



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

К. Маркса ул., д.68, Казань, 420015
тел. (843) 231-42-00, факс (843) 238-56-94;
e-mail: office@kstu.ru, www.kstu.ru

ОКПО 02069639, ОГРН 1021602854965,
ИНН/КПП 1655018804/165501001

09.06.2025 № 160-1565/1-13

На № _____ от _____

Ученому секретарю
диссертационного совета 24.1.092.01
ФГБУН Институт органической
химии им.Н.Д.Зелинского
Российской Академии наук
(ИОХ РАН)

Газиевой Г.А.

119991 г. Москва,
Ленинский проспект, 47

На Ваш исх.№ 12104-66/б/н у.с.
от 18.04.2025

Выражаем свое согласие выступить в качестве ведущей
организацией на диссертацию Хоранян Тиграна Эдвардовича

**«НОВЫЕ НИТРОПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ АНСАМБЛИ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА»**

на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Отзыв подготовлен кафедрой «Химии и технологии органических
соединений азота» ФГБОУ ВО КНИТУ.

И.о. проректора по научной
работе и инновациям, д.т.н.



И.М.Гильмутдинов

Исп. Ахтямова З.Г.
Тел. 8-843-231-40-78

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе
Хоранян Тиграна Эдвардовича
«Новые нитропиразолсодержащие ансамбли: синтез и свойства» по специальности 1.4.3. Органическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Полное название организации в соответствии с уставом и сокращенное название	Название структурного подразделения, составляющего отзыв	ФИО (полностью), ученые степени, ученые звания, должности лиц, подписывающих отзыв; Контактная информация (сайт, почтовый адрес и e-mail)	Список основных публикаций работников ведущей организации, подписывающих отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)	Кафедра «Химии и технологии органических соединений азота»	И.о. проректора по научной работе и инновациям Гильмутдинов Ильфар Маликович Сайт: http://www.kstu.ru Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68 Тел.: +7 (843) 231-89-47, E-mail: office@kstu.ru Заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота (ХТОСА),	1. Гильманова Т.Б., Петров Е.С., Гильманов Р.З., Мухаметов Т.Р., Краснов И.В., Никитин В.Г., Ляпин Н.М. Синтез и свойства диазоперхлоратов бензоила с атомами галогенов в ароматическом ядре (ДСП) // Химия и технология энергонасыщенных материалов. 2025, в.2, с.116-118 2. Чалилов Д.Р., Ахтямова З.Г., Гильманов Р.З. Изучение способов синтеза 5,5'-диамино-4,4'-динитробисимидазола-2,2' В сборнике: Химия нитросоединений и аминокислот. сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 65-летию лаборатории нитросоединений РГПУ им. А. И. Герцена. Санкт-Петербург, 2024. С. 85-86. 3. Никитин В.Г., Гильманов Р.З., Ляпин Н.М., Ахтямова З.Г., Фартдинов Л.Ф. Синтез, строение и химические свойства фтординитроалканолов, XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия, Сборник тезисов докладов в 7 томах, Том 6. – М: ООО «Адмирал Принт», 2024. – 367 с 4. Романова С.М., Мадыкина А.М., Ахтямова З.Г. Получение искусственных полимеров на основе целлюлозы // Вестник технологического университета. 2024, т.27, в.3, с.52-57. 5. Ruslan Z Gilmanov, Valeriy G. Nikitin, Farit G. Khayrutdinov, Kirill V. Strizhenko, Kyrill Yu. Suponitsky, and Aleksei B. Sheremetev / 8-Oxo-4H,8H-bis(furazano)[3,4-b:3',4'-c]pyridine 1,7-dioxide: A new high-density insensitive

