

Ученому секретарю
Диссертационного совета
24.1.092.01
Д.Х.Н.,
Газиевой Галине Анатольевне

Я, Юдин Николай Владимирович, к.х.н, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Хораняна Тиграна Эдвардовича **«Новые нитропиразолсодержащие ансамбли: синтез и свойства»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия в диссертационный совет Д 24.1.092.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

к.х.н. доцент каф. ХТОСА
РХТУ им. Д.И. Менделеева
27.04.2025


Н.В. Юдин

Подпись Н.В. Юдина заверяю:
ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Д.Х.Н.




Н.А. Макаров

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Юдин Николай Владимирович

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: к.х.н., 2.6.12. (05.17.07) - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

3. список публикаций оппонента (за 5 лет):

1. Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Хатымов Р.В., Дьячков А.В., Юдин Н.В., Крыкин М.Д., Некрутенко Р.Е. Формирование масс-спектров положительных и отрицательных ионов изомеров тринитротолуола в условиях газовой хромато-масс-спектрометрии // Журнал общей химии. – 2025. - том 95. - № 1-2. - с. 27-43
2. Sinditskii Valery P., Smirnov Sergey P., Smirnova Anastasia D., Yudin Nikolay V., Ye Kyaw O., Hoang Trung H., Dalinger Igor L. Trinitropyrazole derivatives: the features of thermal decomposition, combustion behaviors and mechanism // FirePhysChem. - 2025. In Press, DOI:10.1016/j.fpc.2025.03.003
3. Sinditskii Valery P., Yudin Nikolai V., Serushkin Valery V., Gubina Anna O., Smirnova Anastasia D., Parakhin Vladimir V., Smirnov Gennadii A., Suponitsky Kyrill Yu, Sheremetev Aleksei B. CL-20 analogues: Structure - Thermal stability/decomposition mechanism relationships // Energetic Materials Frontiers, -2024. - V. 5. - № 1. - P. 27-40
4. Sinditskii Valery P., Kushtaev Alexander A., Yudin Nikolay V., Levshenkov Anton I., Kondakova Natalia N., Alekseeva Marina A. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: The riddles of thermal decomposition and combustion // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2023. – V. 177. - P. 1-17
5. Rudakov Gennady F., Sinditskii Valery P., Andreeva I.A., Botnikova Anastasya I., Veselkina Polina R., Kostanyan Shirak K., Yudin Nikolay V., Serushkin Valery V., Cherkaev Georgij V., Dorofeeva Olga V. Energetic Compounds Based on a New Fused Bis[1,2,4]Triazolo[1,5-b;5',1'-f]-1,2,4,5-Tetrazine // - 2022. - V. 450. - № 3. - P. 1-14
6. Serenko Yu V., Belova E.V., Ponomarev A.V., Yudin N.V. The effect of radiolysis and thermally stimulated acid hydrolysis on tributyl phosphate and its solutions in ISOPAR-M // Radiation Physics and Chemistry. - 2022. - V 195. – P. 110080
7. Sinditskii Valery P., Serushkin Valery V., Yudin Nikolay V., Melnikova Ludmila Ya, Serushkina Olga V., Lipilin Dmitry L., Shkineva Tatyana K., Dalinger Igor L. Unique zwitterionic explosophore azasyndnonimine: thermal stability, decomposition and combustion mechanism of aromatic derivatives //

