

Коннов Алексей Анатольевич

«Синтез новых высокоэнергетических 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов и N-(азокси)пиразолов»

Шифр специальности 1.4.3 Органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное 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/>
«15» сентября 2022 года

Дата приема к защите «19» сентября 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>
«21» сентября 2022 года

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

На правах рукописи



КОННОВ
АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ НОВЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ И N-(АЗОКСИ)ПИРАЗОЛОВ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории химии нитросоединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Кленов Михаил Сергеевич,

к.х.н., старший научный сотрудник
Лаборатории химии нитросоединений
Института органической химии им. Н.Д.
Зелинского Российской академии наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Бабаев Евгений Вениаминович,

д.х.н., профессор кафедры органической
химии, Химического факультета
Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова

Зюзин Игорь Николаевич,

к.х.н., ведущий научный сотрудник
Лаборатории термодинамики высоко-
температурных процессов Федерального
исследовательского центра проблем
химической физики и медицинской химии
Российской академии наук

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Защита диссертации состоится «23» ноября 2022 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

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

Автореферат разослан «30» сентября 2022 г.

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

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

Г. А. Газиева

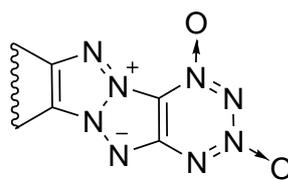
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время одной из актуальных проблем химии высокоэнергетических веществ является создание новых соединений, сочетающих высокую энтальпию образования (≥ 500 ккал·кг⁻¹), высокую плотность (≥ 1.80 г·см⁻³), оптимальный молекулярный состав, а также высокую термическую и химическую стабильность. Такие соединения необходимы для создания перспективных смесевых твердых ракетных топлив и других энергетических конденсированных систем. Большинство вновь синтезируемых энергоемких соединений представляют собой комбинацию азотсодержащих гетероциклов с такими распространенными эксплозифорными группами, как нитро-, нитрамино-, азо-, азидогруппа и другие. Однако сочетание известных энергоемких фрагментов не всегда позволяет создать соединения с необходимым комплексом физико-химических и энергетических характеристик.

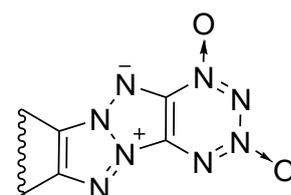
Азоксигруппа $[-N(O)=N-]$ является одним из перспективных синтетических блоков для создания энергоемких веществ. Введение ее в молекулу позволяет улучшить кислородный баланс и повысить энтальпию образования соединений. Наличие двух свободных валентностей позволяет широко варьировать заместители у азоксигруппы, а также встраивать ее в гетероциклы.

В Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН проводится поиск новых высокоэнергетических соединений, содержащих в своем составе азоксигруппу. Актуальным является получение новых полиазот-кислородных гетероциклических систем **A** и **B**, в которых 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидный цикл аннелирован высокоэнтальпийным электронодонорным фрагментом – 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном. По данным квантово-химических расчетов, энергоемкие соединения, содержащие системы **A** и **B**, обладают высокой энтальпией образования. На основании исследований, ранее проведенных в нашей лаборатории, можно предположить, что такие соединения будут термически и химически стабильными. Их синтезу посвящена первая часть настоящей работы.

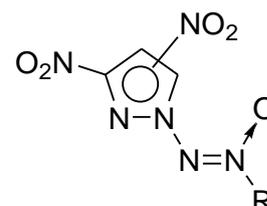
Также актуален синтез новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов общей формулы **C**, в которых терминальный атом азота азоксигруппы связан с атомом азота изомерных 3,4- и 3,5-динитропиразолов. Такую комбинацию азоксигруппы и динитропиразольного цикла можно рассматривать в качестве нового эксплозифорного фрагмента.



A



B



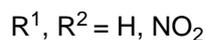
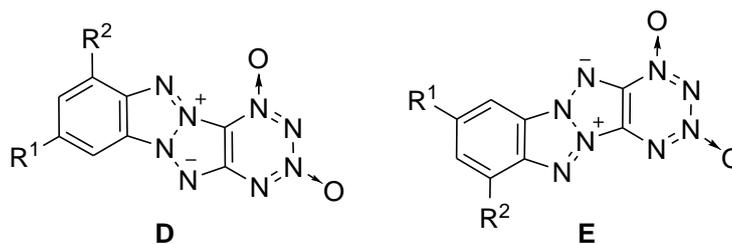
C

Синтезу соединений **C** посвящена вторая часть настоящей работы.

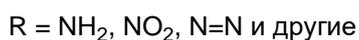
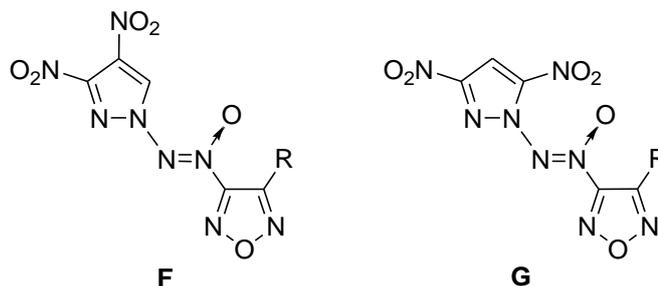
Изучение физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых соединений и выявление взаимосвязи между их структурой и свойствами также актуально.

Целями настоящей работы являются:

1. Создание методов синтеза новых гетероциклических систем, представляющих собой 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами. Конкретными целевыми соединениями являются изомерные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды **D** и **E**, имеющие в своем составе бензольный цикл.



2. Разработка методов синтеза энергоемких *N*-(азокси)пиразолов, а именно изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **F** и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **G**;



3. Экспериментальное определение стандартной энтальпии образования и других физико-химических и специальных характеристик для наиболее перспективных энергоемких веществ, полученных в этой работе, и выявление корреляций между структурой и свойствами этих соединений.

Научная новизна

Созданы методы синтеза новых гетероциклических систем, представляющих собой 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами. Одна из этих систем (структура **A**) может являться перспективным строительным блоком для создания новых высокоэнергетических веществ. Соединения, содержащие в своем составе эту систему, обладают высокой термической и химической стабильностью.

Разработаны методы синтеза высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов, а именно изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и [(3,5-

динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих amino-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла.

Синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксिमостиками, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.

Разработаны методы синтеза первых представителей тетразапенталенов, содержащих незамещенную аминогруппу в качестве заместителя, а именно 2-амино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*]-[1,2,3]бензотриазола и 3-амино-2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]бензотриазола.

Открыто превращение 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N'*-гидрокси-2-(2-азидофенилгидразоно)этанимидамида в 2-(2-аминофенил)-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин-3-оксид, в котором азидогруппа предположительно играет роль внутримолекулярного окислителя.

Синтезирован энергоемкий представитель [1,2,3]триазоло[4,5-*e*]-[1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксидов, содержащий бензофуроксановый заместитель – 2-(6-нитробензофуроксан-4-ил)-2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид.

Синтезированы энергоемкие изомерные 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропан и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропан.

Практическая значимость

Определены ключевые физико-химические, энергетические и специальные характеристики полученных энергоемких соединений и показано, что большинство из этих веществ обладают высокой термической стабильностью, высокой энтальпией образования, приемлемой плотностью и высокими расчетными детонационными характеристиками. Для наиболее перспективных замещенных [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов экспериментально определены стандартные энтальпии образования методом калориметрии сжигания, а также исследована чувствительность к механическим воздействиям. С помощью термодинамических расчетов показано, что замещенные [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны, а также бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазены могут представлять интерес в качестве энергоемких наполнителей для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив. Проведенные комплексные исследования характеристик новых энергоемких соединений позволяют рекомендовать некоторые из них для дальнейшего исследования в качестве возможных компонентов энергетических конденсированных систем.

Усовершенствован метод синтеза изомерных бис(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)- и бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов.

Положения, выносимые на защиту

1. Создание методов синтеза новых гетероциклических систем, представляющих собой 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами.
2. Разработка методов синтеза высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов, а именно изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих амино-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла.
3. Синтез энергоемких ансамблей из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксимостиками, содержащих (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.
4. Разработка методов синтеза первых представителей тетраазапенталенов, содержащих незамещенную аминогруппу в качестве заместителя.
5. Определение ключевых физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых энергоемких соединений.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования полученных соединений выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Строение и состав соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 7 статей в ведущих международных и российских журналах, 3 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях, получено 2 патента.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийской конференции с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018, стендовый доклад), Международной научной конференции «Органические и гибридные функциональные материалы и аддитивные технологии» (Москва, 2018, стендовый доклад) и VIII молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019, стендовый доклад).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 189 страницах и включает 69 схем, 29 таблиц, 37 рисунков. Библиографический список состоит из 62 наименований.

Личный вклад автора заключается в синтезе, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации соединений. Автор принимал участие в установлении строения полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных

методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Автор искренне благодарит всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций. Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. М.С. Кленову, академику В.А. Тартаковскому, д.х.н. А.М. Чуракову и к.х.н. О.В. Аникину (ИОХ РАН), старшему преподавателю Г.Ф. Рудакову (РХТУ им. Менделеева) за ценные советы и всестороннюю поддержку, к.х.н. А.А. Воронину (ИОХ РАН) за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. Н.В. Муравьеву (ФИЦ ХФ РАН) за исследование термической стабильности и чувствительности к механическим воздействиям, д.х.н. Т.С. Коньковой (ФИЦ ХФ РАН) за экспериментальное определение энтальпии образования, д.х.н. К.А. Лысенко, к.х.н. И.В. Федянину и к.х.н. А.О. Дмитриенко (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований, к.х.н. Ю.А. Стреленко (ИОХ РАН) за съемку спектров ЯМР и ценные советы, а также к.х.н. Д.Б. Лемперту (ИПХФ РАН) за термодинамические расчеты энергетических характеристик твердых ракетных топлив.

