

Шаферов Александр Викторович

«Синтез новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл»

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 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/>

03 июля 2023 года

Дата приема к защите

06 июля 2023 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

07 июля 2023 года

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

На правах рукописи



ШАФЕРОВ

Александр Викторович

**СИНТЕЗ НОВЫХ ЭНЕРГОЁМКИХ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва, 2023

Работа выполнена в Лаборатории азотсодержащих соединений (№19)
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Ферштат Леонид Леонидович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией азотсодержащих соединений
ИОХ РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Аверина Елена Борисовна**
доктор химических наук, профессор кафедры
медицинской химии и тонкого органического синтеза
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Цховребов Александр Георгиевич
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
первый заместитель директора Объединенного
института химических исследований Российского
университета дружбы народов

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Северо-Кавказский федеральный университет»

Защита состоится 27 сентября 2023 г. в ____ часов на заседании Диссертационного совета
Д 24.1.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991, г.
Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте ИОХ
РАН: <http://zioc.ru/>. Автореферат размещён на официальном сайте Высшей аттестационной
комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по адресу:
<https://vak.minobrnauki.gov.ru/>

Автореферат разослан «_____» 2023 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 Д 24.1.092.01
Доктор химических наук

Г. А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из ведущих направлений современной органической химии является химия гетероциклических соединений. Среди разнообразных комбинаций гетероциклов уникальное место занимают полиазоткислородные системы, поскольку их свойства делают данный класс соединений перспективным для применения в различных областях науки и техники, таких как материаловедение, фармакология и т.д.

Основным объектом исследования в настоящей работе являются полигетероциклические производные 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и его *N*-оксида (фуроксана), которые являются высокоэнтальпийными и достаточно термически стабильными гетероциклами с повышенным содержанием азота и кислорода в структуре, что позволяет использовать их в качестве ценного структурного элемента для дизайна перспективных энергоёмких материалов нового поколения. Для улучшения функциональных свойств данных материалов зачастую необходима тонкая подстройка их молекулярной структуры. В случае фуроксанов, помимо введения в структуру гетероцикла разнообразных эксплозофорных групп, важным элементом является изомерия *N*-оксидного фрагмента, которая может оказывать влияние на свойства соединений. Более того, комбинация в одной структуре различных оксадиазольных циклов является мощным инструментом для получения оптимального баланса между термической стабильностью соединения, его эксплуатационными характеристиками и чувствительностью к механическому воздействию, определяющими возможности практического применения материала.

Кроме того, благодаря наличию экзоциклического атома кислорода в структуре фуроксаны дополнительно являются экзогенными донорами оксида азота (II) — универсального регулятора клеточного метаболизма, что делает их важными структурными единицами при конструировании новых типов гибридных фармакологически ориентированных гетероциклических структур. Таким образом, разработка новых методов направленной функционализации 1,2,5-оксадиазольного цикла является **актуальной** проблемой.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является разработка методов направленного получения новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл.

В процессе исследования необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Разработать новые эффективные методы построения гибридных энергоёмких структур на основе фуроксанового цикла, содержащих эксплозофорные заместители и/или дополнительные азольные фрагменты.
2. Создать метод конструирования гибридных фармакологически ориентированных структур на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного гетероциклов, а также изучить границы применимости метода.
3. Исследовать возможность получения нового структурного класса энергоёмких соединений — ионных жидкостей, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл в своей структуре.
4. Определить ключевые физико-химические свойства полученных в ходе исследования энергоёмких структур.

Научная новизна работы.

В ходе выполнения работы были разработаны новые методы синтеза гибридных энергоёмких структур на основе 1,2,5-оксадиазольного цикла. В частности, реализован метод синтеза ряда энергоёмких структур на основе сочленённых С-С связью фуроксановых циклов, содержащих дополнительные эксплозифорные группы.

Предложен метод синтеза гибридных тетрациклических энергоёмких структур на основе комбинации фуроксанового и 1,2,4-оксадиазольного/1,2,4-триазольного гетероциклов, сочленённых азо-группой и содержащих эксплозифорные заместители.

Разработан метод конструирования *N*-(гетарил) и *N*-(арил)аминотетразолов на основе тандема реакций электроциклизации/гидролиза азидогидразонов. На основе данного метода были получены новые гибридные фармакологически ориентированные структуры, содержащие 1,2,5-оксадиазольный и тетразольный фрагменты.

Впервые получены ионные жидкости на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и *N*-метилимидазольного гетероциклов, содержащие эксплозифорные анионы.

Практическая значимость.

Проведено определение ключевых физико-химических и специальных свойств всех полученных в работе энергоёмких структур, в результате чего выявлены наиболее перспективные соединения для дальнейшего изучения в качестве потенциальных взрывчатых веществ.

Созданы и успешно реализованы удобные и эффективные синтетические стратегии конструирования гибридных фармакологически ориентированных *N*-(1,2,5-оксадиазолил)аминотетразолов.

Определены ключевые физико-химические характеристики впервые полученных в работе ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола и *N*-метилимидазола, что позволяет рекомендовать данные соединения для дальнейшего изучения в качестве перспективных компонентов топлив.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка методов конструирования новых энергоёмких структур на основе бифуроксанов, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.
2. Синтез энергоёмких тетрациклических структур на основе фуроксанилазолов, сочленённых азо-мостиком, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.
3. Разработка метода синтеза фармакологически ориентированных *N*-(гетероарил)аминотетразолов на основе тандема реакций электроциклизации/гидролиза *N*-(гетероарил)азидогидразонов.
4. Синтез ранее неизвестных ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными

спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Pardubice, Czech Republic, 2020), 6th International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems» (Saint-Petersburg, 2021), IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021), Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, 2021), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2022), The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Moscow, 2022), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Домбай, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20074) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00069).

Структура и объём работы. Представленная работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей, списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 141 страницах машинописного текста, включает в себя 20 рисунков, 69 схем, 39 таблиц. Библиографический список включает в себя 165 наименований.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным способам построения и функционализации 1,2,4-оксадиазольного цикла с привлечением современных систем сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей, монографий и книг. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно проводил выделение и очистку конечных продуктов реакций. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. ЯМР-исследования синтезированных соединений проводились лично соискателем, а также сотрудниками Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ФГБУН ИОХ РАН Е. Д. Даевой и А. Н. Фахрутдиновым. Рентгеноструктурный анализ некоторых синтезированных соединений проводился в ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (к.х.н. И. В. Ананьев, к.х.н. А. О. Дмитриенко), а также в Отделе структурных исследований ФГБУН ИОХ РАН. Порошковые рентгеноструктурные исследования некоторых синтезированных соединений были выполнены в Институте физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна РАН. Определение термической стабильности ряда синтезированных соединений методом дифференциально-сканирующей калориметрии и их чувствительности к механическим воздействиям проводилось коллективом лаборатории энергетических материалов Федерального

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Рассмотрение методов синтеза полигетероциклических ансамблей, содержащих изомерные оксадиазольные фрагменты, а также детальное сравнение физико-химических и специальных свойств полученных соединений свидетельствует о возможности дальнейшего развития методологии получения новых энергоёмких материалов, основанной на объединении в структуре молекулы изомерных азольных фрагментов с эксплозифорными заместителями, такими, как нитро ($-\text{NO}_2$), азидная ($-\text{N}_3$), азо ($-\text{N}=\text{N}-$), а также циано ($-\text{CN}$) и amino ($-\text{NH}_2$) группа. Благодаря наиболее высокому значению энтальпии образования (226 кДж/моль) фуроксан (1,2,5-оксадиазол-2-оксид) является одним из наиболее перспективных азолов для создания новых энергоёмких соединений, в то время как введение в структуру комбинации изомерных азольных гетероциклов позволяет управлять эксплуатационными характеристиками полученных структур, в частности чувствительностью к механическим воздействиям и термической стабильностью соединения. В соответствии с этим, в настоящей диссертационной работе исследованы методы конструирования новых гибридных энергоёмких структур на основе комбинации фуроксанового цикла с изомерными оксадиазольными фрагментами и дополнительными эксплозифорными группами, в частности производные бифуроксанов и фуроксанилазолы, сочленённые азо-мостиком. Кроме того, были исследованы методы получения широкого ряда бигетероциклических фармакологически ориентированных структур на основе 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного фрагментов, а также впервые получены энергоёмкие ионные жидкости, содержащие в своём составе 1,2,5-оксадиазольный цикл. Для всех полученных энергоёмких соединений детально исследованы их физико-химические и специальные свойства.

1. Энергоёмкие структуры на основе бифуроксанов

Целью первого этапа диссертационного исследования являлась разработка метода синтеза энергоёмких производных бифуроксана, содержащих эксплозифорные заместители ($-\text{NO}_2$ и $-\text{N}_3$), а также определение их физико-химических и специальных свойств. Поскольку, как правило, термическая стабильность и плотность региоизомерных нитрофуроксанов отличаются, региоизомерия *N*-оксидного фрагмента может оказывать существенное влияние на свойства энергоёмких материалов на основе фуроксана.

Ранее группой проф. Klapötke было проведено окисление 4,4'-диамино-3,3'-бифуроксана, однако целевое динитропроизводное было получено в следовых количествах и охарактеризовано исключительно методом PCA. [Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 5808] Для разработки надёжного и воспроизводимого метода синтеза целевого энергоёмкого соединения была проведена оптимизация условий окисления. Исходный диаминобифуроксан **3** был получен окислением диаминотетраоксима **1** бромом в соляной кислоте с последующей термической изомеризацией фуроксановых фрагментов в соединении **2** в диоксане (схема 1).

