

ФИО соискателя Хоранян Тигран Эдвардович

Название диссертации ***Новые нитропиразолсодержащие ансамбли: синтез и свойства***

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

28 марта 2025 года

Дата приема к защите

16 апреля 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

16 апреля 2025 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



ХОРАНЯН ТИГРАН ЭДВАРДОВИЧ

**НОВЫЕ НИТРОПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ АНСАМБЛИ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории ароматических азотсодержащих соединений № 18 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Далингер Игорь Львович**

Доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией №18 ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ

Аверин Алексей Дмитриевич

ОППОНЕНТЫ:

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Юдин Николай Владимирович

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота Инженерного химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Российский химикотехнологический университет имени Д. И. Менделеева»

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Защита диссертации состоится «25» июня 2025 г. в 12³⁰ часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>

Автореферат разослан «28» апреля 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

24.1.092.01 ИОХ РАН

доктор химических наук

Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современном мире, где возрастает потребность в высокоэффективных и безопасных источниках энергии, разработка новых энергоёмких материалов становится одной из ключевых задач науки и техники. Нитропиразолы - перспективный класс соединений, обладающих уникальным сочетанием физико-химических свойств, таких как высокая термостабильность и энтальпия образования, в сочетании с пониженной чувствительностью к механическим воздействиям. Эти характеристики делают нитропиразолы привлекательными для создания новых энергоёмких материалов, которые могут найти разнообразное использование как компоненты твердого ракетного топлива, пиротехнических составов и других энергетических конденсированных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Однако, несмотря на довольно широкие исследования химии нитропиразолов, многие аспекты их синтеза, модификации и изучения физико-химических свойств пока не охвачены.

Одной из основных современных тенденций в конструировании энергоёмких соединений является использование ансамблей из линейно-связанных и аннелированных полиазотистых одинаковых и/или разнотипных гетероциклов, что позволяет путем варьирования типа гетероцикла и варианта их сочленения модифицировать их прикладные свойства. Несмотря на значительный интерес к нитропиразолам, на момент начала этой работы структуры подобного типа были представлены лишь единичными примерами. Это побудило нас к разработке подходов к синтезу и изучению пиразолсодержащих ансамблей гетероциклов, что потребовало провести расширенное фундаментальное исследование в области химии гетероциклических соединений. Большое внимание было уделено нами поиску практичных решений для создания перспективных материалов.

Разработка новых энергоёмких полиядерных ансамблей гетероциклов, включающих нитропиразольный фрагмент, которые могут стать основой для создания современных материалов с улучшенными характеристиками, является актуальным и важным направлением исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научных Школ ИОХ РАН и Российского научного фонда (проект РНФ 20-13-00289).

Цель работы. Разработка методов синтеза и изучение свойств линейных полиядерных ансамблей состоящих из комбинации нитропиразольных фрагментов с 1,2,4-оксадиазольным, 1,2,5-оксадиазольным, 1,2,4-триазольным, 1,2,5-оксадиазол-*N*-оксидным (фуроксановым) и нитроарильными фрагментами, а также нитропроизводных пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола. Изучение влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление закономерности структура-свойства. При реализации намеченной цели решались следующие задачи:

1. Создание полиядерных С-С связанных и аннелированных гетероциклических ансамблей и изучение подходов к их модификации эксплозофорными группами, а именно:
 - Разработка методов синтеза пиразолил-1,2,4-оксадиазолов
 - Разработка методов синтеза пиразолил-1,2,4-триазолов
 - Разработка методов синтеза пиразолил-фуроксанов
 - Разработка методов синтеза пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов
2. Исследование спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких соединений, выявление закономерностей “структура-свойство”.

Научная новизна и практическая значимость работы: в ходе выполнения работы были разработаны эффективные методы синтеза изомерных пиразолил-1,2,4-оксадиазолов. Созданы методы селективного введения дополнительных нитрогрупп в структуру пиразолил-1,2,4-оксадиазолов с использованием кислотного нитрования.

Разработан метод получения ансамблей 3-(1,2,4-триазолил)-4-нитрофуразанов, сочленённых с 3,4- и 3,5-динитропиразольным фрагментом, позволивший с высокой эффективностью синтезировать региоизомерные производные данного класса соединений.

Впервые разработаны селективные методы синтеза региоизомерных нитропроизводных пиразолил-фуроксанов.

Для *N*-незамещенных 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов впервые обнаружена возможность раскрытия 1,2,3-триазольного цикла в условиях кислотного нитрования с образованием соединений нового типа – 1-*R*-3-*R'*-4-диазопиразол-5-нитриминов.

Впервые получен *N,N'*-незамещенный 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол – перспективная аннелированная основа для синтеза новых энергоемких соединений.

Определены практически важные физико-химические и специальные характеристики полученных нитросоединений. Найдены соединения, обладающие оптимальным сочетанием высокой термической стабильности, положительной энтальпии образования, приемлемой плотности и высоких расчетных детонационных характеристик, что позволяет рекомендовать их для дальнейшего изучения в качестве потенциальных компонентов энергетических конденсированных систем. Выявлено влияние региоизомерии на свойства энергоемких ансамблей и установлены некоторые закономерности “структура-свойства”.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы представлены на IX и X Молодежных конференциях ИОХ РАН (Москва 2021, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск 2022), Международной конференции X International Voevodsky Conference (Новосибирск, 2022), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов – 2023” (Москва, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Химия нитросоединений и аминокислот» (Санкт-Петербург, 25-27 марта 2024).

Степень достоверности результатов обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании,

обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , $^{14(15)}\text{N}$, ^{19}F , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), элементного анализа, а также рентгеноструктурного анализа.

Структура и объем диссертации Диссертация изложена на 150 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, иллюстрирована 60 схемами, 32 рисунками и 32 таблицами. Список цитируемой литературы включает 188 наименований.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и систематизации литературных данных о методах синтеза гетероциклических ансамблей на основе нитропиразолов, разработке методологии синтеза, выделения и идентификации новых представителей этого типа, обработке и обсуждении полученных данных. Им осуществлена апробация отдельных этапов исследования на конференциях, подготавливались материалы к публикации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

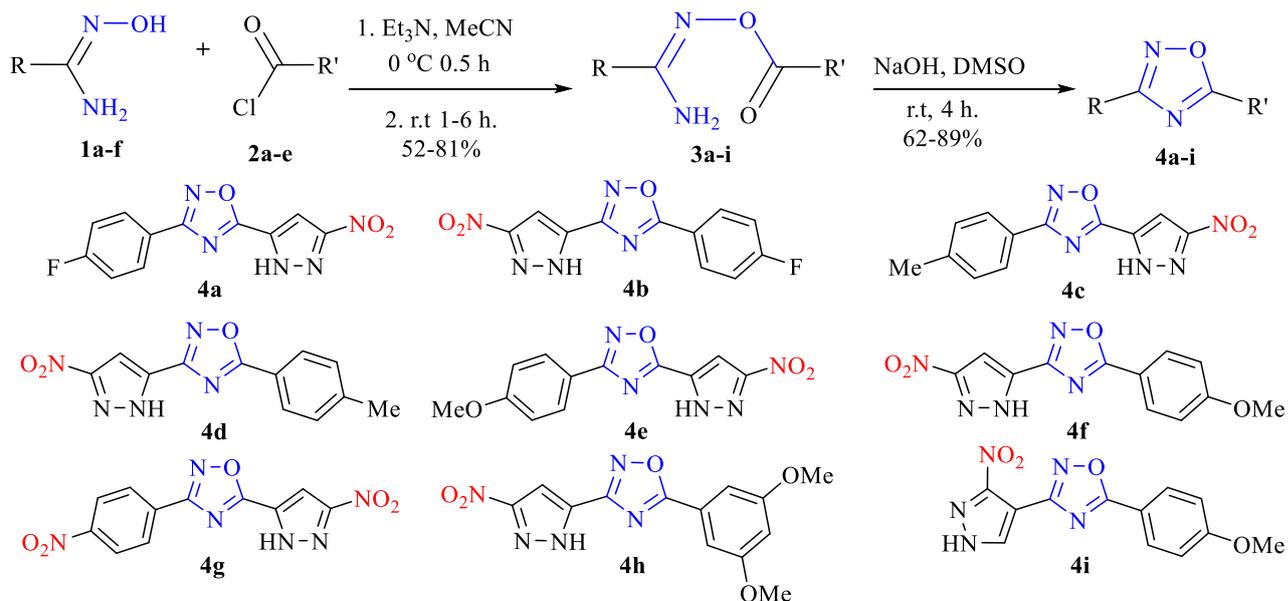
1 Синтез и изучение нитропроизводных ряда пиразолил-1,2,4-оксадиазолов

Известно, что производные 1,2,4-оксадиазола характеризуются достаточно высокой термической и химической стабильностью. Его комбинации с пиразольным циклом представляют интерес в качестве новых энергоемких соединений. Изучено два подхода к синтезу и модификации таких ансамблей: А) формирование 1,2,4-оксадиазольного цикла на основе нитропиразольных прекурсоров, содержащих нитрогруппы в заданном положении; Б) нитрование нитропиразолил-1,2,4-оксадиазолов.

