

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Российской академии наук  
(ИОХ РАН)**

*На правах рукописи*



Корманов Александр Васильевич

**ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНИЛ- И  
ТЕТРАЗОЛИЛПИРАЗОЛОВ В СИНТЕЗЕ ЭНЕРГОЕМКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.3 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Шереметев Алексей Борисович**,  
д.х.н., ведущий научный сотрудник,  
руководитель группы №20 при дирекции  
ИОХ РАН

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ: **Далингер Игорь Львович**,  
д.х.н., главный научный сотрудник,  
заведующий лаборатории ароматических  
азотсодержащих соединений №18 ИОХ РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Бутов Геннадий Михайлович**,  
д.х.н., профессор, заместитель директора по  
научно-исследовательской работе Волжского  
Политехнического Института

**Аверина Елена Борисовна**,  
д.х.н., профессор кафедры медицинской  
химии и тонкого органического синтеза  
химического факультета МГУ им. М. В.  
Ломоносова

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ФГБОУ ВО Российский химико-  
технологический университет им. Д.И.  
Менделеева

Защита диссертации состоится «15» декабря 2021 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.01 по химическим наукам в ФГБУН Институте Органической Химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ИОХ РАН и на официальном сайте ИОХ РАН <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан «    » октября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
24.1.092.01 ИОХ РАН  
доктор химических наук



Г. А. Газиева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Военная и космическая отрасли нуждаются в новых энергоемких соединениях, которые позволили бы выйти на новый уровень характеристик современной техники. Очевидно, что создание более эффективных энергоемких соединений является чрезвычайно актуальным. Стратегической задачей этих исследований является разработка методов синтеза и всестороннее изучение соединений, обладающих улучшенной эффективностью и эксплуатационной безопасностью.

Одной из современных тенденций в конструировании энергоемких соединений является создание нитропроизводных ансамблей из линейно-связанных одинаковых или разнотипных гетероциклов. При поиске, варьирование типа гетероциклов и вариантов их сочленения используется для модифицирования свойства целевых структур.

Энергоемкие ансамбли гетероциклов, включающие нитропиразольный фрагмент, практически не изученная группа NH-азолов. В то же время, с синтетической точки зрения, очевидны преимущества пиразольного фрагмента, имеющего большее количество реакционных центров для введения эксплозифорных групп.

Нитропиразолы характеризуются привлекательным сочетанием достаточно высокой энергетической эффективности и термостабильности с низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Имеющиеся данные о свойствах энергоемких ансамблей, сконструированных из нескольких азотсодержащих нитрогетероциклов, показывают, что они, как правило, обладают большей термостабильностью и плотностью, а также меньшей чувствительностью к механическим воздействиям, чем исходные моноциклические предшественники. Таким образом, разработка методов синтеза ансамблей азолов, включающих нитропиразольный фрагмент, является актуальным и насущным направлением исследований.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ № 14-13-01153 и 20-13-00289, и гранта Минобрнауки № 075-15-2020-803.

**Степень разработанности темы исследования.** Методы синтеза энергоемких соединений на основе моноциклических пиразолов изучены досконально. До настоящего времени не проводилось систематического изучения влияние региоизомерии, а именно взаимного расположения эксплозифорных групп на базовом каркасе молекулы, на физико-химические характеристики энергоемких соединений.

**Цель работы.** Разработка методов синтеза энергоемких (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов содержащих в качестве

эксплозифорных групп,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NHNO}_2$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$  и другие группы, изучение влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление закономерности структура-свойство. При ее реализации решались следующие задачи:

- Конструирование фуразанил- и тетразолилпиразолов и региоселективное введение нитрогрупп в полученные каркасы.
- Разработка методов модификации нитропиразольных фрагментов для получения региоизомерных  $N\text{-NH}_2$ ,  $N\text{-C}(\text{NO}_2)_3$ ,  $N\text{-C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$  и других производных.
- Исследование спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких продуктов, поиск закономерностей структура-свойство.

#### **Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

- ✚ Впервые систематически исследованы региоселективные методы инсталляции нитро, амина,  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$  и других групп на (фуразанил)пиразольные и (тетразолил)пиразольные каркасы молекул
- ✚ Впервые продемонстрировано, что региоизомерия может служить дополнительным действенным методом управления свойствами энергоемких соединений, позволяя менять как их физические, так и специальные свойства (энтальпия образования, плотность, чувствительность к тепловым и механическим импульсам).
- ✚ Установлены взаимосвязи структура-свойство для некоторых спектральных и специальных характеристик фуразанил- и тетразолилпиразолов.

**Практическая значимость работы.** Разработаны простые и эффективные препаративные методы региоселективного введения  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$  групп в пиразольный цикл, имеющий в качестве заместителей фуразановый и тетразоольный фрагменты. Получен ряд перспективных энергоемких соединений.

Ряд соединений был наработан и исследован в смежных организациях (ФЦП ХФ РАН, ИПХ РАН, ИНЭОС РАН, МГУ) для определения физико-химических и специальных свойств, что позволило выявить некоторые закономерности структура-свойство.

**Методология и методы исследования.** Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  (включая двумерные спектры), масс-спектрометрии (в том числе, высокого разрешения), ИК-спектроскопии, и элементного анализа, а

для ряда соединений выполнен рентгеноструктурный анализ, ДСК/ТГА исследование, определены константы кислотности, энтальпии образования, чувствительность к удару и трению. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- ❖ Изучение влияния фуразанильных и тетразолильных заместителей на региоселективность моно- и динитрования пиразольного цикла (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов.
- ❖ Региоизомерия *N*-аминирования и *N*-ацетонилирования фуразанил- и тетразолилпиразолов.
- ❖ Особенности деструктивного нитрования ацетонильных производных. Синтез *N*-C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, *N*-C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F и *N*-C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub> нитропиразолов.
- ❖ Влияние региоизомерии на закономерности структура-свойство.

**Личный вклад автора** состоит в поиске, анализе и систематизации литературных данных о методах синтеза фуразанил- и тетразолилзамещенных пиразолов, разработке методологии синтеза, выделения и идентификации новых их производных, включая региоизомеры, содержащие –NO<sub>2</sub>, –NH<sub>2</sub>, –C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, –C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F и –C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NF<sub>2</sub> группы, обработке и обсуждении полученных данных. Им осуществлена апробация отдельных этапов исследования на конференциях, подготавливались материалы к публикации.

**Степень достоверности результатов** подтверждается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены с привлечением широкого спектра современного сертифицированного оборудования, надежно обеспечивающего воспроизводимость данных.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 9 статей. **Все статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК, и включены в международные базы цитирования Scopus и Web of Science**, а также 10 тезисов докладов на конференциях. Результаты работы прошли апробацию на 8 международных, всероссийских и молодежных конференциях. III Международная конференция “Новые направления в химии гетероциклических соединений” (Пятигорск, 2013), VI, VII и VIII Молодежные конференции ИОХ РАН (Москва, 2014, 2017, 2019), International Conference «Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014)» (Москва, 2014), VII Всероссийская

конференция «Энергетические конденсированные системы», (Черноголовка-Дзержинский, 2014), Международный конгресс по химии гетероциклических соединений, посвященный 100-летию со дня рождения А.Н. Коста (КОСТ-2015) (Москва, 2015), Markovnikov Congress on Organic Chemistry MC-150 (Москва-Казань, 2019).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 138 страницах и состоит из введения, обзора литературы на тему «нитропроизводные азолилпиразолов», обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, иллюстрирована 76 схемами, 16 рисунками и 19 таблицами. Список цитируемой литературы включает 186 наименований.

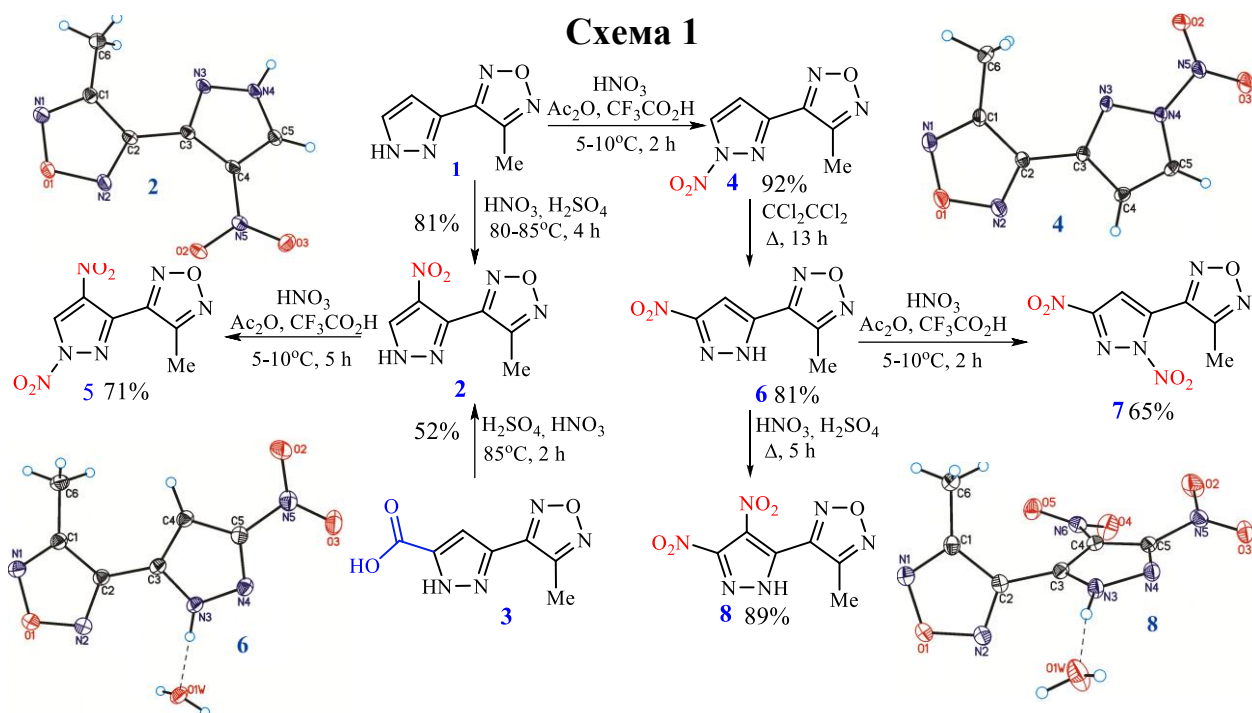
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа посвящена разработке методов синтеза энергоемких фуразанилпиразолов и тетразолилпиразолов содержащих в качестве эксплозифорных групп,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NHNO}_2$ , также  $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$  и другие группы, изучению влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление закономерности структура-свойство.