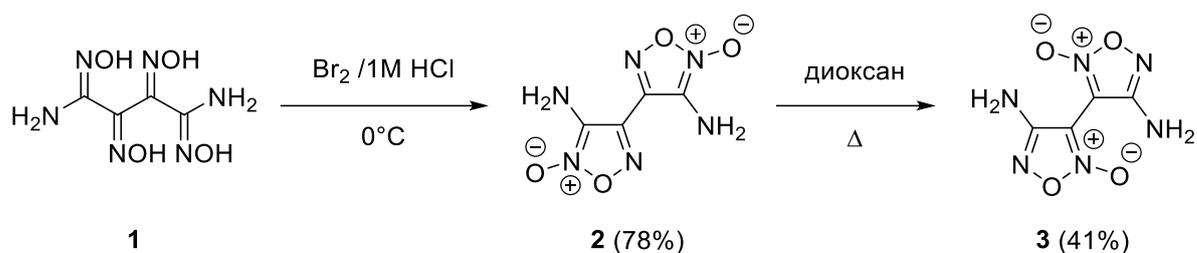
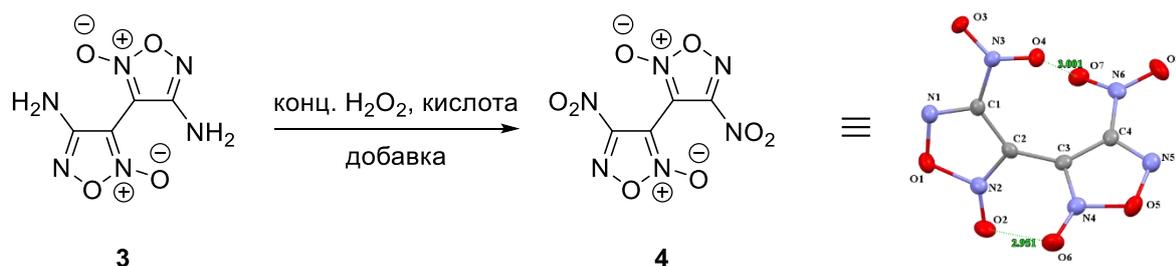


Схема 1

При попытке воспроизвести известные условия окисления аминогрупп при фуруксановом цикле удалось получить целевой продукт **4** в следовых количествах. Предположительно, результат реакции объясняется крайне низкой реакционной способностью аминогрупп ввиду сильного электроноакцепторного эффекта двух фуруксановых циклов. В связи с этим, для окисления было решено использовать высококонцентрированную перекись водорода (93%) и пониженное содержание окислительной добавки (персульфата аммония или вольфрамата натрия (1 экв.)), что позволило увеличить выход целевого соединения до 35–38%. Замена серной кислоты на метансульфовую привела к гомогенизации реакционной смеси и позволила значительно увеличить выход продукта реакции, а наибольший выход (64%) был достигнут при использовании в качестве добавки двух эквивалентов Na_2WO_4 (табл. 1).

Таблица 1. Оптимизация условий реакции для синтеза соединения **4**^[a]



Опыт	Концентрация H_2O_2 , %	Кислота	Добавка (экв.)	Время, ч	Выход, % ^[б]
1 ^[в]	50	98% H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (12)	5	Следы ^[г]
2	93	98% H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1)	4	38
3	93	98% H_2SO_4	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	4	35
4	93	MeSO_3H	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	4	58
5	93	MeSO_3H	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	4	64
6	93	MeSO_3H	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	4	55
7	93	MeSO_3H	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2)	4	41

^[a]Условия реакции: конц. H_2O_2 (10 мл), кислота (3 мл), добавка, 5–10 °С, далее диамин **3** (1 ммоль), 20 °С.

^[б]Указаны выходы выделенных продуктов. ^[в]Условия реакции описаны в работе [*Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5808].

^[г]Зафиксировано методами ТСХ и спектроскопии ЯМР ^{14}N .

Стратегия синтеза энергоёмких изомерных азидонитробифуруксанов основана на трансформации 4-аминофуруксан-3-карбоксамида **8**, легко получаемого из малонового эфира **5** в несколько стадий. Нитрование в кислой среде моногидразида калиевой соли **6** позволяет получить ди(азидокарбонил)фуруксан, который крайне нестабилен и далее вводится в перегруппировку Курциуса с образованием 4-амино-3-азидокарбонилфуруксана **7**, а дальнейшая обработка водным аммиаком приводит к целевому соединению **8** (схема 2).

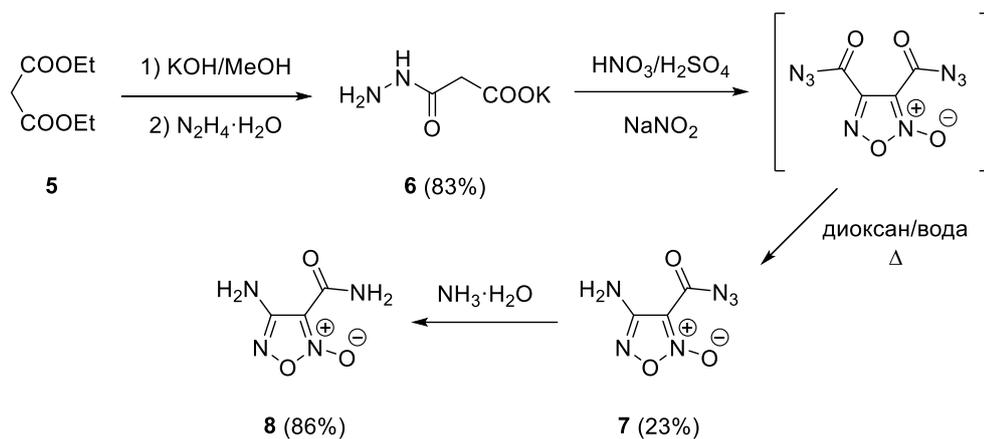


Схема 2

Реакция диазотирования и обработка полученной диазониевой соли азидом натрия приводит к образованию азидофуроксана **9**, последующая дегидратация которого позволяет получить нитрил **10**. После двухстадийной модификации нитрильной группы образуется (фуроксанил)хлоросим **11**, который подвергается одnoreакторному каскадному процессу ацилирования-нитрозирования-циклизации с образованием целевого 3-нитробифуроксана **12** (схема 3). Хотя энергоёмкое производное **12** ранее было описано [*Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4268], его физико-химические и специальные свойства не были изучены. Для оценки влияния положения *N*-оксидного фрагмента в паре региоизомеров на свойства, 3-нитрофуроксанный фрагмент в структуре **12** был термически изомеризован в соответствующий 4-нитробифуроксан **13**. Было найдено, что мономолекулярная реакция протекает практически количественно при кипячении в смеси MeNO₂-CCl₄ (бинарный азеотроп 34:66, мольное соотношение 1:1, T_{кип.} = 71.3°C), в то время как кипячение в других растворителях (ТГФ, CCl₄, бензол, диоксан) приводит к быстрому разложению исходного соединения.

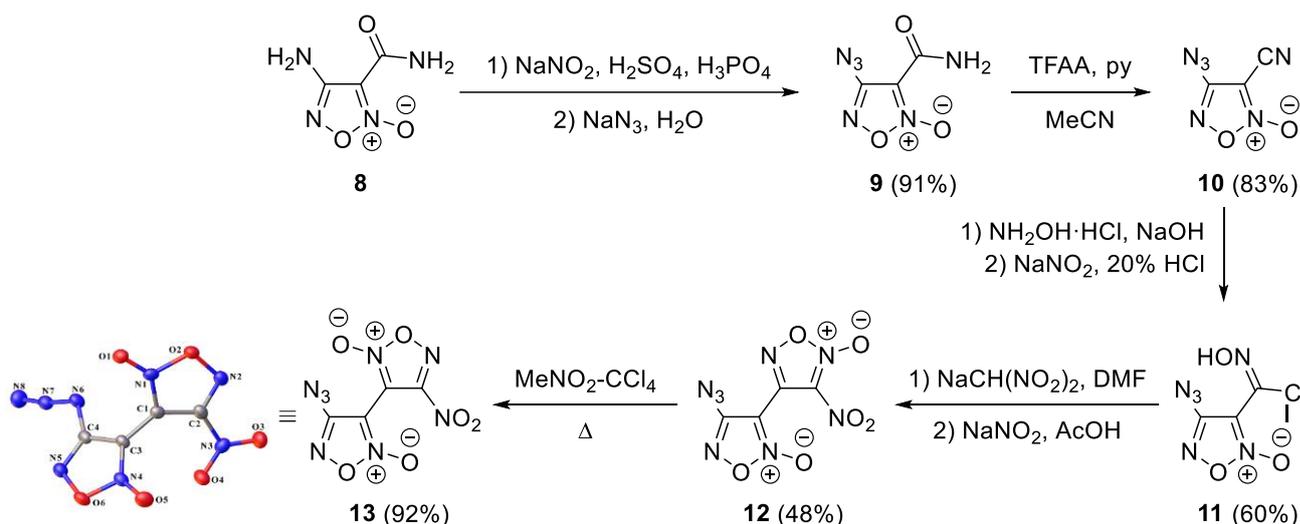


Схема 3

Для полученных соединений было изучена термическая стабильность методом ДСК. Два региоизомерных азидобифуроксана **12** и **13** разлагаются схожим образом, что проявляется в виде экзотермического пика, начинающегося от 110 °С и далее слабого подъёма около 200 °С (рис. 1). Для соединения **13** наблюдается пик плавления при 87 °С, отсутствующий у

соединения **12**, представляющего собой вязкую жидкость. В ряду полученных бифуроксанов динитробифуроксан **4** является наиболее термостабильным соединением, разлагающимся при температуре 146°C, практически сразу после плавления ($T_{пл.} = 135^\circ\text{C}$).

Для полученных соединений экспериментально были определены чувствительность к удару и трению. Бифуроксан **4** имеет такую же чувствительность к удару, как энергоёмкий CL-20, в то время как азидофуроксан **13** ещё более чувствителен. Жидкость **12** также имеет высокую чувствительность к удару, однако её использование более безопасно по сравнению с нитроглицерином. Чувствительность к трению для соединений **4** и **13** достигает почти 30 Н, что выше, чем у нитроэфиров (например, тетранитрата пентаэритрита).