доктор химических наук, профессор Гильманов Руслан Замильевич Сайт: http://www.kstu.ru Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68 Тел.: +7 (843) 231-40-78, E-mail: r-z- gilmanov@rambler.ru Доцент каф. ХТОСА Ахтямова З.Г. Кандидат химических наук, доцент, Сайт: http://www.kstu.ru Адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68 E-mail: akhtyamovazg@corp.knrtu .ru	explosive// Mendeleev Communications. 2022, Bd.32, p.114-116. 6. Ахметова А.Г., Микрюков Г.К., Ахтямова З.Г., Нагорнова О.А., Гильманов Р.З. О возможности синтеза нитроимидазотриазинонов // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25. № 1. С. 5-7. 7. Гильманов Р.З., Хайрутдинов Ф.Г., Ситдикова А.Ш. / Синтез нитропроизводных пиридофуранов и изучение их свойств // Сборник трудов VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», 8-10 сентября, 2021 год (г. Бийск, с. 11-13). 8. Никитин В.Г., Гильманов Р.З., Мухаметшина А.М., Гумеров Ф.М., Фартдинов Л.Ф., Хайрутдинов Ф.Г. / Синтез энергоемких соединений фуранового ряда на основе β-дикетонатов // Англо-русский химический журнал «Бутлеровские сообщения». №9, том 68, с. 118-120, 2021. 9. Гильманов Р.З., Фалыхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Ситдикова А.Ш., Никитин В.Г., Максютин А.С. / Синтез и свойства нитропроизводных пиридофуранов // Вестник технологического университета. 2021. Т. 24, №6 с. 13-17. 10. Нагорнова О.А., Ахтямова З.Г., Гильманов Р.З., Беляков А.В., Силютин И.А. / Применение высокоэнергетических материалов на основе солей 4,4',5,5'-тетранитробисимидазола-2,2' в составах // Сборник трудов VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», 8-10 сентября, 2021 год (г. Бийск, с.42). 11. Димухаметов Р.Р., Фадеев Д.В., Агеев В.Н., Гильманов Р.З., Тимофеев Н.Е. и др. Разработка пастообразных ударно-воспламеняющих составов, не содержащих тяжелые металлы // Англо-русский химический журнал «Бутлеровские сообщения». №9, том 67, с.51-55, 2021. 12. Гильманов Р.З. Фалыхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Никитин В.Г., Ахтямова З.Г. / Химия нитропроизводных пиридина (монография) // Казань, КНИТУ. 2021.138с.
--	---

И.о. проректора по
научной работе и инновациям, д.т.н.
« » 2025 г.

Гильмутдинов И. М.

Утверждаю

И.о. проректора по научной
работе и инновациям

ФГБОУ ВО «КИТУ»

доктор технических наук,

Гильмутдинов И.М.

« »

2025 г.

Отзыв ведущей организации
на диссертацию Хоранян Тиграна Эдвардовича
«НОВЫЕ НИТРОПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ АНСАМБЛИ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность работы Хоранян Т.Э. обусловлена повышенным интересом химиков-органиков к области синтеза и изучения свойств энергоемких соединений, в ряду новых структур-гибридных гетероциклов, обладающих наряду с высокими энергетическими характеристиками, повышенной безопасностью: низкая чувствительность к различным видам импульса, высокая термическая стабильность и др.)

Одним из таких классов являются нитропиразолы – которые обладают выгодным с точки зрения термодинамики сочетанием физико-химических свойств, именно как объекты, имеющие высокую энтальпию образования и пониженную, по сравнению с другими классами чувствительность к механическим воздействиям. Эти свойства гетероцикла делают нитропиразолы перспективными объектами для синтеза новых энергоёмких соединений, обладающих комплексом полезных свойств, которые могут найти применение для создания энергонасыщенных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Однако, несмотря на довольно широкие исследования в химии нитропиразолов, многие аспекты их синтеза, модификации и изучения физико-химических свойств мало исследованы.

Современные подходы при конструировании новых перспективных энергоемких соединений базируются на использовании ансамблей полиазотистых гетероциклов, где путем варьирования и научно-обоснованного выбора типа гетероцикла и последовательности и пространственного их сочленения по термодинамически выгодным положениям молекул, вкупе с нужным сочетанием эксплозифорных групп,

позволит модифицировать их физико-химические и энергетические свойства. Несмотря на значительный интерес к нитропиразолам, на момент начала этой работы, структуры подобного типа были представлены лишь единичными примерами. Скудность информации по свойствам нитропиразолов как объектов будущих энергонасыщенных структур, привело к необходимости автора настоящей работы к разработке подходов к синтезу и изучению свойств пиразол-содержащих ансамблей гетероциклов, изучить особенности синтезов таких сложных молекул, определить маршруты реакций, установить структуру промежуточных и конечных продуктов и оценить их свойства как энергонасыщенных соединений.