1.1 Синтез и нитрование 3(5)-арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолов

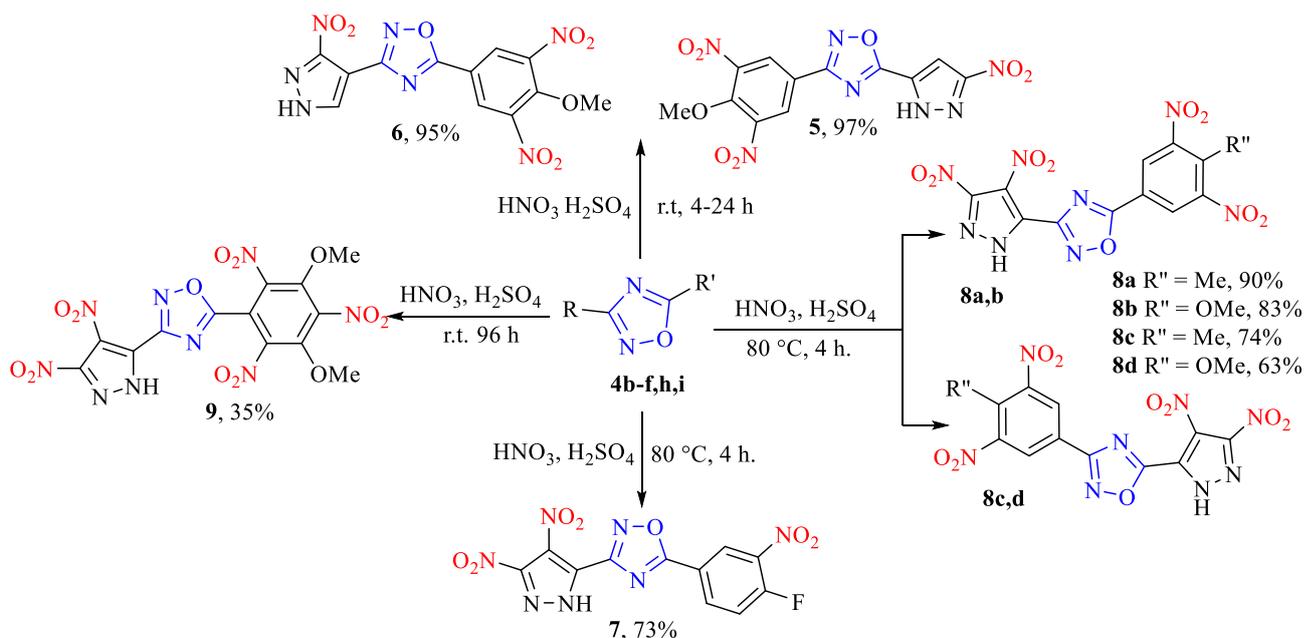
Изучено ацилирование амидоксимов **1a-f** хлорангидридами **2a-e** в присутствии оснований в MeCN, ведущее к образованию соответствующих *O*-ациламидоксимов **3a-i** (схема 1). Найдено, что оксадиазолы **4a-i** могут быть получены с хорошими выходами из соответствующих *O*-ациламидоксимов при обработке двумя экв. NaOH в DMSO при комнатной температуре (схема 1).

Схема 1



Изучено нитрование серно-азотными смесями полученных 1,2,4-оксадиазолов **4b-f,h,i**. Найдено, что в зависимости от заместителя в арильном цикле, типа сочленения пиразольного и 1,2,4-оксадиазольного циклов и температурного режима проведения реакции можно в одну стадию вводить две (соединения **5-7**), три (соединения **8a-d**) или четыре (соединение **9**) нитрогруппы в структуру полиядерного ансамбля (схема 2).

Схема 2

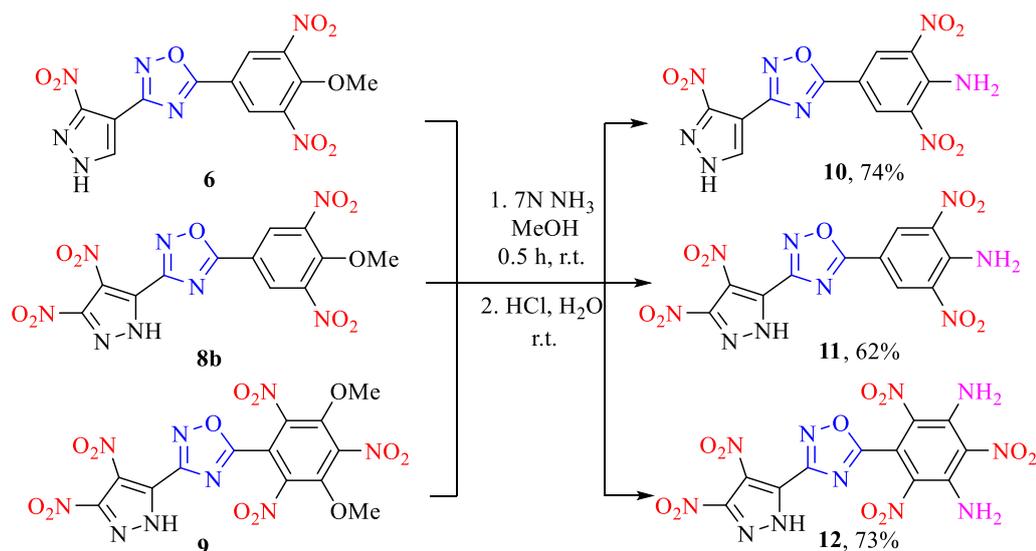


Показана возможность нуклеофильного замещения метоксигруппы в арильном цикле в соединениях **6**, **8b**, **9** на аминогруппу при обработке 7N раствором

аммиака в метаноле при 25°C, с образованием с высокими выходами *o*-аминонитропроизводных **10–12** (схема 3).

Сочетание чередующихся нитро- и аминогрупп широко используется в дизайне высокоэнергетических соединений для получения термостабильных производных. Методом ТГ-ДСК установлено, что соединения **12–14**¹ разлагаются в интервале 229–299 °С.

Схема 3



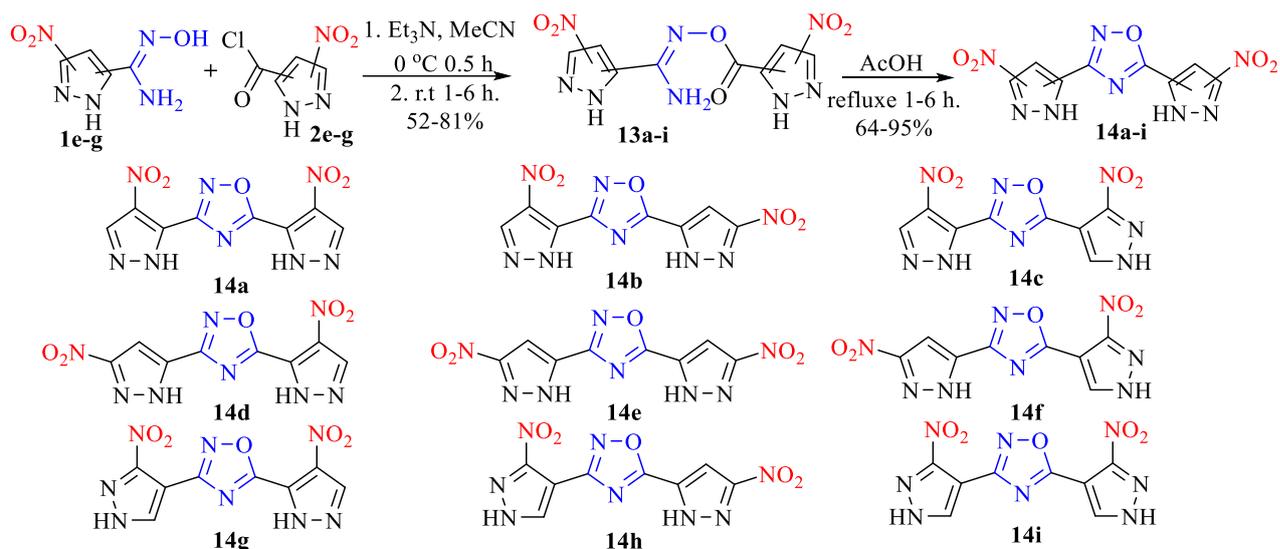
Таким образом, был разработан метод синтеза региоизомерных нитропроизводных 3(5)-пиразолил-5(3)-арил-1,2,4-оксадиазолов, основанный на циклизации соответствующих амидоксимов и хлорангидридов, содержащих нитрогруппы в заданном положении. Нитрованием были введены дополнительные нитрогруппы. Нуклеофильным замещением метоксигрупп синтезированы 3-(нитропиразолил)-5-(*o*-аминонитрофенил)-1,2,4-оксадиазолы.

1.2 Региоизомерные 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы

Разработан двухстадийный метод синтеза изомерных 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Ацилирование нитропиразоламидоксимов **1e-g** соответствующими хлорангидридами нитропиразолкарбоновых кислот **2e-g** в ацетонитриле в присутствии триэтиламина позволило получить ациламидоксимы **13a-i**. (схема 4). Найдено, что последующее их кипячение в AcOH приводит к замыканию 1,2,4-оксадиазольного цикла, давая региоизомерные нитропроизводные **14a-i** (схема 4).

¹ Здесь и далее термоанализ (ТГ-ДСК) полученных соединений по нашей просьбе был проведен к.т.н. Муравьевым Н. В. (ФИЦ ХФ РАН)

Схема 4



Для ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **14** оценено влияния изомерии на основные физико-химические свойства, характеризующие их в качестве энергоемких соединений. Экспериментальными и расчетными методами были оценены следующие параметры: плотность (d), температура плавления (T_m) и начала разложения (T_d), чувствительность к удару (IS) и трению (FS),² а также энтальпия образования ($\Delta_f H$), скорость (D) и давление (P) детонации³ (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства 3,5-ди(мононитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **14**.