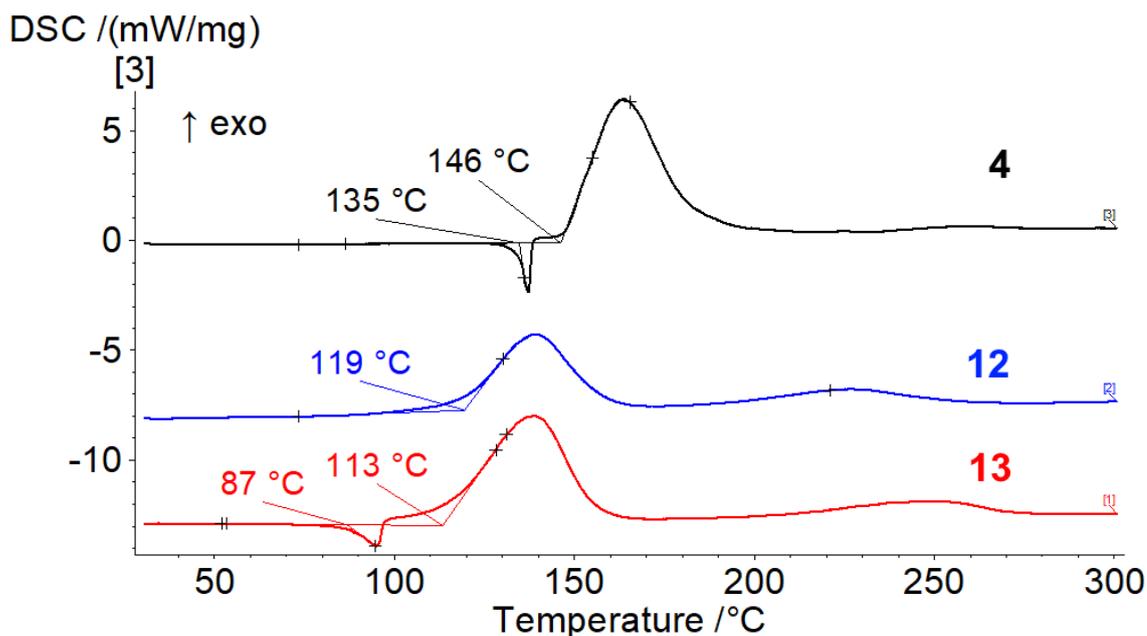


Рис. 1. Кривые ДСК для бифуроксанов **4**, **12** и **13**, скорость нагрева 5 К/мин

Синтезированные бифуроксаны имеют высокое содержание азота (32.3–43.8%) и положительный кислородный баланс до СО. Расчётные энтальпии образования соединений **4**, **12** и **13** превышают таковые у известных используемых в практике взрывчатых веществ. Региоизомеры **12** и **13** имеют более высокую энтальпию образования (762–777 кДж/моль) по сравнению с динитробифуроксаном **4** (449 кДж/моль) благодаря содержанию в структуре азидной группы. С учётом экспериментальных значений плотности полученных соединений и расчётных данных по энтальпиям образования были определены значения скорости и давления детонации полученных бифуроксанильных структур по методу Пепекина-Лебедева (табл. 2). Обнаружено, что жидкий 3-нитрофуроксан **12** обладает высокими детонационными характеристиками, которые сравнимы с таковыми у гексогена и превышают параметры нитроглицерина. Поскольку региоизомерный 4-нитрофуроксан **13** имеет более высокую плотность, его детонационные параметры ещё более высокие и сравнимы с таковыми у октогена. Детонационные характеристики структуры **4** достигают уровня CL-20, одного из самых мощных взрывчатых веществ. Ещё одним важным параметром для энергоёмких материалов является теплота взрыва, которая отражает возможность перевода энергии взрыва вещества в работу. Теплота взрыва бифуроксана **4** составляет 15.3 кДж/см³, что существенно

превышает аналогичное значение не только для бензотрифуроксана (13.3 кДж/см³) и CL-20 (13.5 кДж/см³), но и для октанитрокубана (15.2 кДж/см³).

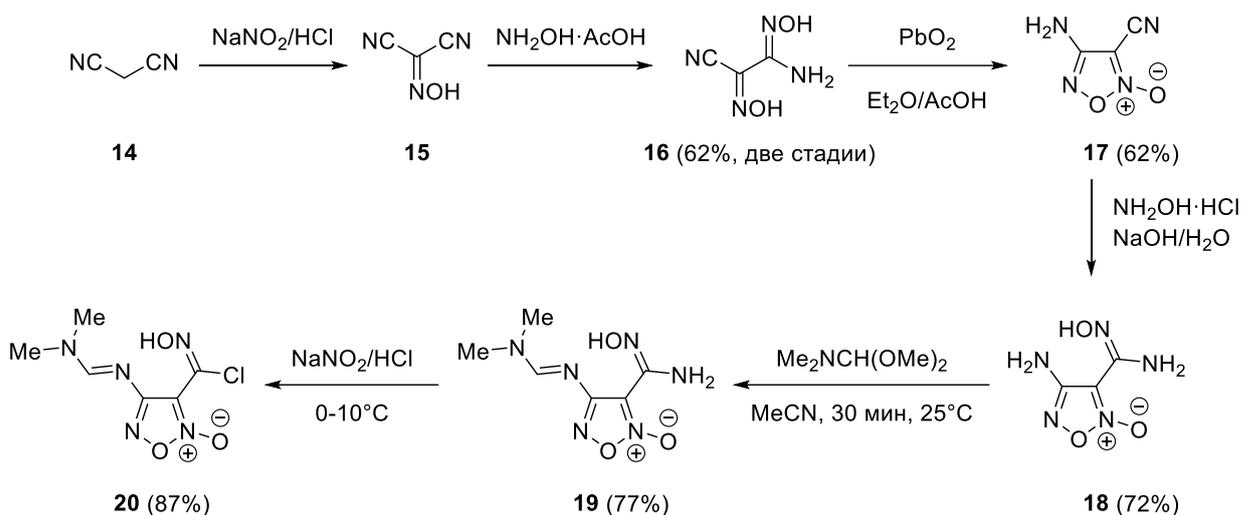
Таблица 2. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений **4, 12, 13**

№	T _{разл.} ^[а] , °С	ρ ^[б] , г/см ³	Ω _{CO} ^[в] , %	Ω _{CO₂} ^[г] , %	N ^[д] , %	ΔH _{f,solid} ^[е] , кДж/моль	IS ^[ж] , Дж	FS ^[з] , Н	D ^[и] , км/с	P ^[к] , ГПа	Q ^[л] , кДж/см ³
4	146	1.97 ^[м]	+24.6	0	32.3	449	3.9	26	9.75	45.0	15.3
12	119	1.75	+12.5	-12.5	43.8	777	0.7	—	8.95	35.2	13.9
13	113	1.83 ^[м]	+12.5	-12.5	43.8	762	2.0	32	9.28	38.1	13.9
RDX	204	1.80	0	-21.6	37.8	70.3	8	140	8.87	35.5	11.2
HMX	280	1.91	0	-21.6	37.8	75	7	150	9.31	40.6	11.8
CL-20	229	2.04	+11.0	-11.0	38.4	403	4	110	9.77	46.6	13.5
BTF	253	1.90	0	-38.1	33.3	581	3	140	8.77	36.6	13.3
NG	143	1.60	+24.7	+3.5	18.5	-380	<0.2	—	7.78	25.5	9.9

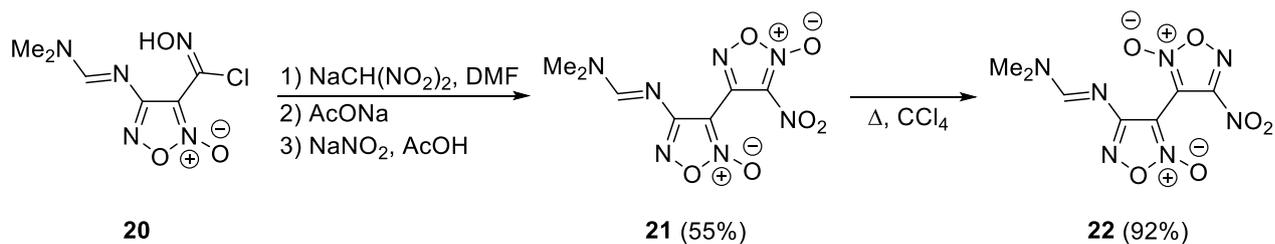
[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Плотность измерена газовым пикнометром (298 К). [в] Кислородный баланс (до CO) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [г] Кислородный баланс (до CO₂) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-2a-b/2)/MW. [д] Содержание азота. [е] Расчётная энтальпия образования. [ж] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [з] Экспериментально определённая чувствительность к трению. [и] Скорость детонации. [к] Давление детонации. [л] Теплота взрыва. [м] Рентгеновская плотность.

Поскольку 4-азидо-3'-нитро-3,4'-бифуроксан **12** имеет хороший кислородный баланс (+12.5% до CO) и детонационные параметры, превышающие таковые у нитроглицерина, обладая при этом более низкой чувствительностью к удару, это делает его потенциальным компонентом бездымных пороховых смесей. 4-Азидо-4'-нитро-3,3'-бифуроксан **13** имеет более низкую чувствительность к механическим воздействиям и более высокие детонационные параметры, что позволяет рекомендовать его как альтернативу тетранитратопентаэритриту. Динитробифуроксан **4** имеет детонационные параметры, сравнимые с CL-20, а также исключительно высокую теплоту взрыва среди синтезированных структур, что делает возможным его потенциальное применение в качестве компонента топливных смесей или окислителя.

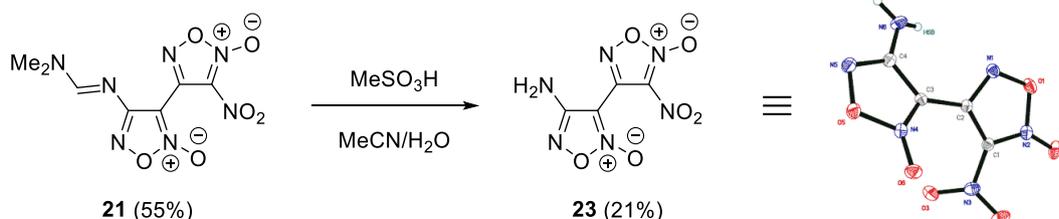
В рамках дальнейшего поиска методов получения энергоёмких структур нового типа на основе сочленённых C—C связью оксадиазолов были предприняты попытки синтеза серии новых полигетероциклических ансамблей на основе изомерных аминоксадиазолов в качестве составных блоков. Для реализации этой задачи коммерчески доступный малонодинитрил **14** был нитрозирован, а образующийся оксим **15** введен в реакцию с 1 эквивалентом ацетата гидроксилamina для получения аминоксианглиоксима **16**. Окисление соединения **16** под действием диоксида свинца приводит к образованию 4-амино-3-цианофуроксана **17**, присоединение к которому гидроксилamina даёт амидоксим **18**. Для успешной трансформации амидоксимного фрагмента в хлороксим предварительно необходимо было защитить аминоксигруппу при фуроксановом цикле, для чего был использован диметилацеталь диметилформамида. Полученный защищенный амидоксим **19** далее был успешно трансформирован в соответствующий хлороксим **20** в стандартных условиях (схема **4**).



3-Нитробифуроксан **21** был успешно синтезирован из фуроксанилхлороксима **20** по тому же приведённому ранее методу, что и структуры **12** и **13**. При дальнейшем кипячении соединения **21** в CCl_4 происходит хемоселективная термическая изомеризация 3-нитрофуроксанового цикла с миграцией *N*-оксидного фрагмента с образованием продукта **22**, содержащего 4-нитрофуроксановый цикл (схема 5).