Диссертационное исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 14-50-00126, 19-13-00276) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук № 075-15-2020-803).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обсуждение результатов работы состоит из трех глав. Первая глава посвящена синтезу 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов (ТДО), аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами. Во второй главе рассмотрен синтез новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов – замещенных [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и 2-[(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропанов. В третьей главе обсуждаются физико-химические, энергетические и специальные характеристики полученных соединений.

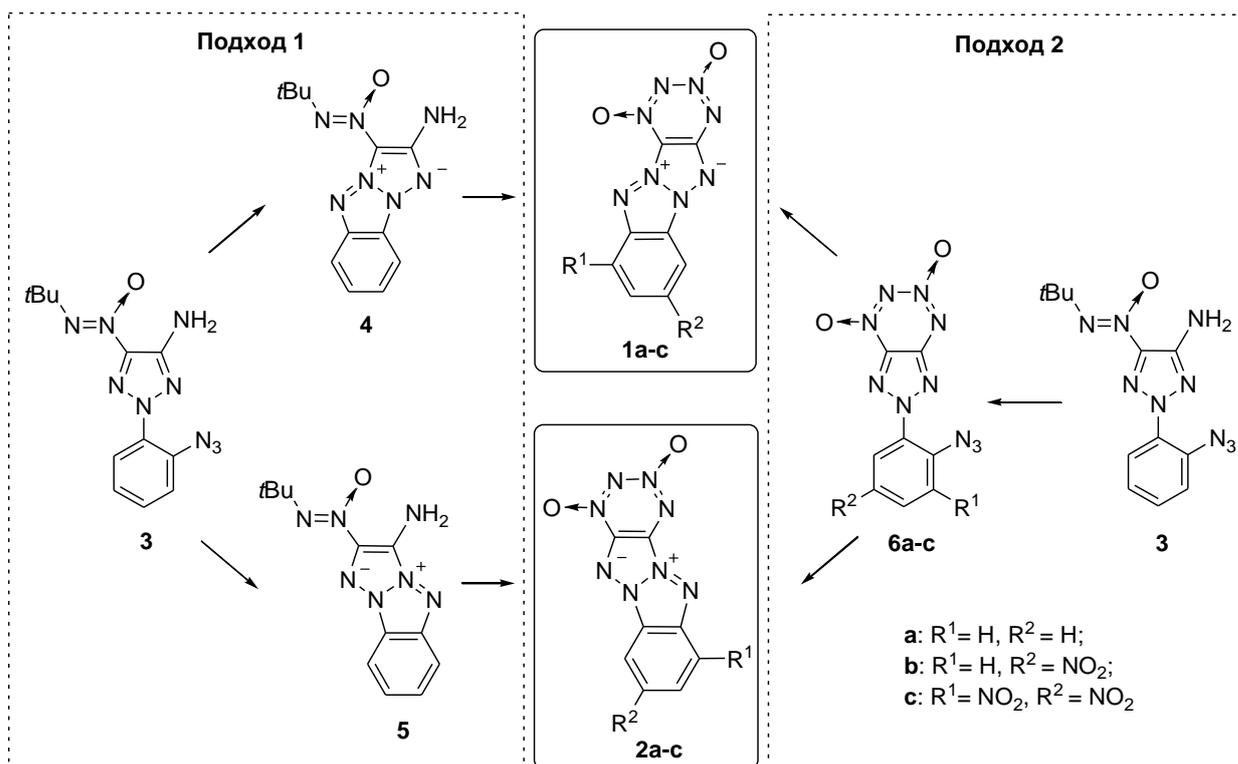
I. СИНТЕЗ 1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ, АННЕЛИРОВАННЫХ 1,3а,4,6а-ТЕТРААЗАПЕНТАЛЕНАМИ

Основная задача первой части работы – создание методов синтеза неизвестных ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами (Схема 1). Целевыми соединениями являются изомерные

ТДО **1** и **2**, аннелированные бензо-, нитробензо- и динитробензо-1,3а,4,6а-тетраазапенталенами.

Мы предложили два синтетических подхода к ТДО **1** и **2** из общего предшественника – амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3**. Для формирования 1,3а,4,6а-тетраазапенталеновой системы используется известный метод – термолиз соединений, содержащих в соседних положениях азидогруппу и 1,2,3-триазольный цикл. Образование ТДО-цикла происходит из соединений, содержащих в соседних положениях амино- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы.

Схема 1



Первый подход включает на первом этапе формирование тетраазапенталеновой системы с образованием амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов **4** и **5**, а на втором этапе происходит замыкание ТДО-цикла.

Второй подход включает на первом этапе образование триазоло-ТДО **6**, содержащего 2-азидоарильный заместитель, а на втором этапе происходит замыкание тетраазапенталеновой системы.

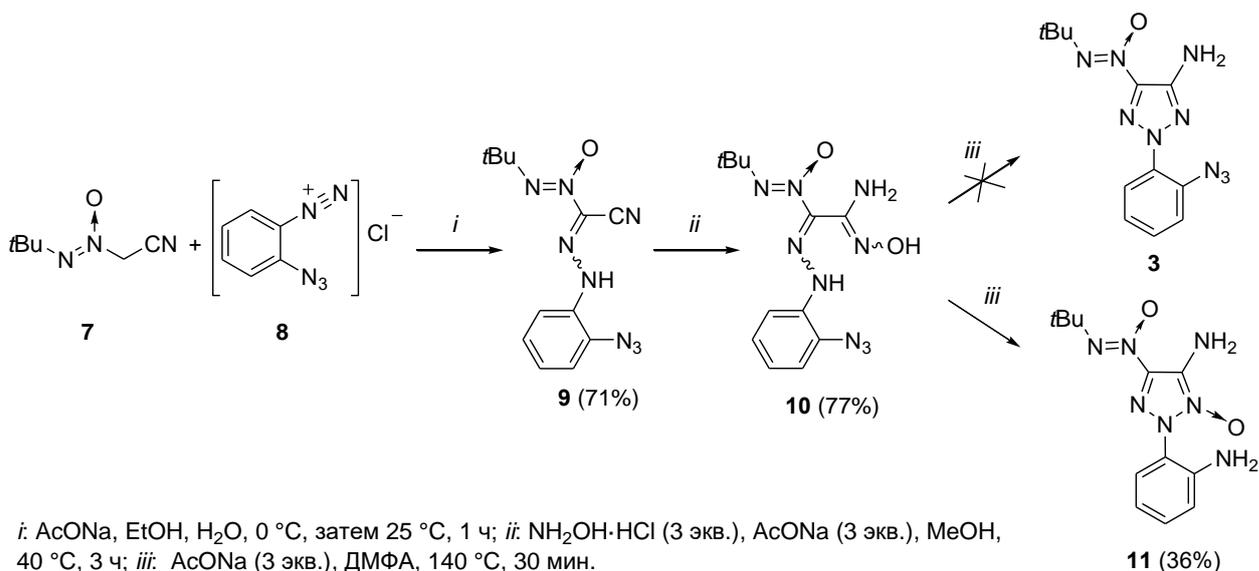
1.1. Первый синтетический подход к ТДО **1** и **2**

1.1.1. Синтез амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3**

Для синтеза амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** мы использовали подход, разработанный в нашей лаборатории для получения структурно аналогичного 4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2-фенил-2*H*-1,2,3-триазола. Исходным соединением в этом подходе является *трет*-бутил-*NNO*-

азоксиацетонитрил (**7**) (Схема 2). Реакция нитрила **7** с хлоридом *орто*-азидофенилдиазония **8** в присутствии ацетата натрия в водном этаноле приводит к цианогидразону **9** с выходом 71%. Взаимодействие последнего с избытком $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в присутствии AcONa в MeOH при $40\text{ }^\circ\text{C}$ даёт амидоксим **10** с выходом 77%. Нагревание амидоксима **10** с избытком AcONa в ДМФА при $140\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин вместо ожидаемого амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** приводит к образованию триазол-*N*-оксида **11** с выходом 36%.

Схема 2



Строение триазол-*N*-оксида **11** подтверждено рентгеноструктурным анализом (Рис. 1).

По-видимому, превращение амидоксима **10** в триазол-*N*-оксид **11** представляет собой внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс с участием азидогруппы.

Предполагаемый механизм этой новой реакции приведен на Схеме 3.

