

Леонов Никита Евгеньевич

«Новые высокоэнергетические и биологически активные (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединения: синтез и свойства»

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/>
«23» июня 2026 года

Дата приема к защите «1» июля 2026 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>
«2» июля 2026 года

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

На правах рукописи



ЛЕОНОВ
НИКИТА ЕВГЕНЬЕВИЧ

**НОВЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ
(НИТРО-*NNO*-АЗОКСИ)-, (ЦИАНО-*NNO*-АЗОКСИ)- И
(1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ-*NNO*-АЗОКСИ)СОЕДИНЕНИЯ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

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

Юдин Николай Владимирович,

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии
органических соединений азота,
Инженерного химико-технологического
факультета Российского химико-
технологического университета имени Д.И.
Менделеева

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт

Защита диссертации состоится «21» октября 2026 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 « » 2026 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. Современная органическая химия является мультидисциплинарной областью науки, ориентированной как на изучение основ химических превращений, так и на решение конкретных прикладных задач. Одним из ключевых направлений, сформировавшихся в органической химии за последние десятилетия, является разработка методов синтеза новых полиазот-кислородных соединений. Актуальность этого направления исследований обусловлена двойственным потенциалом полиазот-кислородных соединений: они могут выступать как в качестве высокоэнергетических соединений, так и в качестве веществ, обладающих полезной биологической активностью. Свойства, позволяющие отнести соединение к группе энергоёмких или биологически активных веществ, определяются наличием специфических функциональных групп или фрагментов. Ярким примером такой группы является нитратная группа ($-\text{ONO}_2$). Вещества, содержащие нитратную группу, находят применение в промышленности (тетранитрат пентаэритрита – в горнодобывающей отрасли, нитроглицерин – в порохах) и в медицине (нитроглицерин как сосудорасширяющий препарат).

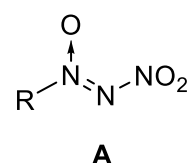
В области энергоёмких материалов полиазот-кислородные соединения представляют интерес благодаря их высокому энергосодержанию, что определяется высокой положительной энтальпией образования. Систематический поиск новых структур направлен на выявление соединений с комплексом физико-химических характеристик, оптимальным для создания новых энергетических материалов с целью их прикладного применения.

К ключевым параметрам, определяющим эффективность использования таких соединений, кроме энтальпии образования, также относятся плотность, термическая и химическая стабильность, а также чувствительность к механическим воздействиям. В то же время синтез веществ на основе классических энергоёмких фрагментов не всегда позволяет достичь требуемого уровня энергетических и эксплуатационных характеристик. В связи с этим конструирование новых энергоёмких соединений с использованием **малоизученных эксплозифорных фрагментов** представляется перспективным.

Аналогичная тенденция наблюдается в фармакологии и агрохимии, где существует постоянная потребность в новых соединениях, превосходящих по эффективности уже существующие коммерческие препараты. Одним из путей поиска таких соединений является использование **малоизученных функциональных фрагментов** при синтезе новых веществ.

Настоящее диссертационное исследование посвящено синтезу веществ, содержащих малоизученные (нитро-*NNO*-азокси)- и (циано-*NNO*-азокси)группы, а также (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фрагмент, изучению их энергетических свойств, а также выявлению их биологической активности.

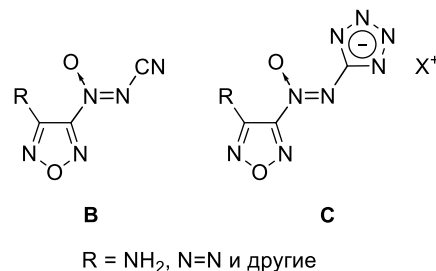
(Нитро-*NNO*-азокси)соединения общей формулы **A** были впервые синтезированы А. М. Чураковым в Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН. К началу нашей работы круг энергоёмких соединений, содержащих (нитро-*NNO*-азокси)группу, был ограничен лишь



несколькими примерами. Эти вещества отличались высокими расчетными энергетическими характеристиками, однако их термическая стабильность была невысокой ($T_{\text{нпр}} < 115\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кроме того, ранее (нитро-*NNO*-азокси)соединения не рассматривались как вещества, которые могут обладать выраженной биологической активностью.

Поскольку (нитро-*NNO*-азокси)группа вносит значительный энергетический вклад в молекулу, то актуальной задачей является разработка методов синтеза новых представителей (нитро-*NNO*-азокси)соединений с высоким энергетическим потенциалом и приемлемой термической стабильностью ($T_{\text{нир}} > 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также соединений, обладающих выраженной биологической активностью. Решению этой задачи посвящена первая часть диссертационного исследования.

На сегодняшний день известно несколько сотен соединений, содержащих (циано-*NNO*-азокси)группу, многие из которых обладают различными видами биологической активности. К началу нашей работы среди энергоёмких (циано-*NNO*-азокси)соединений были известны только два представителя, однако их физико-химические и энергетические свойства оставались неизученными. По результатам квантово-химических расчетов сочетание в одной молекуле (циано-*NNO*-азокси)группы и фуразанового цикла позволяет создать вещества общей формулы **В**, характеризующиеся рекордно высокими значениями энтальпии образования ($> 700 \text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$).



(Циано-*NNO*-азокси)фуразаны **В** являются предшественниками энергоёмких соединений общей формулы **С**, содержащих высокоэнтальпийные тетразольный и фуразановый циклы, связанные мостиковой азоксигруппой. Соединения **С**, по данным квантово-химических расчетов, отличаются высоким энергетическим потенциалом, однако и они оставались неизученными как с точки зрения энергетических и эксплуатационных характеристик, так и в отношении возможной биологической активности.

Таким образом, разработка методов синтеза новых высокоэнергетических соединений, включая (циано-*NNO*-азокси)фуразаны общей формулы **B**, замещенные (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразаны и их соли общей формулы **C**, комплексное изучение их ключевых свойств, а также исследование их биологической активности позволит **расширить круг потенциально перспективных в использовании веществ**, что является несомненно актуальной задачей.

