

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15.12.2021 г. № 18

О присуждении Корманову Александру Васильевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений» по специальности 1.4.3 (Органическая химия) принята к защите 14 октября 2021 г., протокол №10, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), возобновленного 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Корманов Александр Васильевич 1988 года рождения, в 2011 году окончил биолого-химический факультет Марийского государственного университета, диплом специалиста ВСГ 5853427, регистрационный № 20244 от 30 июня 2011г. Проходил обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 2011 года по 2014 года. В настоящее время занимает должность младшего научного сотрудника Лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — доктор химических наук Шереметев Алексей Борисович, заведующий Лабораторией энергонасыщенных мономеров и полимеров группа №20, **научный консультант** — доктор химических наук Далингер Игорь Львович, заведующий Лабораторией ароматических азотсодержащих соединений №18.

Официальные оппоненты:

Бутов Геннадий Михайлович (доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научно-исследовательской работе Волжского Политехнического Института);

Аверина Елена Борисовна (доктор химических наук, профессор кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева в своем **положительном заключении**, подписанном Юдиным Николаем Владимировичем (кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева), указал, что диссертационная работа А. В. Корманова по актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Корманов Александр Васильевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к области химии гетероциклических соединений и изучению свойств энергоемких соединений.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов: от д.х.н. В. В. Бахарева (доцента, декана факультета пищевых производств Самарского Государственного технического университета), к.х.н. Ю.В. Филипповой (старшего научного сотрудника лаборатории химии и технологии высокоэнергетических азолов Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН) не содержат замечаний по автореферату. От д.х.н., профессора В. Н. Кижняева и к.х.н., доцента Т. В. Сокольниковой (кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов химического факультета

Иркутского государственного университета), д.х.н. Р. З. Гильманова (профессора, заведующего кафедрой химии и технологии органических соединений азота Казанского национально-исследовательского технологического университета), к.х.н. А. М. Астахова (доцента, Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева), д.х.н., доцента, декана факультета химии С. В. Макаренко и к.х.н., доцента кафедры органической химии Р. И. Байчурина (Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, СПб). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата и наличию опечаток. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации. Начальник лаборатории А. П. Вандель и к.х.н. Ю. Т. Лапина (отдел 20 Федерального научно-производственного центра «Алтай») отмечают принципиальный момент, требующий пояснения соискателя на защите, а именно: «Из автореферата не вполне понятно, какие именно соединения синтезированы автором впервые, и если таковые имеются, почему этот факт не нашел отражения в разделе «научная новизна». Все соединения, приведенные в автореферате синтезированы впервые в ходе выполнения данной работы, за исключением двух изомерных исходных тетразолилприазолов, методика получения которых была модифицирована коллективом лаб. №18.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. В. В. Веселовский (заведующий лабораторией №7), д.х.н., проф. М. М. Краюшкин (заведующий лабораторией лаб. № 3), д.х.н. Л. Л. Ферштат (заведующий лабораторией лаб. № 19), к.х.н. В. П. Зеленов (научный сотрудник лаб. № 42), д.х.н., проф. О. А. Ракитин (заведующий лабораторией лаб. № 31), д.х.н., проф. С. Г. Злотин (заведующий лабораторией лаб. № 11).

Соискатель имеет **23 публикаций**, в том числе **19 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **9 статей в рецензируемых журналах**, и 10 тезисов докладов на молодежных, всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Далингер, И.Л. Синтез и изучение изомерных моно- и динитропроизводных 3-метил-4-(пиразол-3-ил)фуразана / И.Л. Далингер, И.А. Вацадзе, Т.К. Шкинева, А.В.

Корманов, А. М. Козеев, Б.Б. Аверкиев, А.И. Далингер, М.К. Беклемишев, А.Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – № 6. – С. 545–552.

2. Dalinger, I.L. Novel high energetic pyrazoles: *N*-trinitromethyl substituted nitropyrazoles / I.L. Dalinger, I.A. Vatsadze, T.K. Shkineva, **A.V. Kormanov**, M.I. Struchkova, K.Yu. Suponitsky, A.A. Bragin, K.A. Monogarov, V.P. Sinditskii, A.B. Sheremetev // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2015. – V. 10. – No 9. – P. 1987–1996.

3. Далингер, И.Л. *N*-Алкилирование и *N*-аминирование изомерных нитропроизводных 3-метил-4-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)фуразана / И.Л. Далингер, **А.В. Корманов**, И.А. Вацадзе, Т.К. Шкинева, А.М. Козеев, Б.Б. Аверкиев, А.Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – № 9. – С. 819–828.

4. Далингер, И.Л. Синтез amino- и нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)-1*H*-тетразолов / И.Л. Далингер, **А.В. Корманов**, И.А. Вацадзе, О.В. Серушкина, Т.К. Шкинева, К.Ю. Супоницкий, А.Н. Пивкина, А.Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2016. – № 12. – С. 1025–1034.