Целью исследований автора являлось: 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. Важным направлением исследований являлось изучение влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление закономерности структура – свойство.

Структура 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.

Научная новизна работы заключается:

- в синтезе новых изомерных пиразолил-1,2,4-оксадиазолов и разработке методик исчерпывающего селективного введения нитрогрупп в молекулу пиразолил-1,2,4- оксадиазолов методами нитрования в различных кислотных средах;
- в разработке метода конструирования ансамблей 3-(1,2,4-триазолил)-4-нитрофуранов, сочленённых с 3,4- и 3,5-динитропиразольным фрагментом, с получением региоизомерных производных в данном ряду соединений;
- в впервые разработанных селективных методов синтеза региоизомерных нитропроизводных пиразолил-фуроксанов;
- в впервые обнаруженной для *N*-незамещенных 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов, возможности раскрытия 1,2,3-триазольного цикла в условиях кислотного нитрования с образованием соединений нового типа – 1-*R*-3-*R*-4-диазопиразол-5-нитримин;
- в впервые полученным *N,N'*-незамещенном 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазоле, который может представить перспективную аннелированную основу для синтеза новых энергоёмких соединений;
- научной новизной исследований является значительное расширение созданной базы новых нитропиразолов и сочлененных ансамблей гетероциклов, структура которых доказана современными методами физико-химических исследований (ЯМР H^1 , РСА, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты, расчеты взрывчатых характеристик и определение

термической стабильности и чувствительности к механическим воздействиям, проведенные на современных приборах по новым методикам, дающим дополнительную информацию по некоторым важным параметрам энергонасыщенных систем.

Еще одним вкладом в научную новизну является представление широкого, объективного литературного материала и проведенный автором анализ по химии и свойствам как нитропириазольного цикла, так и продуктам его модификации.

Практическая значимость исследований заключается:

- в определении по современным и гостированным методикам практически важных физико-химических и специальных характеристик новых гетероциклических ансамблей нитросоединений;

- найдены, синтезированы и охарактеризованы соединения, обладающие оптимальным сочетанием высокой термической стабильности, положительной энтальпией образования, приемлемой плотностью и высокими значениями расчётных детонационных характеристик, что позволяет рекомендовать их для дальнейшего изучения в качестве потенциальных компонентов новых энергетических материалов. Выявлено влияние региоизомерии на свойства энергоемких ансамблей и установлены некоторые закономерности «структура-свойства», которые помогут в дальнейшем синтезировать комбинацию азотсодержащих молекул с оптимальными физико-химическими характеристиками, предъявляемыми к новым энергонасыщенным структурам.

Теоретическая значимость исследований заключается в разработке маршрутов химических реакций, приводящих к образованию ансамблей, состоящих из пиразольных, триазольных, оксадиазольных, фуразановых и фуроксановых структур с различными эксплозофорными группами: нитрогруппа, тринитрометильная группа, аза- и азокси- группы, нитриминная, а также изучении и анализе физико-химических свойств, детонационных параметров, термической стабильности и чувствительности новых энергонасыщенных систем. Причем, синтезированы объекты с высокими значениями скоростей детонации превышающих НМХ, имеющих довольно низкую чувствительность к механическим воздействиям и высокую термическую стойкость.

Автор работы отмечает, что несмотря на заметный прогресс в конструировании энергоемких нитропиразолов, проведенных Российскими и зарубежными исследователями, полиядерные ансамбли и аннелированные структуры, представляют огромный синтетический потенциал. Кроме того, имеются широкие синтетические возможности использования позиционной изомерии в модификации свойств синтезируемых соединений, а это направление пока изучено недостаточно. Настоящая работа направлена на разработку подходов и методов синтеза изомерных полиядерных линейно-связанных ансамблей и аннелированных полигетероциклов, включающих нитропиразольный фрагмент и другие азотсодержащие циклы с эксплозофорными группами, а также изучению их физико-химических и

энергетических свойств.