### 1. Синтез *N*-незамещенных фуразанил- и тетразолилнитропиразолов

#### 1.1 Производные 3(5)-(3-метил-фуразан-4-ил)пиразола<sup>1</sup>

Впервые изучено нитрование пиразольного цикла, содержащего в 3(5) положении фуразанильный фрагмент. В качестве модельного был выбран 3(5)-(3-метил-фуразан-4-ил)пиразол **1**.



Разработаны региоселективные методы нитрования (схема 1). Для синтеза 4-нитропиразольного производного **2** было изучено влияние концентраций и соотношения кислот в нитрующей смеси, температуры и продолжительности реакции. Найдены условия (100% HNO<sub>3</sub>/100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1÷1), 80–85 °С, 4 ч) обеспечивающее получение **2** из **1** с 81% выходом.

Продукт **2** также получен *one-pot* из соединения **3** декарбоксилированием положения 3 пиразольного цикла с введением нитрогруппы в наиболее активное к действию электрофилов положение 4 смесью 100% HNO<sub>3</sub>/93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 85 °С с выходом 52%.

Обработка соединения **1** смесями HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O или HNO<sub>3</sub>/(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O с разными добавками позволила получить желаемый *N*-нитропиразол **4**. Показано, что смесь HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O/CF<sub>3</sub>COOH обеспечивает 92% выход.

При *N*-нитровании 4-нитроизомера **2** происходит образование *N*-нитропиразола **5**, в котором *N*-нитрогруппа занимает положение, наиболее удаленное от обоих заместителей (схема 1). Нитрование при 5–10 °С смесью HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H дает продукт **5** с выходом 71%. При использовании нитрующих смесей, содержащих трифторацетилнитрат (например, HNO<sub>3</sub>/(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)O/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H), выход снижается до ~ 64%.

При *N*-нитровании 3-нитроизомера **6** ориентирующее влияние нитрогруппы превалирует над влиянием фуразанильного фрагмента, и образуется только региоизомер **7** (схема 1). И здесь более эффективной оказалась смесь HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H; выход продукта **7** составил 65%.

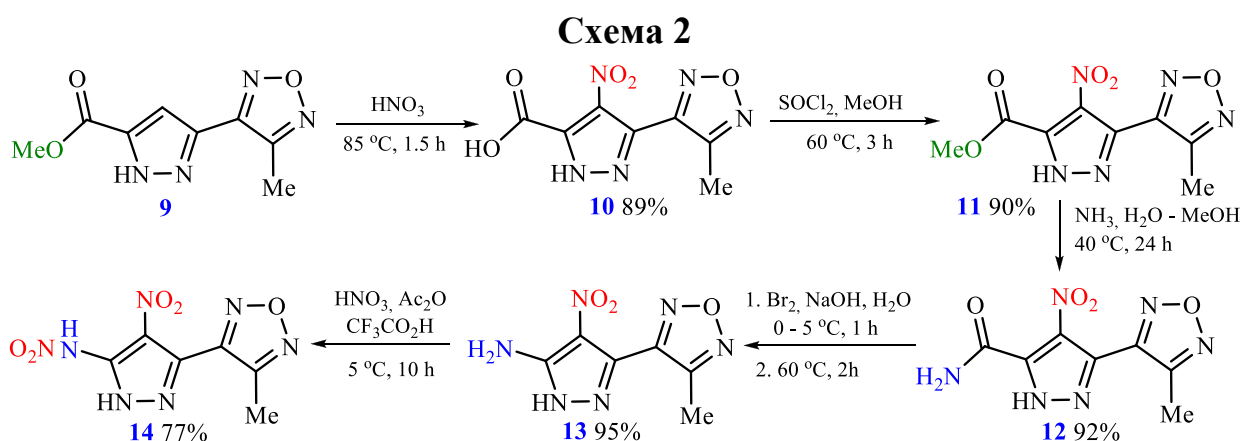
В результате исследования влияния различных растворителей и температур было найдено, что для перегруппировки *N*-нитропиразола **4** в *S*-нитропиразол **6** наиболее подходящим растворителем является тетрахлорэтилен (т. кип. 121 °С). В этом растворителе реакция завершается при кипячении в течение 32 ч, давая продукт **6** с выходом 81%.

Введение в пиразольный фрагмент изучаемого ансамбля второй нитрогруппы осуществляли на завершающем этапе. 3,4-Динитропиразол **8** был получен из соединения **6**. Выхода в 89% удалось достичь при кипячении **6** в смеси 100% HNO<sub>3</sub>/92% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 5 ч (схема 1).

Таким образом, разработаны методы синтеза всех синтетически возможных изомерных моно- и динитропиразолов, содержащих 3-метилфуразанильный фрагмент в 3(5) положении.

## 1.2 Синтез *S*-аминопроизводных фуразанилпиразолов<sup>5</sup>

Известно, что введение *S*-аминогруппы в энергоемкие нитропиразолы не только приводит к увеличению термостабильности, и, в ряде случаев, плотности, и уменьшению чувствительности, а также позволяет осуществить их функционализацию дополнительными энергоемкими группами.

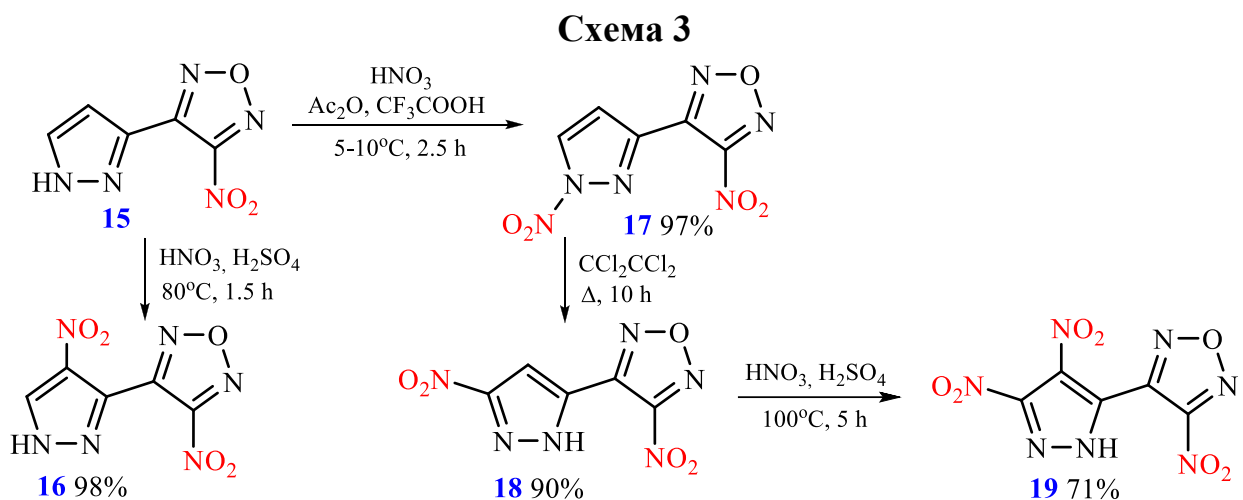


В соответствии со схемой 2, исходя из эфира **9**, карбоксильная группа нитросоединения **10** была превращена в аминогруппу. Ключевой стадией в этой последовательности, является перегруппировка Гофмана. Суммарный выход (на 4 стадии) аминонитропиразола **13** составил 70%. Нитрование соединения **13** ацетилнитратом проходит исключительно по аминогруппе, не затрагивая NH-фрагмент цикла, давая соответствующий нитрамин **14** с выходом 77% (схема 2). Соединение **14** образует соли, представляющие интерес в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ).

Таким образом, показано, что традиционные методы функционализации моноциклических нитропиразолов применимы и к линейному ансамблю, где скомбинированы пиразольный и фуразановый циклы.

### 1.3 Синтез полностью C-нитрованного фуразанилпиразола<sup>8</sup>

Показано, что методы введения нитрогрупп, разработанные на модельном пиразоле **1**, содержащем 3-метилфуразанильный заместитель, применены к пиразолу с более электроноакцепторным 3-нитрофуразанильным заместителем, соединению **15** (схема 3).