Для синтеза аминонитрофуроксана **23** необходимо было удалить защитную формамидиновую группу. Известно, что удаление данной группы происходит в кислых условиях. При оптимизации условий реакции, однако, было обнаружено, что использование как сильных, так и слабых кислот Брёнстеда (AcOH , HCl , TFA , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) не только промотирует гидролиз формамидиновой группы, но и приводит к существенному разложению исходного соединения. Для данной реакции наилучший результат был достигнут при использовании метансульфоновой кислоты (MeSO_3H) в смеси ацетонитрил-вода, выход аминонитрофуроксана **23** составил 21% (схема 6).



Поскольку наличие 5-амино-1,2,4-оксадиазольного фрагмента, как правило, существенно снижает чувствительность энергоёмкого материала и повышает его термическую стабильность, дополнительно для сравнения было синтезировано трициклическое производное фуроксана,

содержащее напрямую сочленённые с ним 5-амино-1,2,4-оксадиазольные циклы. Синтез бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксана **25** был осуществлён путём циклизации бис(амидоксима) **24** с бромцианом (схема 7). Хотя получение структуры **25** было известно [*J. Heterocycl. Chem.* **2018**, 55, 852], замена NaOH в качестве основания на KHCO₃ позволила увеличить выход целевого соединения.

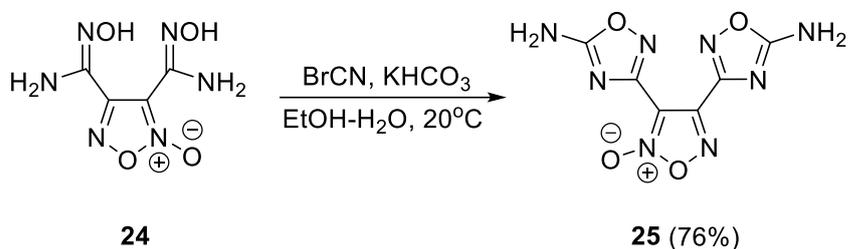


Схема 7

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁴N и элементным анализом, а структура 4-амино-3'-нитро-3,4'-бифуроксана **23** была подтверждена методом РСА.

Экспериментальные значения плотности соединений **21**, **22** и **25** были определены с помощью газового пикнометра и находятся в интервале 1.54-1.71 г/см³. Все синтезированные структуры имеют большое процентное содержание азота и кислорода (>68%), а соединение **23** обладает положительным кислородным балансом по отношению к СО (табл. 3). Наиболее высокие детонационные параметры в ряду полученных структур имеет соединение **23**, по своим характеристикам оно сравнимо с гексогеном и бензотрифуроксаном (ВТФ).

Таблица 3. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений **21-25**

№	T _{разл.} ^[а] , °C	ρ ^[б] , г/см ³	Ω _{СО} ^[в] , %	N+O ^[г] , %	ΔH ⁰ _{ф.тв.} ^[д] , кДж/моль	IS ^[е] , Дж	FS ^[ж] , Н	D ^[з] , км/с	P ^[и] , ГПа
21	127	1.55	-25.3	68.1	434	4	100	7.27	21.4
22	133	1.54	-25.3	68.1	434	3	85	7.24	21.5
23	125	1.81 ^[к]	+7.4	76.9	198	—	—	8.83	37.5
25	269	1.71	-25.4	69.8	178	> 100	> 360	7.28	23.7
TNT	275	1.64	-24.7	60.8	-62	30	>360	6.86	20.4
RDX	204	1.80	0	81.1	68	8	140	8.87	35.5
ВТФ	253	1.90	0	71.4	624	3	140	8.83	37.0

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Плотность измерена газовым пикнометром (298 К). [в] Кислородный баланс (до СО) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [г] Содержание азота+кислорода. [д] Расчётная энтальпия образования. [е] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [ж] Экспериментально определённая чувствительность к трению. [з] Скорость детонации. [и] Давление детонации. [к] Рентгеновская плотность.

Структуры **21**, **22** и **25** по своим детонационным параметрам можно сравнить с тринитротолуолом. В то же время, за исключением структуры **25**, термическая стабильность полученных веществ оставляет желать лучшего по сравнению со штатными взрывчатыми веществами. Соединения **21** и **22** плавятся при 127 °C и 133 °C, соответственно, с немедленным разложением после начала плавления. Термолиз аминонитробифуроксана **23** происходит настолько бурно, что в процессе измерения саморазогревание образца происходит даже при его

массе в 0.13 мг. Соединение **25** имеет высокую термическую устойчивость, разлагаясь при 269 °С. Кроме того, за счёт наличия 5-амино-1,2,4-оксадиазольных заместителей при фуроксановом кольце, это соединение фактически нечувствительно к механическому воздействию. Чувствительность к трению у структуры **21** сравнима с таковой у нитраминов, а изомерная ей молекула **22** ещё более чувствительна.

Таким образом, на первом этапе диссертационного исследования был синтезирован ряд новых энергоёмких структур на основе комбинации фуроксановых циклов, обогащённых эксплозифорными заместителями. В серии полученных соединений динитробифуроксан **4** является наиболее мощным и перспективным для практического использования веществом по совокупности детонационных характеристик и восприимчивости к механическим воздействиям.

2. Энергоёмкие структуры на основе азосочлeнённых фуроксанилазолов

Значительный интерес в области энергоёмких органических материалов в настоящее время представляют функционализированные эксплозифорными заместителями гетероциклические структурные блоки. Объединение 1,2,5-оксадиазольного фрагмента С–С связью с 1,2,4- или 1,3,4-оксадиазольным циклом, сочлeнённых между собой азогруппой, может способствовать улучшению энергетических параметров соединения. В соответствии с этим, в рамках настоящего исследования был получен ряд тетрациклических азосочлeнённых структур, содержащих фуроксановый и оксадиазольный (либо триазольный) цикл и дополнительные эксплозифорные группы, а также детально изучены их физико-химические и специальные свойства.

Синтез целевых азосочлeнённых структур основан на трансформации доступных замeщённых фуроксанов, а именно 4-азидо-3-цианофуроксана **10** (схема 8), дицианофуроксана **33**, а также гидразида 4-аминофуроксан-3-карбоновой кислоты **37** (схема 9). Дицианофуроксан доступен деструктивным нитрованием цианоуксусной кислоты, а при действии гидразингидрата на 4-амино-3-азидокарбонилфуроксан **7** можно получить структуру **37**.

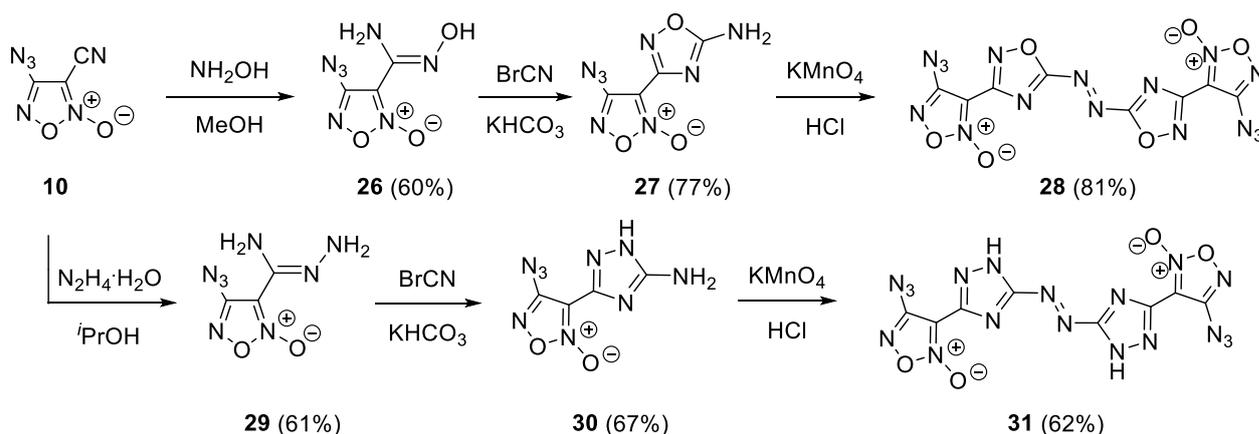


Схема 8

Присоединение к цианогруппе соединений **10** и **33** гидросиламина с последующей конденсацией образующихся амидоксимов **26** и **34** с BrCN приводит к образованию 4-азидо-3-(5-амино-1,2,4-оксадиазолил)фуроксана **27** и 4-(5-амино-1,2,4-оксадиазолил)-3-цианофуроксана **35**, соответственно. 4-Азидо-3-(5-амино-1,2,4-триазолил)фуроксан **30** был синтезирован в две

стадии добавлением к азидоцианофуроксану **10** гидразин-гидрата и последующей конденсацией полученного амидразона **29** с BrCN.