В соответствии с вышесказанным целью настоящей диссертационной работы является синтез и изучение свойств новых энергоёмких и биологически активных веществ, содержащих такие малоизученные заместители как (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)группы.

В соответствии с целью настоящей работы были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза новых представителей (нитро-*NNO*-азокси)-соединений **A**, (циано-*NNO*-азокси)фуразанов **B**, (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов **C** и их солей.
2. Выявление структурных факторов, влияющих на термическую устойчивость (нитро-*NNO*-азокси)соединений **A** и поиск термостабильных соединений этого класса.

3. Исследование и анализ основных физико-химических, энергетических и эксплуатационных характеристик (включая экспериментальное определение энтальпии образования) для синтезированных энергоёмких соединений А–С.
4. Изучение фунгицидной, антибактериальной и NO-донорной активности полученных соединений общих формул А–С и выявление среди них веществ-лидеров, биологическая активность которых сопоставима с эталонными соединениями, имеющими практическое применение.

Научная новизна

Созданы методы синтеза новых высокоэнергетических (нитро-*NNO*-азокси)соединений на 1,3'-би(1,2,4-триазольной), 3,3'-би(1,2,4-триазольной), 1,2-ди(1,2,4-триазол-1-ил)дiazеновой и [1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазиновой системах. Показано, что эти вещества обладают более высокой термостабильностью ($T_{\text{нир}} = 136\text{--}162\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с низкоплавкими представителями (нитро-*NNO*-азокси)соединений ($T_{\text{нир}} < 115\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ключевым фактором, обеспечивающим повышенную термостабильность полученных (нитро-*NNO*-азокси)соединений, является их разложение в твердой, а не в жидкой фазе.

Впервые разработаны методы синтеза (нитро-*NNO*-азокси)соединений алифатического ряда. Показано, что химическая и термическая стабильность этих соединений зависит от наличия атомов водорода при α -углеродном атоме, связанном непосредственно с (нитро-*NNO*-азокси)группой.

На основе общего предшественника – 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-фуразана – разработаны новые методы синтеза ряда (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов, включая солевые соединения.

Открыта новая реакция 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана с *N,N*-дибром-*трет*-бутиламином, приводящая к образованию 3,4-бис(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразана, который является предшественником ряда (нитро-*NNO*-азокси)-фуразанов.

Впервые синтезирован 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, непосредственно связанный с (нитро-*NNO*-азокси)группой.

Создан универсальный подход к синтезу алифатических, ароматических и гетероциклических (нитро-*NNO*-азокси)соединений, в основе которого лежит новая электрохимическая реакция нитрозосоединений с солями динитрамида. Этот подход позволил синтезировать структурно разнообразный ряд (нитро-*NNO*-азокси)соединений, представляющих интерес как энергоёмкие, так и биологически активные вещества.

Впервые показано, что (нитро-*NNO*-азокси)соединения обладают фунгицидной и антибактериальной активностью, а также проявляют свойства экзогенных доноров оксида азота (II) в широком диапазоне концентраций.

Синтезированы новые энергоёмкие представители замещенных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, а также замещенных (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей. Для этих веществ изучены ключевые физико-химические и эксплуатационные характеристики.

Обнаружена новая реакция превращения 3-амино-4-(1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразана в дихлорид [диазен-1,2-диилбис(фуразан-4,3-диил)]дикарбоногидразона, который является первым гетероциклическим представителем веществ с дихлоркарбоногидразоновой функциональной группой $[-NH-N=CCl_2]$.

Для представителей замещенных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, замещенных (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей, а также дихлорида [диазен-1,2-диилбис(фуразан-4,3-диил)]дикарбоногидразона впервые изучена фунгицидная, антибактериальная и NO-донорная активность.

Практическая значимость

Показано, что ряд полученных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и отдельные представители класса (нитро-*NNO*-азокси)соединений, в которых (нитро-*NNO*-азокси)группа непосредственно связана с 1,3'-би(1,2,4-триазольной), 3,3'-би(1,2,4-триазольной), 1,2-ди(1,2,4-триазол-1-ил)диазеновой и [1,2,4]триазоло-[5,1-с][1,2,4]триазиновой системами, обладают приемлемой термической стабильностью, высокой экспериментальной энтальпией образования, хорошей плотностью, высокими расчетными детонационными характеристиками и приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям.

Проведенные комплексные исследования физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых высокоэнергетических соединений позволяют рекомендовать некоторые из них для дальнейшего исследования в качестве возможных компонентов энергетических систем.

Среди представителей алифатического, ароматического и гетероциклического классов (нитро-*NNO*-азокси)соединений найдены вещества, демонстрирующие высокую фунгицидную и антибактериальную активность, а также проявляющие свойства экзогенных доноров оксида азота (II) на уровне, превышающем таковой для нитроглицерина.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза новых энергоемких соединений, в которых (нитро-*NNO*-азокси)группа связана с такими гетероциклическими системами, как 1,3'-би(1,2,4-триазол), 3,3'-би(1,2,4-триазол), 1,2-ди(1,2,4-триазол-1-ил)диазен и [1,2,4]триазоло-[5,1-с][1,2,4]триазин. Повышенная термическая стабильность этих соединений по сравнению с термостабильностью низкоплавких представителей (нитро-*NNO*-азокси)соединений объясняется тем, что термораспад первых происходит, как правило, в твердой, а не в жидкой фазе.
2. Новый электрохимический метод синтеза алифатических, ароматических и гетероциклических (нитро-*NNO*-азокси)соединений взаимодействием нитрозосоединений с солями динитрамида в условиях анодного окисления.
3. Методы синтеза первых алифатических (нитро-*NNO*-азокси)соединений, первого представителя 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов с (нитро-*NNO*-азокси)-группой, а также широкого ряда энергоёмких (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов и высокоэнергетических солей на их основе.
4. (Нитро-*NNO*-азокси)соединения впервые изучены на наличие у них фунгицидной, антибактериальной и NO-донорной активности. Найдены

представители этого класса веществ, у которых показатели вышеперечисленных видов активности находятся на том же уровне или превосходят таковые для эталонных веществ, имеющих практическое применение.