Соед.	T_m , °C	T_d , °C	d , г/см ³	$\Delta_f H$, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
14a	270	335	1.699	356 (1.22)	7.3	26	60	>360
14b	343	343	1.804	324 (1.11)	7.6	29	12	>360
14c	261	313	1.741	346 (1.18)	7.4	27	23	>360
14d	312	312	1.770	332 (1.14)	7.5	28	35	>360
14e	312	312	1.759	319 (1.09)	7.4	27	15	>360
14g	215	288	1.637	356 (1.22)	7.1	24	60	>360
14h	295	295	1.787	329 (1.13)	7.5	28	11	>360
14i	263	263	1.679	341 (1.17)	7.2	25	44	>360
HNS	318	318	1.75	78.2 (0.17)	7.05	22.2	5	240
TNT	80	275	1.65	-62 (0.27)	6.9	23	30	>360

² Экспериментальные значения чувствительности к удару (IS) и трению (FS) были определены по нашей просьбе к.т.н. Муравьевым Н.В. (ФИЦ ХФ РАН)

³ Здесь и далее энтальпии образования полученных соединений были рассчитаны по нашей просьбе с помощью метода AIQM1 для газовой фазы и оценкой энтальпии сублимации при помощи модифицированного правила Трутона, а детонационные характеристики были рассчитаны в программе PILEM к.т.н. Муравьевым Н. В. (ФИЦ ХФ РАН).

Нами показано, что региоизомерия существенно влияет на свойства изомеров. Так, плотность, определенная пикнометрически, меняется от 1.637 до 1.804 г/см³. Различие в энтальпии образования между изомерами достигает 37 кДж/моль. Эти две характеристики обуславливают различия и в расчетных значениях скоростей детонации, которые лежат в диапазоне 7.1–7.6 км/с, и в давлении детонации, меняющейся от 24 до 29 ГПа.

Региоизомерия так же значительно влияет на термическую и механическую стабильность полученных ансамблей. Согласно данным ДСК, хотя все соединения **14** являются термостойкими, разница в температурах начала их разложения достигает 80°C. Чувствительность к удару у исследованных соединений варьируется от 11 до 60 Дж. Наиболее высокой чувствительностью к удару обладают соединения **14b,e,h**, содержащие 5-(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазольный фрагмент. Ни один из полученных изомеров не проявляет чувствительности к трению.

По совокупности энергетических параметров и стабильности в исследуемом ряду изомеров 3-(4-нитропиразол-5-ил)-5-(3-нитропиразолил-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (**14b**), оказался наиболее интересным (таблица 1).

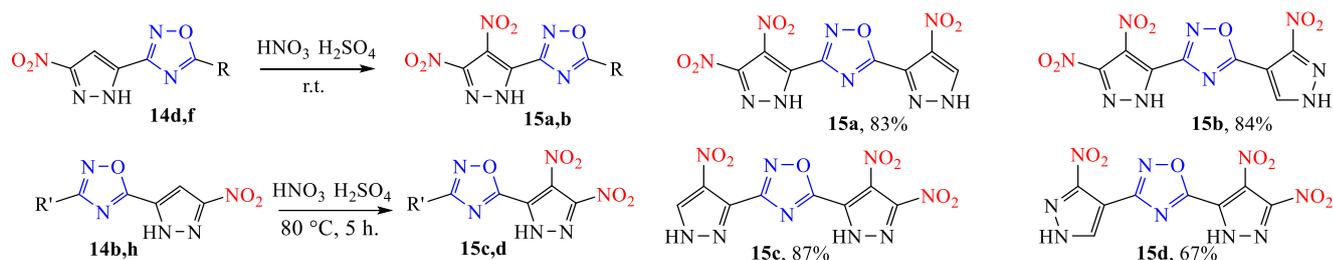
Таким образом, разработан селективный метод синтеза серии региоизомерных *N*-незамещенных ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов и проведено их сравнительное изучение. Показано, что некоторые изомеры по энергетической эффективности, термостабильности и чувствительности к механическим воздействиям превосходят такое термостойкое энергетическое соединение, как гексанитростильбен (HNS).

1.3 Три- и тетранитро-3,5-дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы

С целью увеличения кислородного баланса ансамблей нами изучено нитрование 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Реакцию проводили смесями HNO₃ / H₂SO₄. Показано, что способность пиразольных фрагментов к нитрованию зависит от того, с каким положением 1,2,4-оксадиазольного цикла он связан. Установлено, что нитрование пиразольного фрагмента, связанного с

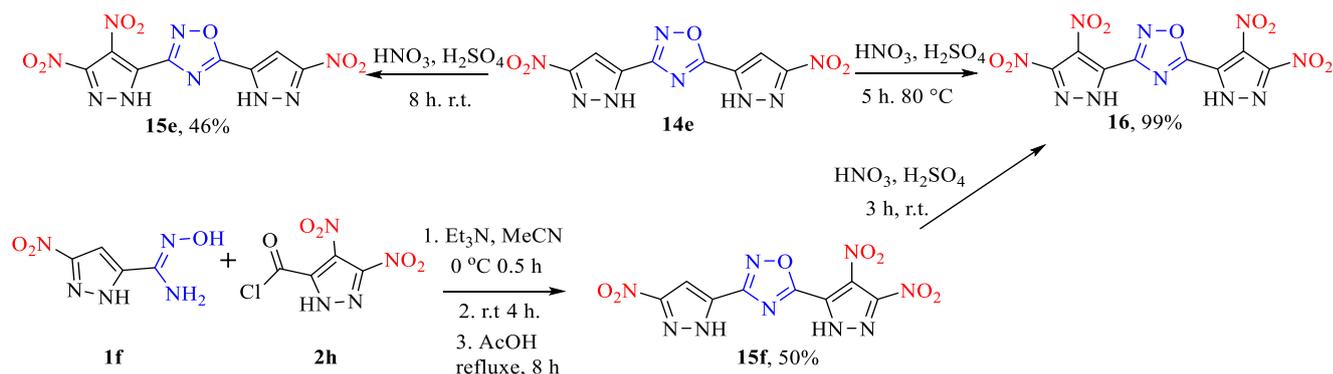
положением 3 оксадиазольного цикла (соединения **14d,f**) легко протекает при 25°C давая тринитропроизводные **15a** и **15b** с выходами ~84% (схема 5). Нитрование пиразольного фрагмента в положении 5 оксадиазольного цикла (соединения **14b,h**) также дает целевые тринитропроизводные (**15c,d**), но полная конверсия достигается лишь при 80 °C за 5 ч (схема 5).

Схема 5



При нитровании ди(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазола **14e** при 25°C в течение 8 ч образуется лишь тринитропродукт **15e**; при этом нитруется только пиразольный цикл, расположенный в положении 3 1,2,4-оксадиазола (схема 6). При 80°C удается пронитровать оба пиразольных фрагмента, что дает с количественным выходом тетранитропроизводное **16**.

Схема 6



Последний тринитроизомер **15f** не может быть получен нитрованием. Он был синтезирован из хлорангирида **2h** и нитропиразоламидоксима **1f** (схема 6). Нитрование изомера **15f** при 25°C дало тетранитропроизводное **16** с количественным выходом.

Различия в реакционной способности нитропиразольных фрагментов согласуется с расчетами зарядов по Бейдеру⁴ (рис. 1): нитропиразольный фрагмент в положении 3 является более электроизбыточным, из-за чего легче подвергается электрофильной атаке.

Структура соединений **15a** и **16** однозначно подтверждена РСА (рис. 2 и 3).

По данным ТГ-ДСК все полученные соединения, кроме пиразола **15d** разлагаются с плавлением. Установлено, что соединения, имеющие в своей структуре 4-нитропиразольный фрагмент, отличаются более высокой термической стабильностью.

Значения плотности три- и тетранитросоединений лежат в области от 1.715 до 1.802 г/см³ (таблица 2). Соединения с 3,4-динитропиразольным фрагментом в 3 положении 1,2,4-оксадиазольного цикла обладают большей плотностью.

Соединения **15a-f** и **16** характеризуются положительными энтальпиями образования (таблица 2). Расчетные значение скорости детонации составляют 7.6–8.3 км/с, а давление детонации - 26–33 ГПа. Чувствительность к удару у тринитропроизводных **15a-f** выше, чем у TNT и лежит в диапазоне 7–20 Дж. Соединение **16** обладает чувствительностью к удару на уровне RDX и HMX. Соединения **15a-f**, **16** не чувствительны к трению.

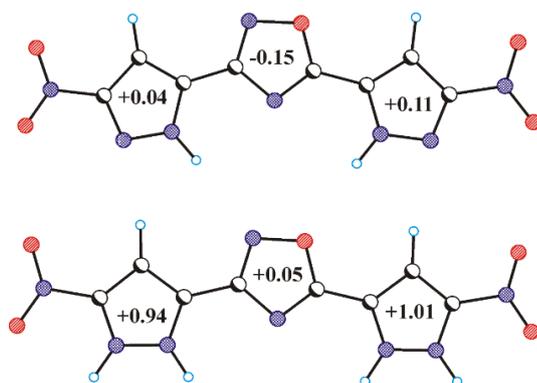


Рис. 1 – Расчет зарядов по Бейдеру для не протонированной (вверху) и протонированной (внизу) формы соединения **14e**

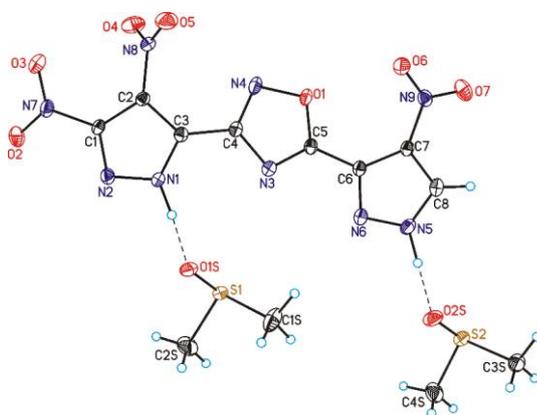


Рис. 2 – Общий вид соединения **15a·2DMCO**

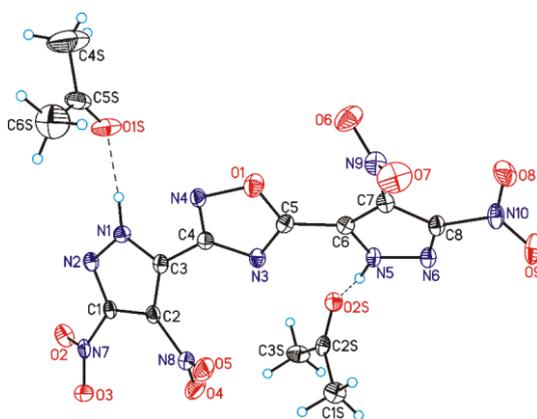


Рис. 3 – Общий вид соединения **16·2Me₂CO**

⁴Здесь и далее рентгеноструктурные исследования и квантово-химические расчеты по нашей просьбе выполнены к.ф.–м.н. К.Ю. Супоницким и д.ф.–м.н. И.В. Ананьевым (ИНЭОС РАН)

Таблица 2 – Свойства три- и тетранитропроизводных **15a-f**, **16**.