Современные исследования в области энергоемких соединений заключаются в поиске баланса между энергетической эффективностью и стабильностью. С этой точки зрения 1,2,4-оксадиазол, является одним из фрагментов, для создания перспективных энергонасыщенных ансамблей – как основа для создания новых энергоемких систем. 1,2,4-Оксадиазол, по сравнению с изомерными оксадиазолами, имеет среднюю энтальпию образования 101 кДж/моль (1,3,4-оксадиазол – 72 кДж/моль, 1,2,3-оксадиазол – 158 кДж/моль, 1,2,5-оксадиазол – 217 кДж/моль).

Анализ литературного материала проведенный Хоранян Т.Э. (раздел 1, изложен на 46 страницах машинописного текста) и собственный задел в этой области, показал, что до начала настоящей работы нитропиразолил-1,2,4-оксадиазолы были малоизвестны. Поэтому, автор поставил задачу разработать методы синтеза гетероциклических фрагментов, позволяющих получать позиционные изомеры, в количествах, необходимых для определения физико-химических и специальных свойств и затем определять направления дальнейшей работы для синтеза ансамблей, сочетающих перспективные свойства отдельных фрагментов.

Раздел 2.1. обсуждения результатов, посвящен синтезу и изучению нитропроизводных пиразолил-1,2,4-оксадиазолов.

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

Для реализации подхода А при создании 1,2,4-оксадиазольного цикла наиболее удобным методом является взаимодействие амидоксимов с производными карбоновых кислот. Для реализации такого подхода автором вначале были получены исходные амидоксимы и хлорангидриды. Амидоксимы с высокими выходами были получены из арилнитрилов и нитропиразолилнитрилов при кипячении с гидроксиламином в этаноле (схема 2.1) автореферата. Автором изучено ацилирование амидоксимов **1a-f** хлорангидридами **2a-e** в присутствии оснований в MeCN, ведущее к образованию соответствующих о-ациламидоксимов **3a-i** (схема 1). Найдено, что оксадиазолы **4a-i** могут быть получены с хорошими выходами из соответствующих о-ациламидоксимов при обработке двумя экв. NaOH. Диссертантом впервые 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.

Нуклеофильное замещение метокси-групп в этой структуре, приводит к

продуктам с высокой термической стойкостью. Сочетание чередующихся нитро- и аминок групп широко используется в дизайне высокоэнергетических соединений для получения термостабильных производных. Методом ТГ-ДСК установлено, что соединения **12–14** (схемы-3,4 автореферата) разлагаются в интервале 229-299 °С.

В результате, Хоранян Т.Э. 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. Дальнейшим нитрованием были введены дополнительные нитрогруппы. Нуклеофильным замещением метоксигрупп синтезированы 3-(нитропиразолил)-5-(о-аминонитрофенил)-1,2,4-оксадиазолы. По термической стойкости синтезированные объекты уступают ТАТБ, а их скорость детонации находится на уровне ТНТ. Полученные объекты позволили определить дальнейшие подходы синтеза целевых структур.

Автором не были использованы в качестве фрагментов ансамблей нитробензольные структуры, так на их основе получить более мощные структуры невозможно, вследствие наличия большого количества атомов углерода. Поэтому, дальнейшим этапом исследований, явился синтез региоизомерных 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Хоранян Т.Э. был разработан двухстадийный метод синтеза изомерных 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Ацилирование нитропиразол-амидоксимов **1e-g** соответствующими хлорангидридами нитропиразол-карбоновых кислот **2e-g** в ацетонитриле в присутствии триэтиламина, позволило ему получить ациламидоксимы **13a-i**. Их кипячение в АсОН приводит к замыканию 1,2,4-оксадиазольного цикла, давая региоизомерные нитропроизводные **14a-i** (схема 4 – автореферата).

Для ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **14**, оценено влияние изомерии на основные физико-химические и энергетические свойства. Экспериментальными и расчетными методами были оценены: плотность (d), температура плавления (T_m) и начала разложения (T_d), чувствительность к удару (IS) и трению (FS), а также энтальпия образования ($\Delta_f H$), скорость (D) и давление (P) детонации. Скорость детонации полученных объектов находится в пределах 7,1-7,4 км/с. Многие нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы обладают чувствительностью к удару на уровне ТНТ.

