



САМАРСКИЙ
ПОЛИТЕХ

Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244, гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс: (846) 278-44-00, e-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683, ИНН 6315800040, КПП 631601001

13.05. 2025 г. № 01.11/1298

На № _____ от _____ 20 ____ г.

Ученому секретарю диссертационного
совета 24.1.092.01 ИОХ РАН

д.х.н. Газиевой Г.А.

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47,

ФГБУН Институт Органической химии им.

Н. Д. Зелинского РАН

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Хораняна Тиграна Эдвардовича на
тему «Новые нитропиразолсодержащие ансамбли: синтез и
свойства», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.3 –
Органическая химия

Прогресс в химии энергоемких соединений связан с развитием новых направлений поиска и синтеза нитропроизводных полиазотистых гетероциклов. Одним из таких направлений являются исследования признанной научной школы Институт Органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по нитропиразолам. Сочетание высокой термостабильности и энтальпии образования, пониженной чувствительностью к механическим воздействиям делает нитропиразолы и их производные перспективными соединениями для создания компонентов твердых ракетных топлив, пиротехнических составов и конденсированных энергетических

систем различного назначения. Поэтому диссертационная работа Хораняна Т.Э., посвященная синтезу и изучению свойств пиразолсодержащих ансамблей и конденсированных пиразолсодержащих гетероциклов является актуальной как с научной, так и с практической точки зрения.

Автором разработан метод синтеза региоизомерных нитропроизводных 3(5)-пиразолил-5(3)-арил-1,2,4-оксадиазолов, содержащих нитрогруппы в заданном положении. Нитрованием получены полинитросоединения, а последующим нуклеофильным замещением метоксигрупп синтезированы 3-(нитропиразолил)-5-(*o*-аминонитрофенил)-1,2,4-оксадиазолы.

Разработан селективный метод синтеза серии региоизомерных ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов и изучены их физико-химические и энергетические характеристики. Автором показано, что региоизомерия положения нитрогрупп в цикле пиразола и сочленение гетероциклов существенно влияет на характеристики соединений.

С использованием кислотного нитрования Хораняном Т.Э. разработаны методы синтеза три- и тетранитропроизводных дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов. Изучение нитрования 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов показало, что условия и результат нитрования зависят от способа сочленения пиразольного и 1,2,4-оксадиазольного циклов. Автором изучено строение полинитропроизводных, их физико-химические и энергетические характеристики.

Хораняном Т.Э. разработаны методы синтеза нитро- и азопроизводных 3-(4-*R*-фуразан-3-ил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов, изучено их строение и проведена оценка физико-химических и энергетических характеристик.

На втором этапе работы автором предприняты попытки синтеза пиразолсодержащих ансамблей, в которых 1,2,4-оксадиазольный цикл заменен на более высокоэнтальпийный 1,2,4-триазол. Хораняном Т.Э. синтезированы региоизомерные энергоемкие полинитросоединения с фуразан-триазол-пиразольным каркасом, которые различаются способом сочленения и типом замещения в пиразольном фрагменте.

На третьем этапе работы автором были разработаны методы синтеза и

впервые синтезированы представители новых изомерных энергоемких ансамблей на основе комбинации пиразольного и фуроксанового циклов. Пиразолилфуроксаны имеют положительную энтальпию образования, высокую плотность, сбалансированный молекулярный состав с хорошим кислородным балансом, что в целом приводит к высоким энергетическим характеристикам.

Таким образом, Хораняном Т.Э. разработаны селективные методы синтеза представительной серии региоизомерных нитропроизводных гетероциклических ансамблей, содержащих пиразольный, 1,2,4-оксадиазольный, 1,2,4-триазольный и фуроксанный циклы в различном сочетании.

На заключительном этапе работы автором исследовано нитрование конденсированной системы *N*-фенилзамещенного 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола. Обнаружено, что наряду с прогнозируемым нитрованием фенильного кольца, неожиданно происходит раскрытие 1,2,3-триазольного цикла с образованием нового типа соединений – 3-*R*-4-дiazопиразол-5-нитриминов. Кислотным нитрованием получены полинитрофенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолы. Нуклеофильным удалением полинитрофенильных групп получен *N*-незамещенный 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол. Изученные физико-химические и энергетические характеристики этих соединений показало перспективность их возможного использования в энергетических материалах.

Ко многим научным результатам, которые получены автором рецензируемой работы, без каких-либо натяжек применимо определение «впервые». Впервые разработаны селективные методы синтеза региоизомерных нитропроизводных пиразолил-фуроксанов. Впервые получен *N,N'*-незамещенный 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол.

Практическая значимость работы также не вызывает сомнений. Определены важные физико-химические и энергетические характеристики синтезированных полинитросоединений. Выявлено влияние региоизомерии на свойства энергоемких ансамблей и установлены некоторые закономерности “структура-свойства”.

При прочтении автореферата появилось несколько вопросов:

1. Почему такие разные условия циклизации *O*-ациламидоксимов **3a-i** (схема 1 стр. 4) и **13a-i, 17a-c** (схема 4 стр. 7 и схема 7 стр. 11)?
2. Автором были получены *N*-нитропиразолы **37** и **38**. Почему не были получены динитропиразолы нитрованием в положение 5 цикла пиразола? Возможно ли их нитрование в это положение?
3. Поясните, почему при действии на соединение **51** смеси 100% серной кислоты и 100% азотной кислоты при 80°C в течение 4 часов идет только окисление метильной группы, но не идет нитрование *N*-динитрофенильного заместителя? Выход карбоновой кислоты 52%; предпринимались ли попытки выяснить во что превращаются остальные 48%.

Кроме того, имеется опечатка на стр. 6: «Методом ТГ-ДСК установлено, что соединения **12–14**¹ разлагаются в интервале 229–299 °С.» По-видимому, имелись в виду соединения **10-12**. На стр. 16 неудачное выражение «На термограммах 3-нитрофуроксанов **35** и **37** имеется *небольшой горб* после плавления...».

Приведенный в автореферате список публикаций свидетельствует о широкой апробации материалов кандидатской диссертации, как в России, так и за рубежом. Результаты исследований, приведенных в автореферате, полностью отражают сделанные выводы и соответствуют названию диссертации.

В целом диссертационная работа Хораняна Т.Э. представляет собой законченное исследование, имеющее научное и прикладное значение в области синтеза и использования полиазотистых гетероциклических энергоемких соединений.

Диссертационная работа Хораняна Тиграна Эдвардовича по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости соответствует требованиям пп. 9, 10 и 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а также пп. 11, 12, 12¹ и 13 (в редакции Постановления Правительства РФ от 25.01.2024 № 62), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор – Хоранян Тигран Эдвардович заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.
– Органическая химия.

Профессор высшей биотехнологической школы
ФГБОУ ВО «СамГТУ»

д.х.н., доцент

В.В. Бахарев

14.05.2025г.

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Тел.+79047444734

e-mail: knilsstu@gmail.com

24.04.2024 г.

Подпись Бахарева В.В. заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»,

д.т.н., профессор



Ю.А. Малиновская