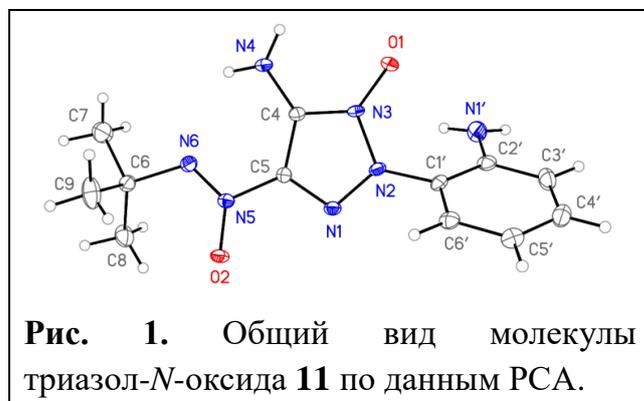
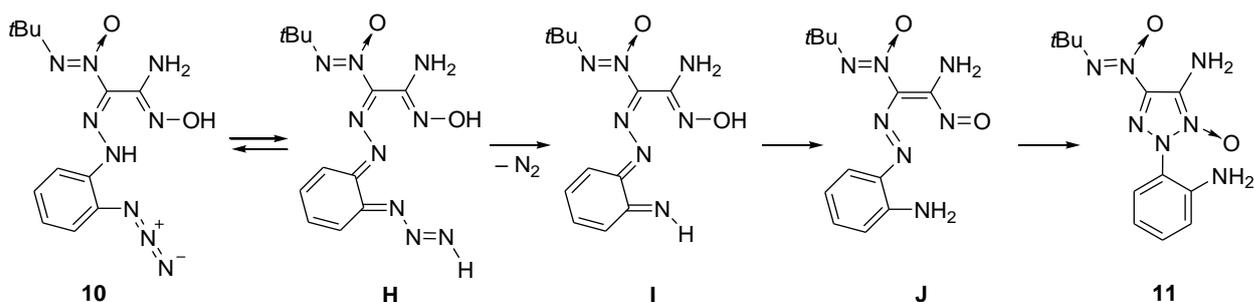


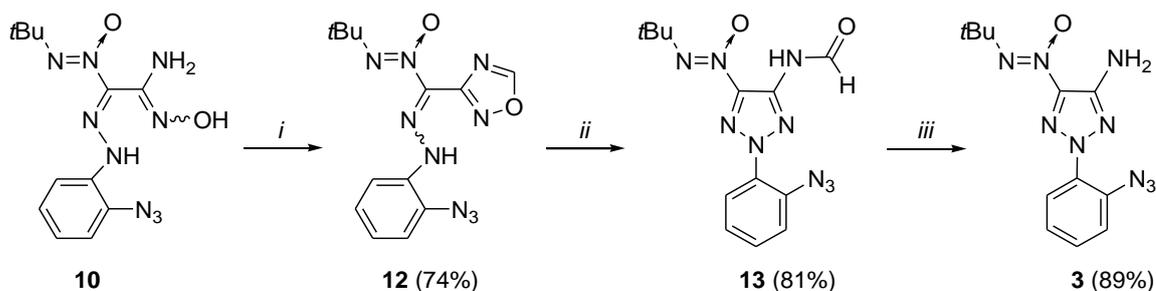
Схема 3



Он включает миграцию протона от фрагмента гидразона к азидогруппе с образованием интермедиата **H** и элиминирование молекулы азота, что приводит к имину **I**. Затем происходит миграция протона с образованием аминогруппы на бензольном кольце (интермедиат **J**) и последующее замыкание триазол-1-оксидного цикла. Фактически азидогруппа играет роль внутримолекулярного окислителя, который приводит к образованию вицинально расположенных азо- и нитрозогрупп, которые циклизируются с образованием триазол-1-оксидного цикла.

Для превращения амидоксима **10** в амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-триазол **3** мы предложили новый метод (Схема 4) с использованием известного трехстадийного подхода, основанного на перегруппировке Боултона-Катрицкого. Реакция амидоксима **10** с $\text{HC}(\text{OEt})_3$ в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ приводит к оксадиазолу **12** с выходом 74%. Перегруппировка последнего под действием *t*BuOK в ДМФА дает формиламинотриазол **13** с выходом 81%. Снятие формильной защитной группы в триазоле **3** под действием MsOH в MeOH позволило получить амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазол **3** с выходом 89%.

Схема 4

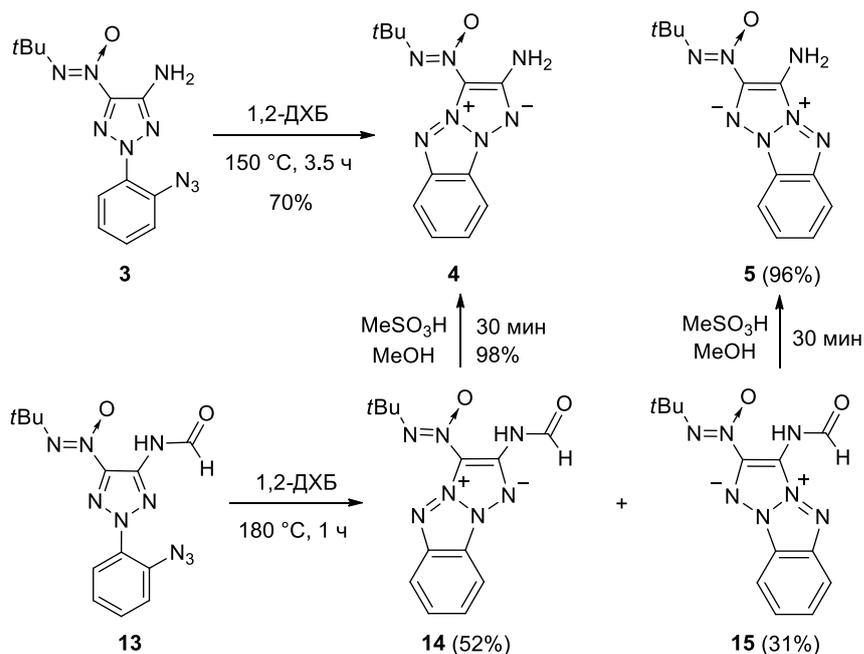


i: $\text{HC}(\text{OEt})_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ДМФА, 45 °С, 2 ч; *ii*: *t*-BuOK, ДМФА, 0 °С, 30 мин; *iii*: MeSO_3H , MeOH , 25 °С, 30 мин.

1.1.2. Синтез амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетразапенталенов **4** и **5**

Одним из методов получения тетразапенталенов является термолиз соединений, содержащих 1,2,3-триазольный цикл и азидогруппу в соседних положениях. Обычно реакция проводится в 1,2-дихлорбензоле (1,2-ДХБ), декалине, ДМФА или без растворителя. Мы провели термолиз амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** в 1,2-дихлорбензоле при 150 °С (Схема 5). Циклизация проходит в течение 3.5 ч, при этом образуется только амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетразапентален **4** с выходом 70%. Изомерный тетразапентален **5** при этом не получается. Циклизацию формиламинотриазола **13** проводили в 1,2-дихлорбензоле при 180 °С в течение 1 ч, в результате чего получилась смесь (формиламино)тетразапенталенов **14** и **15** с выходами 52 и 31%, соответственно. Снятие формильной защитной группы в соединениях **14** и **15** под действием MsOH в MeOH при 50 °С в течение 30 мин привело к получению аминотетразапенталенов **4** и **5** с количественными выходами.

Схема 5



Структуры аминотетразапенталенов **4** и **5** были подтверждены монокристалльным рентгеноструктурным анализом (Рис. 2 и 3). Согласно данным рентгеновской дифракции для обеих структур, тетразапенталеновая система, amino- и азокси группы расположены в одной плоскости. Расстояние Н(13В)...N(12) составляет 2.235 Å для соединения **4** и 2.371 Å для соединения **5**, что меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для атомов N и H и, таким образом, указывает на наличие водородной связи.

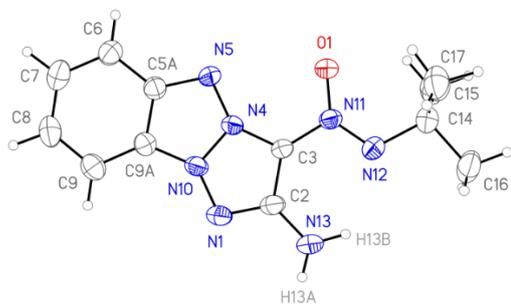


Рис. 2. Общий вид молекулы аминотетразапенталена **4** по данным РСА.

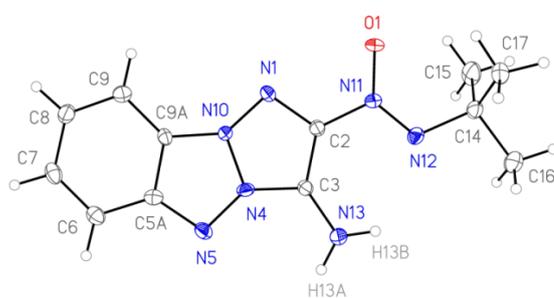


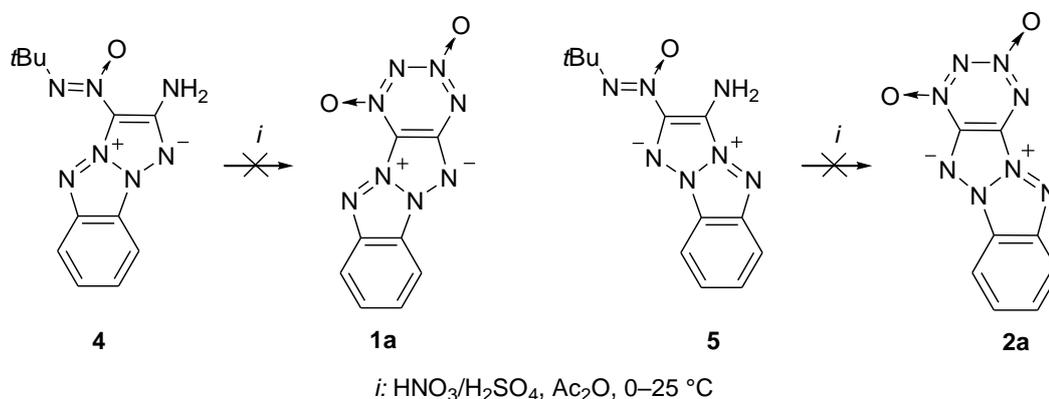
Рис. 3. Общий вид молекулы аминотетразапенталена **5** по данным РСА.

1.1.3. Попытки превращения аминотетразапенталенов **4** и **5** в ТДО **1** и **2**

Для синтеза изомерных ТДО **1** и **2** из соответствующих аминотетразапенталенов **4** и **5** (Схема 6) была выбрана система реагентов HNO₃/H₂SO₄/Ac₂O, которая ранее успешно использовалась для замыкания ТДО-цикла на 1,2,3-триазолах и 1,2,3-триазол-1-оксидах. Однако реакции аминотетразапенталенов **4** и **5** с этой системой реагентов не привели к целевым

ТДО **1** и **2**. В результате образуется сложная смесь неидентифицированных продуктов. В спектрах ЯМР ^{14}N продуктов реакции отсутствуют характерные сигналы ТДО-цикла.