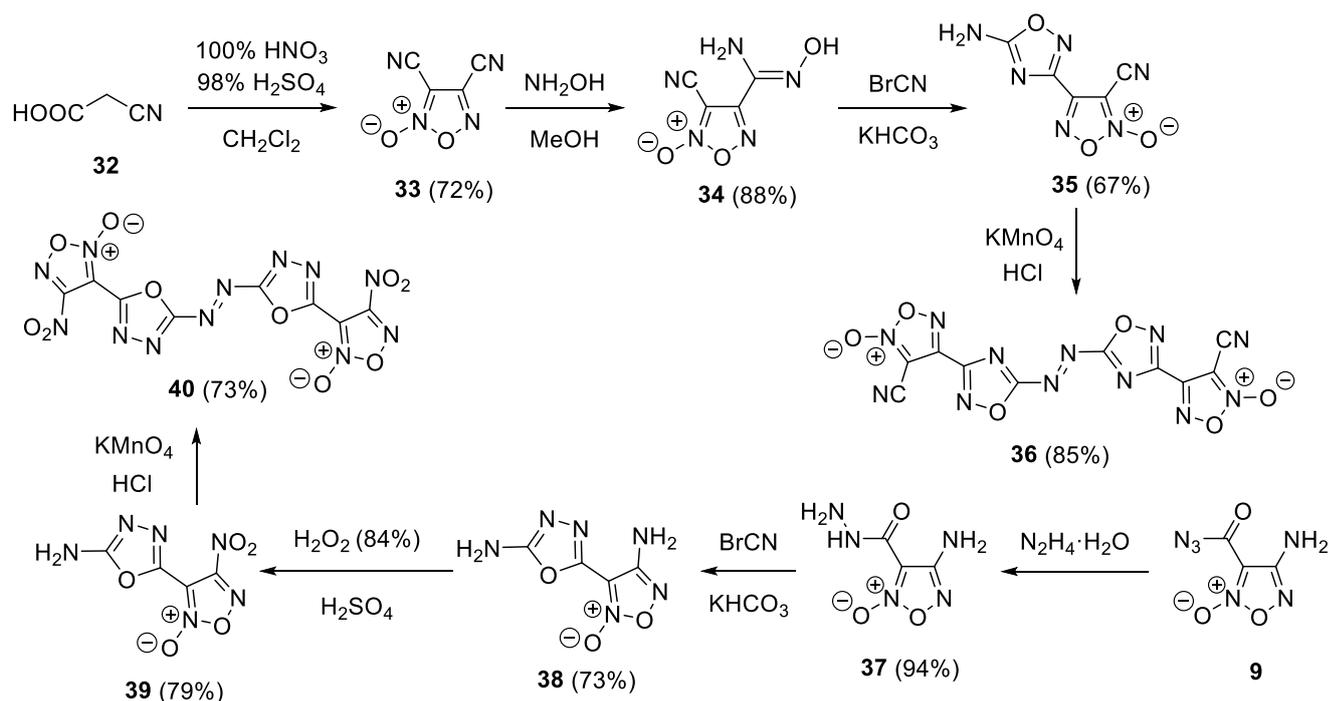


Схема 9

Взаимодействие гидразида **37** с BrCN приводит к образованию диамина **38**, и дальнейшее хемоселективное окисление аминогруппы при фуроксановом кольце даёт 3-(5-амино-1,3,4-оксадиазолил)-4-нитрофуроксан **39**; хемоселективность данного процесса, предположительно, обусловлена дезактивацией аминогруппы при 1,3,4-оксадиазольном цикле за счёт сильного индуктивного эффекта электроотрицательного атома кислорода. Целевые азосочленённые тетрациклические энергоёмкие структуры были синтезированы окислительным сдваиванием соединений **27**, **30**, **35** и **39** с использованием KMnO_4 в соляной кислоте.

Термическая стабильность аминов **27**, **30** и **35** и азосоединений **28**, **31**, **36** и **40** была изучена методом ДСК (рис. 2). Азидофуроксаны **27** и **35** демонстрируют достаточно умеренную термостабильность ($T_{\text{разл.}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$ и $133\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно), как и азосоединение **28**, которое начинает разлагаться при $155\text{ }^\circ\text{C}$. Тем не менее, азосочетание увеличивает термостабильность структуры **31** ($T_{\text{разл.}} = 197\text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с исходным амином **35**. Интересно, что пара структур **31** и **35** имеют наименее и наиболее интенсивный профиль тепловыделения в ряду синтезированных молекул, что подчёркивает важность экспериментальной оценки и неаддитивности эффектов термической стабильности. Структуры **30** и **36**, содержащие цианофуроксанный фрагмент, претерпевают плавление перед началом экзотермического разложения. Кроме того, соединение **36** в ряду полученных энергоёмких структур является наиболее термостабильным, начиная разлагаться лишь при $227\text{ }^\circ\text{C}$. Азопроизводное **40**, содержащее нитрогруппы при фуроксановом кольце, также достаточно термостабильно ($T_{\text{разл.}} = 194\text{ }^\circ\text{C}$), причём его начало разложения выше, чем у структурно изомерного ему бис(4-нитрофуроксан-3-ил)-азо-1,2,4-оксадиазола (BNAFO). В целом, термическую стабильность азосоединений **31**, **36** и **40** можно сравнить с термостабильностью гексогена.

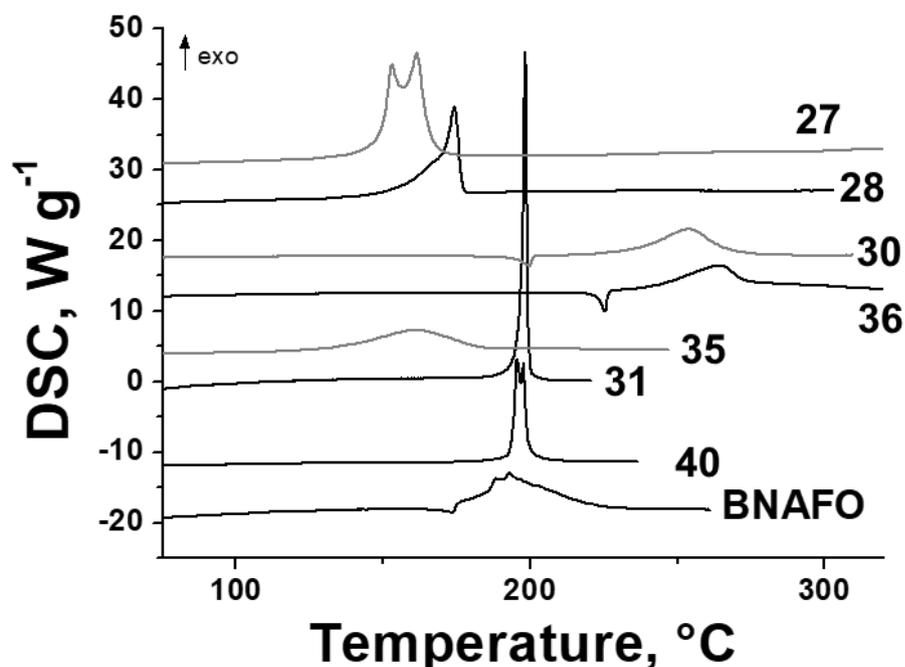


Рис. 2. Кривые ДСК соединений **27**, **28**, **30**, **31**, **35**, **36**, **40** и **BNAFO**, скорость нагрева 5 К/мин

Полученные энергоёмкие структуры имеют высокое содержание азота и кислорода (>68%), а динитропроизводное **40** обладает положительным кислородным балансом до СО ($\Omega_{CO} = +7.5\%$). Благодаря содержанию в своей структуре различных типов азольных циклов, азоструктуры **28**, **31**, **36** и **40** имеют высокие энтальпии образования, значительно превышающие таковые у гексогена и октогена (табл. 4). Азосоединения **28** и **40** более чувствительны, чем гексоген, и по своему уровню достигают нитроэфиров, например, РЕТН. Следует отметить, что для этих структур чувствительность также сопоставима с BNAFO. В то же время, азосоединения **31** и **36** так же чувствительны к удару, как и гексоген, в то время как их чувствительность к трению сильно понижена.

Детонационные характеристики соединений **28** и **40**, содержащих оксадиазольные гетероциклические ансамбли, превышают таковые у гексогена, а азо(1,2,4-триазолилфуроксан) **31** по своим детонационным свойствам сопоставим с тетранитратопентаэритритом. Таким образом, данная структура является перспективной альтернативой для тетранитратопентаэритрита, поскольку соединение **31** имеет приемлемую термостабильность и низкую чувствительность к трению.

Подводя итоги, на данном этапе диссертационного исследования получена серия азомостиковых гетероциклических каркасов, содержащих фуроксановый, оксадиазольный и триазольный фрагменты. Благодаря крайне высоким энтальпиям образования и высокой плотности полученных соединений эти энергоёмкие материалы демонстрируют отличные детонационные параметры, делающие их перспективными кандидатами для практического применения в качестве взрывчатых веществ.

Таблица 4. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений 27, 28, 30, 31, 35, 36 и 40

№	T _{разл.} ^[а] , °C	ρ ^[б] , г/см ³	Ω _{CO} ^[в] , %	Ω _{CO₂} ^[г] , %	N ^[д] , %	N+O ^[е] , %	ΔH ⁰ _{г.тв.} ^[ж] , кДж/моль	D ^[з] , км/с	P ^[и] , ГПа	IS ^[к] , Дж	FS ^[л] , Н
27	150	1.79 ^[м]	-15.2	-45.7	53.3	76.2	536.2	7.98	28.0	3	110
28	155	1.82	-7.7	-38.5	53.8	76.9	1720.0	9.09	37.4	3	30
30	195 ^[н]	1.65	-26.8	-57.4	60.3	75.6	353.7	7.31	23.2	30	230
31	197	1.71	-19.3	-50.2	60.9	76.3	1662.1	8.34	30.6	6	300
35	133	1.66	-24.7	-66.0	43.3	68.0	638.6	7.90	27.0	5	260
36	223 ^[н]	1.62	-16.7	-58.3	43.8	68.8	1221.9	7.66	25.0	7	300
40	194	1.88	+7.5	-22.6	39.6	77.4	846.5	8.96	37.7	3	28
BNAFO	179 ^[н]	1.92	+7.5	-22.6	39.6	77.4	1188.8	9.67	42.8	2	36
RDX	204	1.806	0	-21.6	37.8	81.1	70.3	8.80	34.9	8	140
PETN	165	1.78	+15.2	-10.1	17.7	78.5	-561	8.35	31.7	3.3	70

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Плотность измерена газовым пикнометром (298 К). [в] Кислородный баланс (до CO) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [г] Кислородный баланс (до CO₂) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-2a-b/2)/MW. [д] Содержание азота. [е] Содержание азота+кислорода. [ж] Расчётная энтальпия образования. [з] Скорость детонации. [и] Давление детонации. [к] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [л] Экспериментально определённая чувствительность к трению. [м] Рентгеновская плотность. [н] Соединение плавится при разложении.

3. Синтез фармакологически ориентированных производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих тетразольный цикл

Тетразолы являются важным подклассом полиазотных гетероциклов, находящим множественное применение в медицинской химии и материаловедении. Монозамещённые по атому углерода 1*H*-тетразолы, как правило, рассматриваются в качестве биоизостерных аналогов карбоновых кислот, тогда как 1,5- или 2,5-дизамещённые тетразолы используются как биоизостеры амидов. Производные тетразола являются устойчивыми ко многим биохимическим трансформациям, которым подвержены при попадании в печень карбоксильные и амидные функции. Благодаря данным преимуществам, тетразольный цикл представлен в ряде лекарственных препаратов, одобренных FDA для широкого использования: например, антигипертензивные средства Лозартан и Валсартан, а также цефалоспориновый антибиотик широкого спектра действия Цефамандол (рис. 3). Кроме того, тетразольное кольцо также является структурным блоком для конструирования энергоёмких органических материалов. Среди гетероциклических систем, обогащённых азотом, 1,2,5-оксадиазолы и их *N*-оксиды также являются фармакологически ориентированными блоками, сохраняющими свою стабильность в физиологических условиях. Важно отметить, что производные фуросана обладают способностью к экзогенному высвобождению важной сигнальной молекулы – оксида азота (II) (NO), и это определяет их широкий диапазон биологической активности. В этом отношении гибридные структуры на основе 1,2,5-оксадиазола и тетразола могут представлять интерес в качестве как энергоёмких материалов, так и фармакологически ориентированных

пролекарств, дополнительно обладающих NO-донорной способностью при наличии фуроксанового цикла в структуре, поэтому в следующей части настоящего исследования была разработана синтетическая методология получения (1,2,5-оксадиазолил)аминотетразолов.