При обработке соединения **15** смесью 100% HNO<sub>3</sub>/93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80 °C в течение 1.5 ч получено 4-нитропроизводное **16** с выходом 98%, тогда как



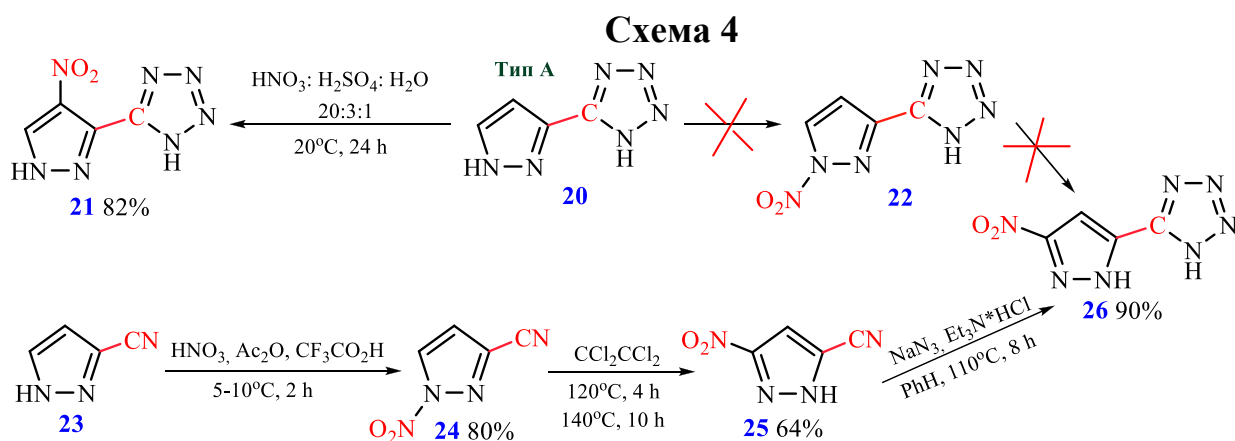
использовании смеси  $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  при  $5\text{--}10^\circ\text{C}$  через 2.5 ч дало *N*-нитропиразол **17** с выходом 97%. Перегруппировка *N*-нитропиразола **17** в кипящем тетрахлорэтилене приводит к *C*-изомеру **18** с выходом 90% за 10 ч. Кипячение 3-нитропродукта **18** в смеси 100%  $\text{HNO}_3/92\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 5 ч позволило получить динитросоединение **19** с выходом 71% (схема 4).

Таким образом, нами показано, что введение как одной, так и двух нитрогрупп в пиразольный фрагмент различных фуразанилпиразолов осуществимо, используя классические для пиразолов подходы.

#### 1.4 Синтез нитропроизводных 3(5)-(тетразол-1-ил)- и 3(5)-(тетразол-5-ил)пиразолов<sup>4</sup>

Все попытки нитрования 3-(тетразол-5-ил)пиразола **20** смесью 100%  $\text{HNO}_3/93\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  при повышенной температуре, т.е. в условия, близких к тем, что использовались для фуразанильных аналогов, приводили лишь к его разложению. Нами впервые показано, что *C*-нитрование пиразолов, содержащих сильный электроноакцепторный тетразольный заместитель в 3(5) положении, может успешно протекать в мягких условиях. Оказалось, что нитропиразол **21** может быть получен из соединения **20** при обработке смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (20/3/1). При комнатной температуре реакция заканчивается за 1 сутки, давая **21** с выходом 82% (схема 4).

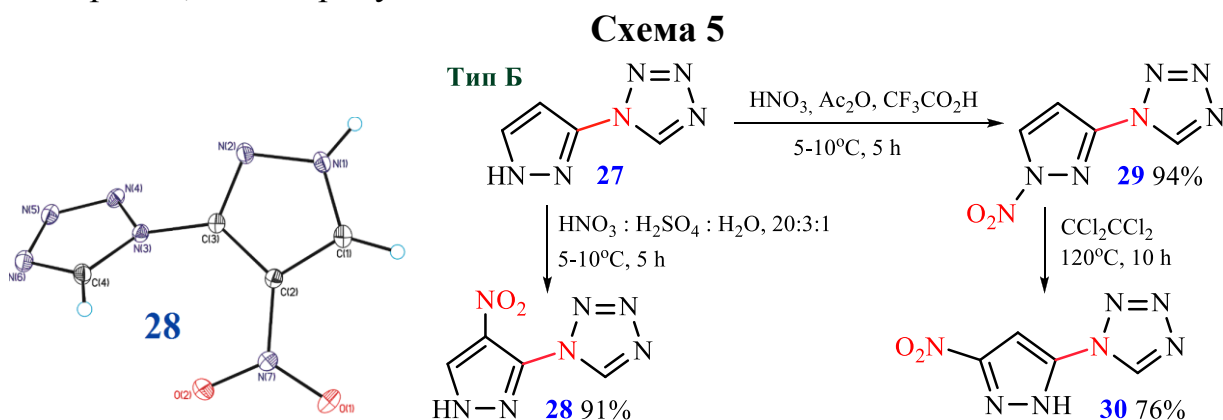
Однако, все попытки *N*-нитрования пиразола **20** ацетилнитратом в различных условиях для получения, соответствующего *N*-нитропиразола **22**, закончились неудачей; происходит полное разложение реакционной смеси с интенсивным газообразованием.



Для получения 3(5)-(тетразол-5-ил)-5(3)-нитропиразола **26**, нами использован альтернативный подход, где ключевой стадией является [3+2]-циклоприсоединение  $\text{HN}_3$  к цианопиразолу **25**, уже содержащему  $\text{NO}_2$ -группу (схема 4). Разработан оригинальный подход для термоизомеризации *N*-нитро-3-цианопиразола **24** в необходимый *C*-нитроизомер **25**.

Для нитрования изомерного 3-(тетразол-1-ил)пиразола **27** традиционные условия также оказались не пригодны. Однако, условия, найденные нами при нитровании изомерного (тетразолил)пиразола **20**, столь же эффективны и в этом случае. Как представлено на схеме 5, 3-(тетразол-1-ил)-4-нитропиразол **28** был получен из соединения **27** при обработке смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  (20/3/1) не при нагревании, а, наоборот, при охлаждении до  $5-10^\circ\text{C}$  за 5 ч.

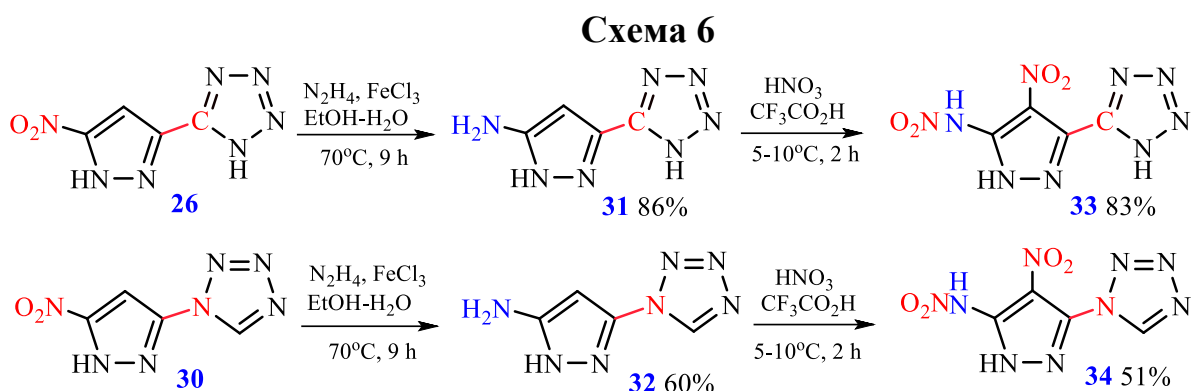
Нами обнаружено, что в отличие от C-C-связанного (тетразолил)-пиразола **20**, его изомер **27** вступает в реакцию N-нитрования с ацетилнитратом, давая продукт **29**.



При изучении термоизомеризации N-нитросоединения **29** найдено, что использование тетрахлорэтилена в качестве растворителя и температуры  $120^\circ\text{C}$  позволяет получить целевой 3(5)-нитропиразол **30** (схема 5).

Таким образом, нами разработаны эффективные методы синтеза всех возможных C-моонитропроизводных 3(5)-(тетразол-1-ил)- и 3(5)-(тетразол-5-ил)пиразолов. Однако, многочисленные попытки ввести в положение 4 обоих изомерных (тетразолил)моонитропиразолов **26** и **30** вторую нитрогруппу не удалась.

Мы искали иные пути ввести дополнительные нитрогруппы в (тетразолил)пиразольные ансамбли. Обработка нитропроизводных C-C- и C-N-связанных изомеров **26** и **30** гидразином в присутствии солей железа позволила получить желаемые амины **31** и **32** (схема 6).



Нитрование аминов **31** и **32** в мягких условиях ( $\text{HNO}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , 5–10 °С) сопровождается одновременным введением двух нитрогрупп: одна – в положение 4 пиразольного цикла, другая – к аминогруппе (схема 6).

Обнаружено, что выход продуктов нитрования зависит от того, как связаны гетероциклы в молекуле. В случае С–С-связанного ансамбля тетразольный цикл оказывает умеренное электроноакцепторное влияние на пиразол. Нитрование амина **31** происходит более эффективно, приводя к динитропродукту **33** с выходом 83%. С другой стороны, при нитровании соединения **32**, где два цикла соединены связью С–N, и тетразольный цикл является более электроноакцепторным заместителем, выход нитронитрамина **34** составил лишь 51% (схема 6).