Согласно данным ДСК, хотя все соединения **14** являются термостойкими, разница в температурах начала их разложения достигает 80 °С. 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. Все образцы имеют низкую чувствительность 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**), по мнению автора диссертации, оказался наиболее перспективным (таблица 1 автореферата). Однако с этим, следует не

согласиться. Например, соединение **14 b** обладает чувствительностью к удару (IS – 12 Дж), а продукт **14d** имеет IS – 35 Дж. То есть, он менее чувствителен к удару, хотя его скорость детонации всего на 100 м/с меньше.

Далее, нитрованием 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов серно-азотной смесью автором получен ряд изомерных 3,5-три(нитропиразолил)- и тетранитропиразолил-1,2,4-оксадиазолов. При нитровании ди(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазола **14e** при 25 °С 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 °С удается пронитровать оба пиразольных фрагмента, что дает с количественным выходом тетранитропроизводное **16**.

Различия в реакционной способности нитропиразольных фрагментов, по мнению автора, согласуется с расчетами зарядов по Бейдеру, где нитропиразольный фрагмент в положении 3 является более электроизбыточным, из-за чего легче подвергается электрофильной атаке. Структура соединений однозначно подтверждена методом РСА.

Автором определена термическая стабильность полученных соединений. По данным ТГ-ДСК-установлено, что соединения, имеющие в своей структуре 4-нитропиразольный фрагмент, отличаются более высокой термической стабильностью.

Соединения **15a-f** (тринитропиразолы) и **16** (бис(3,4-динитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол) характеризуются положительными энтальпиями образования (от 384 до 414 кДж/моль). Расчетные значения скорости детонации составляют 7.6-8.3 км/с, а давление детонации – 26-33 ГПа. Чувствительность к удару у тринитропроизводных выше, чем у TNT и лежит в диапазоне 7-20 Дж. Соединение **16** (бис(3,4-динитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол) обладает чувствительностью к удару на уровне RDX и HMX.

Раздел 2.1.4. посвящен синтезу 3-(фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолам. Автором диссертации для создания фуразанил-1,2,4-оксадиазолов был использован 3-аминофуразанил-карбоксамидоксим. Путем ацилирования амидоксима хлорангидридами нитропиразолкарбоновых кислот в MeCN в присутствии Et₃N, были синтезированы ациламиноксимы которые после кипячения в AcOH замыкались в 1,2,4-оксадиазолы. Окисление аминов кислотой Каро приводит к нитрофуразанам, более мягким окислением системой KMnO₄ / HCl получены азофуразаны. Структура синтезированных фуразанил-1,2,4-оксадиазолов автором доказана методом РСА.

Фуразанил-1,2,4-оксадиазолы по данным ДСК (соединения **19a,b** и **20a-c**) начинают разлагаться при 205-260 °С. Несмотря на некоторое снижение термической стабильности в сравнении с дипиразолил-1,2,4-оксадиазолами **15**, нитрофуразаны **19a,b** являются термостойкими соединениями. Причем, аза-производные, являются менее стойкими. Соединения этой серии, кроме производных, содержащих 3-нито- и 3,4-динитропиразольный фрагменты, обладают чувствительностью к механическим воздействиям на уровне TNT.

Раздел 2.2. диссертации развивает дальнейшие исследования по синтезу и свойствам ансамблей, содержащих более высокоэнтальпийный гетероцикл –

1,2,4-триазол. Синтез ансамблей, содержащих триазольный фрагмент осуществлялся исходя из иминоэфира аминифуразанкарбоновой кислоты, который вводили в реакцию с гидразидами пиразолкарбоновых кислот. Образующиеся ациламидгидразоны кипячением в 5% растворе КОН циклизовали до 1,2,4-триазолов **26** и **27** (схема 9 – автореферата). При окислении аминифуразанов **26** и **27**, содержащих триазольные циклы, автором получены нитрофуразаны **28** и **29**. Ввести нитрогруппы в положения 3,4-пиразольного цикла удастся при нитровании **28** смесью $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ при 80 °С в течение 5 ч, структура **30**. Ввести нитрогруппы в положения 1 и 5 пиразольного фрагмента **29**, удастся в более жестких условиях, используя 20% олеум при 120 °С – структура **31**. Таким образом, физико-химические свойства двух полученных 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 изучены и выявлены существенные различия между ними. Автором установлено, что оба изомера **30** и **31** разлагаются после плавления при температуре 259 °С. Чувствительность к удару **31** составляет 4.4 Дж, для RDX (8.8 Дж). Чувствительность **30** ниже и составляет 7 Дж, скорость детонации – 8,5 км/с, для соединения **31** – 8,2 км/с.

