-замещенного тетразола, сделанное на основе анализа результатов  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, носит формальный характер и требует дополнительного подтверждения;

2. Предлагая возможный механизм внутримолекулярной циклизации 1-(1-ацетонил-3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-тетразола в присутствии гидрокарбоната натрия, автор не объясняет, почему 4-метил-8-нитро-4,5-дигидропиразоло[1,5-a]тетразоло[1,5-c]пиримидин-4-ол не

образуется при использовании в качестве основания NaOH. К сожалению, в работе отсутствует прямая экспериментальная проверка синтеза трицикла непосредственно из соответствующего ацетонилзамещенного пиразола. Это послужило бы доказательством предложенного автором механизма образования новой конденсированной системы и позволило бы оценить препаративные возможности данной реакции;

3. Образование «необычного трициклического продукта», 5-метил-10-нитрофуразано[3,4-f]пиразоло[1,5-d][1,4]оксазепина, из 3-(1-ацетонил-4-нитро-1H-пиразол-5-ил)-4-нитрофуразана также требует проведения прямого синтеза с использованием в качестве оснований как триэтиламина, так и гидрокарбоната натрия. Несмотря на то, что впервые полученные в работе трициклические соединения выходят за рамки темы диссертационной работы, было бы полезно подтвердить строение данных структур не только методами корреляционной ЯМР спектроскопии, но и рентгеноструктурным анализом;

4. В работе присутствуют технические ошибки, затрудняющие восприятие полученных результатов. Так в схемах 2.14 и 2.15 (стр.65 и 66) перепутана нумерация ключевых соединений. В схеме 2.29 (стр. 83) указано, что ацетонилирование проводят в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а в тексте работы и в экспериментальной части –  $\text{NaHCO}_3$ . Встречаются пропуски ( $^\circ\text{C}$  на стр. 83) и опечатки («в течении 10 дней», автореферат стр. 17). В работе и автореферате наблюдаются незначительные расхождения в указании суммарного выхода изомерных продуктов.

5. Не понятно, как автор рассчитывал соотношение изомеров, образующихся при ацетонилировании фуразанилнитропиразолов (схема 2.23 и 2.24, стр. 78). Так как в работе не приведены ЯМР спектры, необходимо было указать, какие резонансные сигналы использовались для расчета, а в схеме добавить ссылку на ЯМР. В экспериментальной части необходимо было указать, какие конкретно соединения были проанализированы методами корреляционной ЯМР спектроскопии. При описании результатов



масс-спектрологии не для всех веществ приведены интенсивности молекулярных и фрагментных ионов;

6. Выводы работы недостаточны конкретизированы.

Сделанные выше замечания не снижают хорошего впечатления от диссертации работы А.В. Корманова, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы в химических учреждениях, проводящих исследования в области химии энергоемких соединений и теоретической органической химии, в частности в ИОХ, ИХФ, ИНЭОС РАН, а также в учебных курсах на специальных факультетах КНИТУ, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других университетах страны.

Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати и доступны широкому кругу специалистов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа А.В. Корманова соответствует пункту 7 «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) в части требований, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и отвечает паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия по формуле и области исследований.

Работа является законченным исследованием, в котором изложены научно обоснованные подходы и решения по разработке препаративных методов региоселективного введения  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2$  групп в пиразольный цикл, имеющий в качестве заместителей фуразановый и тетразольный фрагменты, имеющие важное значение для химии энергоемких соединений, а ее автор, Корманов Александр Васильевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук.

Отзыв на диссертационную работу А.В. Корманова заслушан и одобрен

на заседании кафедры ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева (протокол № 4 от 25.11.2021).

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева



Юдин Николай Владимирович

Подпись Юдина Н.В. заверяю:

Ученый секретарь  
РХТУ им. Д.И. Менделеева



Калинина Н.К.

Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2  
Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27  
E-mail: yudin.n.v@muctr.ru