Схема 6



Такой результат может быть связан с раскрытием тетраазапенталеновой системы в условиях реакции.

В связи с невозможностью реализации первого подхода к синтезу ТДО **1** и **2** мы проверили вторую синтетическую схему, включающую на первом этапе формирование триазоло-ТДО **6**, содержащего 2-азидоарильный заместитель, а на втором этапе – замыкание тетраазапенталеновой системы.

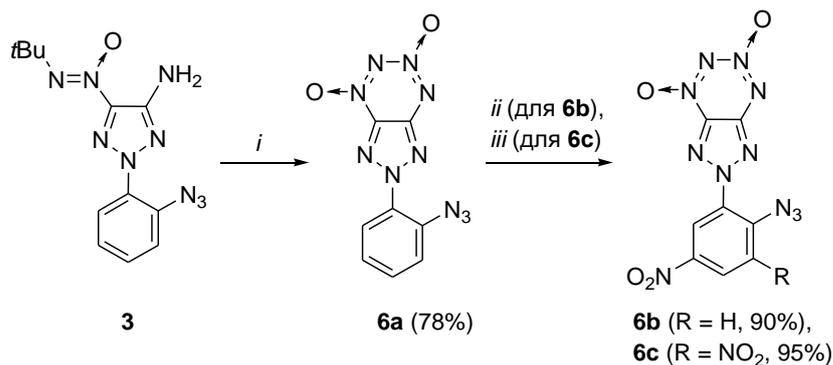
1.2. Второй синтетический подход к ТДО **1** и **2**

1.2.1. Синтез триазоло-ТДО **6a–c**, содержащих 2-азидоарильные заместители

Триазоло-ТДО **6a** был получен из амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** под действием системы реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ (Схема 7). Реакция замыкания ТДО-цикла проходит при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и приводит к ТДО **6a** с выходом 78%. Для синтеза целевых нитрозамещенных ТДО **1b,c** и **2b,c** (см. Схему 1) мы получили триазоло-ТДО **6b** и **6c**, содержащие одну и две нитрогруппы в бензольном кольце, соответственно. Нитрование триазоло-ТДО **6a** в 100%-ной азотной кислоте при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч приводит к мононитросоединению **6b** с выходом 90%, а при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч дает динитросоединение **6c** с выходом 95%.

Полученные триазоло-ТДО **6a–c** представляют собой оранжевые кристаллы, разлагающиеся без плавления при $162\text{ }^\circ\text{C}$, $155\text{ }^\circ\text{C}$ и $153\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно (по данным ДСК).

Схема 7

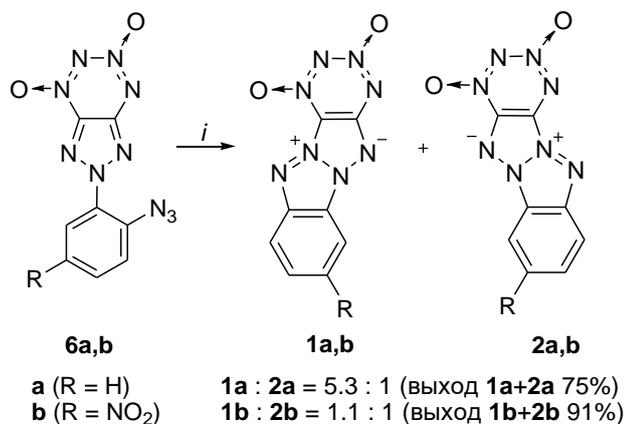


i: HNO₃ (1 экв.), H₂SO₄ (2 экв.), Ac₂O, 25 °C, 1 ч; *ii*: HNO₃, -15 °C, 1 ч; *iii*: HNO₃, 40 °C, 3 ч.

1.2.2. Синтез изомерных ТДО 1а–с и 2а–с термоллизом триазоло-ТДО 6а–с

Нагревание суспензии триазоло-ТДО **6a** в 1,2-дихлорбензоле при 170 °C в течение 2.5 ч приводит к смеси двух изомерных ТДО **1a** и **2a** с общим выходом 75% (Схема 8). Соотношение изомеров **1a** и **2a** составляет 5.3 : 1 (по данным ЯМР ¹H). Циклизация мононитрозамещенного триазоло-ТДО **6b** в аналогичных условиях проходит за 30 мин с образованием смеси изомерных ТДО **1b** и **2b** в соотношении 1.1 : 1 (по данным ЯМР ¹H) с общим выходом 91%.

Схема 8



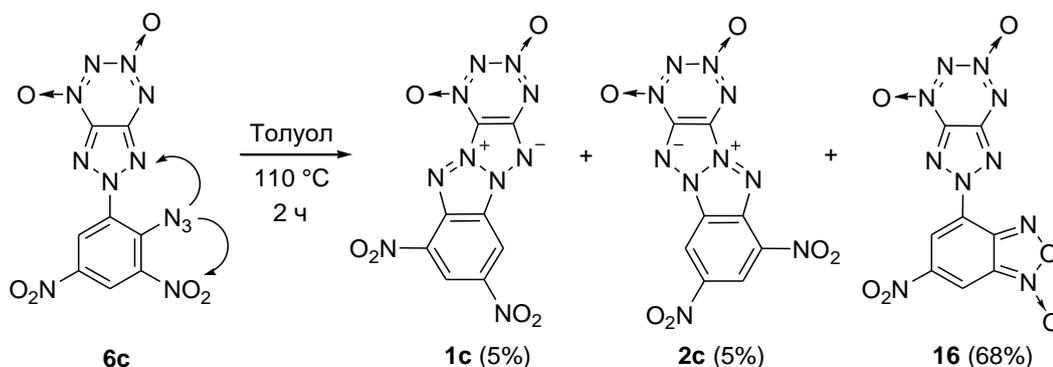
i: 1,2-дихлорбензол, 170 °C, 2.5 ч (для **6a**) или 30 мин (для **6b**).

Разделение изомерных ТДО **1a,b** и **2a,b** затруднено их плохой растворимостью в большинстве органических растворителей и близкими значениями R_f. С помощью препаративной тонкослойной хроматографии удалось выделить лишь несколько миллиграммов ТДО **1a**, **1b** и **2b** в чистом виде.

Кипячение суспензии динитрозамещенного триазоло-ТДО **6c** в толуоле при 110 °C в течение 2 ч приводит к изомерным ТДО **1c** и **2c** с небольшими выходами (по 5% каждого) (Схема 9). Основным продуктом реакции является бензофуроксан **16** (выход 68%). Такой результат реакции может быть объяснен тем, что взаимодействие азидогруппы с соседней нитрогруппой проходит быстрее, чем с

1,2,3-триазольным циклом. ТДО **1c** и **2c** имеют низкую растворимость в органических растворителях и близкие значения R_f , поэтому с помощью препаративной ТСХ удалось выделить в чистом виде только небольшие количества (по 15 мг) этих веществ.

Схема 9



ТДО **1c** и бензофуроксан **16** представляют собой порошки оранжевого цвета, разлагающиеся без плавления при 281 °С и 190 °С, соответственно (по данным ДСК). ТДО **2c** – это порошок малинового цвета, разлагающийся без плавления при 155 °С (по данным ДСК).

Строение ТДО **1a-c**, **2a-c**, **6a-c** и бензофуроксана **16** подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N (для соединения **1c**), ИК- и УФ-спектрами и масс-спектрами высокого разрешения.

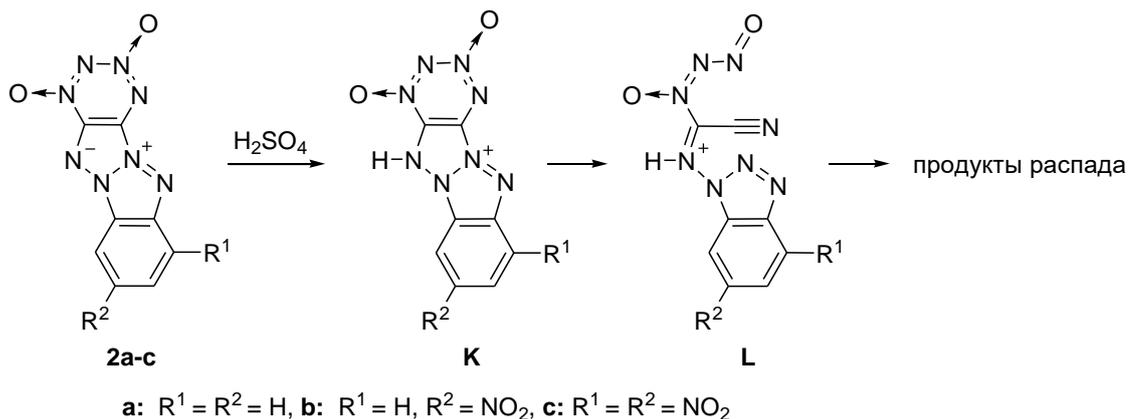
1.2.3. Нитрование ТДО **1a,b** и **2a,b**

Прежде чем проводить нитрование ТДО **1a,b** и **2a,b**, мы исследовали устойчивость этих соединений к концентрированной серной кислоте. Оказалось, что изомеры **2a,b** разлагаются в концентрированной H_2SO_4 , давая неидентифицированные продукты, которые не имеют характерных для ТДО-цикла сигналов в спектрах ЯМР ^{14}N . В то же время ТДО **1a,b** не изменяются в этих условиях.