Раздел 2.3. посвящен химии нитропиразолил-фуроксанов. Естественным продолжением исследований, проведенных Хоранян Т.Э. являются синтезы, направленные на создание ансамблей, сочлененных с фуроксановым фрагментом, как наиболее высокоэнтальпийным азотистым гетероциклом, на основе которого уже созданы перспективные высокоэнергетические соединения.

Для синтеза таких структур, хлороксим **32** (схема 10 автореферата), вводили в реакцию с двумя эквивалентами натриевой соли динитрометана в ДМФА и далее сразу нитрозировали, с образованием 3-нитрофуроксанового цикла – 3-нитро-4-пиразолилфуроксана **33**. Кипячением в дихлорэтаноле **33** образовывал изомер 4-нитрофуроксана **34**. **33** и **34** автор нитровал смесью $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ с образованием изомеров **35** и **36**, содержащие 4-нитропиразольный фрагмент. При этом положение N-оксидного фрагмента в фуроксановом цикле сохранялось.

Для осуществления N-нитрования **35** и **36** нитровали смесями $\text{NH}_4\text{NO}_3 / (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ в среде CH_2Cl_2 . При этом Хоранян Т.Э. были синтезированы N-нитропроизводные **37** и **38** выходами 78-88 %. Структуры изомеров **35-38** доказаны методом РСА. Мононито- и динитропиразол-нитрофуроксаны **35-38** имеют положительную энтальпию образования (322-435 кДж/моль), довольно высокую плотность (1,85-1,91 г/см³), что обеспечивает их высокие энергетические характеристики (таблица 5). По скорости детонации соединения **35-38** приближаются к НМХ, а по метательной способности (η) N-нитрованные соединения **37** и **38** немного его превосходят.

Диссертантом получены интересные факты: чувствительность к удару соединений **35-38** колеблется от уровня тетранитрата пентаэритрита (3 Дж) до уровня НМХ (~ 8 Дж). Значения чувствительности к удару не зависят от

количества нитрогрупп в пиразольном цикле, но зависят от положения N-оксидного фрагмента в фуроксановом кольце. Значения чувствительности к трению для **35-36**, имеющих одну нитрогруппу в молекуле пиразола, меньше, чем в **37-38**, имеющих две нитрогруппы. Таким образом здесь количество нитрогрупп является определяющим. И, несмотря на полученные высокие значения для скоростей детонации, все же такие ансамбли, содержащие фуроксанный фрагмент, являются довольно чувствительными соединениями, что нужно учитывать при конструировании других, более энергообогащенных моделей.

Раздел 2.4. является завершающим этапом диссертационной работы. Хоранян Т.Э. провел исследования в области синтеза и изучения свойств нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов.

Автор отмечает, что ряд N-оксидов пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов (РТ), содержащих нитрогруппы, представляет интерес в качестве энергонасыщенных соединений и ставит задачу разработать новые методы синтеза энергоемких производных системы РТ. Представляет интерес первый представитель этого ряда – N,N'-незамещенный-6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (соединение **39** в автореферате).

Новые и известные (РТ), автор синтезировал циклизацией 4-нитрозо-5-амино-пиразола с последующим окислением. Хоранян Т.Э. изучено нитрование производных 4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола крепкой азотной кислотой. Обнаружено, что наряду с прогнозируемым нитрованием фенильного кольца, неожиданно происходит раскрытие 1,2,3-триазольного цикла, нитрование аминогруппы и образование диазопиразолов нового типа: соединений – 3-R-4-диазопиразол-5-нитримин **45-48**. Строение новых соединений установлено методом РСА (рис. 7 автореферата). На основе распределения длин связей в молекулах, автором установлено их диазонитриминное строение. Раскрытие триазольного цикла в моноциклических триазолах и бензотриазолах, в условиях кислотного нитрования, неизвестно. Таким образом, Хоранян Т.Э. описан первый пример раскрытия 1,2,3-триазольного цикла в условиях реакции нитрования с образованием практически важных продуктов. Используя новые объекты, автор путем окисления, получил ряд интересных для последующих синтезов продуктов: карбоновые кислоты и их эфиры.