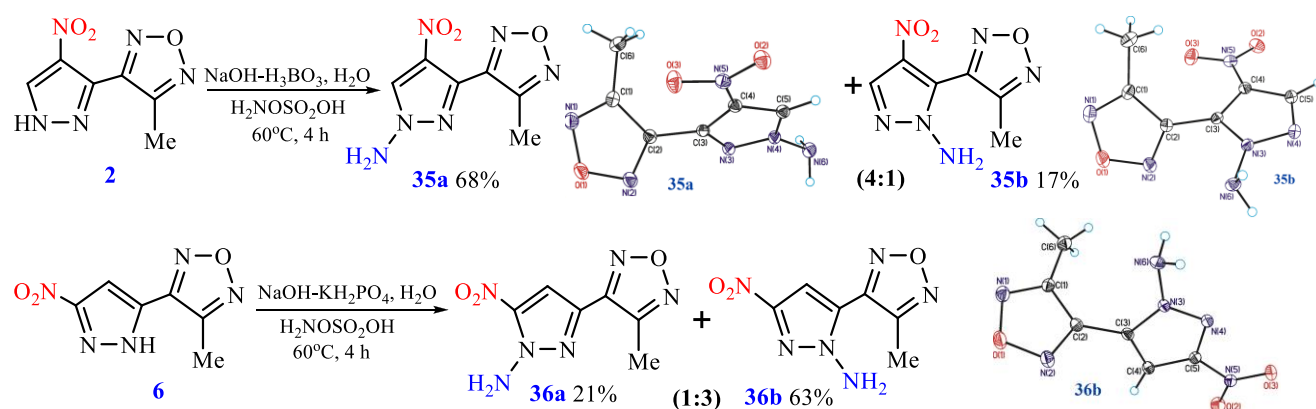
Таким образом, в отличие от фуразанильного заместителя при пиразольном цикле, тетразольный заместитель ощутимо влияет на процессы нитрования, как своей электроноакцепторностью, так и невысокой устойчивостью к нагреву.

## 2 N-Функционализация фуразанил- и тетразолилнитропиразолов

### 2.1 N-Аминирование фуразанил- и тетразолилнитропиразолов <sup>3,4</sup>

Важным направлением N-функционализации нитропиразолов является N-аминирование. Введение N–NH<sub>2</sub>-группы приводит к (i) существенному увеличению энтальпии образования; (ii) ликвидации кислого NH протона (iii) повышению термостабильности молекулы. Анионы NH-нитропиразолов являются амбидентными, что в случае несимметрично замещенных производных может приводить к получению смеси региоизомерных N–NH<sub>2</sub>-продуктов.

Схема 7

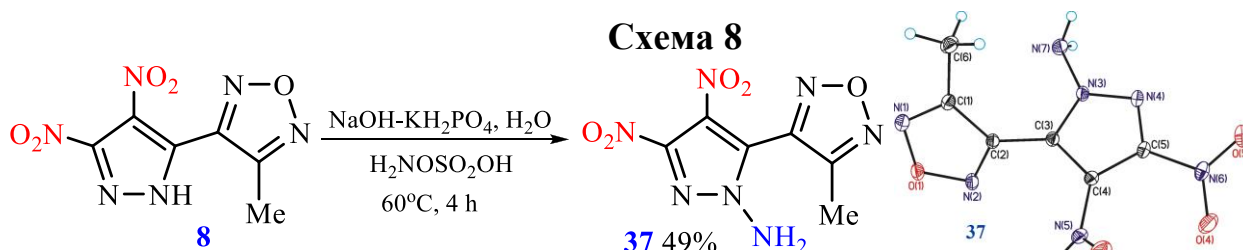


Мы обнаружили, что 3-(3-метил-фуразан-4-ил)-4-нитропиразол **2** ( $pK_a$  9.5) реагирует с гидросиламин-*O*-сульфокислотой при 60 °С за 4 ч (схема 7). В смеси продуктов превалирует изомер **35a**, где аминогруппа удалена от имевшихся в пиразоле заместителей. Суммарный выход изомеров **35a** и **35b** при аминировании в буферной системе  $\text{NaOH-KH}_2\text{PO}_4$  (2÷1) составил 80%, а

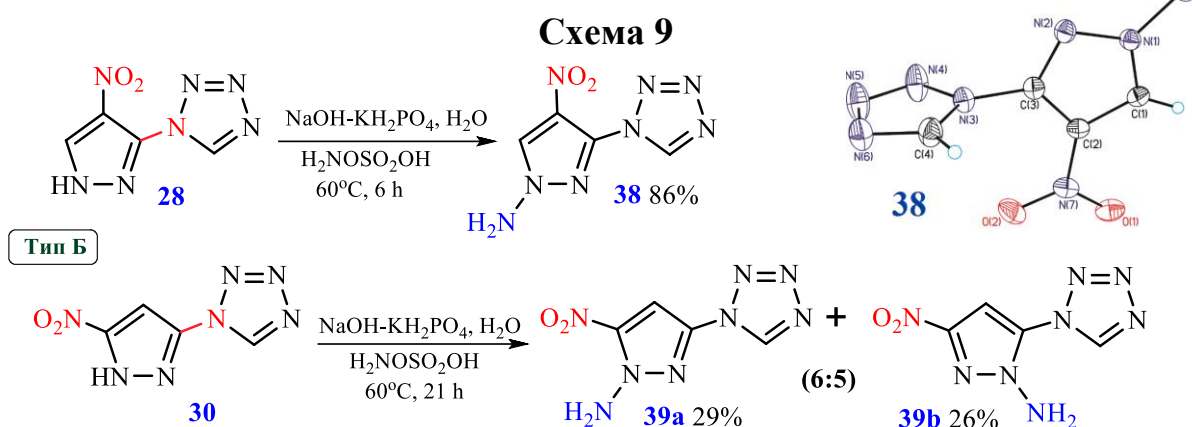
при использовании NaOH–H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (2÷1) выход возрос до 89%. Однако соотношение изомеров **35a** и **35b** не меняется и составляет 4÷1.

Аминирование изомерного 3(5)-нитропиразола **6** (pK<sub>a</sub> 9.2), в котором оба заместителя находятся рядом с атомами азота пиразольного цикла, в основном проходит по наиболее удаленному от нитрогруппы атому азота пиразольного цикла (схема 7). Максимальный суммарный выход (83%) изомерных *N*-аминов **36a** и **36b** получен в буферном раствор NaOH–KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Следует отметить, что аминирование динитропиразола (pK<sub>a</sub> 7.3) **8**, несущего метилфуразанильный фрагмент в 5 положении, проходит региоспецифично; в буферном растворе на основе NaOH–KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> при 60 °С образуется единственный продукт *N*-аминирования **37**, где *N*-NH<sub>2</sub>-группа находится рядом с фуразанильным заместителем, с выходом 49% (схема 8).



При *N*-аминировании 3(5)-(тетразол-1-ил)-1*H*-пиразола **28** гидросиламин-*O*-сульфо кислотой в буферном растворе (NaOH/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) в течение 6 ч в качестве единственного продукта реакции с высоким выходом образуется только изомер **38**, где аминогруппа удалена как от 4-нитрогруппы, так и от тетразольного цикла (схема 9).



Конкуреннтное, сравнимое по силе ориентирующее влияние нитрогруппы и тетразольного заместителя в соединении **30** приводит к образованию смеси региоизомеров **39a** и **39b** в соотношении ~ 1÷1, но суммарный выход снижается до 55%.

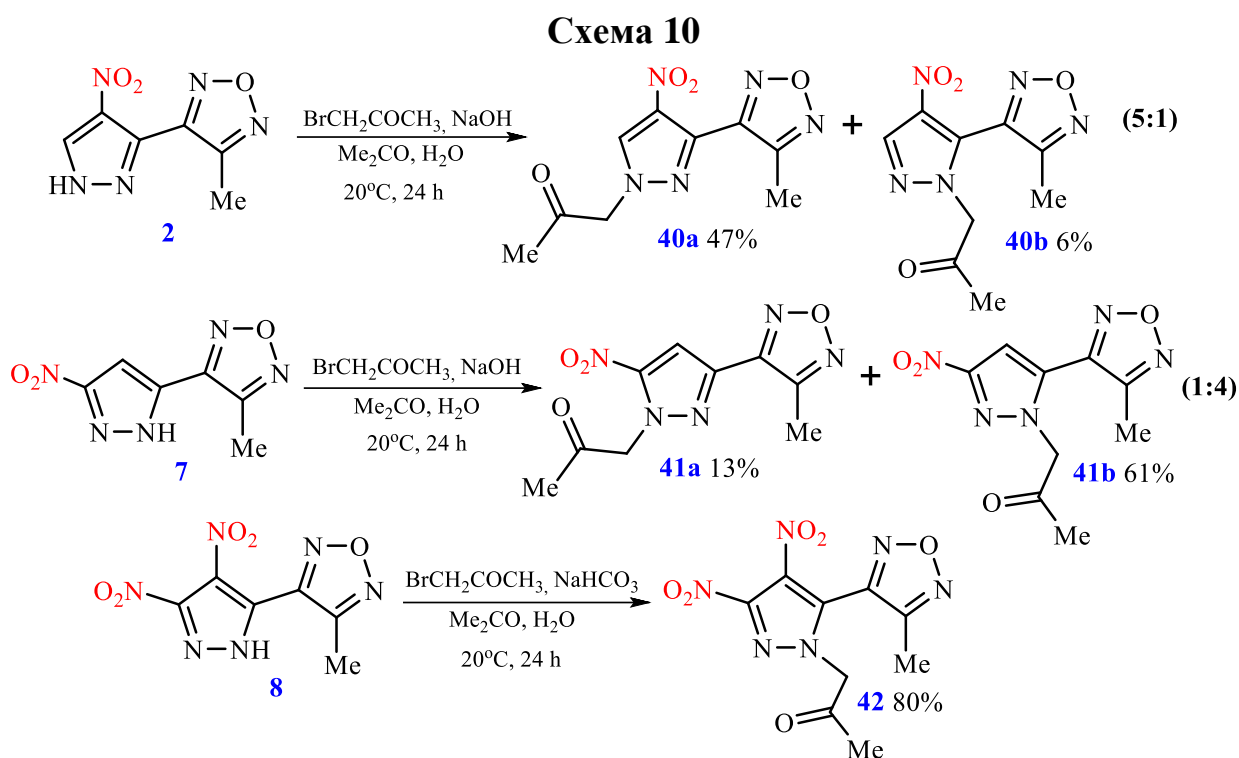
Проведенное исследование продемонстрировало доминирующее ориентирующее влияние нитрогрупп на региоселективность *N*-аминирования

несимметричных моно- и динитропиразолов, имеющих в положении 3(5) электрооакцепторный фуразанильный фрагмент. Сила направляющего влияния *N*-тетразольного цикла существенно превосходит таковую у фуразанильного заместителя и сравнима с нитрогруппой.

