



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

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047  
Тел.: +7 (499) 978-86-60; Факс: +7 (495) 609-29-64  
E-mail: pochta@muctr.ru; https://www.muctr.ru  
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224  
ИНН/КПП 7707072637/770701001

11.10.2022 № УВ-01/3787  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Председателю диссертационного  
совета 24.1.092.01  
Академику РАН Егорову М.П.

О согласии ведущей  
организации по диссертации

Уважаемый Михаил Петрович!

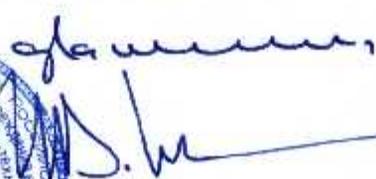
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» дает согласие на выполнение функций ведущей организации по диссертационной работе Коннова Алексея Анатольевича «Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов» 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

### Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Коннова Алексея Анатольевича, «Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов», 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.muctr.ru">https://www.muctr.ru</a>
Телефон	Справочная (499) 978-86-60, ректорат (499) 978-87-40
Адрес электронной почты	<a href="mailto:rector@muctr.ru">rector@muctr.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)	<p>1. Rudakov G.F., Sinditskii V.P., Andreeva I. A., Botnikova A.I., Veselkina P.R., Kostanyan S.K., Yudin N. V., Serushkin V.V., Cherkaev G.V., Dorofeeva O.V. Energetic compounds based on a new fused bis[1,2,4]triazolo[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-tetrazine. <i>Chemical Engineering Journal</i>, 2022, 450(3):138073,</p> <p>2. Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Yudin N. V., Melnikova L. Y., Serushkina O. V., Lipilin D. L., Shkineva T. K., Dalinger I. L. Unique zwitterionic explosives azasydnimine: thermal stability, decomposition and combustion mechanism of aromatic derivatives. <i>J. Thermal Analysis and Calorimetry</i> 147, 22 (2022), 12871–12881.</p> <p>3. Rudakov G. F., Kalinichenko A. I., Nguyen T. Q., Zinchenko S. S., Cherkaev G. V., Fedyanin I. V., Sinditskii V. P. Monosubstituted polynitroalkoxy-1,2,4,5-tetrazines: A new family of melt-castable energetic materials. <i>Propellants, Explosives, Pyrotechnics</i> 47, 3 (2021), e202100262.</p> <p>4. 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.</p> <p>2. Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Kolesov V. I. On the question of the energetic performance of TKX-50. <i>Propellants, Explosives, Pyrotechnics</i> 46, 10 (2021), 1504-1508.</p>

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. *Mendeleev Commun.* 28 (2018), 135–137.
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. *Thermochimica Acta* 667 (2018), 1–8.
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. *ChemistrySelect* 6, 30 (2021), 7654–7662.
6. Синдицкий В. П., Богданова Л. Е., Капранов К. О., Левшенков А. И., Колесов В. И. Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола. 1. 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. *ХГС*, 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.

И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева

И. В. Воротынцев



Исполнитель: д.х.н., профессор В. П. Синдицкий  
тел.+7(495)496-60-27

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор технических наук,

профессор

И.В. Воротынцев

2022 г.



### Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу

**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**

Диссертационная работа А.А. Коннова посвящена изучению особенностей синтеза новых энергоемких материалов в ряду 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов аннелированных тетразапенталеновой системой и функционализированных N-(азокси)пиразолов. Как тетразапенталеновый фрагмент, так и азоксигруппа отличаются высокой энтальпией образования, что делает энергоемкие соединения на их основе крайне привлекательными не только с точки зрения энергетических характеристик, но и с точки зрения создания компонентов твердых ракетных топлив и порохов. Дело в том, что полиазотистые соединения могут выступать как экологически чистые, бездымные (не содержащие в продуктах горения HCl) высокоэнергетические наполнители, при этом зачастую проявляющие способность влиять на баллистические характеристики ТРТ. В этой связи работа А.А. Коннова, несомненно, является **актуальной**.