5. **Корманов, А.В.** Синтез и превращения 3(5)-(3-метилфуразанил-4)-4-нитро-1*H*-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты / **А.В. Корманов**, Д.Л. Липилин, Т.К. Шкинева, И.А. Вацадзе, А.М. Козеев, И.Л. Далингер // *Химия гетероциклических соединений*. – 2017. – № 8. – С. 876–882.

6. **Kormanov, A.V.** Shkineva, T.K. Dalinger, I.L. Acetylation of 5(3)-(1*H*-terazol-1-yl)-3(5)-nitro-1*H*-pyrazole / *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27. – No 5. – P. 462–463.

7. Dalinger, I.L. Pyrazole-Tetrazole Hybrid bearing the Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials / I.L. Dalinger, **A.V. Kormanov**, K.Yu. Suponitsky, N.V. Muravyev, A.B. Sheremetev // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2018. – V. 13. – P. 1165–1172.

8. Казаков, А.И. Пиразолилтетразолы – высокоэнтальпийный каркас для конструирования энергоемких соединений: экспериментальное определение энтальпий образования / А.И. Казаков, Л.С. Курочкина, А.В. Набатова, Д.Б. Лемперт, И.Л. Далингер, **А.В. Корманов**, О.В. Серушкина, А.Б. Шереметев // *Доклады АН*. – 2018. – Т. 478. – № 3. – С. 302–305.

9. Dalinger, I.L. Novel Energetic CNO oxidizer: Pernitro-Substituted Pyrazolyl-Furazan Framework / I.L. Dalinger, T.K. Shkineva, I.A. Vatsadze, **A.V. Kormanov**,

A.M. Kozeev, K.Yu. Suponitsky, A.N. Pivkina, A.B. Sheremetev // *FirePhysChem.* – 2021. – No 2. – P. 83–89.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны подходы к синтезу нитропроизводных пиразола, содержащих в качестве заместителя высокоэнтальпийные фуразановый и тетразольный фрагменты. Изучено влияние этих электроноакцепторных фрагментов на нитрование пиразольного цикла биазольных ансамблей. Выявлены условия, которые позволяют ввести нитрогруппы в различные положения пиразольного фрагмента с сохранением биазольных ансамблей.

Разработаны методы модификации NH-фрагмента нитропиразольной части биазольных систем для получения региоизомерных N-NH₂, N-CH₂COCH₃, N-C(NO₂)₃, N-C(NO₂)₂F и других производных. Установлено, что электрофильная функционализация анионов нитропиразолов, содержащих фуразанильный и тетразолильный фрагменты, как в случае *N*-аминирования, так и *N*-ацетонилирования, протекает с образованием региоизомеров, соотношения которых в первую очередь определяется положением нитрогрупп в пиразольном цикле.

Изучены их физико-химические и специальные свойства целевых продуктов, и **проведен** анализ спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких продуктов, с целью поиска закономерностей структура-свойство.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Впервые систематически **исследованы** региоселективные методы введения нитро, amino, C(NO₂)₃, C(NO₂)₂F, C(NO₂)₂NF₂ и других групп в биазольные системы, построенные из пиразольных, фуразанильных и тетразольных циклов. Впервые **продемонстрировано**, что региоизомерия может служить дополнительным действенным методом управления свойствами энергоемких соединений, позволяя менять как их физические, так и специальные свойства.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия;
- ИК-спектроскопия;
- Рентгеноструктурный анализ;
- разработанные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Ряд соединений был наработан и исследован в смежных организациях (ФНЦ ХФ РАН, ИПХФ РАН, ИНЭОС РАН, МГУ) для определения физико-химических и специальных свойств, что позволило выявить определенные закономерности структура-свойство.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на современном сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F (включая двумерные спектры), масс-спектрометрии (в том числе, высокого разрешения), ИК-спектроскопии, и элементного анализа, а для ряда соединений выполнен рентгеноструктурный анализ, ДСК/ТГА исследование, определены константы кислотности, энтальпии образования, чувствительность к удару и трению. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация результатов исследования, опирающаяся на экспериментальные данные о свойствах полученных соединений, а также расчетные детонационные характеристики, подтвердила предположение о том, что региоизомерия может служить дополнительным действенным методом управления свойствами энергоемких соединений.

Личный вклад соискателя заключается в поиске, анализе и систематизации литературных данных о методах синтеза фуразанил- и тетразолилзамещенных

пиразолов, разработке методологии синтеза, выделении и идентификации всех продуктов, включая региоизомеры, содержащие $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ группы, обработке и обсуждении полученных данных. Им осуществлена апробация отдельных этапов исследования на конференциях, участвовал в подготовке материалов к публикации.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно разработаны методы региоселективного введения amino-, нитро-, тринитрометильных и других групп в пиразольный цикл, имеющий в качестве заместителей фуразановый и тетразольный фрагменты. Получен ряд перспективных энергоёмких соединений. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и диссертационный совет принял решение присудить Корманову Александру Васильевичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 11 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета 24.1.092.01

Заместитель директора ИОХ РАН



А. Д. Дильман

д.х.н., проф. РАН А.Д. Дильман

Ученый секретарь

Диссертационного совета

Г. А. Газиева

д.х.н. Г.А. Газиева

15 декабря 2021 г.