## 2.2 *N*-Ацетонилирование фуразанил- и тетразолилнитропиразолов<sup>3,6-8</sup>

Как и при *N*-аминировании, *N*-алкилирование несимметрично замещенных NH-пиразолов, может приводить к образованию смеси изомеров. Обычно селективность алкилирования анионов нитропиразолов определяется нитрогруппой – атаке подвергается удаленный от неё атом азота пиразольного цикла.

Нами показано, что реакция 4-нитропиразола **2**, содержащего 3-метилфуразанильный фрагмент в положении 3 ( $pK_a$  9.5), с бромацетоном в водном ацетоне в присутствии NaOH приводит к образованию двух региоизомерных продуктов ацетонилирования **40a** и **40b** в соотношении 5÷1 (схема 10). Замена NaOH на  $Na_2CO_3$  ведет к небольшому снижению общего выхода до 48%, и изменению региоселективности реакции (соотношение **40a** и **40b** составило 5÷2).



При ацетонилировании изомерного 3-нитропиразола **7** ( $pK_a$  9.2), где оба заместителя находятся рядом с атомами азота пиразольного цикла, оказывая разнонаправленное ориентирующее влияние, также наблюдается преимущественное образование одного изомера (схема 10). Атака, в подтверждение выявленной закономерности, в основном проходит по наиболее удаленному

от нитрогруппы атому азота пиразольного цикла. Получена смесь региоизомеров **41a** и **41b** в соотношении 1÷4 с суммарным выходом 74%.

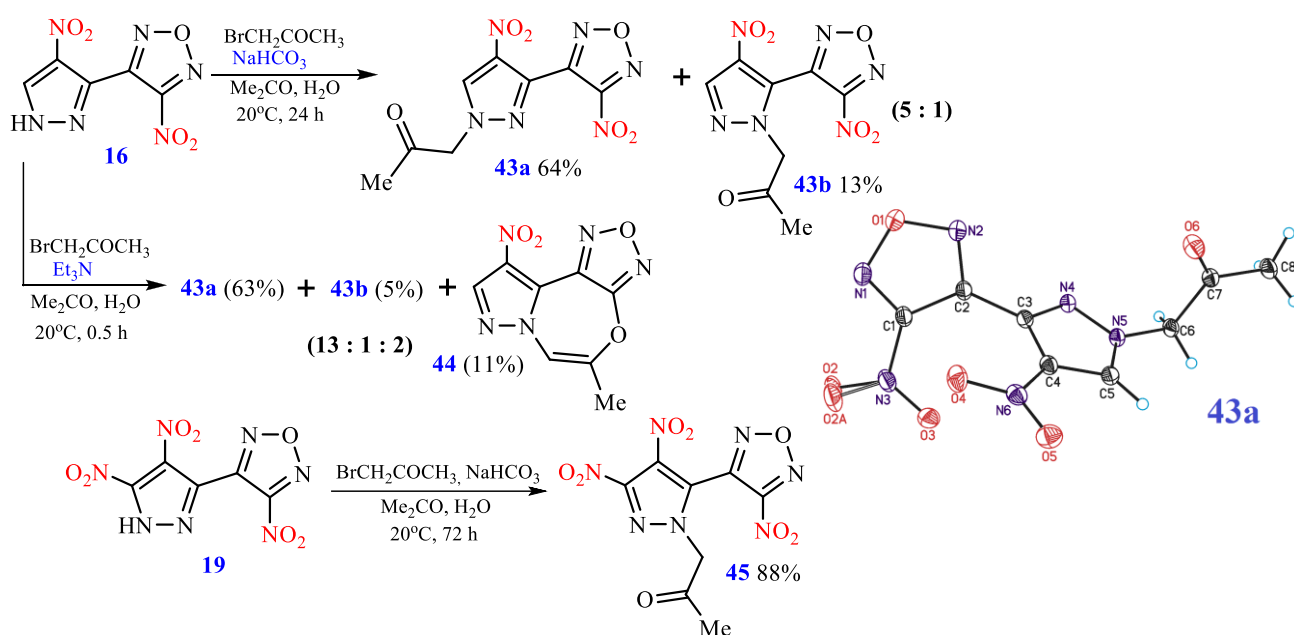
Интересно, что в условиях межфазного катализа (вода–дихлорэтан– $\text{Vn}_4\text{NBr}$ ) соотношение изомеров **41a** и **41b** (1.3÷1) кардинально меняется, и преобладающим становится изомер **41a** (суммарный выход 50%)

Возможность изменения региоселективности при алкилировании NH-азолов в условиях межфазного катализа отмечалась и ранее.

Динитропиразол **8** ( $pK_a$  7.3) гладко ацетонируется в водном ацетоне в присутствии бикарбоната натрия (схема 10). Реакция проходит региоспецифично с образованием только одного продукта **16**, выход которого составил 80%.

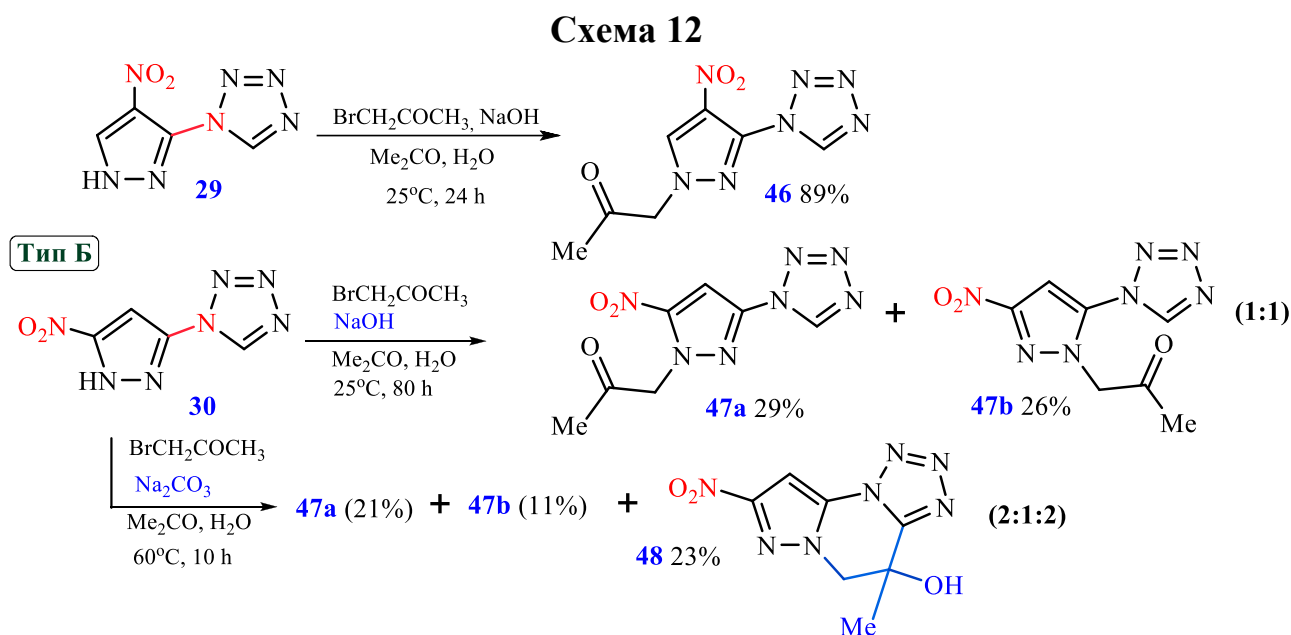
Как и в случае ацетонирования 3-(3-метилфуразан-4-ил)-4-нитропиразола **2**, взаимодействие его нитрофуразанового аналога, 3-(3-нитрофуразан-4-ил)-4-нитропиразола **16**, с бромацетоном в водном ацетоне в присутствии  $\text{NaHCO}_3$  приводит к получению смеси изомеров **43a** и **43b**, в аналогичном соотношении 4÷1. При этом суммарный выход реакции оказался выше, и составил 77% (схема 11). Особо стоит отметить, что в присутствии более мягкого основания –  $\text{Et}_3\text{N}$ , при реакции бромацетона с пиразолом **16** помимо двух изомерных продуктов алкилирования **43a** и **43b** наблюдается образование необычного трициклического продукта **44** (схема 11). Трициклическое соединение **44**, по-видимому, образуется из изомера **43b** как результат внутримолекулярной нуклеофильной атаки енолят-аниона на нитрофуразанильный фрагмент.

Схема 11



Реакция динитропиразола **19** с бромацетоном в водном ацетоне в присутствии  $\text{NaHCO}_3$  проходит региоселективно с образованием только одного изомера **45** (схема 11).

Как и в случае *N*-аминирования, 3(5)-(тетразол-1-ил)-4-нитропиразол **29** ацетонируется с образованием единственного продукта **46** (схема 12). При взаимодействии 3,5-замещенного пиразола **30** с бромацетоном в присутствии  $\text{NaOH}$  в водном ацетоне при комнатной температуре были получены продукты **47a** и **47b**, с выходом 29% и 26%, соответственно, что ожидаемо в присутствии схожих по влиянию заместителей.