**Научная новизна** работы заключается в разработке методов синтеза новых гетероциклических систем на основе 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида, аннелированного 1,3а,4,6а-тетразапенталенами, а также высокоэнергетических изомерных пиразолов, связанных N-азокси мостиком с фуразанами, содержащими амино-, нитро- и азогруппы. Синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азокси мостиками и содержащие концевые 3,4-динитропиразолы. В работе была обнаружена необычная реакция - превращение амидоксима в триазол-N-оксид и предложен механизм этой трансформации. Обнаружено, что взаимодействие азидогруппы с соседней нитрогруппой проходит быстрее, чем взаимодействие с 1,2,3-триазольным циклом с образованием тетразапенталеновой системы.

**Практическая значимость** диссертационной работы А.А. Коннова включает получение новых энергоемких материалов в ряду 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов аннелированных тетразапенталеновой системой и функционализированных N-(азокси)пиразолов, установление их ключевых физико-химических и специальных характеристик, усовершенствование метода синтеза изомерных бис(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)- и бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов. Проведенные комплексные исследования новых энергоемких соединений позволили автору рекомендовать некоторые из них для дальнейшего исследования в качестве возможных компонентов энергетических конденсированных систем, в том числе как энергоемкие наполнители для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив. О практической значимости работы свидетельствуют 2 полученных патента РФ.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 189 страниц.

Во введении раскрыта актуальность поставленной перед автором задачи, ясно сформулированы цели исследования и перечень полученных

результатов. Литературный обзор состоит из двух разделов, посвященных особенностям синтеза и функционализации 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов и N-(азокси)азолов.

Экспериментальная часть работы, включающая методики синтеза новых соединений и описание их физико-химических данных, описана подробно и не позволяет усомниться в достоверности выводов автора.

Обсуждение результатов состоит из 8 разделов, включающих в себя особенности синтеза целевых структур (разделы 1 и 2), спектральные характеристики соединений (раздел 3), результаты рентгеноструктурного анализа (раздел 4), оценку термической стабильности (раздел 5), определение энтальпии образования (раздел 6) и других практических характеристик новых энергоемких материалов (раздел 7).

В первом разделе приводится разработка метода синтеза ранее неизвестных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном. На основе анализа двух синтетических подходов автор показал, что синтез целевых структур требует предварительного получения арилированных триазолотетразиндиоксидов. Из заранее полученных тетраазапенталенов содержащих аминогруппу сформировать тетразиновый цикл не удастся.

Второй раздел посвящен разработке метода синтеза новых высокоэнергетических N-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]- и [(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]фуразанов, содержащих амино-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла. Автор убедительно показал, что химия N-(азокси)пиразолов практически идентична 1,2,4-триазольным аналогам. Кроме того, в этом разделе автор приводит результаты оптимизации синтеза ранее описанных перспективных 1,2-бис(динитропиразол-1-ил)дiazенов.

В раздел, содержащий спектральные характеристики синтезированных соединений диссертант включил результаты квантово-химических расчетов, позволяющие сделать надежные отнесения полос поглощения в новых

тетразино-тетраазапенталенах. В последующих разделах автор обсуждает результаты рентгеноструктурного анализа, данные дифференциально-сканирующей калориметрии, энтальпии образования и чувствительности к удару новых энергоемких материалов, полученных по его просьбе в других лабораториях.

Завершается работа формулировкой выводов, которые сделаны вполне лаконично и по существу.

Список литературы, состоящий из 62 наименований, оформлен по правилам, предъявляемым к квалификационным работам.

Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Автореферат как по своей структуре, так и по сути представляет собой сжатое изложение результатов работы и **полностью соответствует** содержанию диссертации.

**Обоснованность выводов и достоверность полученных результатов** основана на широком применении современных физико-химических методов (спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии и элементного анализа); в ряде случаев структура ключевых соединений подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (РСА).