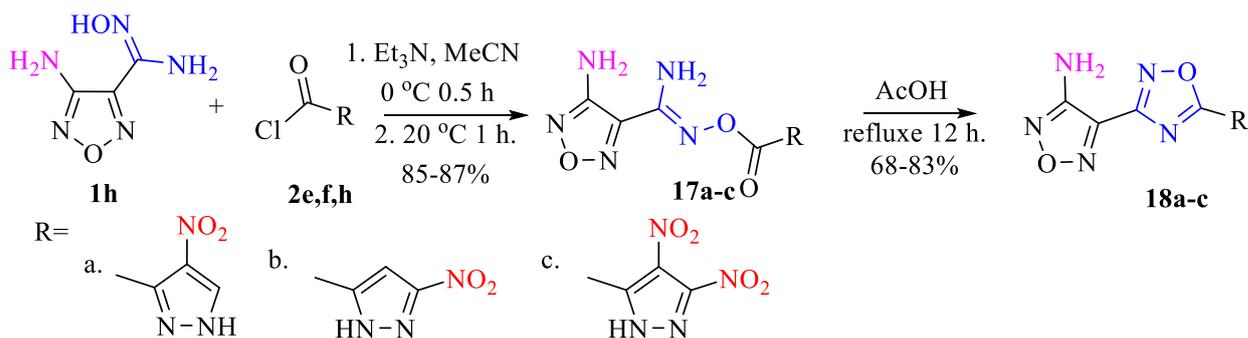
Соед.	T _m , °C	T _d , °C	d, г/см ³	Δ _f H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
15a	284	284	1.738	384 (1.14)	7.7	28	7	> 360
15b	253	253	1.802	400 (1.19)	7.9	30	13	> 360
15c	263	263	1.762	391 (1.16)	7.8	29	11	> 360
15d	-	249	1.715	405 (1.20)	7.6	27	20	> 360
15e	213	213	1.756	385 (1.14)	7.7	28	12	> 360
15f	249	249	1.720	405 (1.20)	7.6	27	20	> 360
16	231	231	1.850	414 (1.08)	8.3	33	5	> 360
HNS	318	318	1.75	78.2 (0.17)	7.05	22.2	5	240
TNT	80	275	1.65	-62 (0.27)	6.9	23	30	>360

Таким образом, разработаны методы синтеза и изучены свойства три- и тетранитропроизводных дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов. Изучено нитрование 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов и показано, что условия и результат нитрования зависят от способа сочленения пиразольного и 1,2,4-оксадиазольного циклов.

1.4 3-Фуразанил-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы

Удобным билдинг-блоком для создания фуразанил-1,2,4-оксадиазолов является 3-аминофуразанил-карбоксамидоксим **1h**. В рамках разработанной методологии мы осуществили ацилирование амидоксима **1h** хлорангидами нитропиразолкарбоновых кислот **2e,f,h** в MeCN в присутствии Et₃N, что давало ациламидоксимины **17a-c**, которые замыкали в 1,2,4-оксадиазолы **18a-c** кипячением в AcOH в течение 12 ч (схема 7).

Схема 7



Окисление аминов **18a-c** смесью 37% $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Na}_2\text{WO}_4$ при 50 °С дает нитрофуразаны **19a-c** (схема 8). При обработке аминифуразанов **21a-c** системой $\text{KMnO}_4 / \text{HCl}$ получены азофуразаны **20a-c**.

Схема 8

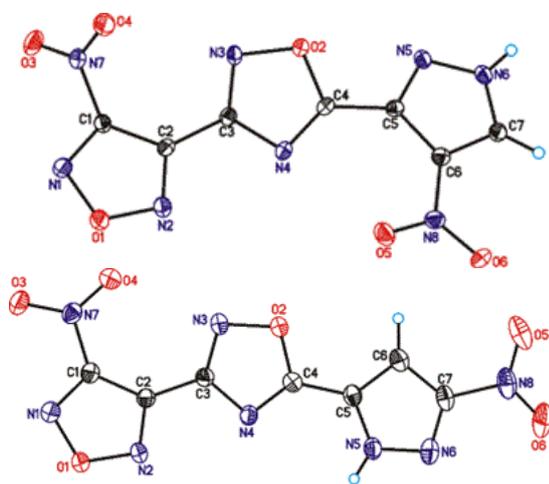
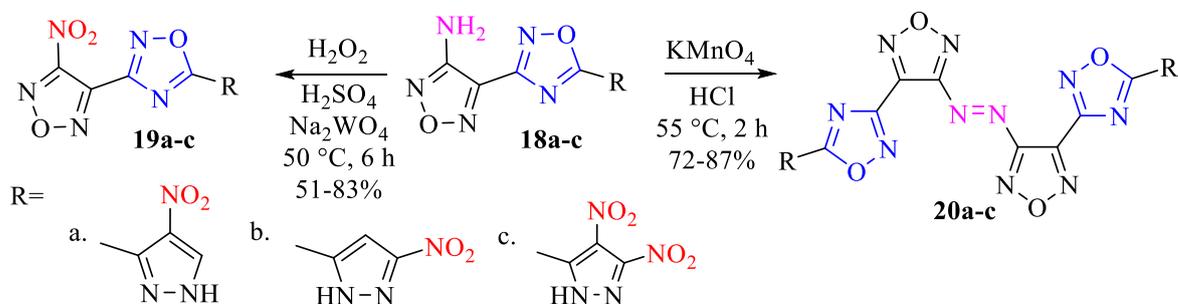


Рис. 4 – Общий вид соединений **19a** (вверху) и **19b** (внизу)

Строение соединений **19a** и **19b** однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 4).

Экспериментально определённые значения плотностей соединений **19a,b** и **20a-c** составляют от 1.69 до 1.81 г/см³ при 25°С (таблица 3).

Как и ожидалось, энтальпии образования нитрофуразанов ниже, чем у азофуразанов (таблица 3), но выше, чем у вышеописанных нитродипиразоллил-1,2,4-оксадиазолов **14**, **15** и **16**. (см. табл. 1 и 2). Расчетные значения скорости детонации составляют 7.8–8.1 км/с, а давление детонации – 27–32 ГПа.

По данным ДСК, соединений **19a,b** и **20a-c** начинают разлагаться при 205–260 °С (таблица 3). Несмотря на некоторое снижение термической стабильности в сравнении с дипиразоллил-1,2,4-оксадиазолами **15**, нитрофуразаны **19a,b** являются термостойкими. Соединения этой серии, кроме производных **19b** и **20c**, обладают чувствительностью к механическим воздействиям на уровне TNT.

Таблица 3 – Свойства соединений **19a,b** и **20a-c**.

Соед.	T _m , °C	T _d , °C	d, г/см ³	Δ _f H, кДж/моль (кДж/г)	D, м/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
19a	179	256	1.814	445 (1.51)	8.0	32	25	360
19b	129	260	1.749	437 (1.48)	7.9	30	6	270
20a	-	229	1.738	1134 (2.16)	7.6	30	21	>360
20b	231	231	1.75	1127 (2.15)	7.7	30	29	>360
20c	205	205	1.688	1262 (2.06)	7.8	27.2	12	360
TNT	80	275	1.65	-62 (0.27)	6.9	23	30	>360

Таким образом, нами разработаны эффективные методы синтеза нитро- и азопроизводных 3-(4-R-фуразан-3-ил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Показано, что все эти соединения по энергетической эффективности превосходят TNT. Ряд из них имеют сопоставимые с TNT значения механической чувствительности.

Подводя итог к данному разделу следует отметить, что нами разработаны селективные методы синтеза представительной библиотеки региоизомерных нитропроизводных 3(5)-(гет)арил-5(3)-нитропиразолил-1,2,4-оксадизолов. Ряд полученных соединений изучен в качестве энергоемких. Показано, что в полученном ряду есть мощные, термостойкие соединения, сочетающие высокую положительную энтальпию образования и низкую механическую чувствительность.