5. Синтез новых энергоёмких замещенных (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, а также энергоёмких замещенных (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей.
6. Сравнительный анализ ключевых физико-химических, энергетических и эксплуатационных характеристик новых энергоёмких соединений.

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

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 10 статей в ведущих международных и российских журналах, 10 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях, получено 7 патентов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на VIII молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019, два стендовых доклада), Международной научной конференции «MENDELEEV 2021» (Санкт-Петербург, 2021, стендовый доклад), IX молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021, устный доклад), X молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023, стендовый доклад), XXVIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2025, устный доклад), Всероссийской конференции им. академика Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2025, устный доклад), Международной научной конференции «The Seventh International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2025, устный доклад), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва, 2024, стендовый доклад) и «Ломоносов-2026» (Москва, 2026, 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 284 страницах и включает 118 схем, 66 таблиц, 75 рисунков. Библиографический список состоит из 159 наименований.

Личный вклад автора заключается в синтезе всех обсуждаемых в диссертации соединений, за исключением соединений в разделе 3 – их синтез осуществлен совместно с Лабораторией исследования гомолитических реакций № 13 ИОХ РАН. Автор принимал участие в установлении строения полученных соединений с помощью комплекса современных 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, а также д.х.н., проф. А.М. Чуракову, академику В.А. Тартаковскому за возможность создания настоящей работы, к.х.н. О.В. Аникину (ИОХ РАН), к.х.н. А.С. Будникову (ИОХ РАН), к.х.н. И.Б. Крылову (ИОХ РАН) за совместную работу в синтезе исследуемых соединений и позитивный рабочий настрой, старшему преподавателю Г.Ф. Рудакову (РХТУ им. Менделеева), д.х.н. В.П. Синдицкому (РХТУ им. Менделеева) за ценные советы и всестороннюю поддержку, к.х.н. А.А. Воронину (ИОХ РАН) за поддержку, неравнодушие в совершенствовании профессиональных навыков и проведение квантово-химических расчетов, к.т.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, к.х.н. И.В. Федянину (ИНЭОС РАН) и к.х.н. А.И. Самигуллиной (ИОХ РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований, к.х.н. Ю.А. Стреленко (ИОХ РАН) за съемку спектров ЯМР и ценные советы, к.х.н. А.А. Алексеенко (РХТУ им. Менделеева), к.б.н. Е.В. Детушевой (ИОХ РАН), аспиранту Т.А. Кудряшеву (ИОХ РАН) за изучение фунгицидной, антибактериальной и NO-донорной активности полученных в настоящей работе соединений, а также коллегам А.А. Куликову, А.С. Куликовой, М.В. Вальковой, С.П. Балабановой, А.Н. Шереметьевой, к.х.н. Т.Э. Хораняну, Д.В. Максимовой за полезные советы и плодотворный научный диалог.

Автор выражает отдельную благодарность своей семье и друзьям за всестороннюю поддержку и заботу.

Диссертационное исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 19-13-00276, 22-13-00089, 24-13-00439, 26-13-00633) 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 новых (нитро-*NNO*-азокси)соединений. Во второй главе рассмотрен синтез новых энергоемких (циано-*NNO*-азокси)фуразанов и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов. В третьей главе обсуждаются свойства полученных соединений как энергоёмких и биологически активных веществ. С разделом, посвященным подтверждению структур полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа и спектроскопией ядерного магнитного резонанса, можно ознакомиться в полном тексте диссертационной работы.

1. СИНТЕЗ (НИТРО-*NNO*-АЗОКСИ)СОЕДИНЕНИЙ

Основной задачей первой части работы является создание методов синтеза новых (нитро-*NNO*-азокси)соединений. Изучение взаимосвязи структуры полученных (нитро-*NNO*-азокси)соединений и их термической стабильности представляет собой фундаментальный аспект этой части работы. Ключевые свойства, а также изучение биологической активности полученных в главе 1 (нитро-*NNO*-азокси)соединений, обсуждается в главе 3.

1.1 Алифатические (нитро-*NNO*-азокси)соединения

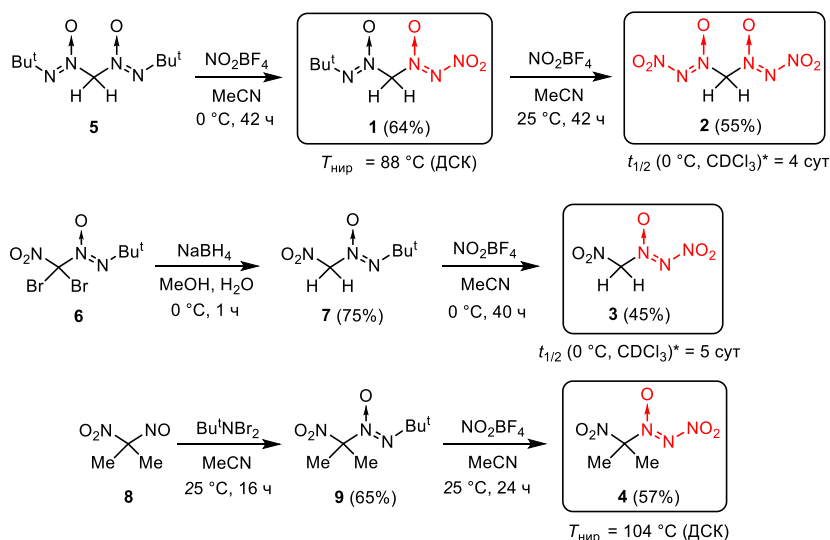
До настоящей работы представители алифатического ряда (нитро-*NNO*-азокси)-соединений не были описаны. Нами разработаны методы синтеза первых алифатических (нитро-*NNO*-азокси)соединений **1–4** путём нитрования соответствующих (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)соединений **5**, **7** и **9** под действием NO_2BF_4 в MeCN (схема 1).^[1,18]

Нитрование бис(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)метана (**5**), метод синтеза которого был разработан ранее в нашей Лаборатории, позволяет получить моно(нитро-*NNO*-азокси)-соединение **1**. Последующее нитрование соединения **1** приводит к образованию бис(нитро-*NNO*-азокси)метана (**2**).