Варьирование условий ацетонирования привело к неожиданному результату. При использовании более слабого депротонирующего реагента ( $\text{NaHCO}_3$ ) и повышении температуры реакции, первоначально образующийся изомер **47b** частично превратился в трициклическую структуру **48** (схема 12). Очевидно, соединение **48** является продуктом внутримолекулярной электрофильной атаки карбонильного атома С по С<sup>5</sup> атому тетразольного фрагмента. Подобные реакции крайне редки в химии тетразола.

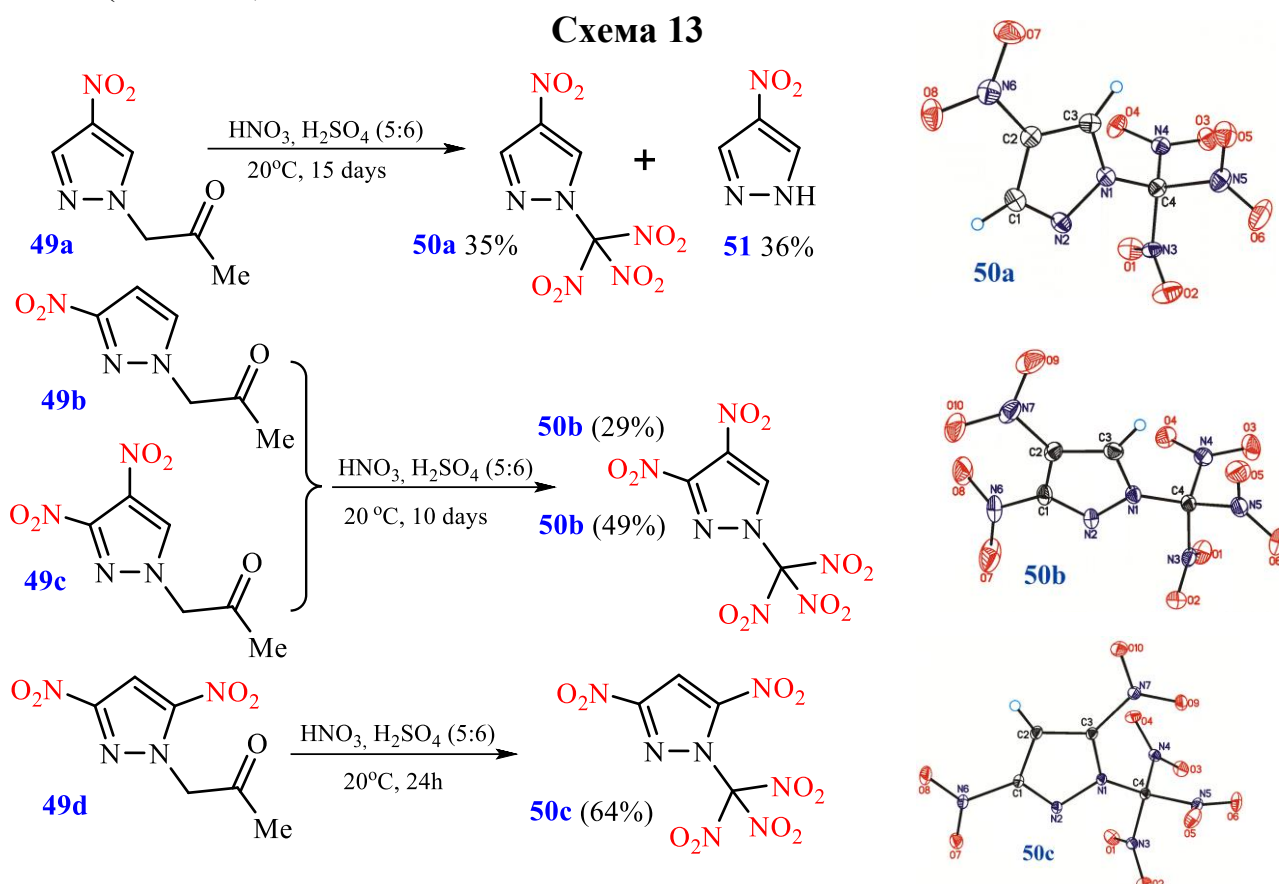
Таким образом, электрофильная функционализация анионов 3(5)-(фуразанил)пиразолов и 3(5)-(тетразолил)пиразолов, как в случае *N*-аминирования, так и *N*-ацетонирования, протекает с образованием региоизомеров, соотношения которых определяется положением и количеством заместителей в пиразольном цикле. Для 3,5-дизамещенных пиразолов, несущих нитрогруппу и азолильный заместитель, в случае фуразанильного производного доминирует продукт присоединения, в котором ацетонильный фрагмент наиболее удален от нитрогруппы. И

наоборот, для тетразольного заместителя превалирует продукт, наиболее удаленный от тетразольного кольца. При введении к атому азота пиразольного цикла ацетонильного фрагмента обнаружены побочные процессы с участием заместителей в азолильном фрагменте, ведущие к образованию новых трициклических гетероциклических систем.

### 3 Синтез *N*-полинитрометильных производных пиразола

#### 3.1 Синтез моноциклических *N*-тринитрометильных производных пиразола<sup>2</sup>

Нами впервые было получен ряд *N*-(тринитрометил)нитропиразолов деструктивным нитрованием соответствующих *N*-ацетонильных производных. В качестве модельных объектов для исследования возможности протекания этой реакции в пиразольном ряду была выбрана серия позиционных изомеров моноциклических *N*-(ацетонил)нитропиразолов **49a-d** (схема 13).



Нами показано, что *N*-(тринитрометил)пиразолы образуются из соответствующих *N*-(ацетонил)пиразолов при обработке смесями  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выход целевых продуктов зависит от соотношения кислот в смеси, температуры и продолжительности реакции. В зависимости от количества и позиции нитрогрупп на пиразольном цикле условия реакции нуждаются в корректировке. Так, для нитрования 1-ацетонил-4-



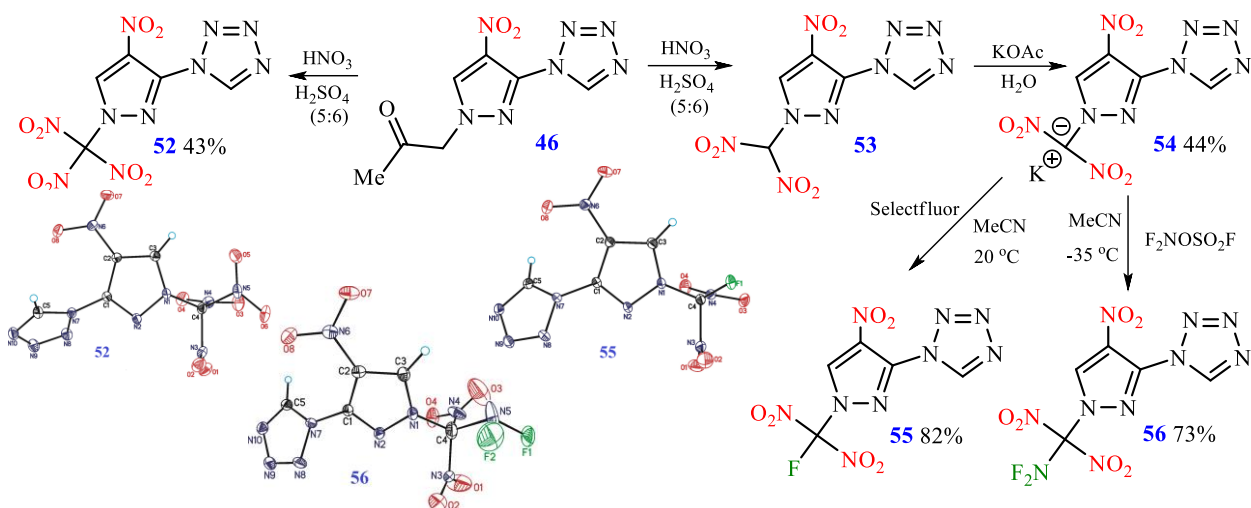
нитропиразола **49a** требуется 15 дней. При этом образуется тринитрометильное производное **50a** (35%), а также происходит удаление ацетонильной группы, дающее незамещенный 4-нитропиразол **51** (36%). На нитрование изомерного 3-нитросоединения **49b** требуется 10 дней. При этом с выходом 29% неожиданно образуется пентанитросоединение **50b**, где дополнительная нитрогруппа вошла в 4 положение пиразольного цикла. Краткая оптимизация условий реакции 1-ацетонил-3,4-динитропиразола **49c** позволила получить тоже самое пентанитропроизводное **50b**, на что также потребовалось 10 дней. Интересно, что изомерный динитропиразол **49d** в аналогичных условиях дает изомерное пентанитропроизводное **50c** с 45% выходом, тогда как сокращение времени реакции до 24 ч позволяет повысить выход **50c** до 64%.

Таким образом, впервые были получены *N*-(тринитрометил)пиразолы, чего удалось добиться, используя деструктивное нитрование *N*-(ацетонил)пиразолов. Обнаружено, что накопление электроноакцепторных заместителей в пиразольном цикле благоприятствует этой реакции.