2 Региоизомерные 3-[5-(динитропиразолил)-1,2,4-триазолил]-4-нитрофуразаны

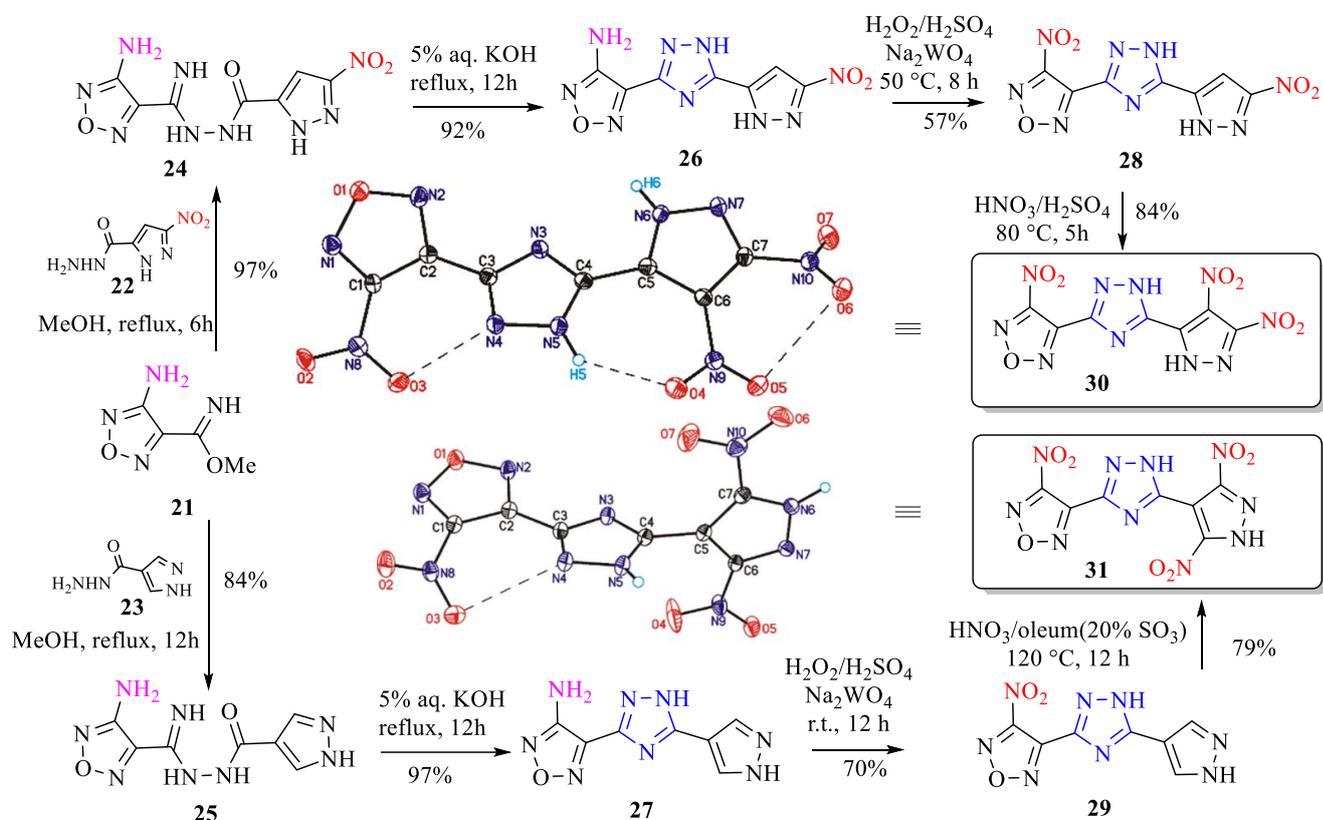
На следующем этапе исследования нами были изучены структурно схожие ансамбли, в которых 1,2,4-оксадиазольный цикл заменен на более высокоэнтальпийный 1,2,4-триазол.

Синтез целевых ансамблей осуществлялся в 4 стадии исходя из иминоэфира аминокислоты 21 (схема 9). На первой стадии соединение 21 вводили в реакцию с гидразидами пиразолкарбоновых кислот 22 и 23 в кипящем метаноле. Образующиеся ациламидразоны 24 и 25 кипячением в 5% растворе

КОН в H₂O циклизовали до 1,2,4-триазолов **26** и **27**. При окислении аминифуразанов **26** и **27** смесями 35% H₂O₂/H₂SO₄/Na₂WO₄ были получены нитрофуразаны **28** и **29**. Нитрование положения 4 в пиразольном фрагменте соединения **28** смесью HNO₃/H₂SO₄ при 80 °С в течение 5 ч дало целевой тринитропродукт **30** с выходом 84% (схема 9). Ввести нитрогруппы в положения 3 и 5 пиразольного фрагмента соединения **29** удалось, используя смеси 20% олеума и 100% азотной кислоты при 120 °С. Это позволило получить целевой ансамбль **31** (схема 9).

Таким образом, синтез каждого из изомеров, **30** (Σ43%) и **31** (Σ46%), протекал в 4 стадии. Соединение **30** и гидрат соединения **31** изучены методом РСА. Стабильность региоизомеров **30** и **31** при хранении существенно различается; изомер **30** может храниться без изменений в условиях окружающей среды, тогда как изомер **31** очень гигроскопичен и быстро поглощает влагу из воздуха.

Схема 9



Свойства изомеров **30** и **31** представлены в таблице 4. Плотность изомера **30** больше, чем у **31** на 0.1 г/см³ (т.е. разница составляет 5.3%). Энтальпии

образования изомеров **30** и **31** близки, и значительно выше, чем у эталонных TNT и гексогена (RDX). Расчетные параметры детонации для региоизомеров **30** и **31** значительно выше, чем у эталонного TNT, и немного ниже, чем у RDX.

Оба изомера **30** и **31** разлагаются после плавления при температуре 259 °С. Чувствительность к удару сухого соединения **31** составляет 4.4 Дж, что больше, чем у RDX (8.8 Дж). Примечательно, что чувствительность образца, оставленного на воздухе в течение 15 мин, снижается до 7.8 Дж. Более плотный, негигроскопичный изомер **30** менее чувствителен, чем региоизомер **31**.

Таблица 4 – Свойства соединений **30** и **31** и RDX, TNT

Соед.	T _m , °С	T _d , °С	d, г/см ³	Δ _f H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
30	202	259	1.89	522 (1.78)	8.5	35	7	>360
31	220	259	1.79	530 (1.57)	8.2	31	4.4	>360
TNT	80	275	1.806	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360
RDX	204	204	1.806	68 (0.31)	8.8	34	10	130

Таким образом, нами синтезированы региоизомерные энергоемкие нитросоединения с фуразан-триазол-пиразольным каркасом, которые различаются способом сочленения и типом замещения в пиразольном фрагменте. Физические и энергетические свойства двух региоизомеров: 3-[5-(3,4-динитро-1*H*-пиразол-5-ил)-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразана (**30**) и 3-[5-(3,5-динитро-1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразана (**31**), были детально исследованы и выявлены существенные различия между ними.

3 Нитропиразолил-фуроксаны

Фуроксан является одним из наиболее высокоэнтальпийных полиазотистых гетероциклов. По сравнению с другими азолами он выделяется высоким содержанием активного кислорода. Ранее пиразолилфуроксаны известны не были. По нашему мнению, использование комбинации пиразола и фуроксана позволит создать соединения со сбалансированными характеристиками.

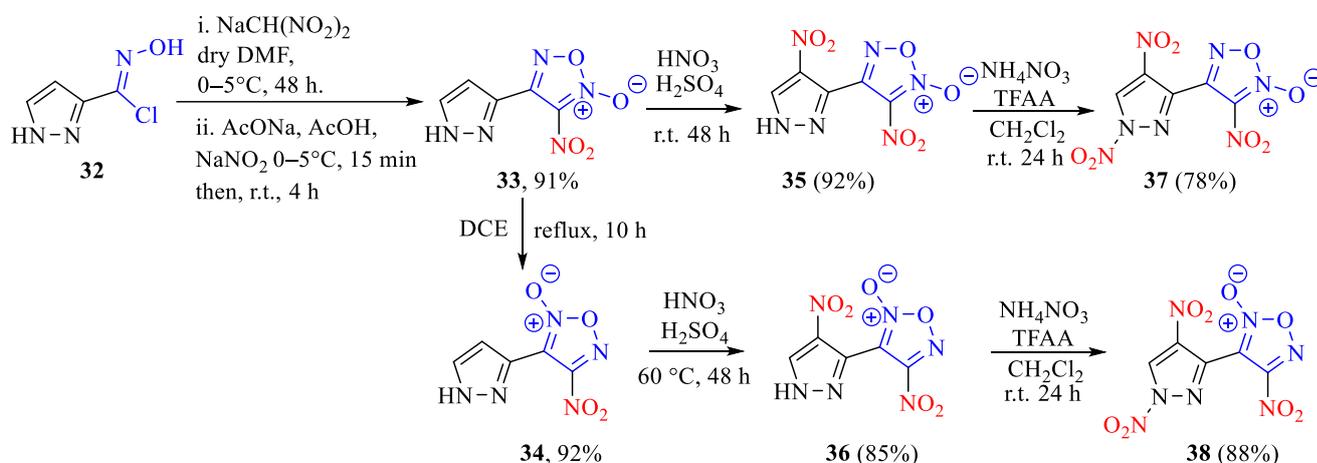
Наша стратегия синтеза основана на использовании в качестве прекурсора хлороксида **32** (схема 10). Соединение **32** вводили в реакцию с двумя

эквивалентами натриевой соли динитрометана в ДМФА и далее нитрозировали, что приводило к образованию 3-нитрофуроксанового фрагмента, давая 3-нитро-4-пиразолилфуроксан **33**, который изомеризовали в 4-нитрофуроксана **34** кипячением в дихлорэтане.

Введение нитрогруппы в пиразольный цикл изомеров **33** и **34** осуществлялось смесью $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$. Изомеры **35** и **36**, содержащие 4-нитропиразольный фрагмент, получены с высокими выходами. Положение N-оксидного фрагмента в фуроксановом цикле в обеих реакциях сохранялось.

Для увеличения энергосодержания ансамблей **35** и **36** были разработаны методы их N-нитрования. Для этого 4-нитропиразолы **35** и **36** нитровали смесями $\text{NH}_4\text{NO}_3 / (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ в среде CH_2Cl_2 . Целевые тринитропроизводные **37** и **38** были получены с выходами 78–88%. Структуры изомеров **35–38** были однозначно доказаны методом РСА (рис. 5).

Схема 10



По данным ДСК региоизомеры **35–38** плавятся в диапазоне 125–153 °С, а при дальнейшем нагревании экзотермически разлагаются (рис. 6). Введение N-нитрогруппы приводит к снижению температуры плавления. На термограммах 3-нитрофуроксанов **35** и **37** имеется небольшой горб после плавления, что указывает на термическую изомеризацию 3-нитрофуроксанов в 4-нитрофуроксаны. После плавления оба типа изомерных пар разлагаются аналогично, что связано с термической изомеризацией.