Первая стадия предполагаемого механизма распада ТДО **2a,b** в серной кислоте показана на Схеме 10. Протонирование тетраазапенталена по атому азота может приводить к катиону **K**, ТДО-цикл в котором способен раскрываться с образованием катиона **L**, который далее может распадаться.

Таким образом, обработка смесей изомерных ТДО **1a,b** и **2a,b** концентрированной серной кислотой оказалась эффективным методом для выделения изомеров **1a,b** в чистом виде.

Схема 10



Структура ТДО **1a** установлена с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа (Рис. 4). По данным РСА молекула **1a** является плоской.

Нитрование ТДО **1a** или **1b** смесью концентрированных серной и азотной кислот при 40 °С в течение 2 ч приводит к динитрозамещенному ТДО **1c** с выходами 63 и 54%, соответственно (Схема 11). Аналогичные реакции со смесью изомерных ТДО **1a** + **2a** (соотношение 5.3 : 1) или со смесью ТДО **1b** + **2b** (соотношение 1.1 : 1) дают только динитротетразапентален **1c** с выходами 43 и 41%, соответственно. Изомер **2c** при этом не образуется, так как исходные ТДО **2a** и **2b** разлагаются в условиях реакции.

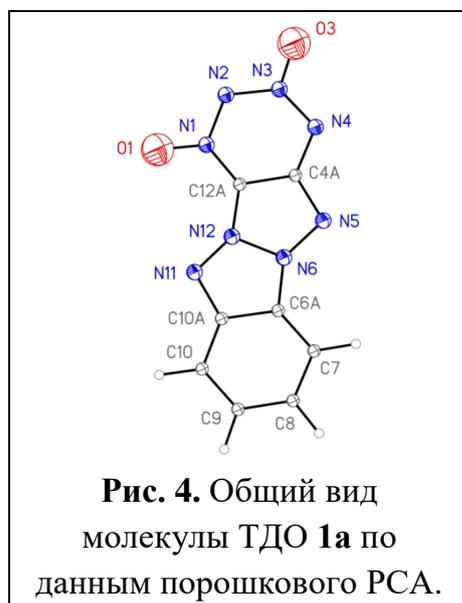
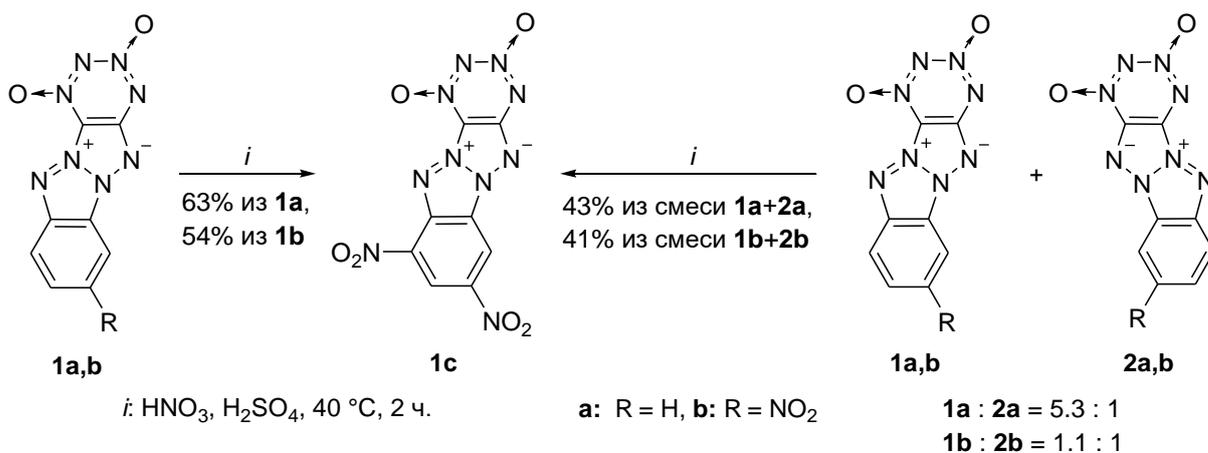


Схема 11



Таким образом, было показано, что 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды **1a-c**, аннелированные 1,3a,4,6a-тетразапенталенами, являются термически и химически

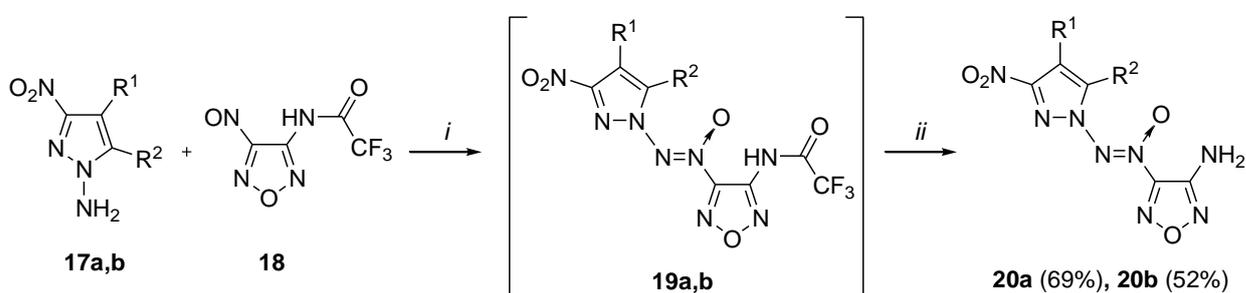
стабильными соединениями, и синтез новых веществ, содержащих тетразино-тетраазапенталеновую систему, является перспективным.

II. СИНТЕЗ ЭНЕРГОЕМКИХ *N*-(АЗОКСИ)ПИРАЗОЛОВ

1. Синтез замещенных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов

Основная задача второй части работы состоит в создании методов синтеза новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов – замещенных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и изучении их физико-химических и энергетических характеристик. Ключевой стадией синтеза этих соединений является формирование азоксимостика путем окислительного сочетания *N*-аминопиразолов **17a,b** и нитрозофуразана **18** под действием дибромизоциануровой кислоты (ДБИ) (Схема 12). Реакция идет в ацетонитриле при 25 °С в течение 1 ч. Промежуточные азоксифуразаны **19a,b** не выделяли, трифторацетильную защитную группу снимали с помощью гидролиза в водном метаноле в присутствии трифторуксусной кислоты. В результате были получены аминифуразаны **20a** и **20b** с выходами 69% и 52%, соответственно.

Схема 12



a: R¹ = NO₂, R² = H; **b:** R¹ = H, R² = NO₂

i: ДБИ, MeCN, 0 °С, затем 25 °С, 1 ч; *ii:* CF₃CO₂H, MeOH, H₂O, 25 °С, 24 ч.

Трансформации аминогруппы в изомерных аминифуразанах **20a** и **20b** позволили получить *N*-(азокси)пиразолы с более высокими энергетическими характеристиками.

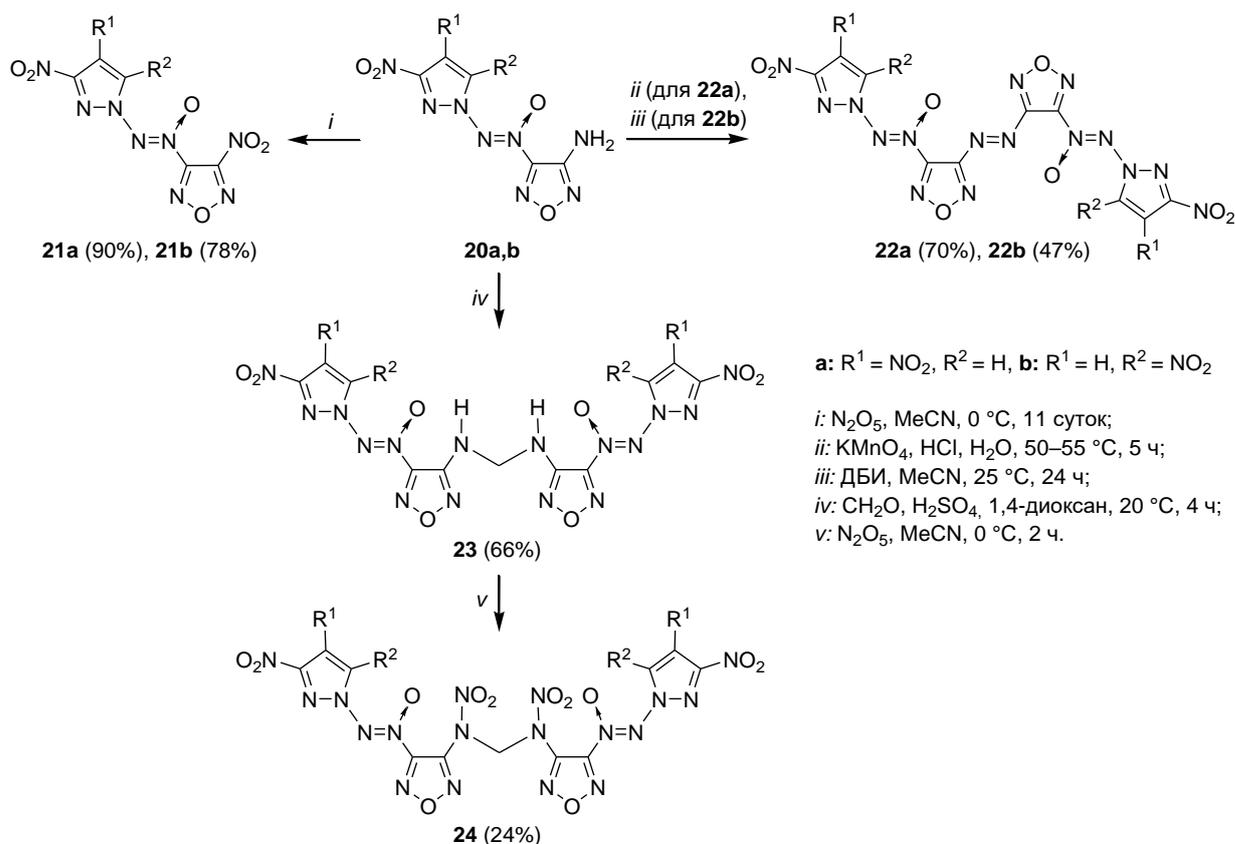
Окисление аминифуразанов **20a,b** в нитрофуразаны **21a,b** было проведено с использованием разработанного ранее в нашей лаборатории метода окисления аминогруппы в нитрогруппу под действием избытка N₂O₅ (Схема 13). Реакция проходит в ацетонитриле при 0 °С в течение 11 суток и приводит к соответствующим нитрофуразанам **21a** и **21b** с выходами 78% и 92% соответственно. Отметим, что использование окислительных смесей, содержащих H₂O₂ и Na₂WO₄, приводит к разложению аминифуразанов **20a,b**.