В спектрах ЯМР ^{14}N диазонитримин **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: $2192\text{-}2201\text{ см}^{-1}$, 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 N-динитрофенил-3-метил-4-диазо-5-нитримино-пиразол – соединение **46**, которое плавится с разложением при температуре $213\text{ }^{\circ}\text{C}$. Диазонитримины **45** (N-динитрофенил-4-диазо-5-нитриминопиразол) и **46** имеют скорости детонации 7.4 и 7.1 км/с соответственно. Экспериментально определенная чувствительность к удару и

трению для diaзонитриминов **45** и **46** составляет 3.5-5 Дж и 190-320 Н. По свойствам, их можно отнести к инициирующим энергонасыщенным соединениям. 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, автор предположил, что наличие заместителя, связанного с одним из атомов азота триазольного цикла, будет препятствовать раскрытию этой аннелированной системы. Для этого 4-фенилпиразоло-[3,4-*d*][1,2,3]-триазол – **40**, диссертант арилировал 1-хлор-2,4-динитробензолом в MeCN, в присутствии K₂CO₃ (схема 14), что дало с хорошим выходом единственный продукт – 4-фенилпиразоло-3-метил-[3,4-*d*][1,2,3]-2,4-динитрофенил-триазол – **51**. Нитрование **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. Ди-замещенная пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазольная система, при этом, оказалась стабильной.

Нитрование **51** смесью 100%-й серной и азотной кислот позволяет ввести три нитрогруппы в фенильное кольцо – соединение **53**.

На завершающем этапе (раздел.2.4.), Хоранян Т.Э. исследована возможность получения целевого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**39**) путем удаления полинитрофенильных заместителей в соединении **53**. Автором выявлено, что действие н **53** метанольным раствором аммиака (схема 15), приводит к образованию целевого продукта – 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**39**) с выходом 62%. Термическая стабильность синтезированных автором 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 автореферата). 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'*-незамещенный 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (**42**) имеет расчетное значение энтальпии образования 441 кДж/моль. Продукт **39** имеет максимальную среди полученных триазолов скорость детонации – 8,6 км/с, продукт **51** – 6,7 км/с, продукт **53** – 7,5 км/с. Продукт **51** имеет высокую чувствительность к удару (IS – 6Дж). Хотя для продукта **39**, автор данные чувствительности не приводит, можно предположить, что **39**, имея *T_d* – 155 °С, может проявлять свойства весьма чувствительного к механическим воздействиям продукта.

Подводя итоги исследований, проведенных автором можно сделать вывод, что проведено глубокое научное исследование, давшее развитие в органической химии азотсодержащих гетероциклов направления синтеза новых нитропиразолсодержащих ансамблей, сочетающих в себе различные

гетероциклические фрагменты (оксадиазолы, фуразаны, фуроксаны, триазолы с различными эксплозофорными группами), также обладающие положительной энтальпией образования, что привело к синтезу новых объектов в этом классе соединений, содержащих от малочувствительных энергоемких соединений до соединений по энергетическим характеристикам находящихся на уровне NMX. Научный вклад автора исследований заключается в разработке подходов к синтезу новых объектов, изучения их химических превращений в различных реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения, нитрования, окисления, циклизации с получением региоселективных продуктов. Строение и изученные свойства новых органических азотсодержащих ансамблей не вызывают сомнений, так как строение каждого соединения было доказано современными методами физико-химических исследований, включая элементный анализ, ИК, ЯМР H^1 , C^{13} спектроскопию, метод РСА. Полученные данные по строению органических молекул, автор сопровождает данными квантово-химических расчетов, что подкрепляет, уточняет и дополняет интерпретацию полученных результатов научных исследований. Как и намечено, в целях диссертации, автор старается решить главную научную задачу любых исследований: установления связи структура-свойство. В каждом разделе работы он анализирует свойства новых объектов – ансамблей, опираясь на результаты экспериментальных исследований и расчетных данных, отнеся те или иные структуры к соединениям, которые как энергоемкие, могут быть отнесены к разным группам, что принципиально важно для их дальнейшего использования и безопасности обращения с ними. Это главный принцип в конструировании и оценке свойств энергообогащенных молекул. От этого зависит дальнейшее направление развития намеченной концепции синтеза новых объектов с требуемыми – физико-химическими и энергетическими характеристиками.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации: автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационной работы.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия, а именно:

П. 2: открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования;

П.3: развитие рациональных путей синтеза сложных молекул.

Результаты работы могут быть использованы во многих организациях, занимающихся синтезом и изучением свойств гетероциклов: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГБОУ ВО «КНИТУ» (КХТИ), СПГТИ(ТУ), ИПХФ РАН г. Черноголовка, ИПХЭТ СО РАН, УРО РАН и др. Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы основываются на использовании при проведении исследований методов идентификации веществ, выполненных 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.

Личный вклад автора состоит в анализе и систематизации литературных данных о методах синтеза гетероциклических ансамблей на основе нитропиразолов и анализе их свойств, разработке методологии синтеза, выделения и идентификации новых представителей гетероциклического ряда, обработке и обсуждении полученных данных с использованием расчетных методов.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени опубликованы в печати, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК и международных рейтинговых изданиях. Степень апробации вполне соответствует предъявляемым требованиям к кандидатским диссертациям.

Работа заслушана на расширенном заседании кафедры Химии и технологии органических соединений азота ФГБОУ ВО «Казанский Национальный исследовательский технологический университет»,

Протокол № 6 от 14 мая 2025г.

Замечания по выполненной работе:

1. Для более объективного заключения о термической стойкости новых ансамблей на основе нитропиразолов и других гетероциклов, желательно иметь данные по кинетике термораспада.

2. Оценивая чувствительность к удару полученных гетероциклических ансамблей, желательно не привязывать синтезированный гетероциклический ансамбль только к конкретному объекту (известному энергонасыщенному соединению и количеству нитрогрупп, иногда эта связь очевидна), а постараться найти связь с каким-либо параметром молекулы (дипольный момент, $\text{РК}_{\text{ВН}}^+$, распределение электронной плотности в молекуле и т.п.).

3. При нитровании продукта 51 в схеме 14 автореферата, Хоранян Т.Э. использует 100-процентные кислоты. Объективно, такая структура, содержащая несколько атомов азота и фенильные ядра в молекуле гетероцикла, должна подвергаться протонизации. Не являлось ли более целесообразным провести нитрование смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида, где эффект протонизации менее выражен. Тем более, что выход конечного продукта 53 с тринитрофенильным фрагментом составляет 58%.

Однако, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Хоранян Т.Э., выполненной на высоком научном уровне, которая, вносит большой вклад в органическую химию нитропиразолов и других гетероциклов.

Заключение: считаем, что диссертационная работа Хоранян Т.Э. выполненная на актуальную тему: «Новые нитропиразолсодержащие ансамбли: синтез и свойства», представляет законченный научный труд, по критерию актуальности темы, научному уровню и новизне результатов исследований и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации п.9 «Положение о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013г. №842,

а Хоранян Тигран Эдвардович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Отзыв подготовили:

Заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота, доктор химических наук, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного Учреждения высшего образования – «Казанский Национальный исследовательский технологический университет»

Гильманов Руслан Замильевич
E-mail: r-z-gilmanov@rambler.ru

Кандидат химических наук, доцент той же кафедры

Ахтямова Зухра Галимулловна
420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68
Тел. 8-843-231-40-78

E-mail: r-z-gilmanov@rambler.ru
19 мая 2025г.



Р.З. Гильманов



З.Г. Ахтямова



Подписи профессора Гильманова Р.З. и доцента Ахтямовой З.Г. заверяю.
Ученый секретарь КНИТУ



И.А. Загидуллина