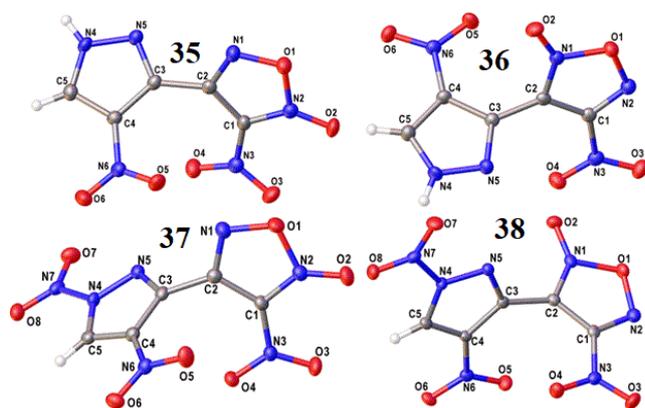


Рис. 5 – Общий вид соединений 35–38

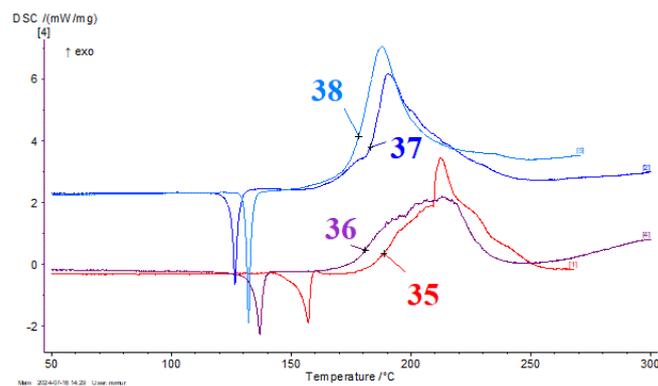


Рис. 6 – ДСК соединений 35–38

Пиразолилфуроксаны **35–38** имеют положительную энтальпию образования (322–435 кДж/моль), что наряду с высокой плотностью, сбалансированным молекулярным составом и хорошим кислородным балансом приводит к высоким энергетическим характеристикам (таблица 5). По скорости детонации соединения **35–38** приближаются к октогену (НМХ), а по метательной способности (η) N-нитрованные соединения **37** и **38** даже немного его превосходят.

Таблица 5 – Свойства соединений 35–38

Соед.	T_m , °C	T_d , °C	d , г/см ³	Ω_{CO} , %	$\Delta_f H$, кДж/моль (кДж/г)	D , км/с	η	IS, Дж	FS, Н
35	153	182	1.85	0	322 (1.33)	8.6	0.94	5	260
36	134	178	1.83	0	331 (1.37)	8.4	0.92	3.0	160
37	125	160	1.88	+13.9	430 (1.50)	8.9	1.01	8	50
38	131	160	1.9	+13.9	435 (1.52)	9.1	1.03	2.8	60
НМХ	280	278	1.90	0	81 (0.27)	9.2	1.00	8	130
PENTN	141	181	1.78	15.2	-543 (-1.72)	8.4	0.94	3	70

Чувствительность к удару соединений **35–38** варьируется от уровня тетранитрата пентаэритрита (PENT) (3 Дж) до уровня НМХ (~ 8 Дж). Значения чувствительности к удару (в пределах ошибки) не зависят от количества нитрогрупп в пиразольном цикле, но зависят от положения N-оксидного фрагмента в фуроксановом кольце. Напротив, значения чувствительности к трению близки для обоих типов изомерных пар (**35–36** и **37–38**), что показывает, что число нитрогрупп является более важным фактором, чем строение ансамбля.

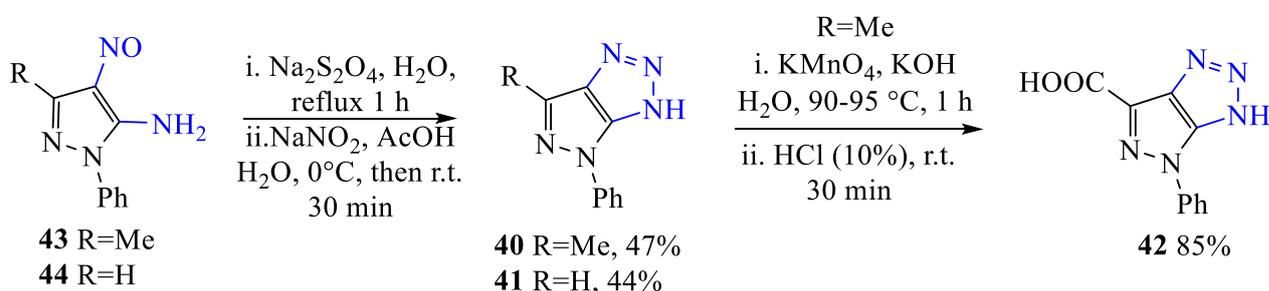
Таким образом, нами впервые разработаны методы синтеза новых изомерных энергоемких ансамблей на основе комбинации пиразольного и фуроксанового циклов, обогащенных эксплозофорными нитрогруппами. Синтезированные ансамбли обладают высоким уровнем вариабильности, достигаемого региоизомерией N-оксидного фрагмента, что приводит к привлекательному сочетанию физико-химических и энергетических свойств.

4 Нитропроизводные пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов

Использование аннелированных гетероциклов при создании энергоемких соединений приводит к увеличению плотности, энтальпии образования, термостабильности и, как правило, снижению чувствительности к механическим воздействиям. Ранее показано, что ряд *N*-оксидов пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов (РТ), содержащих нитрогруппы, представляют интерес в качестве энергоемких соединений. Известные методы синтеза позволяет получить лишь ограниченное число энергоемких производных системы РТ. Представляет значительный интерес разработать новые методы синтеза энергоемких производных системы РТ, в первую очередь, первого члена ряда – *N,N'*-незамещенного 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**39**).

Известный РТ **40** и ранее неизвестные РТ **41** и **42** получали из 4-нитропиразолов **43** и **44** согласно схеме 11.

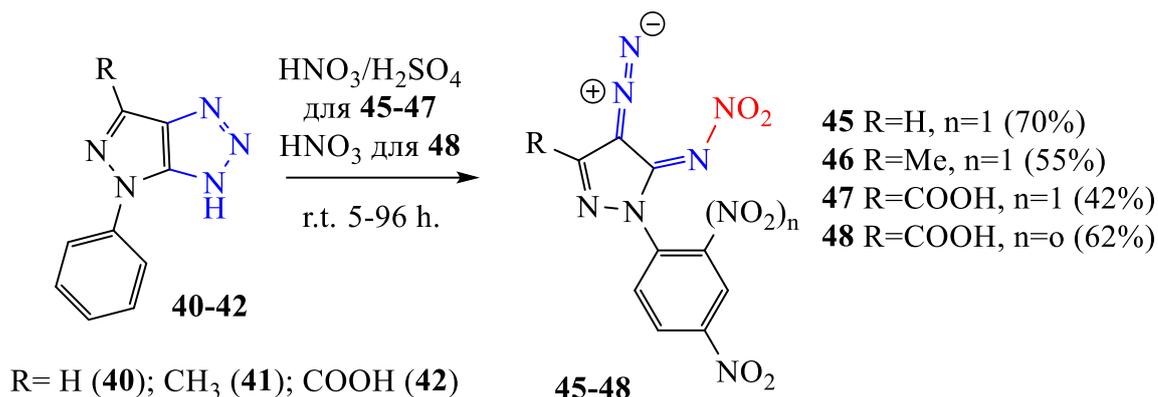
Схема 11



4.1 Нитрование производных 4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола

Нами изучено нитрование РТ **40–42** дымящей HNO_3 или её смесью с конц. H_2SO_4 (схема 12).

Схема 12



Обнаружено, что наряду с прогнозируемым нитрованием фенильного кольца, неожиданно происходит раскрытие 1,2,3-триазольного цикла. Это ведет к образованию нового типа соединений – 3-R-4-дiazопиразол-5-нитриминов **45–48** (схема 12).

Строение соединений **50** и **51** однозначно установлено методом РСА (рис. 7). На основе распределения длин связей однозначно установлено их diaзонитриминное строение.