Предположительно это связано с участием в реакции N–N связи между азоксигруппой и пиразольным циклом.

Окислительное сочетание аминифуразана **20a** под действием KMnO_4 в соляной кислоте при 50–55 °С дало азофуразан **22a** с выходом 70% (см. Схему 13). Реакция изомерного аминифуразана **20b** с этими реагентами не идет, и соответствующий азофуразан **22b** не образуется. Поэтому был использован другой метод формирования азомостики под действием ДБИ в ацетонитриле. Эта реакция проходит при 25 °С в течение 24 часов и приводит к азофуразану **22b** с выходом 47%.

Конденсация аминифуразана **20a** с формалином в присутствии серной кислоты в 1,4-диоксане приводит к метилендиамину **23** с выходом 66% (см. Схему 13). Нитрование последнего под действием N_2O_5 в ацетонитриле при 0 °С приводит к метилендинитрамину **24** с выходом 24%. Невысокий выход этого соединения, по-видимому, связан с его низкой стабильностью в процессе выделения из реакционной смеси. Попытки очистки этого вещества на силикагеле приводят к его распаду. В связи с низкой химической стабильностью метилендинитрамина **24** было принято решение не синтезировать изомерный продукт, содержащий 3,5-динитропиразольные циклы.

Схема 13



Аминифуразаны **20a** и **20b** представляют собой порошки желтого цвета, плавящиеся при 153 °С и 119 °С, и разлагающиеся при 212 °С и 224 °С,

соответственно (по данным ДСК). Строение этих соединений подтверждено монокристалльным рентгеноструктурным анализом (Рис. 5 и 6).

Нитрофуразаны **21a** и **21b** представляют собой порошки светло-желтого и белого цвета, плавящиеся при 112 °С и 101 °С, и разлагающиеся при 225 °С и 228 °С, соответственно (по данным ДСК).

Азофуразан **22a** представляет собой порошок желтого цвета, разлагающийся без плавления при 203 °С (по данным ДСК). Соединение **22b** – желтый порошок с температурой плавления 168 °С и температурой начала интенсивного разложения 226 °С (по данным ДСК).

Строение нитрофуразана **21a** и азофуразана **22a** подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 7 и 8).

Метилендинитрамин **24** представляет собой порошок светло-желтого цвета, разлагающийся без плавления при 160 °С (по данным ДСК).

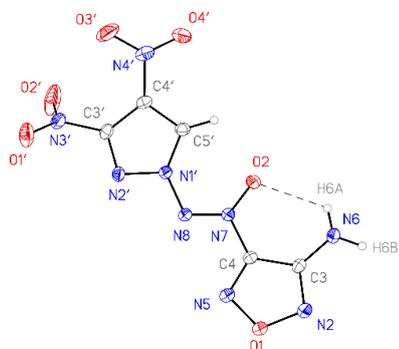


Рис. 5. Общий вид молекулы аминифуразана **20a** по данным РСА.

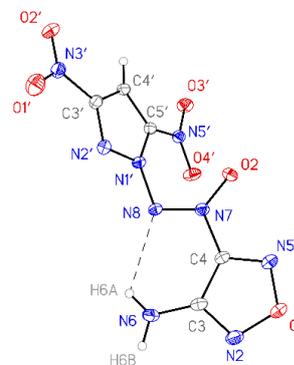


Рис. 6. Общий вид молекулы аминифуразана **20b** по данным РСА.

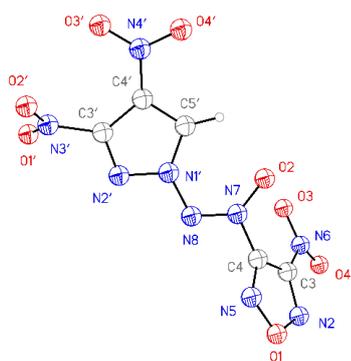


Рис. 7. Общий вид молекулы нитрофуразана **21a** по данным порошкового РСА.

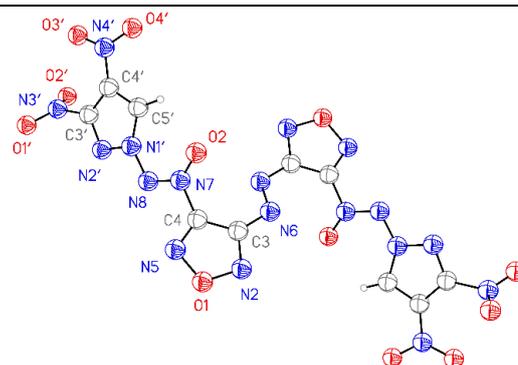


Рис. 8. Общий вид молекулы азофуразана **22a** по данным порошкового РСА.

Строение полученных замещенных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **20a–22a**, **23**, **24** и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-

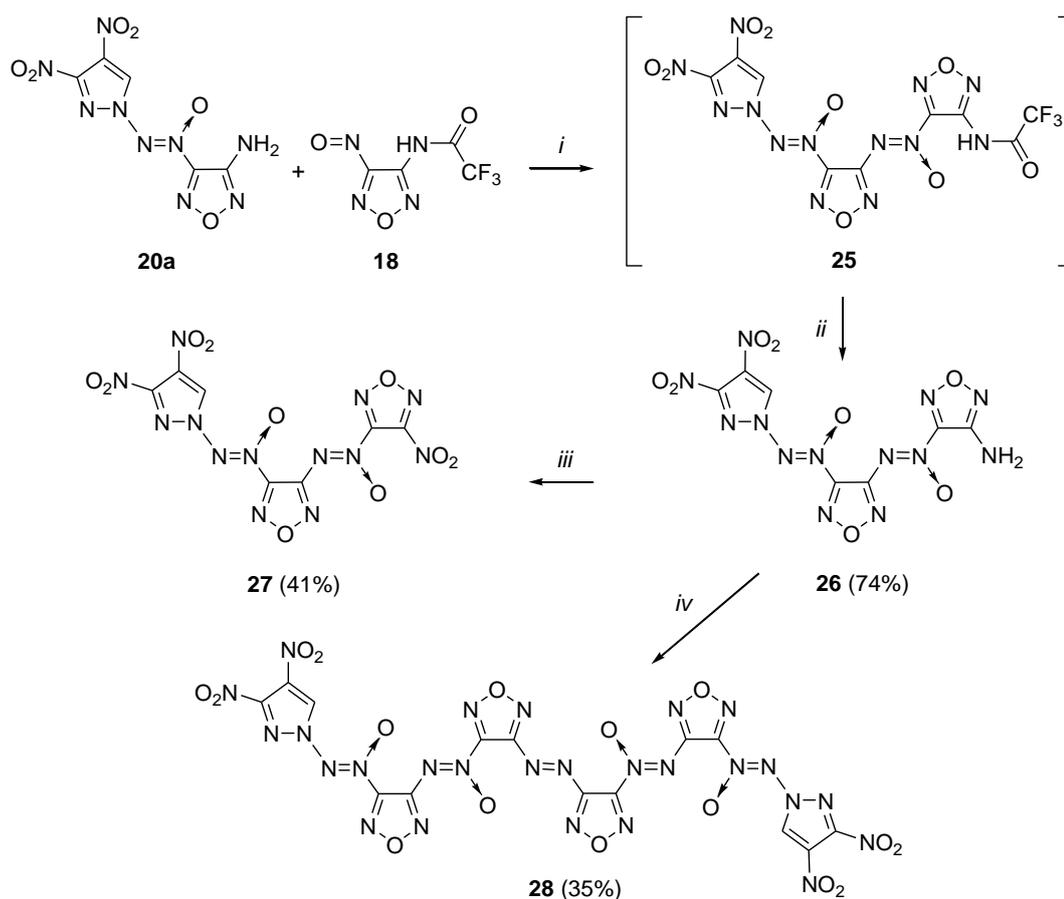
азокси]фуразанов **20b–22b** подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N , ИК-спектрами и масс-спектрами высокого разрешения.

2. Синтез ансамблей из двух или четырех фуразановых циклов, содержащих (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу

Нами были синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксимостиками, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу (Схема 14). Аминофуразан **26** синтезирован в две стадии из фуразана **20a** (см. главу II, раздел 1). Реакция последнего с нитрозофуразаном **18** в присутствии ДБИ в ацетонитриле при 25 °С привела к промежуточному трифторацетиламинофуразану **25**, который без выделения подвергли кислотному гидролизу для снятия трифторацетильной защитной группы. Выход аминофуразана **26** составил 74%.

Окисление аминофуразана **26** под действием избытка N_2O_5 в ацетонитриле при 0 °С в течение 6 сут дало нитрофуразан **27** с выходом 41%. Взаимодействие аминофуразана **26** с ДБИ в ацетонитриле привело к азофуразану **28** с выходом 35%.

