

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

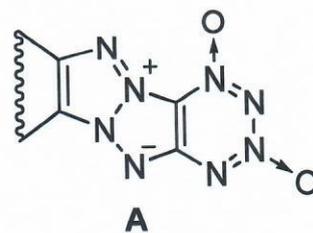
экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Ракитин О. А. (председатель), д.х.н., проф. Веселовский В. В., д.х.н. Баранин С. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Коннова Алексея Анатольевича «Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов»**, (научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Кленов М. С.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Коннова А. А. “Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

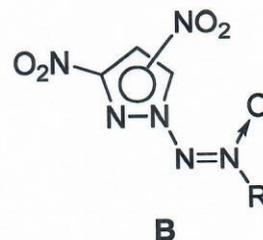
Актуальность работы. В настоящее время одной из актуальных проблем химии высокоэнергетических веществ является создание новых соединений, сочетающих высокую энтальпию образования (≥ 500 ккал·кг⁻¹), высокую плотность (≥ 1.80 г·см⁻³), оптимальный молекулярный состав, а также высокую термическую и химическую стабильность. Такие соединения необходимы для создания перспективных смесевых твердых ракетных топлив и других энергетических конденсированных систем. Большинство вновь синтезируемых энергоемких соединений представляют собой комбинацию азотсодержащих гетероциклов с такими распространенными эксплозифорными группами, как нитро-, нитрамино-, азо-, азидогруппа и другие. Однако сочетание известных энергоемких фрагментов не всегда позволяет создать соединения с необходимым комплексом физико-химических и энергетических характеристик.

Азокси группа $[-N(O)=N-]$ является одним из перспективных синтетических блоков для создания энергоемких веществ. Введение ее в молекулу позволяет улучшить кислородный баланс и повысить энтальпию образования соединений. Наличие двух



свободных валентностей позволяет широко варьировать заместители у азокси группы, а также встраивать ее в гетероциклы. В Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН проводится поиск новых высокоэнергетических соединений, содержащих в своем составе азокси группу. Актуальным является получение новых энергоемких веществ **A**, в которых 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидный цикл аннелирован высокоэнтальпийным электронодонорным фрагментом – 1,3а,4,6а-тетразапенталеном. Это сочетание гетероциклов представляет собой новую полиазот-кислородную систему. По данным квантово-химических расчетов такие соединения обладают высокой энтальпией образования. На основании исследований, ранее проведенных в нашей лаборатории, можно предположить, что соединения **A** будут термически и химически стабильными. Их синтезу посвящена первая часть настоящей работы.

Также актуален синтез новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов общей формулы **B**, в которых терминальный атом азота азокси группы связан с атомом азота изомерных 3,4- и 3,5-динитропиразолов. Такую комбинацию азокси группы и динитропиразольного цикла



можно рассматривать в качестве нового эксплозофорного фрагмента. Синтезу соединений **B** посвящена вторая часть настоящей работы.

Изучение комплекса физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых соединений и выявление взаимосвязи между их структурой и свойствами также актуально.

Научная новизна.

Создан метод синтеза неизвестных ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном. Эта новая гетероциклическая система обладает высокой термической и химической стабильностью и может являться перспективным строительным блоком для создания новых высокоэнергетических соединений.

Разработаны методы синтеза высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих amino-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла.

Синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксимостиками, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.

Разработаны методы синтеза первых представителей аминотетраазапенталенов – 2-амино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*]-[1,2,3]бензотриазола и 3-амино-2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]бензотриазола.

Открыто превращение 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*'-гидрокси-2-(2-азидофенилгидразоно)этанимидамида в 2-(2-аминофенил)-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин-3-оксид, в котором азидогруппа предположительно играет роль внутримолекулярного окислителя.

Синтезирован новый энергоемкий представитель [1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксидов, содержащих бензофуроксановый заместитель – 2-(6-нитробензофуроксан-4-ил)-2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид.

Синтезированы энергоемкие изомерные 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропаны.

Практическая значимость. Определены ключевые физико-химические, энергетические и специальные характеристики полученных энергоемких

соединений и показано, что большинство из этих веществ обладают высокой термической стабильностью, высокой энтальпией образования, приемлемой плотностью и высокими расчетными детонационными характеристиками. Для наиболее перспективных замещенных [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов экспериментально определены стандартные энтальпии образования методом калориметрии сжигания, а также исследована чувствительность к механическим воздействиям. С помощью термодинамических расчетов показано, что замещенные [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны, а также бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазены могут представлять интерес в качестве энергоемких наполнителей для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив. Проведенные комплексные исследования характеристик новых энергоемких соединений позволяют рекомендовать некоторые из них для дальнейшего исследования в качестве возможных компонентов энергетических конденсированных систем.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования полученных соединений выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Строение и состав соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Личный вклад автора заключается в синтезе, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации соединений. Автор принимал участие в установлении строения полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Опубликованные материалы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 13 публикаций, в том числе 12 по теме диссертации. Из них 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента, 3 тезиса на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и *N*-(азокси)пиразолов” Коннова А. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Коннова А. А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Бабаев Е. В., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и к.х.н., в.н.с. Зюзин И. Н., Институт проблем химической физики РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Коннова А. А. по теме “Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и *N*-(азокси)пиразолов” принято 19 сентября 2022 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.



д.х.н., проф. Веселовский В. В.



д.х.н., Баранин С. В.



Подписи д.х.н., проф. Ракитина О. А., д.х.н., проф. Веселовского В. В.,
д.х.н., проф. Баранина С. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

19 сентября 2022