**Публикации и апробация работы.** Основное содержание диссертационного исследования изложено в виде 7 статей, реферируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ и докладывалось на 3 научных конференциях различного уровня.

В результате проведенного анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Коннова Алексея Анатольевича можно отметить, что все поставленные задачи выполнены, а цели достигнуты.

Вместе с тем работа не лишена некоторых недочетов и упущений.

1. В литературном обзоре (раздел 2.1) при изложении методов получения N-(азокси)азолов автор не уделил внимания работе, посвященной синтезу целевых структур в присутствии тетраацетата свинца ( $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ) (*Helv. Chim. Acta*, 1981, 64, 3, 864). В ней на примере N-аминофталимида было показано, что использование данного реагента вместо фенилиодозоацетата  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  приводит к значительному увеличению выхода N-(азокси)фталимидов.
2. В обсуждении результатов (разделы 1.1.2 и 1.2.2) отсутствует информация о влиянии температуры на селективность термолита азидов. Для разных соединений циклизацию проводили при различных температурах (от 150 до 180 °C), что не позволяет однозначно связать результаты реакции со строением исходных арилазидов.
3. Не очевиден выбор нитрующей смеси при нитровании тетразино-тетраазапенталенов (раздел 1.2.3). Для подтверждения предложенного механизма разложения продукта 2b в присутствии серной кислоты необходимо было исследовать данную реакцию в нитрующих системах с пониженной кислотностью.
4. Автор обнаружил необычное превращение амидоксима в триазол-N-оксид и предположил, что азидогруппа играет роль внутримолекулярного окислителя. Это предположение, видимо, возникает из-за того, что азидогруппа превращается в аминогруппу, а амидоксим полностью теряет свои атомы водорода. Однако можно представить, что механизм включает обычное разложение азидной группы до нитрена, внедрение нитрена по соседней связи N-N с промежуточным образованием неустойчивого четырехчленного цикла, разрушение которого приводит к получению двух радикальных центров, дальнейшее превращение которых и приводит к наблюдаемому результату.
5. В работе встречаются технические ошибки. Например, указанные на схеме 59 условия циклизации отличаются от приведенных в тексте

диссертации. Температура, указанная в схеме 48 (150°C), отличается от температуры, приведенной в экспериментальной части (140°C).

Выявленные неточности и замечания не снижают достоинств диссертационной работы А.А. Коннова. Основные положения исследования достаточно полно отражены в автореферате и публикациях диссертанта.

Результаты диссертационной работы А.А. Коннова представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области органической химии, в том числе химии высокоэнергетических соединений, и могут быть использованы такими образовательными и научными учреждениями, как РХТУ им. Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, а также многими другими организациями, занимающимися синтезом и применением энергонасыщенных материалов. Кроме того, материалы работы могут быть использованы в качестве дополнения к уже существующим учебным дисциплинам или при создании новых спецкурсов.

### **Заключение по работе**

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертация Коннова Алексея Анатольевича «Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований содержится решение научной задачи по развитию новых методов синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов аннелированных тетразапенталеновой системой и функционализированных N-(азокси)пиразолов, что имеет существенное значение для развития органической химии и открывает новые пути конструирования органических молекул с практически важными свойствами.

По своей актуальности, новизне и объему полученных научных результатов диссертационная работа А.А. Коннова соответствует

направлению исследования «3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия и отвечает требованиям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Коннов Алексей Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертация обсуждена, отзыв одобрен и утвержден на заседании кафедры химии и технологии органических соединений азота инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева (протокол от 02.11.2022 г. № 14).

Председатель заседания,  
профессор кафедры химии и технологии  
органических соединений азота  
РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
кандидат технических наук

  
Валерий Викторович Серушкин

Подпись В.В. Серушкина заверяю  
Ученый секретарь  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

  
Н.К. Калинина

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: serushkin.v.v@muctr.ru