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – V. 147. - P. 12871–12881
8. Serenko Yu V., Yudin N.V., Gritcenko R.T., Rodin A.V., Belova E.V., Ponomarev A.V. Competitive processes of tributyl phosphate degradation in HNO₃-saturated solution in Isopar-M during radiolysis and aging // Radiation Physics and Chemistry. 2021. – V. 185. P. 109495
 9. Serenko Y.V., Ponomarev A.V., Belova E.V.Elena, Yudin N.V. Contribution of nitric acid and alcohol to the radiolytic degradation of TODGA in Isopar-M // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021. – V. 328, - P. 1319-1328
 10. Kushtaev Alexander A., Yudin Nikolay V., Kondakova Natalia N., Ilicheva Natalia N., Vu Tuan Q., Zbarskiy Vitold L. // Investigation of FOX-7 Polymorphs: new polymorphs – ϵ and ζ . – 2021. – V. 6. - № 45, - P. 12562-12570
 11. Sinditskii Valery P., Smirnova Anastasia D., Serushkin Valery V., Yudin Nikolay V., Vatsadze Irina A., Dalinger Igor L., Kiselev Vitaly G., Sheremetev Alexei B. Nitroderivatives of N-Pyrazolyltetrazoles: Thermal Decomposition and Combustion // Thermochimica Acta. – 2021. - V. 698. – P. 178876
 12. Vu Tuan Q., Yudin Nikolai V., Kushtaev Alexander A., Nguyen Thanh X., Maltsev Sergey A. Spectroscopic Study of the Basicity of 4,6-Dihydroxypyrimidine // ACS Omega. – 2021. –V. 24, - № 6(22). – P. 14154-14163
 13. Yudin Nikolay V., Sinditskii Valery, Filatov Sergei A., Serushkin Valery V., Kostin Nikita A., Ivanyan Marine V., Zhang Jiang-Guo. Solvate of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazaisowurtzitane (CL-20) with both N₂O₄ and Stable NO₂ Free Radical // ChemPlusChem, - 2020. - V. 85. - № 9. - P. 1994-2000
 14. Nikitina Yulia V., Yudin Nikolay V., Belova Elena V., Ponomarev Alexander V. The effect of aliphatic alcohol additives on the radiolytic degradation of TODGA in Isopar-M // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - 2020. - V. 326, - № 2. - P. 1185-1192
 15. Sinditskii V.P., Yudin N.V., Fedorchenko S.I., Egorshchikov V.Yu., Kostin N.A., Gezalyan L.V., Zhang Jiang-Guo. Thermal decomposition behavior of CL-20 co-crystals // Thermochimica Acta. - 2020. V. – 691. – P. 178703
 16. Kolesov Vasily I., Konovalov Alexey N., Manakhova Ekaterina S., Ul'yanov Valery A., Yudin Nikolay V. Time delay of Initiation of some primary explosives and initiating mixtures when exposed to continuous IR laser radiation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2020. – V. 45, - № 11. P. 1745-1754

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский

химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева)

5. занимаемая должность: доцент кафедры ХТОСА

к.х.н. доцент каф. ХТОСА
РХТУ им. Д.И. Менделеева

24.04 2025г.

 Н.В. Юдин

Подпись Н.В. Юдина заверяю:

ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Д.Т.Н.



 Н.А. Макаров

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Хораняна Тиграна Эдвардовича «Новые нитропиразолсодержащие ансамбли: синтез и свойства»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Диссертационная работа Хораняна Т.Э. посвящена разработке методов синтеза энергоемких гетероциклических ансамблей на основе нитропиразолов. Нитропиразолы представляют собой практически важный и перспективный класс энергоемких гетероциклических соединений. Многие его представители обладают привлекательной энтальпией образования, термической стабильностью, умеренной и низкой чувствительностью к внешним воздействиям. Среди них имеются как плавкие ВВ, превосходящие ТНТ по энергетическим характеристикам, так и мощные ВВ находящиеся на уровне гексогена и октогена. В целом, фрагмент полинитропиразола позволяет конструировать энергоемкие соединения разных типов, от малочувствительных бризантных до инициирующих. Достижению таких целей способствует объединение в одной молекуле на ряду с пиразолом иных гетероциклов и энергоемких групп, что и определяет их привлекательность как строительных блоков в химии энергоемких соединений. Такой подход реализован в рассматриваемом диссертационном исследовании, что и определяет важность, актуальность и своевременность работы Хораняна Т.Э.

Кроме того, разработка путей синтеза и изучение свойств новых энергоёмких нитропиразолов способствует развитию фундаментальной химии гетероциклов, связи структура-свойство в их ряду и имеет высокую ценность при целенаправленном создании материалов нового поколения.

В связи с этим, диссертационная работа Хораняна Т.Э, посвященная синтезу и изучению свойств ансамблей гетероциклов на основе нитропиразола, несомненно является **практически важной и актуальной**.

