

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 член-корр. РАН, д.х.н., проф. Злотина С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Томилова Ю. В. и д.х.н. Старосотникова А. М., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Дельцова Ильи Дмитриевича *«Синтез новых энергоемких полигетероциклических структур ряда 1,2,5-оксадиазола»*, (научный руководитель – д.х.н., проф. РАН Ферштат Л. Л.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Дельцова И. Д. “Синтез новых энергоемких полигетероциклических структур ряда 1,2,5-оксадиазола” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. В настоящее время непрерывное увеличение требований к эффективности и эксплуатационной безопасности энергоемких материалов делает направленный дизайн новых энергоемких соединений важной научной задачей. Перспективным направлением исследований в этой области являются органические CHNO-молекулы, поскольку их структура предусматривает полное сгорание до газообразных продуктов, что значительно повышает экологичность конечных энергоемких материалов по сравнению с неорганическими соединениями. Азот- и кислородсодержащие гетероциклы (оксадиазолы, триазолы, тетразолы, пиразолы) являются одними из ключевых структурных блоков в разработке энергонасыщенных молекул, и их оптимальный элементный состав и высокая положительная энтальпия образования обеспечивают их высокие энергетические параметры. Среди энергоемких гетероциклических фрагментов особый интерес представляют 1,2,5-оксадиазолы, которые в ряду N,O-гетероциклов обладают

наибольшим вкладом в энтальпию образования, и энергоемкие соединения на основе 1,2,5-оксадиазолов обладают в ряде случаев рекордными характеристиками.

Тем не менее, в конструировании новых энергоемких гетероциклических молекул основной стратегией является комбинирование в структуре известных эксплозифорных фрагментов, что не всегда позволяет получить материал с желаемым набором физикохимических параметров. В этой связи, актуальным является выявление новых или малоизученных эксплозифорных фрагментов, комбинация которых с известными энергоемкими структурными блоками может приводить к соединениям с уникальными свойствами. Исследование возможности получения ранее неизвестных энергоемких материалов на основе 1,2,5-оксадиазола и других энергоемких фрагментов, а также определение влияния их структуры на свойства энергоемких соединений определяют актуальность настоящего диссертационного исследования.

Новизна работы. Из доступного 3-амино-4-циано-1,2,5-оксадиазола на основе последовательного конструирования тиadiaзольного цикла и селективной функционализации аминогрупп получены ранее неизвестные соединения 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиadiaзола, содержащие amino-, нитро- и азо-мостиковую группы.

Разработан метод синтеза 1,2,5-оксадиазолов, содержащих 4-amino-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные фрагменты, в которых фуразановые и фуроксановые циклы соединены азо- или азокси-мостиковыми группами. Синтез структур такого типа осуществлен исходя из доступных 4-метоксифенилзамещенных 1,2,5-оксадиазольных предшественников.

Реализован метод получения полигетероциклических структур, в которых 4-amino-3,5-динитрофенильный фрагмент соединен с фуразановым или фуроксановым гетероциклом посредством 1,2,4-оксадиазольного или

1,3,4-оксадиазольного линкера. Показана возможность непосредственного внедрения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента конденсацией 1,2,5-оксадиазольных предшественников с 4-амино-3,5-динитробензойной кислотой.

На примере направленной последовательной функционализации фенилзамещенного амино-1,3,4-оксадиазола изучена возможность получения энергоемких соединений с 4-амино-3,5-динитрофенильным, 3,4,5-тринитрофенильным и 4-нитробензофуроксановым фрагментом.

Изучена возможность синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]диннолинов с помощью внутримолекулярного азосочетания diazonиевых солей 1,2,5-оксадиазола. Обнаружено, что для образования диннолинного цикла в ходе этой реакции в субстрате должна присутствовать донорная группа в мета-положении к фрагменту 1,2,5-оксадиазола.

Практическая значимость Проведена комплексная оценка физико-химических свойств полученных энергоемких соединений, в том числе температуры начала разложения, энтальпии образования, механической чувствительности и детонационных параметров. Впервые получен азо[5-(4-нитрофуразан-3-ил)-2-(1,3,4-тиадиазол)] – энергоемкое соединение, содержащее в своей молекуле азогруппу, а также термостабильные ароматические 1,2,5-оксадиазольные и 1,3,4-тиадиазольные циклы, что позволяет достигнуть высокого значения плотности ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$), совокупного содержания азота, кислорода и серы ($[N+O+S] = 77,4\%$), высокой температуры начала интенсивного разложения 271°C и высокой положительной энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 765 \text{ ккал/кг}$).

Выявлено, что полученные энергонасыщенные соединения обладают низкой чувствительностью к трению, при этом варьирование эксплозифорных заместителей при гетероциклическом или нитроарильном фрагменте оказывает значительное влияние на термостабильность и детонационные свойства целевых энергоемких материалов.

Степень достоверности обеспечивается надежностью данных, полученных в ходе настоящего исследования. Изучение синтеза и физико-химических характеристик полученных структур проводили на современном оборудовании, обеспечивающем высокое качество данных. Состав и структура представленных в настоящем диссертационном исследовании соединений подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. Для ряда соединений структура дополнительно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

Личный вклад соискателя заключается в поиске, анализе и обобщении литературных данных по известным способам синтеза и физико-химическим свойствам полигетероциклических соединений 1,2,5-оксадиазолов, в том числе с электронных баз данных Reaxys (Elsevier) и SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полных текстов научных публикаций, статей, книг. Соискатель самостоятельно выполнял химические эксперименты, синтез, выделение и очистку промежуточных и целевых соединений. Соискатель подтверждал структуру полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные данные. Исследование синтезированных соединений методом спектроскопии ЯМР проводились соискателем, сотрудниками Лаборатории азотсодержащих соединений №19. Регистрацию масс-спектров высокого разрешения проводили в Центре коллективного пользования Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ЦКП ИОХ РАН). Рентгеноструктурный анализ синтезированных соединений осуществляли в Отделе структурных исследований ИОХ РАН (к.х.н. Д. Б. Виноградов). Определение термической стабильности синтезированных соединений методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, а также измерение чувствительности к удару и трению проводилось коллективом лаборатории энергетических материалов Федерального исследовательского центра химической физики

им. Н. Н. Семёнова РАН. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

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

Таким образом, соискатель имеет 8 публикаций по теме диссертации. Из них **4 статьи опубликованы в международных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК**, 4 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Синтез новых энергоемких полигетероциклических структур ряда 1,2,5-оксадиазола” Дельцова И. Д. 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 Дельцова И. Д. 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. РАН Вербицкий Егор Владимирович, ИОС УрО РАН и д.х.н. Чугунова Елена Александровна, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Дельцова И. Д. по теме "Синтез новых энергоемких полигетероциклических структур ряда 1,2,5-оксадиазола" принято 30 сентября 2026 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

член-корр. РАН, д.х.н., проф. Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

д.х.н. Старосотников А.М.



Подписи член-корр. РАН, д.х.н., проф. Злотина С. Г., д.х.н., проф. Томилова Ю. В. и д.х.н. Старосотникова А. М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

30 сентября 2026 г.