### 3.2 Синтез азолил замещенных (*N*-полинитрометил)пиразолов<sup>7-9</sup>

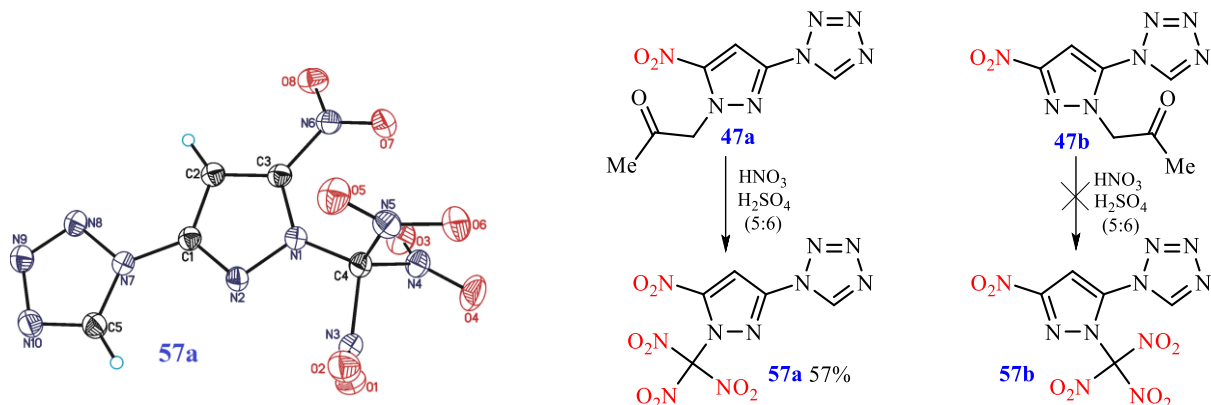
С учетом знаний, полученных при деструктивном нитровании *N*-ацетонильных производных моноциклических нитропиразола, обработка 1-ацетонил-3-(тетразол-1-ил)-4-нитропиразола **46** смесью 100% HNO<sub>3</sub>/100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соотношении 5÷6 при 20 °С в течении 10 дней приводит к получению тринитрометильного продукта **52** с выходом 43%. В этих же условиях, при сокращенном времени выдержки до 5 ч, образуется динитрометильное соединение **53**, которое удобно выделять в виде калиевой соли – **54** (схема 14). Фторирование соли **54** с помощью Selectfluor® в ацетонитриле дало *N*-фтординитрометильный продукт **55** с выходом 82%, а ее обработка с F<sub>2</sub>NOSO<sub>2</sub>F позволила получить *N*-(дифторамино)-динитрометильное соединение **56** с выходом 73%.

Схема 14



Позиция заместителей в пиразольном цикле имеет важное значение для успеха деструктивного нитрования *N*-ацетонильного фрагмента. Так, обработка изомера **47a** смесью 100% HNO<sub>3</sub>/100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5:6) при 20 °С приводит к продукту **57a** с соседним расположением нитро- и *N*-тринитрометильной группами с выходом 57% (схема 15). Напротив, многочисленные попытки нитрования изомера **47b** не увенчались успехом; желаемый продукт **57b** с близким расположением тетразольного и тринитрометильного фрагментов получить не удалось.

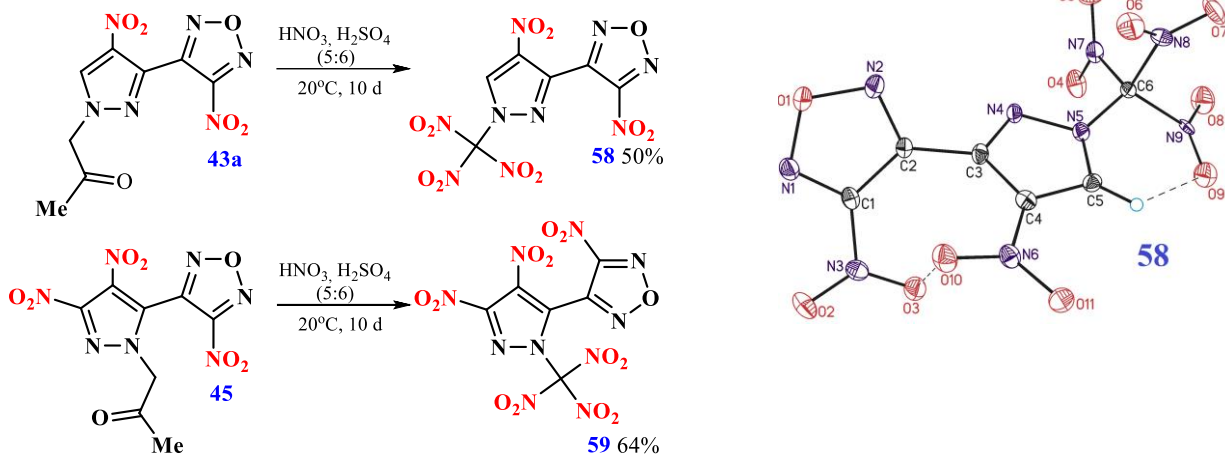
Схема 15



В отличие от (тетразолил)пиразольных ансамблей, деструктивное тринитрование *N*-ацетонильной группы (фуразанил)пиразола **43a** до *N*-(тринитрометил)пиразола **58** возможно лишь при использовании большого избытка смеси 100% HNO<sub>3</sub>/98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С в течении 10 дней (схема 16). Продукт **58** был получен с выходом 50%.

В аналогичных условиях нитрование *N*-ацетонилированного динитропиразола **45** дает полностью нитрованное безводородное соединение **59** с выходом 64%. Следует отметить, что ацетонильная группа соединений **43a** и **45** при снижении избытка нитрующей смеси параллельно дезацетонируется, побочно давая NH-незамещенные пиразолы **16** и **19**.

Схема 16



Таким образом, нами достигнута цель настоящей работы – разработаны методы получения изомерных энергоемких соединений на основе нитрогетероциклов, включающих пиразольный и фуразановый или тетразольный циклы, несущих при атоме азота пиразольного цикла обогащенные кислородом тринитрометильные группы. Также впервые показано, что при азоте цикла могут быть установлены  $N-C(NO_2)_2F$  или  $N-C(NO_2)_2NF_2$  группы.

#### **4 Физические и специальные свойства целевых соединений**

Три базовые характеристики – элементный состав (CHNOF), энтальпия образования и плотность – определяют энергетическую эффективность энергоемких соединений. Соотношение элементов должно быть такое, чтобы обеспечить внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции (протекающие при горении и взрыве) до газообразных продуктов, предпочтительно до  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , и  $HF$ . Чем более позитивна энтальпия образования энергоемкого соединения и выше плотность ( $\rho > 1.8 \text{ г/см}^3$ ), тем оно эффективнее.

Строение и состав соединения определяют присущие ему физические свойства. Меняя тип, количество и положения заместителей на базовом каркасе молекулы возможно придать целевому энергоемкому соединению те или иные свойства. Структура самого базового каркаса молекулы также очень важна. Используемые нами в этой работе комбинации тетразольных или фуразановых и пиразольных циклов, являются энергетическими биазольными каркасами, содержащими ряд точек функционализации. Концептуально, стратегия создания энергоемких соединений состоит в установке эксплозифорных групп ( $NO_2$ ,  $N_3$ ,  $-N=N-$ ,  $C(NO_2)_3$ ,  $C(NO_2)_2F$  и т. п.) на базовом каркасе молекулы.

Нами впервые систематически изучено влияние региоизомерии – взаимное расположение эксплозифорных групп на базовом каркасе молекулы – на физико-химические характеристики энергоемких соединений. Как демонстрирует таблица 3, региоизомерия оказывает существенное влияние на плотность и энтальпию образования соединений, и, тем самым, меняет их энергетическую эффективность (скорость детонации,  $D$ , давление детонации,  $P$ , и теплоту взрывчатого превращения,  $Q$ ).

Плотность для всех целевых соединений определялась по данным рентгеноструктурного анализа (ИНЭОС РАН). Для нескольких соединений энтальпии образования определены экспериментально (ИХФ РАН), а для других они были оценены аддитивным методом, основанным на значениях групповых вкладов и внутримолекулярных взаимодействий. Энтальпии всех целевых соединений положительны. В случае региоизомеров стерические

взаимодействия между рядом расположенными заместителями приводят к росту энтальпии образования,  $\Delta_f H^\circ$  (таблица 1).

Для того, чтобы быть практически полезным, энергоемкое соединение должно соответствовать огромному перечню требований, в частности, быть стабильным к внешним импульсам (нагрев, удар, трение и др.) совместимо с другими компонентами энергетических материалов и т.д. Нами показано, что не только замена или введение дополнительных заместителей, но и региоизомерия влияют и на ряд важных физико-химических характеристик, в частности, на чувствительность к внешним импульсам (нагреву, удару и трению).

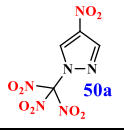


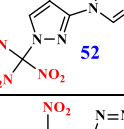
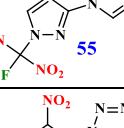
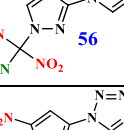
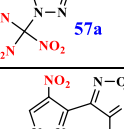
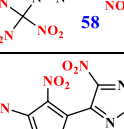
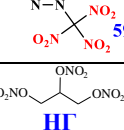
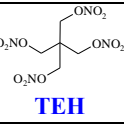
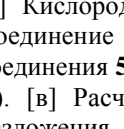
Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) показано, что температуры начала разложения изученных *N*-полонитрометильных биазольных производных находится в диапазоне 111–147 °С. Интересно, что пентанитросоединение **58** плавится при 113 °С, а начинает разлагаться при 134 °С, в то время как гексанитросоединение **59** плавится при 71 °С, а разлагается с тех же 134 °С; то есть интервал термической безопасности последнего составляет ~ 65 °С, что важно для ряда технологий.