Представленная на отзыв работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 60 схем и 32 таблицы. Диссертация построена классическим образом и состоит из списка использованных сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы, насчитывающего 188 источников.

Во **введении** Т.Э. Хоранян убедительно обосновывает актуальность и научную новизну направления исследования, обозначает его цель и задачи, которые должны быть решены для достижения поставленной цели.

В **литературном обзоре** обобщены и проанализированы публикации по синтетическим подходам к формированию энергоемких систем, состоящих из С-С связанных или аннелированных гетероциклов, одним из которых является нитропиразол. Проиллюстрирован возрастающий интерес в мире к исследованиям в данном направлении, выполнена систематизация физико-химических свойств описанных соединений. Показаны перспективы сочетания фрагмента нитропиразола с оксадиазолами, фуразанами и тетразолами. Рассмотрены аннелированные системы, такие как пиразолопиразолы, пиразолотриазолы, производные фуразана и тетразола.

Рассмотрение представленного в данном разделе материала убедительно доказывает значительный потенциал нитропиразолов для целей синтеза новых энергоемких соединений с высокой энергетической эффективностью при сохранении приемлемой чувствительности к механическим воздействиям.

Вторая глава диссертации посвящена обсуждению полученных результатов. Хораняном Т.Э. на основе реакции хлорангидридов и амидоксимов были разработаны методы синтеза трициклических систем, объединяющей в своей структуре нитропиразолил-1,2,4-оксадиазольный фрагмент с арильными, пиразольными или фуразановыми заместителями. Обоснованы выбор исходных компонентов и схема синтеза на основе хлорангидридов. Показано, что в ряде случаев возможно их использование без выделения и дополнительной очистки, что облегчает синтезы. Проведен

выбор основания, оптимальной оказалась малотоксичная и удобная система NaOH/ДМСО.

Подробно изучено кислотное нитрование полученных соединений, оценено влияние температуры, показана возможность селективного нитрования пиразолил-1,2,4-оксадиазолов с введением нескольких нитрогрупп. Синтезированные соединения охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа, включая рентгеноструктурный. Изучены специальные свойства полученных соединений включая чувствительность к удару и трению. Приказано, что чувствительность к удару изменяется в широких пределах от уровня близкого к ТЭН до близкого к ТНТ, при этом все вещества нечувствительны к трению, что является весьма интересным результатом. Следует отметить, проведенное диссертантом критическое сравнение полученных в работе результатов с опубликованными данными других авторов, при наличии расхождений проведен анализ их возможный причин.

Далее представлены разработанные автором методы синтеза изомерных 3-[5-(динитропиразолил)-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразанов с использованием 3-аминофуразанил-карбоксамидоксима. Получение производных нитрофуразана проведено классическим методом - окислением аминогруппы смесью 37% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{WO}_4$. Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения, строение соединения некоторых из них однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа. Исследовано влияние позиционной изомерии динитропиразольного фрагмента на свойства синтезированных соединений. Показано некоторое снижение термической стабильности нитропиразолофуразанов в сравнении с ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолами, однако она находится на хорошем уровне. Большинство из полученных соединений обладают чувствительностью к механическим воздействиям на уровне ТНТ.

В следующем разделе автором описан синтез первых представителей ранее неизвестного класса соединений – пиразолил-нитрофуроксанов. Выбрана схема на основе взаимодействия хлороксима пиразола с натриевой солью динитрометана с последующим нитрозированием. Полученные пиразолофуроксаны подвергали С-нитрованию в кислотных условиях и N-нитрованию малоокислотной смесью на основе трифиоруксусного ангидрида и нитрата аммония, что позволило получить и охарактеризовать четыре целевых вещества. Указанные соединения обладают умеренной термостабильностью и специальными свойствами на уровне ТЭН и октогена. Примечательно, что обнаружена термическая изомеризация обеих изомеров производных 3-нитрофуроксана.