Синтез нитро(нитро-*NNO*-азокси)метана (**3**) включает две стадии. На первой стадии дебромирование известного соединения **6** под действием NaBH_4 в MeOH приводит к образованию соединения **7**. Нитрованием последнего получено целевое (нитро-*NNO*-азокси)соединение **3**.

Реакция 2-нитро-2-нитрозопропана (**8**) с *N,N*-дибром-*трет*-бутиламином в MeCN приводит к образованию 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2-нитропропана (**9**). Последующее нитрование этого соединения даёт целевой 2-нитро-2-(нитро-*NNO*-азокси)пропан (**4**).

Схема 1



* $t_{1/2}$ (0°C , CDCl_3) – время полураспада соединения в растворе в CDCl_3 при 0°C по данным спектроскопии ЯМР ^1H с внутренним стандартом ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$).

** Выходы для соединений **2** и **3** определены по спектрам ЯМР ^1H с внутренним стандартом ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$).

Полученные алифатические (нитро-*NNO*-азокси)соединения **1–4** обладают различной термической стабильностью (см. схему 1). По-видимому, такое различие в стабильности обусловлено наличием подвижных атомов водорода у α -углеродного атома, связанного с (нитро-*NNO*-азокси)группой. Соединения **2** и **3** с самыми подвижными атомами водорода обладают низкой стабильностью и разлагаются уже при 0°C . Соединение **1**, имеющее менее подвижные атомы водорода по сравнению с веществами **2** и **3**, более стабильно – оно начинает разлагаться при 88°C (ДСК). Наибольшей термической стабильностью среди веществ **1–4** обладает 2-нитро-2-(нитро-*NNO*-азокси)пропан (**4**), не имеющий подвижных атомов водорода при α -углеродном атоме ($T_{\text{нир}} = 104^\circ\text{C}$, ДСК).

Депротонирование соединений **1–3** под действием MeONa в MeOH при 0°C

приводит к быстрому разложению с выделением газа, по-видимому, из-за низкой химической стабильности образующихся *C*-анионов. Вероятно, низкая стабильность соединений **1–3** обусловлена их диссоциацией с образованием соответствующих малостабильных анионов.

1.2. Гетероциклические (нитро-*NNO*-азокси)соединения

1.2.1 Синтез (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов

Большинство из ранее полученных (нитро-*NNO*-азокси)соединений представляют собой жидкости или легкоплавкие соединения, термическое разложение которых начинается в жидкой фазе при температуре ниже 115 °С. В то же время существовала вероятность, что (нитро-*NNO*-азокси)соединения с более высокой температурой плавления ($T_{пл} > 130$ °С) будут более термостабильными. Мы предложили два варианта создания (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов с повышенной температурой плавления: 1) введение аминогруппы, которая может образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи; 2) формирование ионных соединений.

В качестве целевых (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов мы выбрали 3-амино-4-(нитро-*NNO*-азокси)фуразан (**10**), солевые структуры **11** и **12**, а также аминифуразаны **13** и **14** (рисунок 1).

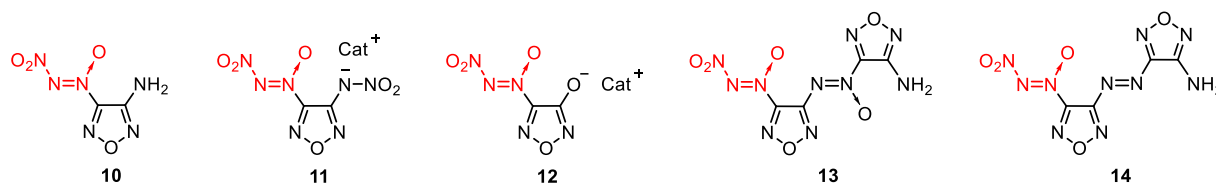
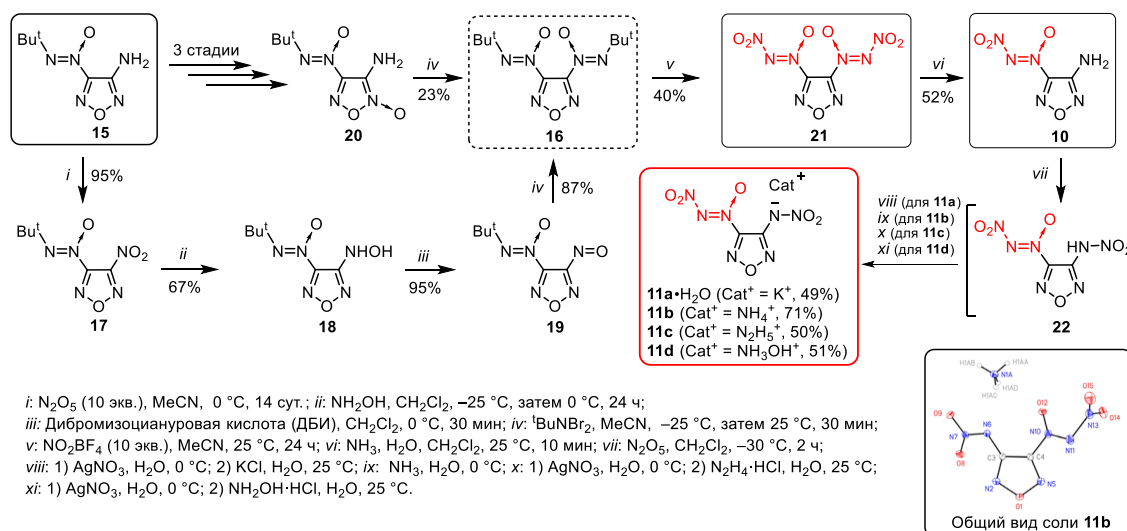