Схема 14



i: ДБИ, MeCN, 25 °С, 2 ч; *ii*: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_2O , MeOH, 25 °С, 12 ч; *iii*: N_2O_5 , MeCN, 0 °С, 6 сут;
iv: ДБИ, MeCN, 25 °С, 12 ч.

Аминофуразан **26**, нитрофуразан **27** и азофуразан **28** представляют собой

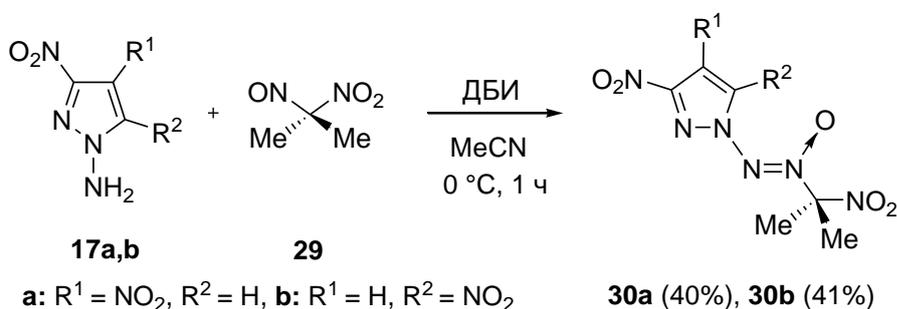
порошки светло-желтого цвета, разлагающиеся без плавления при 168 °С, 86 °С и 167 °С соответственно (по данным ДСК).

Строение полученных *N*-(азокси)пиразолов **26–28** подтверждено спектрами ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N и ¹⁵N, ИК-спектрами и масс-спектрами высокого разрешения.

3. Синтез 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропана и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропана

Нами разработан метод синтеза изомерных *N*-(азокси)пиразолов **30a** и **30b** окислительным сочетанием *N*-аминопиразолов **17a,b** и 2-нитро-2-нитрозопропана (**29**) под действием ДБИ (Схема 15). Реакция проходит в ацетонитриле при 0 °С в течение 1 ч и приводит к азоксисоединениям **30a** и **30b** с выходами 40% и 41%, соответственно.

Схема 15

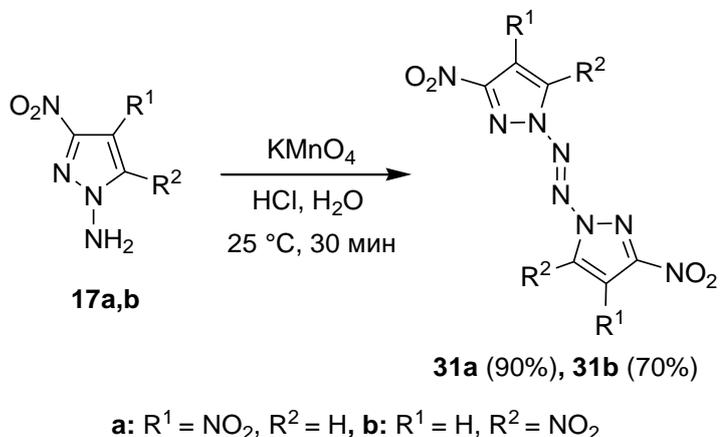


N-(Азокси)пиразолы **30a** и **30b** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся при 107 °С и 118 °С и разлагающиеся при 211 °С и 208 °С, соответственно (по данным ДСК).

4. Оптимизация метода синтеза 1,2-бис(3,4(5)-динитропиразол-1-ил)диазенов

Литературный метод синтеза изомерных 1,2-бис(3,4(5)-динитропиразол-1-ил)диазенов **31a,b** (Схема 16) основан на окислении *N*-аминопиразолов **17a,b** под действием натриевой соли дихлоризоциануровой кислоты. Выходы диазенов **31a** и **31b** составляют 51 и 62%, соответственно.

Схема 16



Мы усовершенствовали этот метод синтеза, используя в качестве окислителя KMnO_4 в соляной кислоте при $25\text{ }^\circ\text{C}$, что позволило упростить очистку и увеличить выходы диазенов **31a** и **31b** до 90 и 70%, соответственно. Новая реакция легко масштабируема до мультиграммовых количеств.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В Таблице 1 приведены основные физико-химические и энергетические характеристики ТДО **1c** и бензофуруксана **16** в сравнении с известным энергоемким тетраазапенталеном ТАСОТ (1,3,7,9-тетранитродибензо-1,3а,4,6а-тетраазапентален) и гексогеном (RDX). Соединения **1c** и **16** по плотности, расчетным значениям энтальпии образования и детонационных характеристик значительно превосходят ТАСОТ и находятся на уровне RDX. По термической стабильности ТДО **1c** превосходит гексоген, но уступает ТАСОТ.

Таблица 1. Физико-химические и энергетические характеристики ТДО **1c** и бензофуруксана **16** в сравнении с ТАСОТ и гексогеном (RDX).

Соединение	1c	16	ТАСОТ	RDX
Брутто-формула	$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_6$	$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_8$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$
d ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	1.90 ^[a]	1.84 ^[a]	1.85	1.82
$T_{\text{пл}}$ ^[b] ($^\circ\text{C}$)	–	–	378	204
$T_{\text{нир}}$ ^[c] ($^\circ\text{C}$)	281	190	378	204
α ^[d]	0.35	0.35	0.31	0.67
Ω_{CO_2} ^[e] (%)	–52.7	–52.7	–74.2	–21.62
ΔH_f° ($\text{ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$)	+656 ^[f]	+720 ^[f]	+285	72
$V_{\text{дет}}$ ^[g] ($\text{км}\cdot\text{с}^{-1}$)	8.84 ^[j]	8.69 ^[j]	8.11 ^[j]	8.96 ^[j]
$P_{\text{дет}}$ ^[h] (ГПа)	36.4 ^[j]	33.9 ^[j]	27.3 ^[j]	36.6 ^[j]
$Q_{\text{дет}}$ ^[i] ($\text{ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$)	1541 ^[j]	1581 ^[j]	1245 ^[j]	1479 ^[j]

[a] Плотность, измеренная с помощью гелиевого пикнометра при $25\text{ }^\circ\text{C}$. [b] Температура плавления по данным ДСК. [c] Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК. [d] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_w\text{O}_z$, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [e] Кислородный баланс (в расчете на CO_2). [f] Энтальпия образования рассчитана полуэмпирическим методом РМЗ и приведена с учётом оценочного значения энтальпии сублимации $20\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. [g] Скорость детонации. [h] Давление детонации. [i] Теплота взрыва. [j] Рассчитано программой Shock and Detonation Version 4.5.

Основные физико-химические, энергетические характеристики и чувствительность к удару и трению изомерных *N*-(азокси)пиразолов **20a,b–22a,b** приведены в Таблице 2. Полученные соединения имеют высокую термическую стабильность ($T_{\text{нир}} = 203\text{--}228\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокие экспериментальные значения энтальпии образования ($500\text{--}680\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$),* приемлемую плотность ($1.78\text{--}1.87\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), оптимальный кислородный баланс (коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.52\text{--}0.76$) и расчетные детонационные характеристики ($v_D = 8.71\text{--}8.99\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, $P_{\text{с-л}} = 33.9\text{--}38.7\text{ ГПа}$) на уровне гексогена (RDX). Чувствительность *N*-(азокси)пиразолов к удару и трению варьируется от средней до высокой в зависимости от заместителей на фуразановом цикле. Стоит отметить, что 3,4-динитроизомеры **20a–22a** имеют более высокие температуры плавления и значения энтальпии образования, чем соответствующие 3,5-динитроизомеры **20b–22b**. В тоже время значения плотности и расчетных детонационных параметров для последних выше, чем для 3,4-динитроизомеров. Термическая стабильность и чувствительность к механическим воздействиям для соответствующих 3,4- и 3,5-динитроизомеров находятся примерно на одном уровне.

Метилендинитрамин **24** отличается высокой расчетной энтальпией образования ($553\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$)[†] и приемлемой термической стабильностью ($T_{\text{нир}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, по данным ДСК), однако имеет невысокую плотность ($1.66\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, измерено с помощью гелиевого пикнометра) и низкую химическую стабильность.

N-(Азокси)пиразолы **26**, **27** и **28** имеют высокие расчетные значения энтальпии образования (627 , 614 и $741\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$, соответственно),^{Ошибка! Закладка не определена.} что выше (на $\sim 60\text{--}100\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$), чем у соответствующих соединений **20a**, **21a** и **22a** (см. Таблицу 2). Аминофуразан **26** отличается приемлемой термической стабильностью ($T_{\text{нир}} = 168\text{ }^{\circ}\text{C}$, по данным ДСК), относительно высокой плотностью ($1.82\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, измерено с помощью гелиевого пикнометра) и высокими расчетными скоростью и давлением детонации ($V_{\text{дет}} = 8.80\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, $P_{\text{дет}} = 36.0\text{ ГПа}$). В тоже время *N*-(азокси)пиразолы **27** и **28** являются аморфными и обладают невысокой плотностью (1.50 и $1.52\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, соответственно (измерено с помощью гелиевого пикнометра)), что не позволяет их рассматривать в качестве перспективных энергоемких веществ.

С помощью термодинамических расчетов[‡] была показана эффективность использования нитро- и азофуразанов **21a,b** и **22a,b** в качестве энергоемких наполнителей смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) по сравнению с известными компонентами СТРТ такими, как гексоген (RDX), октоген (HMX) и гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) (Таблица 3).

* Стандартные значения энтальпии образования экспериментально определены с помощью калориметрии сжигания (д.х.н. Т. С. Конькова, ФИЦ ХФ РАН).