Следующая часть работы посвящена изучению системы пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола в качестве основы для синтеза новых энергоемких соединений. Надо отметить, что в работе Хораняна Т.Э. впервые обнаружено образование 4-диазопиразол-5-нитриминов в реакции нитрования 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов, что заставило исследователя разработать альтернативный путь синтеза *N,N'*-незамещенного 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола – первого члена ряда нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов, который был с успехом получен и охарактеризован. Для двух синтезированных 4-диазопиразол-5-нитриминов предположена возможность их использования в качестве «зеленых» ИВВ обладающих большей термостойкостью и меньшей чувствительностью по сравнению с хорошо известным диазодинитрофенолом.

Третья глава (экспериментальная часть) включает подробные методики синтеза всех соединений, данные физико-химических методов анализа, подтверждающие их строение и достоверность полученных результатов в целом.

В заключении приведены выводы по диссертации, соответствующие представленному материалу и отражающие наиболее важные полученные результаты.

Научная новизна исследования заключается в том, что Хораняном Т.Э. разработаны общие методы синтеза пиразолсодержащих ансамблей, позволяющей синтезировать ряды региоизомерных нитросоединений. Для полученных нитропиразолсодержащих ансамблей установлены некоторые закономерности “структура-свойства”, определена чувствительность к удару и трению, термическая стабильность, особенности кристаллической структуры.

Впервые обнаружено раскрытие 1,2,3-триазольного цикла 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов в реакции кислотного нитрования с образованием 4-дiazопиразол-5-нитриминов представляющих собой потенциальные «зеленые» ИВВ.

Впервые синтезирован 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол – первый член ряда нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов который является перспективным блоком для синтеза новых энергоемких соединений.

Практическая значимость результатов, полученных Хораняном Т.Э., заключается в определении важных физико-химических и специальных свойств для новых энергоемких соединений. Получены новые соединения, сочетающих высокую термическую стабильность, низкую и умеренную механическую чувствительность, и высокие детонационные характеристики, что позволяет рекомендовать их для дальнейшего изучения в качестве потенциальных компонентов энергетических конденсированных систем.

К представленной на отзыв работе имеется ряд **замечаний и пожеланий**:

Хотя автором обоснован выбор схемы синтеза соединений, содержащих 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, на основе хлорангидридов кислот, хотелось бы более подробного рассмотрения альтернативных схем и их достоинств и недостатков;

Хотелось бы более подробного рассмотрения причин низкой чувствительности ряда синтезированных соединений к трению при умеренно-высокой чувствительности к удару.

Необходимо отметить, что замечания носят частный характер и не умаляют общих достоинств проделанной работы. Диссертация Т.Э. Хораняна **выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование** в области органической химии. Предлагаемые автором методы исследования хорошо обоснованы, корректны и согласуются с тенденциями и современными требованиями к исследованию такого типа объектов, что обеспечивает высокую **достоверность полученных в работе результатов**. По теме диссертации опубликованы 6 статей в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 5 тезисов докладов. Материалы работы докладывались на всероссийских и международных конференциях.

Диссертация хорошо оформлена и написана ясным языком. Формулировка и содержание выводов соответствует главным достижениям диссертации. **Автореферат аккуратно оформлен, полностью отражает содержание диссертации и соответствует требованиям ВАК РФ.**

Результаты диссертационной работы Хораняна Т.Э. могут представлять интерес как для фундаментальной науки, так и для прикладных исследований в области создания новых энергоемких соединений. Ее результаты могут быть использованы в химических учреждениях, проводящих исследования в области химии энергоёмких соединений, в частности ИОХ, ИХФ, ИНЭОС РАН, а также в учебных курсах на специальных факультетах КНИТУ, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева и других университетах страны.

Диссертационная работа Хораняна Тиграна Эдвардовича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским (докторским) диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Хоранян Тигран Эдвардович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, кандидат химических наук

Николай Владимирович Юдин

29.06.2025г.



Адрес:

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2

Тел.: (495) 496-60-27, факс: (495) 496-60-27

E-mail: yudin.n.v@muctr.ru

Подпись Н.В. Юдина удостоверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Д.Т.Н.



Н.А. Макаров