Рисунок 1 – Целевые (нитро-*NNO*-азокси)фуразаны и соли на их основе

Общим предшественником целевых (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов и солей на их основе является известный 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразан (**15**) (схема 2). Мы разработали метод синтеза целевых 3-амино-4-(нитро-*NNO*-азокси)фуразана (**10**) и солей 3-нитрамино-4-(нитро-*NNO*-азокси)фуразана **11a–d**. Ключевым промежуточным соединением в синтезе аминифуразана **10** является бис(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразан **16**, для получения которого нами создано два синтетических подхода.^[4,20]

Схема 2

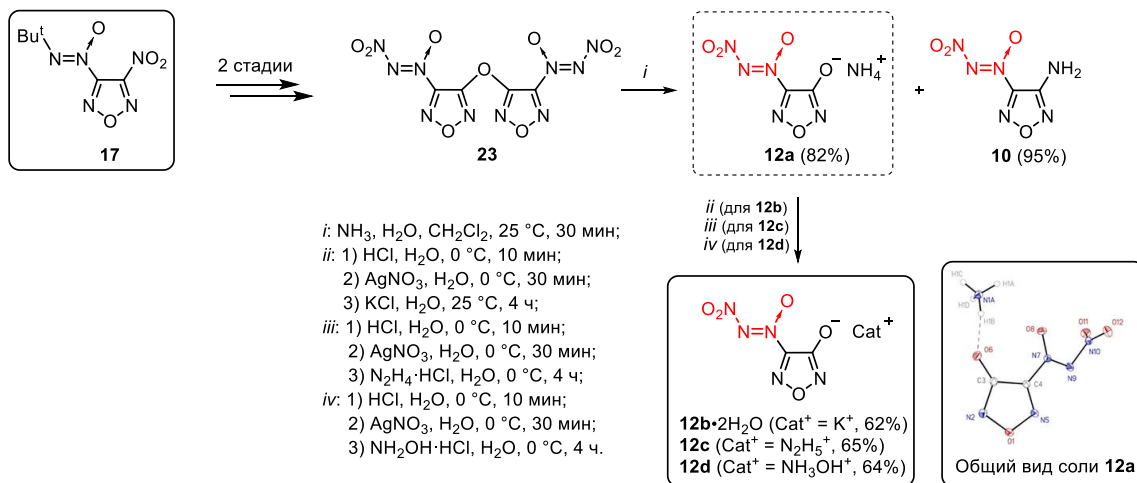


Первый подход к синтезу фуразана **16** включает известное окисление аминогруппы до нитрогруппы в соединении **15**, что позволяет получить известный нитрофуразан **17**. Нуклеофильное замещение нитрогруппы в этом соединении под действием NH_2OH в CH_2Cl_2 дает гидроксиламинофуразан **18**, последующее окисление которого дибромизоциануровой кислотой (ДБИ) в CH_2Cl_2 приводит к образованию нитрозофуразана **19**. Его реакция с Bu^tNBr_2 в MeCN позволяет получить ключевой бис(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразан **16**. Второй подход к синтезу этого вещества основан на открытой нами реакции аминифуроксана **20** с Bu^tNBr_2 . Фуроксан **20** синтезирован в три стадии из аминифуразана **15** по методу, ранее разработанному в нашей Лаборатории. Нитрование 3,4-бис(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразана (**16**) под действием NO_2BF_4 в MeCN приводит к бис(нитро-*NNO*-азокси)фуразану (**21**).

Обработка соединения **21** водным аммиаком позволяет заместить (нитро-*NNO*-азокси)группу на аминогруппу, что дает аминифуразан **10** (выход 52%) (см. схему 2). Нитрование соединения **10** приводит к образованию соответствующего нитрамина **22**. Последний, без выделения, превращают в серебряную соль, обработка которой водным раствором KCl позволяет получить калиевую соль **11a**. Аммониевая соль **11b** образуется при обработке нитрамина **22** водным раствором аммиака (см. схему 2). Гидразиниевая и гидроксиламмониевая соли **11c** и **11d** получают через соответствующую Ag -соль.

Альтернативный подход к синтезу аминифуразана **10** предусматривает реакцию бис(нитро-*NNO*-азокси)дифуразанилового эфира **23** с аммиаком (схема 3). Эта реакция приводит не только к фуразану **10**, но и к известной аммониевой соли **12a**. Отметим, что для соли **12a** ранее не изучались физико-химические и специальные характеристики.