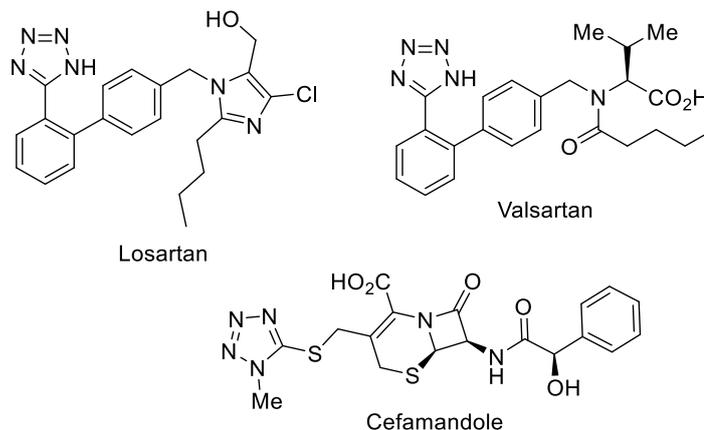


Рис. 3. Производные тетразола, клинически одобренные для применения в качестве медикаментов

Для синтеза широкого набора исходных азидогидразонов **44** использовался трёхстадийный метод модификации, исходя из аминопроизводных **41**. Ранее нашей научной группой был обнаружен простой способ получения различных амино-1,2,5-оксадиазолов (как фуроксанов, так и фуразанов). Для проверки общности синтетического протокола также в качестве исходных соединений была использована серия коммерчески доступных анилинов **41r-u**. Получение азидогидразонов **44** заключалось в диазотировании аминов **41** с последующим введением образующихся (гет)арендиазониевых солей в реакцию Яппа-Клингеманна с хлорацетилацетоном. Данный одnoreакторный метод позволяет легко получить функционализированные хлоргидразоны **43**, содержащие ацетильную группу. Обработка полученных структур азидом натрия в системе диоксан-вода приводит к серии азидогидразонов **44** (схема **10**).

Для оптимизации условий реакции образования тетразольного цикла в качестве модельного субстрата был выбран азидогидразон **44a**. Проведена вариация различных кислотных реагентов, растворителей, а также температурного режима и времени протекания реакции. Показано, что при использовании смеси солянокислого диоксана и воды в качестве растворителя азидогидразон **44a** превращался в ацетилтетразольное производное **45a** за 15 часов, а при увеличении времени выдержки до 36 часов единственным продуктом реакции оказывается тетразол **46a** с выходом в 90%. При увеличении температуры протекания реакции до 50 °С за 12 часов образуется смесь тетразолов **45a** и **46a**. Таким образом, наиболее оптимальными условиями протекания синтеза целевого тетразола **46a** оказались использование смеси HCl-диоксан-вода в течение 36 часов при 20°С.

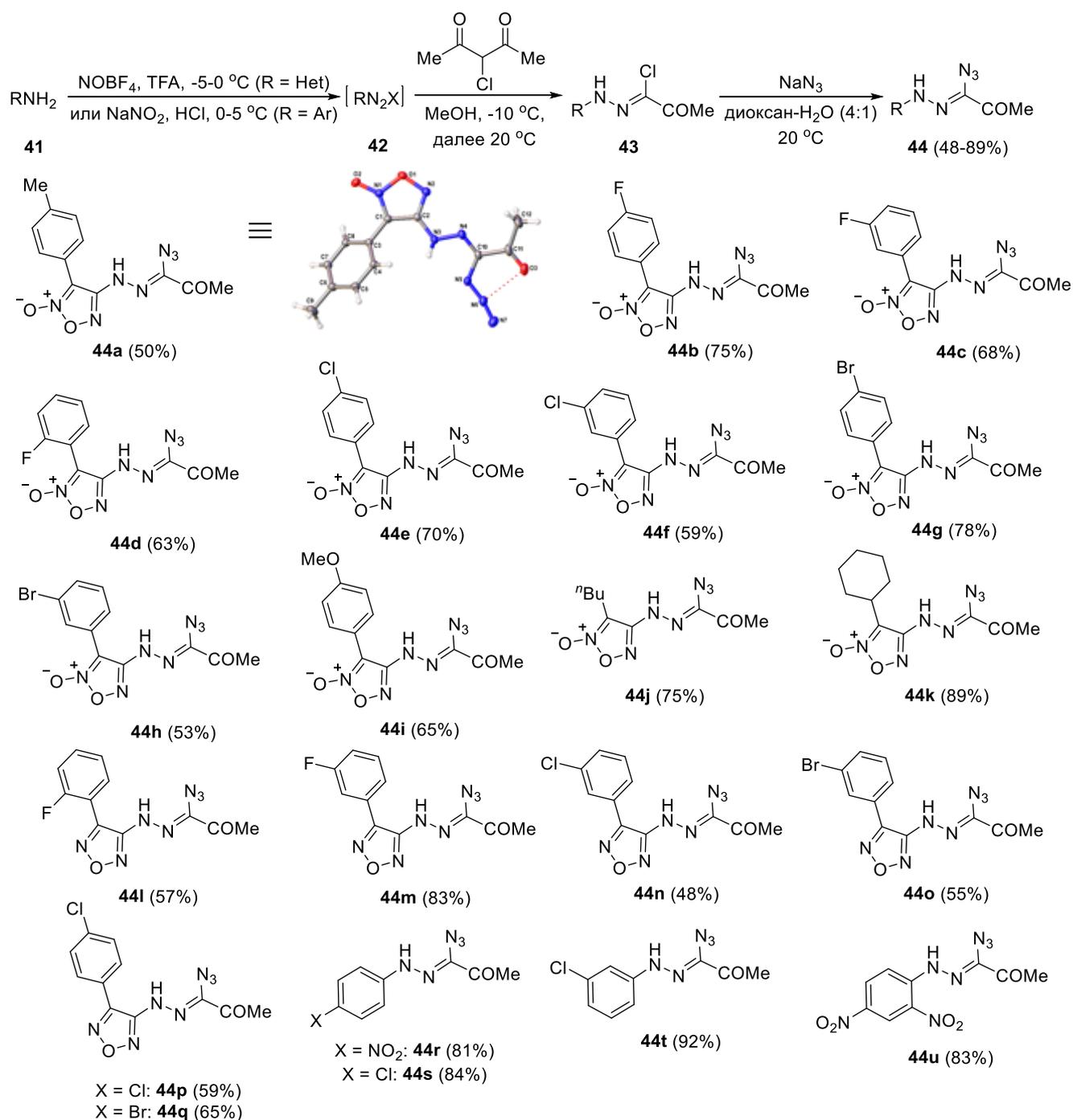


Схема 10

После оптимизации условий реакции было рассмотрено влияние заместителей на получение различных *N*-фуроксаниламинотетразолов. Помимо полученного в ходе оптимизации аминотетразола **46a**, все три изомерных *para*-, *meta*- и *ortho*-фторфенилзамещённых *N*-фуроксаниламинотетразола **46b-d** были получены с хорошими или отличными выходами (схема 11). Схожие результаты получены для других галогензамещённых арилфуроксанов **46e-h**, как и для соединения **46i**, содержащего электронодонорный *p*-метоксифенильный фрагмент. Стоит отметить, что алкилзамещённые при фуроксановом кольце азидогидразоны **44j,k** легко вступают в реакцию с образованием тетразолов **46j,k**.

Чтобы подтвердить, является ли соединение **45a** интермедиатом в данной тандемной реакции, оно было выделено в индивидуальном виде и введено в ту же самую реакцию в тех же условиях. После 20 часов выдержки тетразол **46a** был выделен в индивидуальном виде с высоким выходом, что может свидетельствовать о промежуточном образовании ацетилтетразола **45a** в процессе тандемной реакции. Более того, нами было проведено исследование природы атома N1 тетразольного цикла: на стадии диазотирования был использован $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ с образованием хлоргидразона **43v**. Затем ^{15}N -меченый тетразол **46v** был синтезирован в стандартных условиях реакции, и согласно данным спектра ^{15}N ЯМР, метка в тетразольном цикле содержится строго в одном положении (схема **12**).

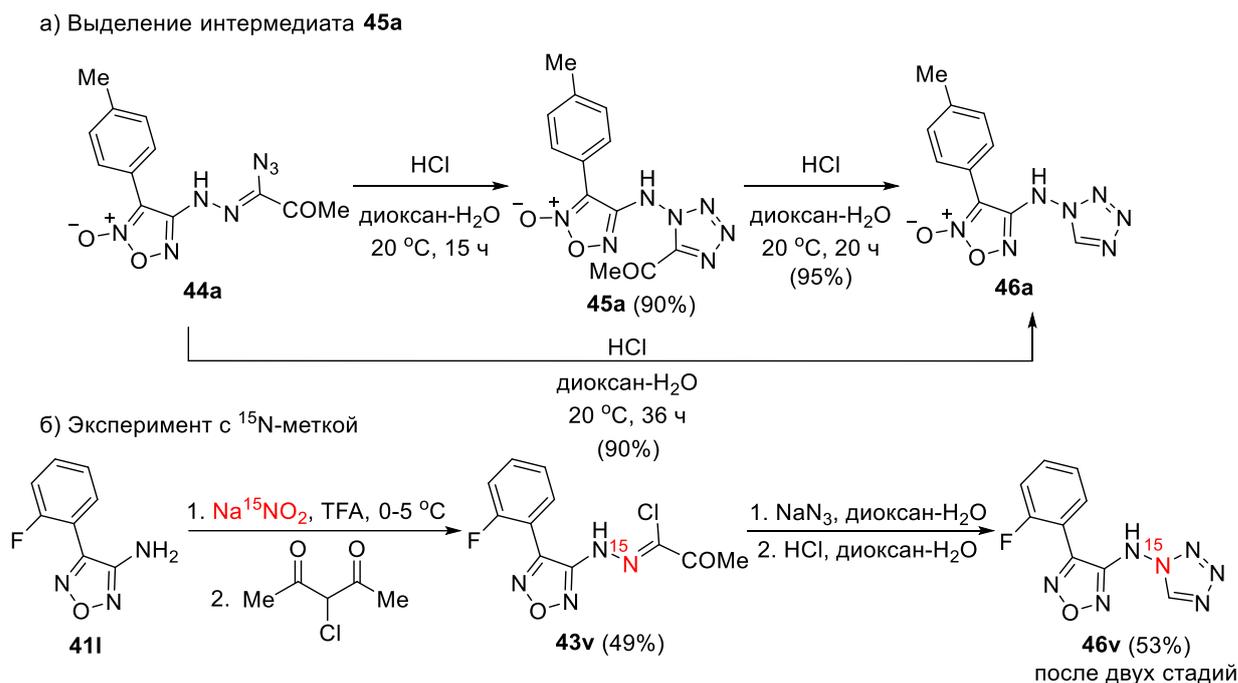


Схема **12**

На основании существующих литературных данных и контрольных экспериментов был предложен следующий механизм изучаемого тандемного процесса (схема **13**). В кислых условиях азидогидразон **44** протонируется по концевому атому азота азидной группы. Далее интермедиат **47** претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием тетразольного кольца, весь процесс рассматривается как βL -электроциклизация. Это соотносится с нашими экспериментальными данными, согласно которым выходы аминотетразолов, содержащих электроноакцепторные группы, выше, что увеличивает электрофильность гидразониевого атома азота в интермедиате **47**. Важно отметить, что известной особенностью электроциклических реакций является поляризация сопряжённой системы при введении электроноакцепторных групп, которая способствует замыканию кольца. Последующее присоединение воды к ацетилтетразолу **45** приводит к интермедиату **48** и последующему разрыву $\text{C}-\text{C}$ связи, которому способствует сильный электроноакцепторный эффект тетразольного кольца, с образованием конечного продукта **46**.