[†] Значения энтальпии образования рассчитаны методом групповых “вкладов” (д.х.н. Т. С. Конькова, ФИЦ ХФ РАН).

[‡] Термодинамические расчеты проведены к.х.н. Д. Б. Лемпертом (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Таблица 2. Физико-химические, энергетические и специальные характеристики *N*-(азокси)пиразолов **20a,b–22a,b** в сравнении с RDX.

Соединение	20a	20b	21a	21b	22a	22b	RDX
Брутто-формула	C ₅ H ₃ N ₉ O ₆	C ₅ H ₃ N ₉ O ₆	C ₅ H ₁ N ₉ O ₈	C ₅ H ₁ N ₉ O ₈	C ₁₀ H ₂ N ₁₈ O ₁₂	C ₁₀ H ₂ N ₁₈ O ₁₂	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆
$d^{[a]}$ (г·см ⁻³)	1.783	1.796	1.824	1.866	1.784	1.834	1.82
$T_{пл}^{[b]}$ (°C)	153	119	112	101	–	168	204
$T_{нпр}^{[c]}$ (°C)	212	224	225	228	203	226	204
$\alpha^{[d]}$	0.52	0.52	0.76	0.76	0.57	0.57	0.67
$\Omega_{CO_2}^{[e]}$ (%)	–30.88	–30.88	–12.70	–12.70	–25.44	–25.44	–21.62
$\Delta H_f^{[f]}$ (ккал·кг ⁻¹)	525	504	517	500	680	659	72
$V_{дет}^{[g]}$ (км·с ⁻¹)	8.71 ^[1]	8.73 ^[1]	8.89 ^[1]	8.99 ^[1]	8.76 ^[1]	8.88 ^[1]	8.96 ^[1]
$P_{дет}^{[h]}$ (ГПа)	33.9 ^[1]	34.3 ^[1]	37.2 ^[1]	38.7 ^[1]	35.2 ^[1]	36.9 ^[1]	36.6 ^[1]
$Q_{дет}^{[i]}$ (ккал·кг ⁻¹)	1553 ^[1]	1535 ^[1]	1690 ^[1]	1681 ^[1]	1664 ^[1]	1650 ^[1]	1479 ^[1]
IS ^[j] (Дж)	9	5	1.5	2.5	1	1.5	7.5
FS ^[k] (Н)	142	115	23	42	23	16	120

[a] Плотность (по данным порошкового РСА при 25 °C). [b] Температура плавления (ДСК). [c] Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК. [d] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой C_xH_yN_wO_z, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [e] Кислородный баланс (в расчете на CO₂). [f] Экспериментальная энтальпия образования. [g] Скорость детонации. [h] Давление детонации. [i] Теплота взрыва. [j] Чувствительность к удару. [k] Чувствительность к трению. [1] Рассчитано программой Shock and Detonation Version 4.5.

Расчеты были проведены для бинарных смесей *N*-(азокси)пиразолов **20a,b–22a,b**, RDX, HMX и CL-20 с активным связующим (поливинилметилтетразол, пластифицированный смесью нитроглицерина с 2,4-динитро-2,4-дизазапентаном (брутто-формула $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$, энтальпия образования $\Delta H^{\circ}_f = -181$ ккал·кг⁻¹, плотность $d = 1.49$ г·см⁻³). Удельные импульсы (I_{sp}) рассматриваемых составов СТРТ были рассчитаны с использованием программы TERRA (при давлениях в камере сгорания и секции выходного сопла 4.0 и 0.1 МПа, соответственно).

Бинарные композиции с нитро- и азофуразанами **21a,b** и **22a,b** значительно превосходят по удельному импульсу (I_{sp}) аналогичные составы с CL-20 на 4–6 с и RDX или HMX на 9–11 с (см. Таблицу 3).

Таблица 3. Основные энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ, состоящих из энергоемкого наполнителя (*N*-(азокси)пиразолы **20a,b–22a,b**, RDX, HMX и CL-20) и "активного" связующего (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%).

Энергоемкий наполнитель		"Активное" связующее	$d^{[a]}$	$T_c^{[b]}$	$I_{sp}^{[c]}$
тип	масс.%	(масс.%)	(г·см ⁻³)	(К)	(с)
20b	84.60	15.40	1.741	3380	250.3
HMX	85.35	14.65	1.832	3175	251.0
RDX	84.75	15.25	1.761	3180	251.1
20a	84.50	15.50	1.730	3400	251.8
CL-20	86.20	13.80	1.944	3450	255.7
22b	84.85	15.15	1.772	3720	259.8
21b	85.10	14.90	1.798	3700	261.0
22a	84.50	15.50	1.731	3735	261.2
21a	85.05	14.95	1.798	3720	261.8

[a] Плотность топлива. [b] Температура горения топлива. [c] Удельный импульс топлива.

ВЫВОДЫ

1. Созданы методы синтеза новых гетероциклических систем, представляющих собой 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные 1,3a,4,6a-тетраазапенталенами. Одна из этих систем может являться перспективным строительным блоком для создания новых высокоэнергетических веществ. Соединения, содержащие в своем составе эту систему, обладают высокой термической и химической стабильностью.
2. Разработаны методы синтеза высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов, а именно изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих амина, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла. Для этих соединений

экспериментально определены стандартные значения энтальпии образования. Полученные вещества обладают оптимальным комплексом физико-химических и энергетических характеристик. Модельные составы смесевых твердых ракетных топлив на основе [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов с нитро- и азогруппами значительно превосходят по расчетным значениям удельного импульса аналогичные составы на основе гексогена, октогена и CL-20.

3. Синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксимостиками, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.
4. Разработаны методы синтеза первых представителей тетраазапенталенов, содержащих незамещенную аминогруппу в качестве заместителя, а именно 2-амино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]-бензотриазола и 3-амино-2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]-бензотриазола.
5. Открыто превращение 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N'*-гидрокси-2-(2-азидофенилгидразоно)этанимидамида в 2-(2-аминофенил)-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин-3-оксид, в котором азидогруппа предположительно играет роль внутримолекулярного окислителя.
6. Синтезирован энергоемкий представитель [1,2,3]триазоло[4,5-*e*]-[1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксидов, содержащий бензофуроксановый заместитель – 2-(6-нитробензофуроксан-4-ил)-2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*]-[1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид.
7. Синтезированы энергоемкие изомерные 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропан и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропан.
8. Оптимизирован метод синтеза энергоемких 1,2-бис(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)- и бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов и уточнены их физико-химические и энергетические характеристики. С помощью термодинамических расчетов показано, что эти соединения могут служить эффективными энергоемкими наполнителями для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив без конденсированных продуктов сгорания.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Konnov A. A., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Dmitrienko A. O., Puntus L. N., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. Synthesis of 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides annulated with 1,3a,4,6a-tetraazapentalene systems // *Asian J. Org. Chem.* – **2018**. – V. 7. – I. 12. – P. 2534–2543.
2. Коннов А. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. 8,10-Динитро-дегидро-1,5-5*H*,11*H*-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5]-[1,2,3]триазоло-

- [2,1-*a*][1,2,3]бензотриазол-1,3-диоксид и способ его получения // Патент РФ № 2643363, **2018**.
3. Коннов А. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Федянин И. В., Тартаковский В. А. Необычное восстановление азидогруппы, сопровождающееся замыканием 1,2,3-триазол-3-оксидного цикла // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2019**. – Т. 68. – №. 1. – С. 191–193.
 4. Konnov A. A., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. Synthesis and crystal structure of the first amino-1,3a,4,6a-tetraazapentalenes // *Mendeleev Commun.* – **2020**. – V. 30. – I. 2. – P. 139–141.
 5. Швец А. О., Коннов А. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. Синтез 2-(6-нитробензофуроксан-4-ил)-2*H*-[1,2,3]триазоло-[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2020**. – Т. 69. – № 4. – С. 739–741.
 6. Dmitrienko A. O., Konnov A. A., Klenov M. S. Crystal structure of 3,3'-(*E*)-diazene-1,2-diylbis{4-[(3,4-dinitro-1*H*-pyrazol-1-yl)-*NNO*-azoxy]-1,2,5-oxadiazole} // *Powder Diffr.* – **2021**. – V. 36. – I. 2. – P. 134–139.
 7. Dmitrienko A. O., Konnov A. A., Klenov M. S. Crystal structure of 3-[(3,4-dinitro-1*H*-pyrazol-1-yl)-*NNO*-azoxy]-4-nitro-1,2,5-oxadiazole // *Powder Diffr.* – **2021**. – V. 36. – I. 3. – P. 176–180.
 8. Кленов М. С., Коннов А. А., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Замещенные [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны и способ их получения // Патент РФ № 2756321, **2021**.
 9. Коннов А. А., Дубровин И. М., Кленов М. С., Аникин О. В., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Пивкина А. Н., Тартаковский В. А. Синтез высокоэнергетических соединений, содержащих (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2021**. – № 11. – С. 2189–2194.
 10. Коннов А. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Синтез 1,3a,4,6a-тетраазапенталенов, аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидным циклом // Тез. докл. V *Всеросс. Конф. с международным участием по органической химии*, г. Владикавказ, **2018**. – С. 355. // стендовый доклад.
 11. Klenov M. S., Churakov A. M., Anikin O. V., Konnov A. A., Voronin A. A., Guskov A. A., Tartakovsky V. A. Novel high nitrogen-oxygen systems // Тез. докл. *Межд. научной конф. «Органические и гибридные функциональные материалы и аддитивные технологии»*, Москва, **2018**. – С. 72. // стендовый доклад.
 12. Швец А. О., Коннов А. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Конкурентное образование фуроксанового цикла и тетраазапенталеновой системы // Тез. докл. VIII *молодежной конф. ИОХ РАН*, г. Москва, **2019**. – С. 177. // стендовый доклад.