Схема 3



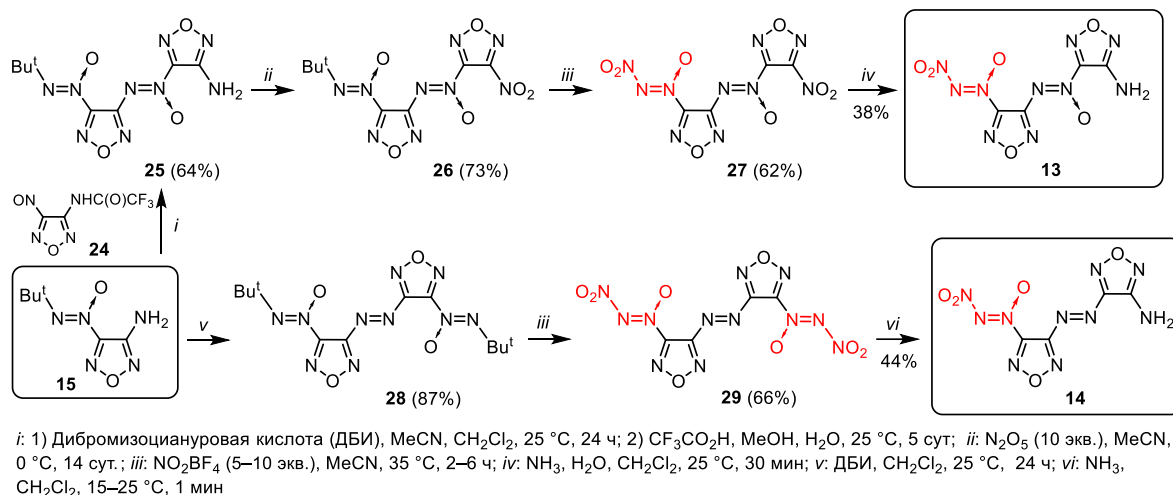
Дифуразаниловый эфир **23** синтезирован в соответствии с литературным методом в две стадии из нитрофуразана **17**. Калиевая, гидразиниевая и гидроксиламмониевая соли **12b–d** получаются из соответствующего гидроксифуразана через промежуточную серебряную соль.

Аминифуразан **13**, в котором фуразановые циклы соединены азоксимостиком, синтезирован в четыре стадии из аминифуразана **15** (схема 4).^[5,12] На первой стадии реакция соединения **15** с нитрозофуразаном **24** в присутствии ДБИ с последующим кислотным гидролизом для снятия защитной трифторацетильной группы приводит к образованию аминазоксифуразана **25**. Последний под действием N_2O_5 в MeCN превращается в

нитрофуразан **26**, нитрование которого дает (нитро-*NNO*-азокси)-соединение **27** (выход 62%). Реакция этого вещества с водным аммиаком позволяет получить целевой аминифуразан **13** с выходом 38%.

Синтез аминифуразана **14**, содержащего (нитро-*NNO*-азокси)группу, предусматривает окислительное сочетание аминифуразана **15** под действием KMnO_4 в соляной кислоте, при этом образуется азофуразан **28** (см. схему 4). Нитрование последнего под действием NO_2BF_4 в MeCN позволяет получить известный бис(нитро-*NNO*-азокси)азофуразан **29** с хорошим выходом. Реакция последнего с газообразным NH_3 протекает с образованием целевого аминифуразана **14** с выходом 44%.

Схема 4



Строение фуразанов **13** и **14** подтверждено рентгеноструктурным анализом (рисунки 2 и 3). По данным РСА аминогруппа в соединении **13** образует две внутримолекулярные и одну межмолекулярную водородные связи.

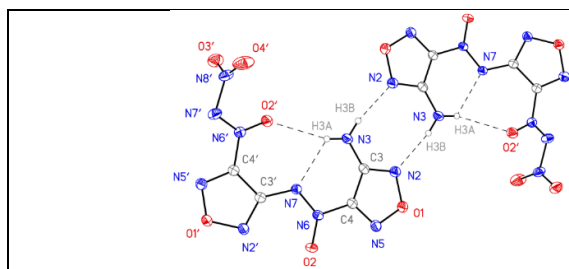


Рисунок 2 – Центросимметричный димер в кристалле азоксифуразана **13** по данным РСА

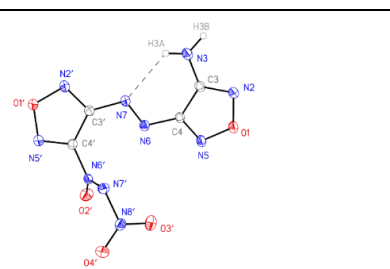
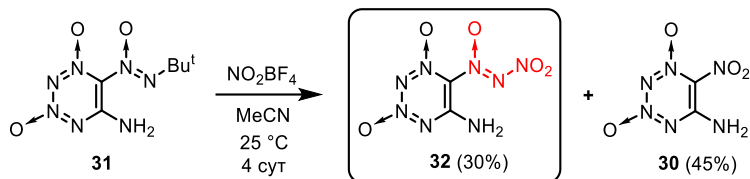


Рисунок 3 – Общий вид молекулы азоксифуразана **14** по данным РСА

1.2.2 Синтез 5-амино-6-(нитро-*NNO*-азокси)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида

Ранее в нашей Лаборатории был разработан метод синтеза 5-амино-6-нитро-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида (**30**) нитрованием 5-амино-6-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида (**31**) под действием избытка NO_2BF_4 в MeCN (схема 5). Мы исследовали эту реакцию более подробно и выяснили, что помимо соединения **30**, также образуется неизвестный ранее 5-амино-6-(нитро-*NNO*-азокси)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (**32**).^[3]

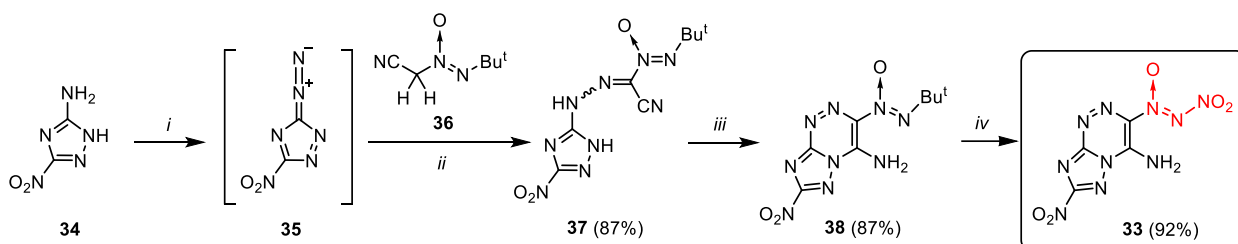
Схема 5



1.2.3 (Нитро-*NNO*-азокси)триазоло-1,2,4-триазин

Синтез энергоёмкого [1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина **33**, содержащего амино- и (нитро-*NNO*-азокси)группы в соседних положениях 1,2,4-триазинового цикла, осуществлен в четыре стадии (схема 6).^[2,11,19]

Схема 6



i: NaNO_2 , 20% H_2SO_4 , H_2O , -5°C , 1 ч; *ii*: H_2O , $0-5^\circ\text{C}$, 1 ч, затем 20°C , 12 ч; *iii*: EtOH , Δ , 6 ч; *iv*: NO_2BF_4 , MeCN , -30°C , затем 25°C , 24 ч.