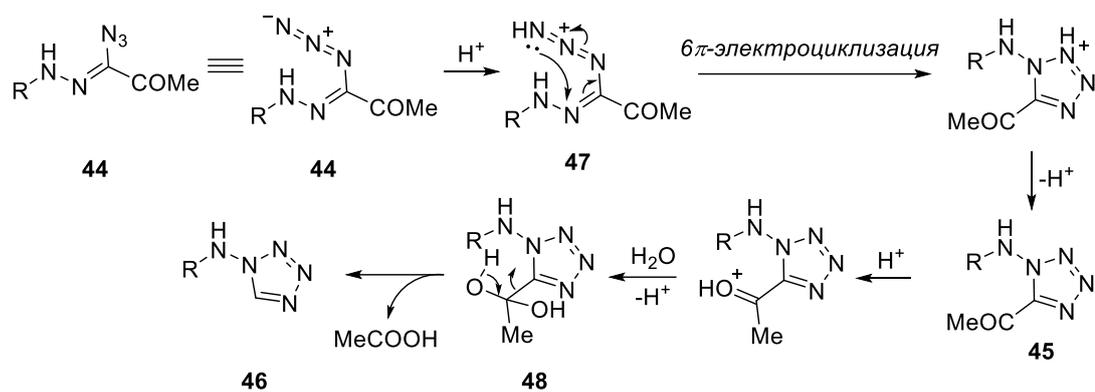


Схема 13

Таким образом, в данной части диссертационного исследования был разработан прямой метод синтеза *N*-(гетероарил) и *N*-(арил)аминотетразолов на основе тандемного процесса электроциклизации/гидролиза азидогидразонов. Особенно важно отметить, что данный протокол позволяет получать (1,2,5-оксадиазолил)замещённые аминотетразолы с хорошими выходами и может быть реализован в граммовом масштабе. В целом, сочетание простого синтеза и полезных свойств *N*-(гетероарил) и *N*-(арил)аминотетразолов позволяет использовать полученные соединения в дальнейшем дизайне функциональных материалов и фармацевтических средств.

4. Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазолов

В последние несколько лет топливные составы на основе ионных жидкостей привлекают внимание исследователей в аэрокосмической отрасли. Традиционное ракетное топливо состоит из двух компонентов: горючего и окислителя, которые при смешивании самовоспламеняются. В настоящее время в качестве горючего в основном используется 1,1-диметилгидразин и его аналоги, а в качестве окислителей – дымящая азотная кислота, перекись водорода (H₂O₂) или оксид азота (IV) (N₂O₄). Использование гидразина, однако, осложняется его токсичностью и химической нестабильностью, что увеличивает стоимость его хранения и транспортировки, а также создаёт угрозу жизни и здоровью при использовании. В то же время, важными преимуществами ионных жидкостей являются крайне низкое давление насыщенного пара, высокая плотность, низкая токсичность, а также устойчивость к механическому и электростатическому воздействиям и удобство в использовании при сравнимых с гидразином энергетических характеристиках. В 2008 г. группа проф. Schneider впервые сообщила об использовании ионных жидкостей с дицианамид-анионом в качестве горючего [*Energy Fuels*, **2008**, 22, 2871].

В настоящее время известно большое число азотсодержащих гетероциклов, входящих в состав ионных жидкостей, однако до сих пор в литературе отсутствуют данные об успешном включении в структуру ионных жидкостей 1,2,5-оксадиазольного цикла. Поскольку 1,2,5-оксадиазолы обладают высокими энтальпиями образования и высоким процентным содержанием азота и кислорода, а их функционализация позволяет успешно улучшать энергетические параметры, получение ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазольного каркаса является перспективным направлением для создания нового класса топливных элементов. В связи с этим, на данном этапе настоящего исследования был предложен метод

получения серии ионных жидкостей, содержащих в своём составе связанные метиленовым мостиком 1,2,5-оксадиазольный и имидазольный гетероциклы в качестве катиона, а также эксплозифорные анионы. Кроме того, проведена оценка их физико-химических и детонационных параметров.

Подход к синтезу заключается в использовании легкодоступных галогенметил-1,2,5-оксадиазолов **53** и **56**, получаемых в несколько стадий из ацетоуксусного эфира (схема **14**) или диметилглиоксима (схема **15**). Реакция нитрозирования ацетоуксусного эфира с последующим действием солянокислого гидроксиламина приводит к глиоксиму **50**, и дальнейшая окислительная циклизация позволяет получить эфир метилфуроксанкарбоновой кислоты **51**. 3-Метил-4-хлорметилфуроксан **53** получен восстановлением сложного эфира **51** боргидридом натрия с последующей заменой гидроксильной группы на хлор.

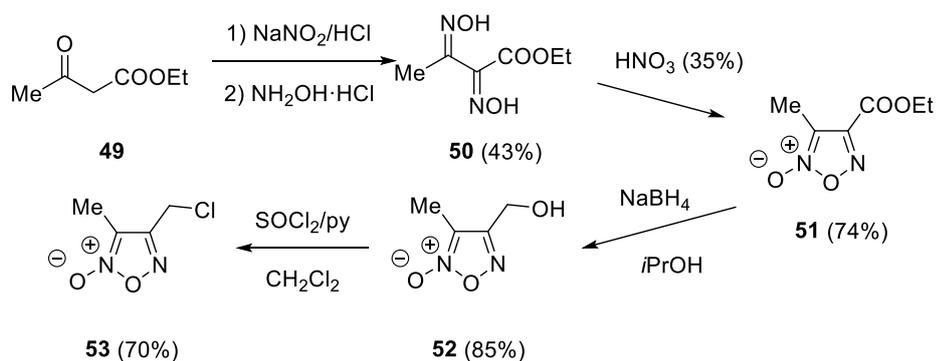


Схема 14

4-Бромметил-3-метилфуразан **56** получен дегидратацией диметилглиоксима **54** в диметилфуразане **55** с использованием смеси KOH и карбоната цезия и последующим монобромированием *N*-бромсукцинимидом в четырёххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора.

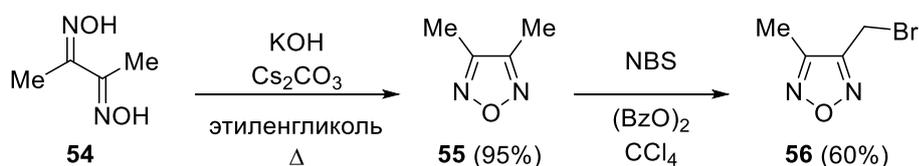


Схема 15

Синтез целевых ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола показан на схеме **16**. Полученные на предыдущей стадии галогенметильные производные **53** и **56** при обработке иодидом натрия в ацетоне переводятся в соответствующие иодметильные аналоги с дальнейшим *in situ* алкилированием коммерчески доступного *N*-метилимидазола. Данный процесс приводит к ионным жидкостям **57a-b**, содержащим иодид-анион. Получение промежуточного иодпроизводного является необходимой стадией синтеза, поскольку при использовании хлор- или бромметил-1,2,5-оксадиазола алкилирование *N*-метилимидазола не протекает совсем. Для получения энергоёмких ионных жидкостей с эксплозифорными анионами иодиды **57a,b** вводили в реакцию метатезиса с соответствующими серебряными солями. Предложенный метод синтеза является достаточно удобным, а также может быть реализован в граммовом масштабе.

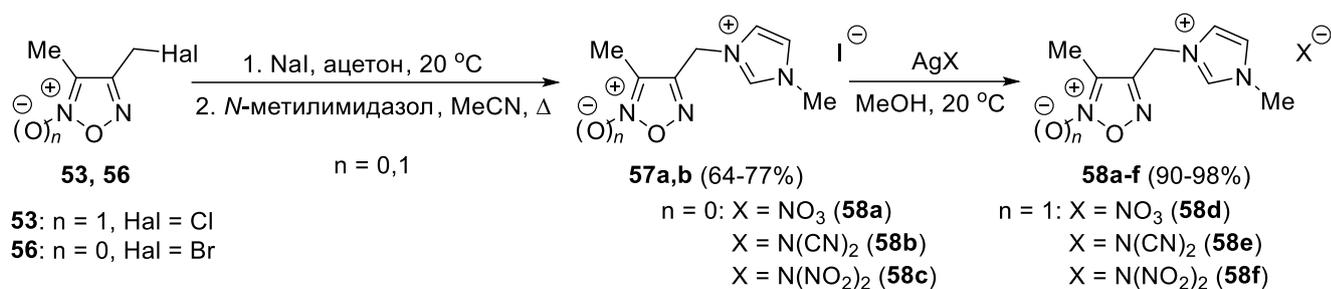


Схема 16

Термическая стабильность полученных ионных жидкостей была изучена с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (рис. 4). На основе полученных данных можно провести следующий сравнительный анализ: так, в каждой паре ионных жидкостей с одинаковым анионом жидкости на основе фуроксана термически менее стабильны по сравнению со своими фуразановыми аналогами. При одинаковом катионном составе соединений термическая стабильность увеличивается при переходе от динитрамид-аниона к нитрат-аниону и дицианамид-аниону (исключением в этом ряду является структура **58e**). При охлаждении полученных соединений до -100°C наблюдается переход в стеклообразное состояние в диапазоне от -51°C для соединения **58e** до -87°C для структуры **58a**. В качестве энергоемкого вещества сравнения в данном случае выбрана известная ионная жидкость – нитрат 1-метилимидазолия [Hmim]NO₃.