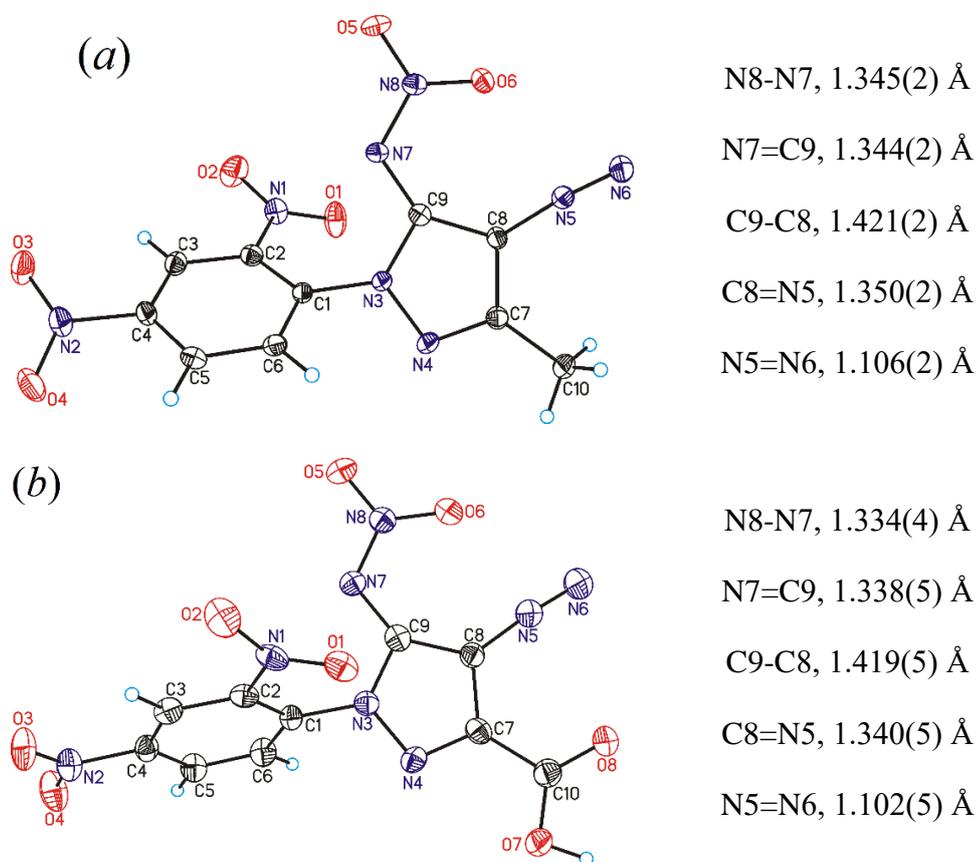
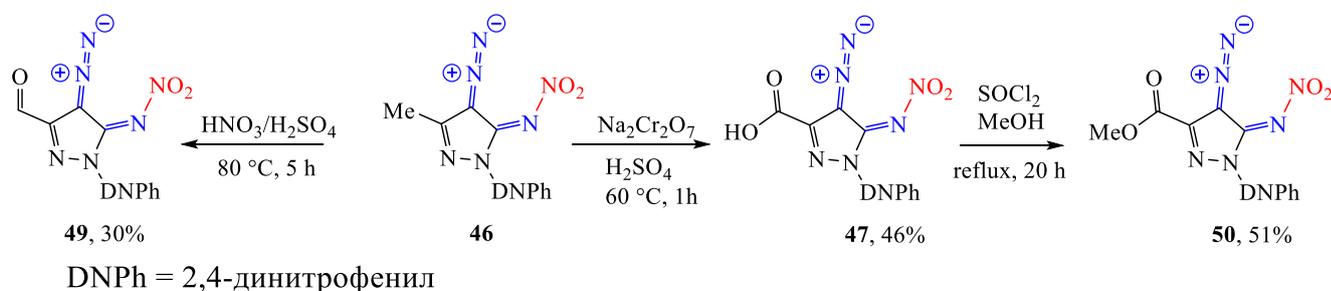


Рис. 7 – Общий вид соединений **46(a)**, **47(b)** и длины связей в них

Раскрытие 1,2,3-триазольного цикла, содержащего в положении N(1) сильно-акцепторную группу (NO_2 , CN , SO_2R) в результате кольчато-цепной таутомерии 1,2,3-триазол – диазоимин с образованием продуктов дальнейшего превращения *o*-диазоиминов описано в литературе и используется в органическом синтезе. В то же время, раскрытие триазольного цикла в моноциклических триазолах и бензотриазолах в условиях кислотного нитрования неизвестно. Таким образом, нами описан первый пример раскрытия 1,2,3-триазольного цикла в условиях кислотного нитрования.

На примере соединения **46** нами показано, что диазонитримины исключительно стабильны в кислотных условиях. Так, нагревание при $80\text{ }^\circ\text{C}$ соединения **46** в 100% H_2SO_4 в присутствии HNO_3 приводит к окислению метильной группы пиразола до карбонильной, давая альдегид **49** (схема 13). При обработке соединения **46** системой $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ при нагревании метильная группа окисляется до карбоксильной (соединение **47**). Этерификация кислоты **47** кипячением в метаноле в присутствии SOCl_2 привела к метиловому эфиру **50** с выходом 51% (схема 13). В этих реакциях диазонитриминная структура сохранялась.

Схема 13



В спектрах ЯМР ^{14}N диазонитриминов **45–50** имеются характерные пики для нитрогруппы ~ -20 м.д. и диазогруппы в области $-120 \div -155$ м.д. В ИК-спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения при $2192\text{--}2201\text{ см}^{-1}$, характерные для диазопиразолов.

Методом ТГ-ДСК показано, что температура начала разложения соединений **45–50** находится в интервале $158\text{--}213\text{ }^\circ\text{C}$. Наибольшей термической стабильностью обладает соединение **46**, которое плавится с разложением при

температуре 213°C, т.е. более термостойко, чем инициирующее вещество диазодинитрохинон (DDNP).

Для соединений **45** и **46** были рассчитаны энтальпия образования и некоторые детонационные характеристики (таблица 6). По энергетической эффективности диазонитримины **45** и **46** находится на уровне TNT. Экспериментально определенная чувствительность к удару и трению для диазонитриминов **45** и **46** составляет 3.5–5 Дж и 190–320 Н.

Таблица 6. Свойства соединений **45,46** в сравнении с DDNP и TNT

Соед.	T _m , °C	T _d , °C	d, г/см ³	Δ _f H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
45	184	184	1.68	577 (1.55)	7.4	27	3.6	190
46	213	213	1.63	517 (1.79)	7.1	25	5	320
DDNP	159	159	1.72	125 (0.60)	7.3	26	1.8	11
TNT	80	275	1.65	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360

Таким образом, в результате кислотного нитрования 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов нами впервые обнаружено раскрытие 1,2,3-триазольного цикла с образованием нового типа соединений - 1-фенил-3-*R*-4-диазопиразол-5-нитриминов.

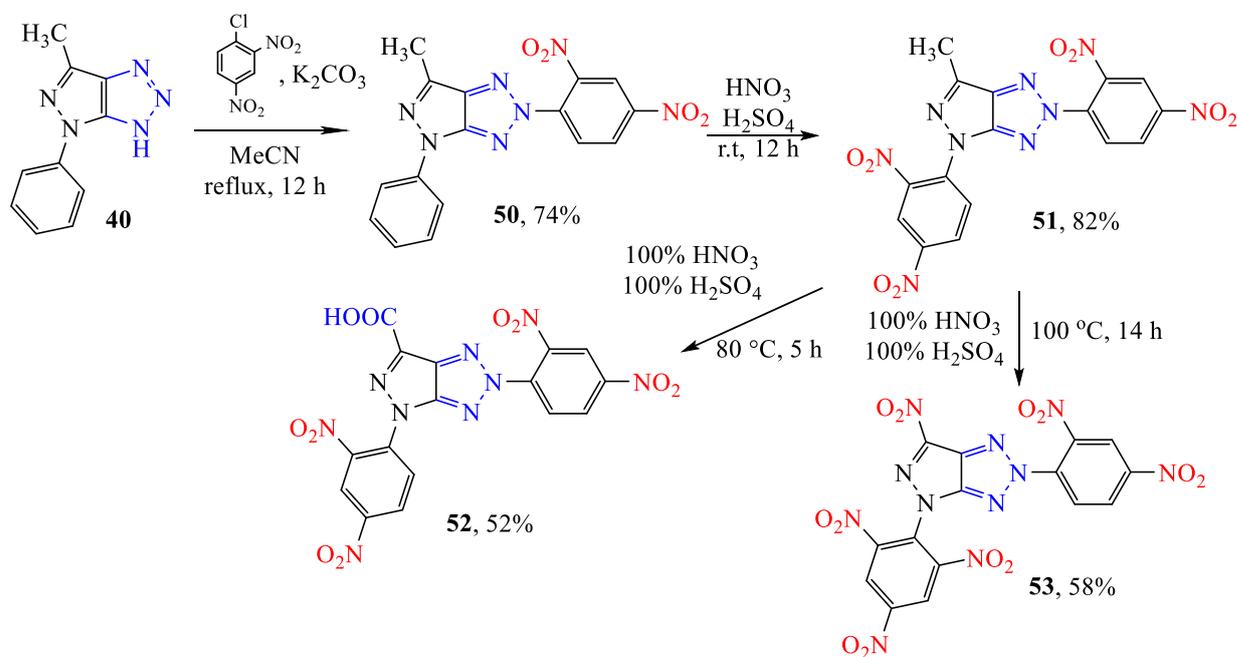
4.2 Синтез и свойства энергоемкого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола

Поскольку нитрование *N*-незамещенных 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **40-42** в кислых условиях сопровождается раскрытием 1,2,3-триазольного цикла, мы предположили, что наличие заместителя, связанного с одним из атомов азота триазольного цикла, будет препятствовать раскрытию этой аннелированной системы.

Соединение **40** *N*-арилировали 1-хлор-2,4-динитробензолом в MeCN в присутствии K₂CO₃ (схема 14), что дало с хорошим выходом единственный продукт **51**. Нитрование соединения **51** смесью HNO₃/H₂SO₄ привело к

образованию 2,4-бис(2,4-динитрофенил)-6-метилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**52**, 82%), т.е. нитруется только незамещенный фенильный заместитель. 2-Замещенная пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазольная система при этом оказалась стабильной.

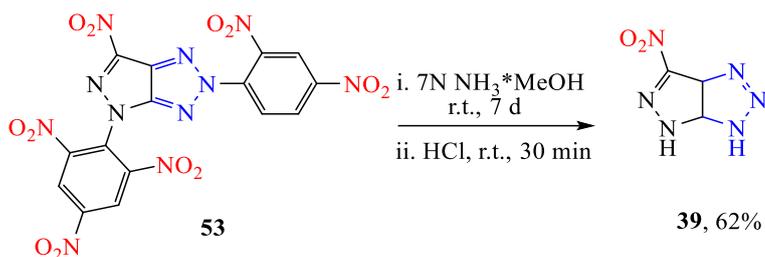
Схема 14



С целью получения производных РТ с бóльшим количеством нитрогрупп соединение **51** нагревали в HNO_3 (100%) / H_2SO_4 (100%) при 80 °С, что привело к окислению метильной группы до карбоксильной (соединение **52**). Нитрование при этом не происходило. Ужесточение условий реакции ($t \sim 100$ °С, 14 часов) приводит к одновременному окислению CH_3 -группы до $COOH$, с последующим нитродекарбоксилированием и нитрованием 4-динитрофенильного заместителя. Образующийся 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол **53** выпадает в осадок из нитрующей смеси и далее не нитруется.