На первой стадии известный 5-амино-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол (АНТА) (**34**) вступает в реакцию диазотирования под действием NaNO_2 в 20%-ной H_2SO_4 , в результате чего *in situ* образуется диазосоединение **35**, которое, без выделения, мы ввели в реакцию азосочетания с нитрилом **36** с образованием цианогидразона **37**. Последний при нагревании в EtOH циклизуется в триазолотриазин **38**. Последующее нитрование этого соединения под действием NO_2BF_4 в MeCN позволяет получить целевой (нитро-*NNO*-азокси)триазоло-1,2,4-триазин **33** с высоким выходом.

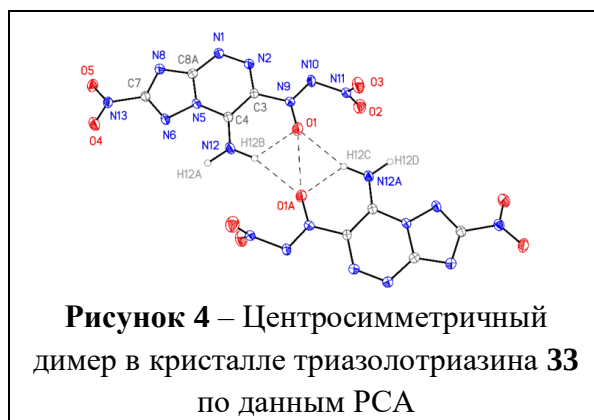


Рисунок 4 – Центросимметричный димер в кристалле триазолотриазина **33** по данным PCA

1.2.4. Синтез (нитро-*NNO*-азокси)соединений на основе 1,2,4-триазольного цикла

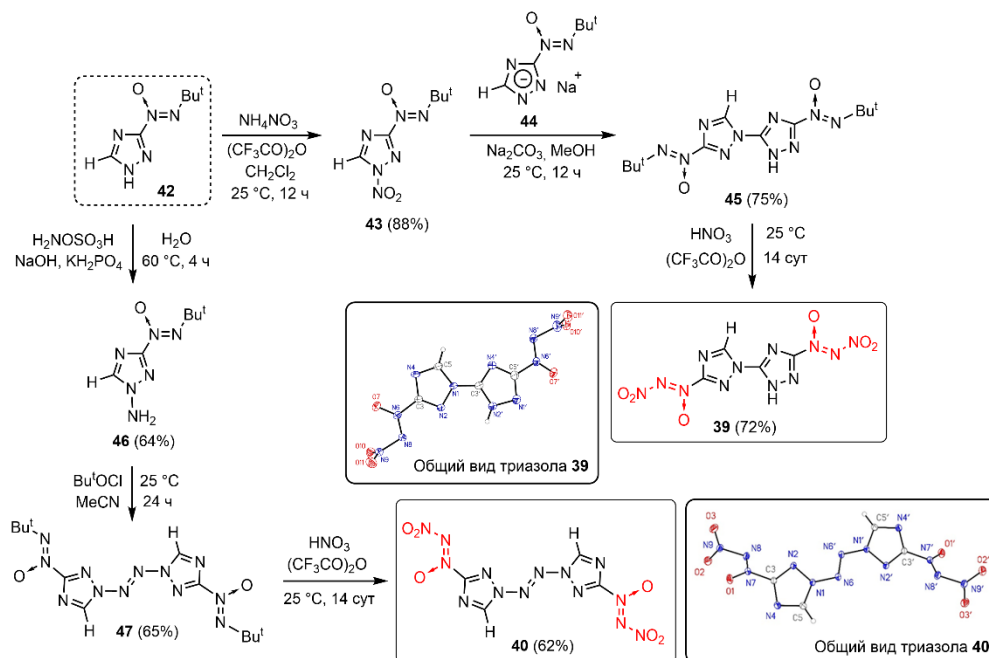
Нами разработаны методы синтеза трех высокоэнергетических 1,2,4-триазолов **39–41**, содержащих две (нитро-*NNO*-азокси)группы (схема 7). Синтез 1,3'-би-1,2,4-триазола **39** и азотриазола **40** осуществлен на основе общего предшественника – 3-(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-1*H*-1,2,4-триазола (**42**), ранее полученного в нашей Лаборатории.

Метод синтеза 1,3'-би-1,2,4-триазола **39** включает три стадии. На первой стадии триазол **42** подвергли нитрованию под действием трифторацетилнитрата, генерируемого *in situ* из NH_4NO_3 и $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, что привело к образованию *N*-нитротриазола **43**. Затем это соединение ввели в реакцию *кине*-замещения под действием соли **44**, что позволило получить 1,3'-би-1,2,4-триазол **45**. Нитрование последнего проводили смесью 100%-ной

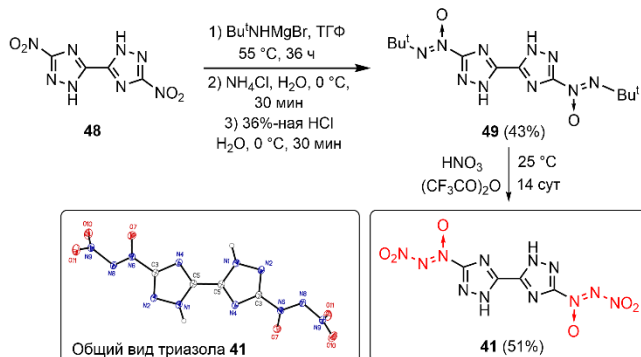
HNO_3 и $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{O}$ (объемное соотношение 1:1.6), при этом целевой бис(нитро-*NNO*-азокси)битриазол **39** кристаллизуется из реакционной смеси в чистом виде с хорошим выходом.^[27]

