

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. Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Томилов Ю. В. и д.х.н., проф. Ракитин О. А., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертационной работы **Корманова Александра Васильевича "Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений"** (научный руководитель – д.х.н. Шереметев А. Б., научный консультант – д.х.н. Далингер И. Л.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия, установили:

Диссертационная работа Корманова А. В. "Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений", посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность темы. За почти двухвековую историю развития химии высокоэнергетических материалов, получено огромное число соединений, но даже те, которые сегодня производятся как многотоннажные продукты, не удовлетворяют потребителей по ряду характеристик. Более того, военная и космическая отрасли нуждаются в более эффективных энергоемких соединениях, которые позволили бы выйти на новый уровень характеристик современной техники. Очевидно, что поиск новых энергоемких соединений является чрезвычайно актуальным. Стратегической задачей этих исследований является разработка методов синтеза и всестороннее изучение соединений, обладающих улучшенной эффективностью и, одновременно, повышенной производственной и эксплуатационной безопасностью.

Одной из современных тенденций в конструировании энергоемких соединений является использование азолов – преимущественно, ансамблей из линейно-связанных одинаковых или разнотипных гетероциклов. Варьирование типа гетероциклов и вариантов их сочленения позволяет модифицировать свойства целевых структур.

В этом плане, нитропиразолы долгое время оставались относительно малоизученным классом энергоемких *NH*-азолов. Однако их несомненным преимуществом является большее количество реакционных центров для введения эксплозифорных групп. В частности, в пиразольный цикл можно легко вводить нитрогруппы, используя электрофильные реакции нитрования, широко применяемые в синтезе энергоемких соединений. Кардинальным отличием пиразолов от других *NH*-азолов также является способность к образованию стабильных *N*-нитропроизводных, что открывает дополнительные возможности для синтеза энергоемких материалов и соединений двойного назначения, например, доноров NO.

Полученные за последнее десятилетие данные по специальным свойствам нитропиразолов показали, что для этого класса характерно привлекательное сочетание достаточно высокой энергетической эффективности, высокой термостабильности и

низкой чувствительности к механическим воздействиям. Это позволяет рассматривать нитропиразолы как перспективную основу для создания высокоэнергетических материалов нового поколения. Однако проводимые к началу этого исследования работы по синтезу различных энергоемких нитропиразолов опирались, в основном, на использовании моноциклических соединений. Имеющиеся же данные по другим гетероциклам указывали на то, что ансамбли, сконструированные из нескольких азотсодержащих гетероциклов, обладают, как правило, большей термостабильностью, более высокой плотностью и меньшей чувствительностью к механическим воздействиям, чем исходные моноциклические предшественники. Таким образом, создание ансамблей азолов на основе нитропиразолов, является актуальным направлением исследований.

Научная новизна. Разработка новых методологических и синтетических подходов к конструированию новых типов полинитропроизводных биазолов, являющихся комбинацией пиразольного цикла с фуразановым или тетразольным циклами. Для базовых каркасов, на основе изомерных фуразанил- и тетразолилпиразолов, разработаны региоселективные методы введения эксплозифорных групп – 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 др. Показано, что как физические, так и специальные свойства (энтальпия образования, плотность, чувствительность к тепловым и механическим импульсам) региоизомерных целевых соединений существенно различаются: таким образом, региоизомерия может служить дополнительным действенным методом управления свойствами молекул. На основе анализа широкого набора спектральных характеристик выявлены закономерности их изменения. Изучены и проанализированы физико-химические и специальные свойства изомерных соединений, установлены некоторые взаимосвязи структура-свойство, что имеет существенное значение для направленного дизайна соединений этого типа.

Практическая значимость. Разработаны простые и эффективные препаративные методики введения нитрогрупп в пиразольный цикл, имеющий в качестве заместителей азольные фрагменты. Разработаны протоколы для введения к атому азота пиразольного цикла $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ групп.

Ряд соединений был наработан и передан в смежные организации (ФЦП ХФ РАН, ИПХ РАН, ИНЭОС РАН, МГУ) для определения физико-химических и специальных свойств, в результате чего выявлен ряд закономерностей структура/свойства.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F (включая двумерные спектры), масс-спектрометрии (в том числе, высоко 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 и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по стратегиям синтеза тетразолил- и фуразанилзамещенных пиразолов и их реакционной способности.

Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал промежуточные и конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Им подготовлены образцы для рентгеноструктурных исследований, проводимых в ИНЭОС РАН, для определения кислотно-основных свойств фуразанилпиразолов, проведенного в МГУ и для изучения термодинамических и специальных свойств целевых продуктов, определявшихся в ФИЦ ХФ РАН, ИПХФ РАН; соискатель принимал активное участие в обсуждении полученных данных. Корманов А.В. осуществлял апробацию отдельных этапов своего исследования на конференциях и выполнял подготовку материалов к публикации.

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантами РНФ № 14-13-01153, 20-13-00289, и гранта Минобрнауки № 075-15-2020-803.

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.

Корманов А.В. является соавтором 23 публикаций: 13 статей и 10 тезисов на всероссийских и международных конференциях. **Все 13 статей опубликованы в журналах, включенных в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, из них 8 по теме диссертации.**

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа "Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений" Корманова А.В. 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 Корманова А.В. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН 24.1.092.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Бутов Геннадий Михайлович, зам. директора по научно-исследовательской работе Волжского политехнического института и д.х.н., проф. Аверина Елена Борисовна, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и ведущая организация (Российский химико-

технологический университет им. Д.И. Менделеева) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Корманова А.В. по теме "Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений" принято 14 октября 2021 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

Д.х.н., проф. Злотин С.Г.

Д.х.н., проф. Томилов Ю.В.

Д.х.н., проф. Ракитин О.А.

Подписи д.х.н проф. Злотина С.Г., д.х.н., проф. Томилова Ю.В., д.х.н., проф. Ракитина О.А. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

14 октября 2021 г.