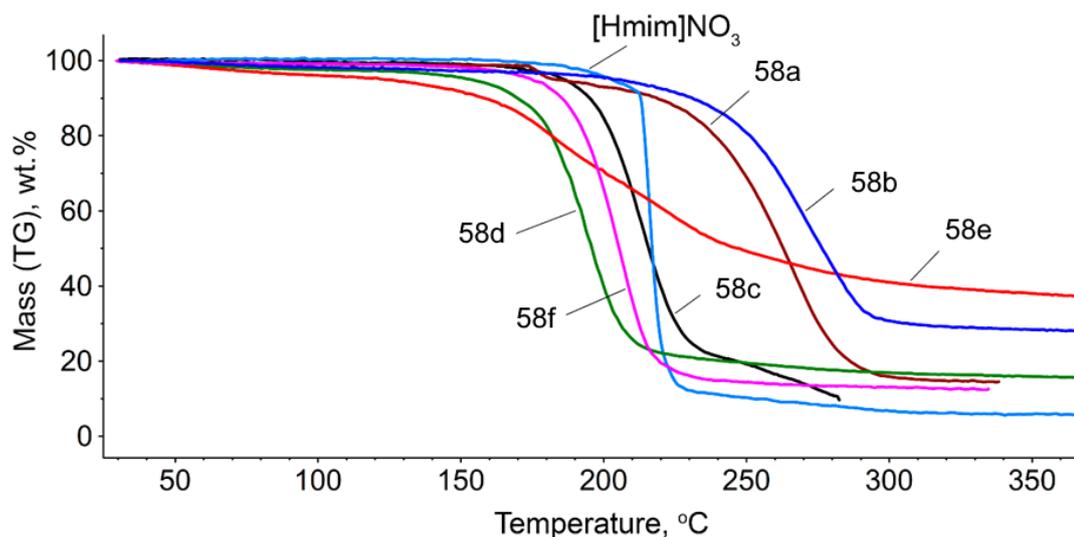


Рис. 4. Кривые потери массы для соединений **58a-f** и [Hmim]NO₃, скорость нагревания 5 К/мин

Физико-химические и детонационные параметры полученных ионных жидкостей приведены в таблице 5. Плотности всех синтезированных солей были измерены при 298 К. Для нитрата **58d** значение плотности в ряду полученных соединений оказалось самым высоким (1.47 г/см³), тогда как образцы, содержащие дицианамид-анион, имеют низкую плотность (1.24 г/см³ и 1.21 г/см³ для **58e** и **58b**, соответственно). Благодаря наличию 1,2,5-оксадиазольного цикла в своей структуре, расчётные энтальпии полученных структур достаточно высокие (278–981 кДж/моль), что особенно ярко выделяется при сравнении с нитратом 1-метилимидазолия, который имеет отрицательную энтальпию образования (-201 кДж/моль).

Скорость детонации ионных жидкостей находится в диапазоне от достаточно низкого значения (5.7 км/с) для соединения **58b** до сравнимого с таковым у тринитротолуола в случае нитрата **58d**, содержащего фуроксановый фрагмент. Кроме того, полученные ионные жидкости оказались нечувствительными к удару. Дополнительно проведена оценка гипергольности полученных соединений при действии на них концентрированной перекисью водорода (85%) или дымящей азотной кислотой: воспламенение не наблюдается, однако при добавлении каталитического количества хлорида меди (I) все образцы (за исключением **58c**) воспламеняются при действии на них 85% H₂O₂. Времена задержки самовоспламенения приведены в таблице 5.

Таблица 5. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений **58a-f**.

№	T _{разл} ^[а] , °С	T _{стекл} ^[б] , °С	ρ ^[в] , г/см	Ω _{CO} ^[г] , %	N ^[д] , %	N+O ^[е] , %	ΔH _{f,ж} ⁰ ^[ж] , кДж/моль	D ^[з] , км/с	Q ^[и] , кал/г	IS ^[к] , Дж	ID ^[л] , мс
58a	208	-60	1.26	-63.1	29.0	55.6	278	6.0	975	>100	1560
58b	219	-51	1.21	-94.7	40.0	46.5	929	5.7	953	>100	6470
58c	189	-54	1.28	-47.7	34.4	62.4	591	6.5	1153	50	—
58d	157	-87	1.47	-52.9	27.2	58.3	330	6.9	1162	40	370
58e	130	-66	1.24	-82.8	37.5	49.8	981	6.0	1072	>100	180
58f	180	-62	1.31	-39.9	32.6	64.4	643	6.8	1250	—	1890
[Hmim]NO₃	212	—	1.25	-49.7	29.0	62.1	-201	5.7	692	>100	—
TNT	295	—	1.65	-24.7	18.5	60.8	-67	6.9	1019	30	—

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Температура стеклования (ДСК, 5 К/мин). [в] Плотность измерена пикнометром (298 К). [г] Кислородный баланс (до CO) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [д] Содержание азота. [е] Содержание азота+кислорода. [ж] Расчётная энтальпия образования. [з] Скорость детонации. [и] Теплота взрыва. [к] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [л] Время задержки воспламенения.

Таким образом, в данной части диссертационной работы впервые получен ряд ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазольного и имидазольного циклов, содержащих эксплозифорные нитрат, дицианамид и нитрамид-анионы. Благодаря хорошим значениям плотности и высоким энтальпиям образования полученные соединения обладают детонационными характеристиками, сравнимыми с тринитротолуолом, а в присутствии хлорида меди (I) дополнительно приобретают гипергольные свойства. С учётом нечувствительности ионных жидкостей данного ряда к удару и высокого содержания азота и кислорода в своём составе, соединения данного класса имеют потенциал для практического использования в качестве топливных компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методы направленной сборки би- и полигетероциклических систем, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл, для получения структурно разнородных высокоэнергетических и фармакологически ориентированных соединений.
2. Синтезирована серия энергоёмких структур на основе бифуроксанов или комбинации фуроксанового цикла с другими азольными фрагментами и эксплозофорными заместителями.
3. Предложен общий и эффективный метод синтеза фармакологически ориентированных *N*-(1,2,5-оксадиазолил)- и *N*-(арил)аминотетразолов, заключающийся в тандеме реакций электроциклизации/гидролиза азидогидразонов.
4. Впервые получены энергоёмкие ионные жидкости на основе структурной комбинации 1,2,5-оксадиазольного и *N*-метилимидазольного гетероциклов, содержащие различные эксплозофорные анионы.
5. Проведена комплексная оценка физико-химических и специальных свойств всех синтезированных энергоёмких веществ и выявлены зависимости «структура-свойство» в каждой серии родственных соединений.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Larin A. A., **Shaferov A. V.**, Epishina M. A., Melnikov I. N., Muravyev N. V., Ananyev I. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. Pushing the energy-sensitivity balance with high-performance bifuroxans // ACS Appl. Energy Mater. – **2020**. – Т. 3. – № 3. – С. 7764-7771. DOI: 10.1021/acsaem.0c01162
2. Larin A. A., **Shaferov A. V.**, Kulikov A. S., Pivkina A. N., Monogarov K. A., Dmitrienko A. O., Ananyev I. V., Khakimov D. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. Design and Synthesis of Nitrogen-Rich Azo-Bridged Furoxanylazoles as High-Performance Energetic Materials // Chem. Eur. J. – **2021**. – Т. 27. – № 59. – С. 14628-14637. DOI: 10.1002/chem.202101987
3. Titenkova. K. Yu., **Shaferov A. V.**, Larin A. A., Epishina M. A., Kulikov A. S., Ananyev I. V., Fershtat L. L. Tandem acid-promoted intramolecular azide-hydrazone electrocyclization/hydrolysis approach for the synthesis of *N*-Aminotetrazoles // Tetrahedron. – **2022**. – Т. 103. – С. 132563. DOI: 10.1016/j.tet.2021.132563
4. Larin A. A., **Shaferov A. V.**, Monogarov K. A., Meerov D. B., Pivkina A. N., Fershtat L. L. Novel energetic oxadiazole assemblies // Mendeleev Commun. – **2022**. – Т. 32. – С. 111-113. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.036
5. **Shaferov A. V.**, Arakelov S. T., Teslenko F. E., Pivkina A. N., Muravyev N. V., Fershtat L. L. First Example of 1,2,5-Oxadiazole-Based Hypergolic Ionic Liquids: a New Class of Potential Energetic Fuels // Chem. Eur. J. – **2023**. DOI: 10.1002/chem.202300948

Тезисы устных и постерных докладов на конференциях:

6. Shaferov A. V. Regiodivergent assembly of high-energy isomeric nitrobifuroxans / Larin A. A., Shaferov A. V., Muravyev N. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. // 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic – **2020**. – P. 542.

7. Шаферов А. В. Тандем реакций электроциклизации-гидролиза в синтезе *N*-аминотетразолов / Шаферов А. В., Ферштат Л. Л. // IX Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва – **2021**. – С. 108.
8. Shaferov A. V. Synthesis of furoxan-based high-energy azoles with explosophoric functionalities / Larin A. A., Shaferov A. V., Muravyev N. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. // 6th International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems», Санкт-Петербург – **2021**. – С. 66.
9. Шаферов А. В. Синтез высокоэнергетических гетероциклических систем на основе фуросана / Ларин А. А., Шаферов А. В., Ферштат Л. Л., Муравьев Н. В., Махова Н. Н. // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP», Москва – **2021**. – С. 120.
10. Shaferov A. V. Tandem electrocyclization/hydrolysis approach for the synthesis of *N*-aminotetrazoles / Shaferov A. V., Fershtat L. L. // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” dedicated to the 100th anniversary academician V.M. Gryaznov, Moscow – **2022**. – P. 120.
11. Шаферов А. В. Новые би- и тетрациклические системы на основе фуросанов: синтез и реакционная способность / Ларин А. А., Шаферов А. В., Ферштат Л. Л. // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии», Новосибирск – **2022**. – С. 56.
12. Шаферов А. В. Синтез энергоёмких ионных жидкостей, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл / Шаферов А. В., Аракелов С. Т., Ферштат Л. Л. // Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», Домбай – **2023**. – С. 136.
13. Шаферов А. В. Синтез энергоёмких ионных жидкостей, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл / Аракелов С. Т., Шаферов А. В., Ферштат Л. Л. // X Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва – **2023**. – С. 19.