Следует отметить, что ряду моноциклических пиразолов, соединение с одной нитрогруппой в цикле **50a**, является наиболее чувствительным к удару и трению, чем динитропиразолы **50b** и **50c**. Но все они немного менее чувствительны к удару, чем обычные взрывчатые вещества, такие как тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) (IS: 2.9 Дж, FS: 70 N), 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразазациклооктан (октаген) (IS: 7.3 Дж, FS: 120 N) и 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (гексоген) (IS: 7.5 Дж, FS: 125 N).

С другой стороны, в ряду биазольных соединений, (тетразолил)пиразолы **52**, **55**, **56**, **57a** проявляют высокую чувствительность (IS: ~ 1.5–1.6 Дж) и (FS: ~ 60–290 N). Среди (фуразанил)пиразолов, соединение **58** по чувствительности эквивалентно эталонному ТЭН, а **59** немного менее чувствительно.

Сочетание высокой плотности и положительной теплоты образования обуславливают хорошие энергетические характеристики (D, P, Q). Моноциклические пиразолы этого исследования превосходят нитроглицерин и сопоставимы с ТЭН и гексогеном (D: 8750 м/с,  $P_{с,г}$ : 35.2 ГПа). Изомер **50c** проявляет лучшие детонационные свойства, чем изомер **50b**.

**Таблица 1** – Свойства полученных в работе *N*-полонитрометильных производных содержащих, нитропиразольный фрагмент

Соединение	Формула	M, г/моль	$\alpha^a$	$\rho^b$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta H^{об}$ , кДж/ моль	T, пл. <sup>г</sup> , °C	T <sup>exo. onset</sup> , ДСК <sup>д</sup> , °C	IS <sup>е</sup> , Дж (%)	FS <sup>ж</sup> , Н	D <sup>з</sup> , м/с	P <sub>c</sub> <sup>и</sup> , ГПа	Q <sub>expl</sub> <sup>к</sup> , кДж/кг
 <b>50a</b>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	262.09	0.89	1.800	+181	39	132	7.5	120	8653	34.0	6738
 <b>50b</b>	C <sub>4</sub> HN <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	307.09	1.176	1.906	+244	80	143	8	130	8668	35.5	6215
 <b>50c</b>	C <sub>4</sub> HN <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	307.09	1.176	1.937	+201	81	141	9	145	8733	36.6	6102
 <b>52</b>	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	330.13	0.73	1.794	+602		131	1.6	*	8860	34.0	
 <b>55</b>	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> FN <sub>9</sub> O <sub>6</sub>	303.12	0.59	1.810	+386	111- 113	111	1.5	*	8470	31.0	
 <b>56</b>	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	336.13	0.64	1.905	+580		145-147	1.6	*	8990	36.0	
 <b>57a</b>	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	330.13	0.73	1.757	+629		132	1.5	*	8780	32.0	
 <b>58</b>	C <sub>6</sub> HN <sub>9</sub> O <sub>11</sub>	375.13	0.88	1.882	+313.25	113	134	26%		8950	35.0	6655
 <b>59</b>	C <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>13</sub>	420.13	1.08	1.94 <sup>‡</sup>	+365.5	71	134	14%		9200	38.0	6483
 <b>NG</b>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	227.09	1.06	1.59 <sup>ж</sup>	-351.5	13	50	0.3 100%	350	7630	22.2	6295
 <b>TEN</b>	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	316.13	0.857	1.77	-538.7	141	163	28%	60	8330	29.8	5800

[а] Кислородный коэффициент. Для соединения с молекулярной формулой C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>w</sub>O<sub>z</sub>,  $\alpha = z/(2x+y/2)$ . Соединение с  $\alpha > 1$  является окислителем. [б] Плотность по данным рентгеноструктурного анализа. <sup>‡</sup>Для соединения **59** плотность измерена с помощью газ пикнометра (во всех случаях значение приведены для 298 К). [в] Расчетная энтальпия образования твердого тела. [г] Температура плавления. [д] Температура разложения (начала разложения) согласно ДСК, измеренная при скорости нагрева 5 К мин<sup>-1</sup>. [е] Чувствительность к ударам определялась в соответствии со стандартом STANAG № 4489 на машинах типа ВМ. Для соединений **58** и **59** чувствительность к удару определялась ударной машиной К-44-П, высота падения 1 м, 10 кг, приведена частота взрыва в % при воздействии энергии равной 4.9 Дж. [ж] Чувствительность к трению определялась в соответствии со стандартом STANAG № 4487 на машинах типа ВМ. [з] Скорость детонации при максимальной плотности (при ≈25 °С). [и] Давление детонации. [к] Теплота взрыва (H<sub>2</sub>O<sub>gas</sub>).

\* Чувствительность к трению соединений **52**, **55**, **56**, **57a** находится в диапазоне от 60 до 290 Н.

Характеристики (тетразолил)пиразолов сопоставимы с гексогеном. Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте на (дифтор)аминогруппу – соединение **56** – существенно повышает как плотность (1.905 г/см<sup>3</sup>), так и скорость детонации (8990 м/с) и давление детонации (36 ГПа).

В ряду (фуразанил)пиразолов, соединение **58**, содержащее пять нитрогрупп, имеет очень высокую плотность 1.948 г/см<sup>3</sup> при 100 К (или 1.882 г/см<sup>3</sup> при 298 К). Как видно из таблицы 1, соединения **58** и **59** демонстрируют детонационные характеристики между эталонными гексогеном и октогеном (D: 9320 м/с, P<sub>CJ</sub>: 39.5 ГПа). При этом гексанитросоединение **59** является окислителем ( $\alpha$  1.08).

Согласно предварительным данным некоторые соединения представляют потенциальный интерес для более подробного исследования. Полученный ряд соединений позволил проследить закономерности структура-свойство, что важно для будущих исследований.

## ВЫВОДЫ

- 1 Впервые синтезированы энергоемкие нитросоединения на основе (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов, содержащие при атоме азота пиразольного цикла  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,  $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$  и  $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$  группы.
- 2 Разработаны региоспецифичные условия введения нитрогрупп в пиразольный цикл фуразанил- и тетразолилпиразола.
- 3 Впервые разработан метод *N*-функционализации нитропиразолов *N*- $\text{NO}_2$ , *N*- $\text{NH}_2$ , *N*- $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ , *N*- $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$  и *N*- $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$  группами.
- 4 Изучено влияние региоизомерии производных (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов на их специальные характеристики; выявлены основные закономерности структура-свойство.

### Основное содержание работы отражено в следующих публикациях

1. Далингер, И.Л. Синтез и изучение изомерных моно- и динитропроизводных 3-метил-4-(пиразол-3-ил)фуразана / И.Л. Далингер, И.А. Вацадзе, Т.К. Шкинева, А.В. Корманов, А. М. Козеев, Б.Б. Аверкиев, А.И. Далингер, М.К. Беклемишев, А.Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – № 6. – С. 545–552.

2. Dalinger, I.L. Novel high energetic pyrazoles: *N*-trinitromethyl substituted nitropyrazoles / I.L. Dalinger, I.A. Vatsadze, T.K. Shkineva, A.V. Kormanov, M.I. Struchkova, K.Yu. Suponitsky, A.A. Bragin, K.A. Monogarov, V.P. Sinditskii, A.B. Sheremetev // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2015. – V. 10. – No 9. – P. 1987–1996.
3. Далингер, И.Л. *N*-Алкилирование и *N*-аминирование изомерных нитропроизводных 3-метил-4-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)фуразана / И.Л. Далингер, А.В. Корманов, И.А. Вацадзе, Т.К. Шкинева, А.М. Козеев, Б.Б. Аверкиев, А.Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – № 9. – С. 819–828.
4. Далингер, И.Л. Синтез amino- и нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)-1*H*-тетразолов / И.Л. Далингер, А.В. Корманов, И.А. Вацадзе, О.В. Серушкина, Т.К. Шкинева, К.Ю. Супоницкий, А.Н. Пивкина, А.Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2016. – № 12. – С. 1025–1034.
5. Корманов, А.В. Синтез и превращения 3(5)-(3-метилфуразанил-4)-4-нитро-1*H*-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты / А.В. Корманов, Д.Л. Липилин, Т.К. Шкинева, И.А. Вацадзе, А.М. Козеев, И.Л. Далингер // *Химия гетероциклических соединений*. – 2017. – № 8. – С. 876–882.
6. Kormanov, A.V. Shkineva, T.K. Dalinger, I.L. Acetylation of 5(3)-(1*H*-terazol-1-yl)-3(5)-nitro-1*H*-pyrazole / *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27. – No 5. – P. 462–463.
7. Dalinger, I.L. Pyrazole-Tetrazole Hybrid bearing the Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials / I.L. Dalinger, A.V. Kormanov, K.Yu. Suponitsky, N.V. Muravyev, A.B. Sheremetev // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2018. – V. 13. – P. 1165–1172.
8. Казаков, А.И. Пиразолилтетразолы – высокоэнтальпийный каркас для конструирования энергоемких соединений: экспериментальное определение энтальпий образования / А.И. Казаков, Л.С. Курочкина, А.В. Набатова, Д.Б. Лемперт, И.Л. Далингер, А.В. Корманов, О.В. Серушкина, А.Б. Шереметев // *Доклады АН*. – 2018. – Т. 478. – № 3. – С. 302–305.
9. Dalinger, I.L. Novel Energetic CNO oxidizer: Pernitro-Substituted Pyrazolyl-Furazan Framework / I.L. Dalinger, T.K. Shkineva, I.A. Vatsadze, A.V. Kormanov, A.M. Kozeev, K.Yu. Suponitsky, A.N. Pivkina, A.B. Sheremetev // *FirePhysChem*. – 2021. – No 2. – P. 83–89.