В завершении, нами исследована возможность получения целевого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**39**) путем удаления полинитрофенильных заместителей в соединении **53**. Нами обнаружено, что обработка этого соединения 7N раствором NH_3 в MeOH (схема 15), приводит к образованию целевого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**39**) с выходом 62%.

Схема 15



Структуры соединений **50** и **53** была однозначно подтверждены методом РСА (рис. 8 и 9).

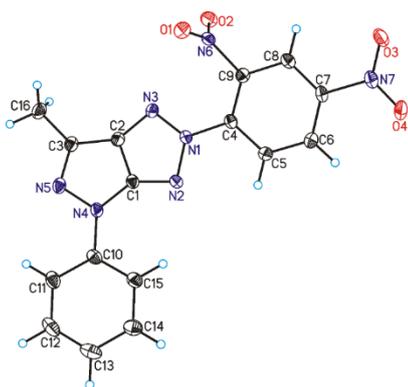


Рис. 8 – Общий вид соединения **50**

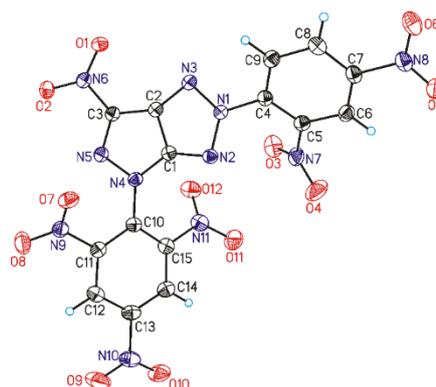


Рис. 9 – Общий вид соединения **53**

Термическая стабильность пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **39**, **51** и **53** изучена методом ТГ-ДСК. Соединения **51** и **53** являются термостойкими и начинают разлагаться при 277–286 °С, тогда как соединение **39** разлагается без плавления при температуре 155 °С (таблица 7).

Плотности соединений **51** и **53** определены пикнометрически и составляют соответственно 1.63 и 1.71 г/см³ (таблица 7). Плотность соединения **39** была рассчитана методом Матье. Она достигает значения 1.83 г/см³. По плотности полученные соединения **51** и **53** сопоставимы с TNT, а соединение **39** его значительно превосходит.

Нитрофенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолы **51** и **53** обладают положительной энтальпией образования (535 – 709 кДж/моль). *N,N'*-незамещённый 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (**42**) имеет расчетное значение энтальпии

образования 441 кДж/моль (2.86 кДж/г). Детонационные характеристики пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов сравнимы или превосходят TNT (таблица 7).

Таблица 7 – Свойства пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **39,51,53**

Соед.	T _m , °C	T _d , °C	d ³ , г/см ³	Δ _f H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
39	–	155	1.83	441 (2.86)	8.6	35	–	–
51	172	286	1.63	535 (1.17)	6.7	24	6	360
53	277	277	1.71	709 (1.33)	7.5	28	–	–
TNT	80	275	1.65	–62 (0.27)	6.9	23	30	>360

Таким образом, показано, что *N,N'*-дизамещенные пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолы стабильны в условиях кислотного нитрования. Впервые разработан метод синтеза простейшего *C*-нитропроизводного – *N,N'*-незамещённого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**39**). Экспериментальными и расчетными методами определены спектральные, физико-химические и специальные свойства нитропроизводных пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов.

Выводы

1. Проведено систематическое исследование, направленное на разработку эффективных общих методов синтеза энергоёмких соединений на основе линейных и аннелированных ансамблей азолов, содержащих нитропиразольный цикл. Изучено влияние региоизомерии на свойства целевых соединений.

➤ Разработаны методы региоселективного синтеза линейных энергоёмких ансамблей, комбинирующих в своей структуре нитропиразолил-1,2,4-оксадиазольный фрагмент и арильный, нитропиразольный и фуразанильный заместители на основе реакции амидоксимов и/или хлорангидридов нитропиразолкарбоновых кислот.

➤ Разработаны селективные методы введения дополнительных нитрогрупп в изомерные 3(5)-арил-5(3)-нитропиразолил- и 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы с использованием реакции кислотного нитрования.

➤ Разработаны методы синтеза изомерных 3-[5-(динитропиразолил)-1,2,4-триазолил]-4-нитрофуразанов, различающихся способом сочленения азолов в ансамбле и типом замещения в пиразольном цикле.

➤ Впервые синтезирована гетероциклическая система, состоящая из С-С связанных пиразольного и фуроксаного циклов. Разработаны методы селективного синтеза С- и N-нитропроизводных этого ансамбля азолов.

2. Впервые обнаружено раскрытие 1,2,3-триазольного цикла с образованием ранее неизвестных 1-R-3-R'-4-диазопиразол-5-нитриминов вследствие реакции нитрования 4-фенил-6-R-пиразоло[3,4-d][1,2,3]триазолов. В то же время показано, что наличие N-(2,4-динитрофенильной) группы в 1,2,3-триазольном цикле препятствует его раскрытию в реакции нитрования серно-азотной смесью.

3. Впервые разработан метод синтеза первого члена ряда нитропиразоло[3,4-d][1,2,3]триазолов – N,N'-незамещенного 6-нитропиразоло[3,4-d][1,2,3]триазола, перспективной аннелированной основы для синтеза новых энергоемких соединений.

4. Проведено детальное изучение физико-химических и специальных свойств полученных линейных энергоемких ансамблей. Выявлены закономерности “структура-свойство” в каждом классе нитропиразолсодержащих гетероциклических ансамблей. Показано определяющее влияние позиционной изомерии на свойства полученных соединений.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

1. Синтез нитропроизводных 3(5)-арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолов / Т. К. Шкинева, И. А. Вацадзе, **Т. Э. Хоранян**, Д. Л. Липилин, А. Н. Пивкина, И. Л. Далингер // Химия гетероциклических соединений. – 2021. – Т. 57. – С. 828-836.

2. Региоизомерные 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы и их энергетические свойства / **Т. Э. Хоранян**, Т. К. Шкинева, И. А. Вацадзе, А. Х. Шахнес, Н. В. Муравьев, А. Б. Шереметев, И. Л. Далингер // Химия гетероциклических соединений. – 2022. – Т. 58. – №. 1. – С. 37-44.

3. 3-(4'-R-3'-фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы – новый класс энергоемких ансамблей / **Т. Э. Хоранян**, О. В. Серушкина, И. А. Вацадзе, К.Ю.

Супоницкий, К. А. Моногаров, Т. К. Шкинева, И. Л. Далингер // Известия академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71. – №. 8. – С. 1750-1759.

4. First Alliance of Pyrazole and Furoxan Leading to High-Performance Energetic Materials / **T. E. Khoranyan**, A. A. Larin, K. Yu. Suponitsky, I. V. Ananyev, I. N. Melnikov, E. K. Kosareva, N. V. Muravyev, I. L. Dalinger, A. N. Pivkina, L. L. Fershtat //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Т. 16. – №. 40. – С. 53972-53979.

5. Energetic Nitrated Azole Assemblies: Linear Alliance of Isomeric Furazan-1, 2, 4-triazole-pyrazole Combinations / I. L. Dalinger, **T. E. Khoranyan**, K. Yu. Suponitsky, N. V. Muravyev, A. B. Sheremetev //Crystal Growth & Design. – 2024. – Т. 24. – №. 23. – С. 10021-10031.

6. Unusual formation of 4-diazo-3-nitriminopyrazoles upon acid nitration of pyrazolo[3,4-*d*][1,2,3]triazoles / **T. E. Khoranyan**, A. V. Kormanov, A. N. Pivkina, K. Yu. Suponitsky, I. L. Dalinger // Mendeleev Communications. – 2025. – Т. 35. – №. 3. – С. 249-251.

7. Синтез и свойства изомерных 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. / **Т. Э. Хоранян**, Т. К. Шкинева, Н. В. Муравьев, И. Л. Далингер // IX Молодежная конференция ИОХ РАН – Москва, 11-12 ноября 2021 г. – С. 261.

8. 3-(4'-R-3'-Furazanyl)-5-(nitropyrazolyl)-1,2,4-oxadiazoles — a New Class of HEDMs. / **T. E. Khoranyan**, O. V. Serushkina, I. A. Vatsadze, K. Yu. Suponitsky, K. A. Monogarov, T. K. Shkineva, I. L. Dalinger // X International Voevodsky Conference – Новосибирск, 5-9 сентября 2022 г. – С. 98.

9. Нитропиразолсодержащие линейные ансамбли на основе оксадиазолов / **Т. Э. Хоранян**, Т. К. Шкинева, И. Л. Далингер // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов – 2023 – Москва, 10-21 апреля 2023 г. – С. 767

10. Неожиданное направление нитрования *N*-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]-триазолов/ Д. С. Штивель, А. В. Корманов, **Т. Э. Хоранян**, И. Л. Далингер // X Молодежная конференция ИОХ РАН – Москва, 29-31 мая 2021 г. – С. 266.

11. Синтез и свойства изомерных (3-(5-нитропиразолил)-1,2,4-триазолил)-нитрофуранов. / **Т. Э. Хоранян**, К. Ю. Супоницкий, Н. В. Муравьев, И. Л. Далингер // Всероссийская конференция с международным участием «Химия нитросоединений и аминокислот» – Санкт-Петербург, 25-27 марта 2024 г. – С. 84.