Схема 7

а) Синтез соединений **39** и **40**, в которых (нитро-*NNO*-азокси)группа связана с 1,3'-би-1,2,4-триазольной и 1,2-бис(1,2,4-триазолил)дизаеновыми системами



б) Синтез (нитро-*NNO*-азокси)-3,3'-би-1,2,4-триазола **41**



Синтез азотриазола **40** включает также три стадии: аминирование триазола **42** под действием гидроксилламин-*O*-сульфоновой кислоты в фосфатном буфере, окислительное сочетание *N*-аминотриазола **46** под действием *трет*-бутилгипохлорита в MeCN и последующее нитрование азотриазола **47** в условиях, аналогичных синтезу соединения **39** (см. схему 7).^[14]

Целевой бис(нитро-*NNO*-азокси)-3,3'-би-1,2,4-триазол **41** синтезирован из известного динитро-3,3'-би-1,2,4-триазола **48**. Ключевой предшественник соединения **41** – 3,3'-битриазол **49**, содержащий две (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)группы, получен реакцией битриазола **48** с избытком Bu^tNHMgBr в ТГФ с последующим подкислением. Вследствие трудоёмкой хроматографической очистки ключевого соединения **49** на стадии нитрования использовалась смесь этого вещества с побочными продуктами реакции, образующимися при восстановлении (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)группы под действием Bu^tNHMgBr . В этом

случае целевое соединение **41** также кристаллизуется непосредственно из реакционной смеси с высокой степенью чистоты.^[27]

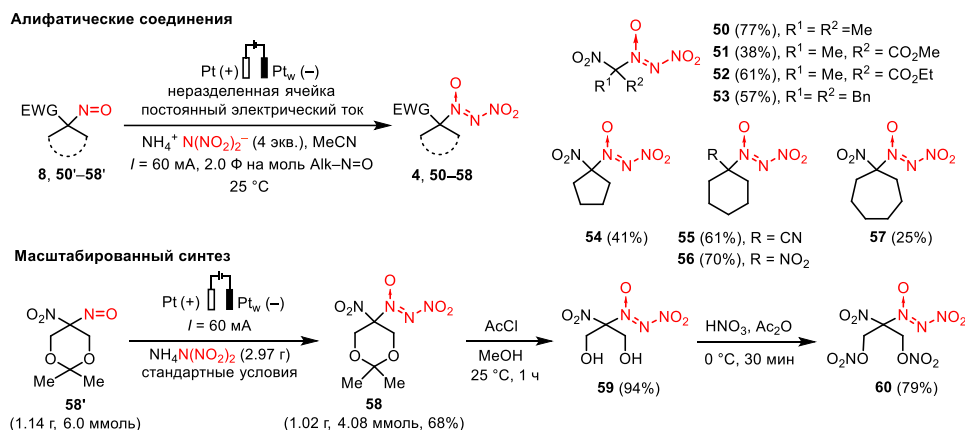
Термическая стабильность и другие свойства полученных в разделах 1.21–1.24 (нитро-*NNO*-азокси)соединений обсуждаются в главе 3.

1.2.5. Электрохимический синтез (нитро-*NNO*-азокси)соединений

Совместно с Лабораторией исследования гомолитических реакций (№ 13) ИОХ РАН нами разработан одностадийный электрохимический метод синтеза алифатических, ароматических и гетероциклических (нитро-*NNO*-азокси)соединений. Этот метод основан на новой реакции нитрозосоединений с солями динитрамида ($\text{Cat}^+ \text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, где $\text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+$, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$) в условиях анодного окисления.

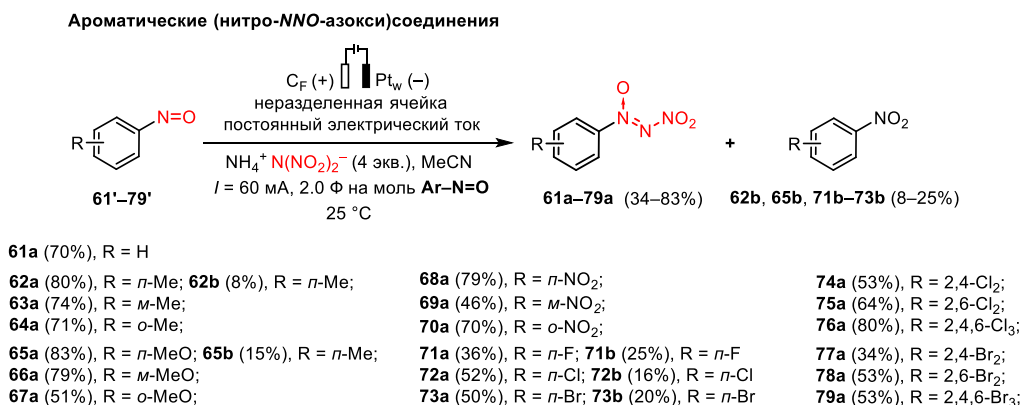
На примере синтеза алифатических (нитро-*NNO*-азокси)соединений **4**, **50–58** показано, что в общем случае электрохимическая реакция алифатических нитрозосоединений с динитридом аммония протекает с приемлемыми выходами только в тех случаях, когда исходное нитрозосоединение имеет сильно электроноакцепторный заместитель (NO_2 , CN , CO_2Me , CO_2Et) при α -углеродном атоме (схема 8).^[10]

Схема 8



Разработан электрохимический метод синтеза широкого ряда (нитро-*NNO*-азокси)бензолов **61a–79a** с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями (схема 9).

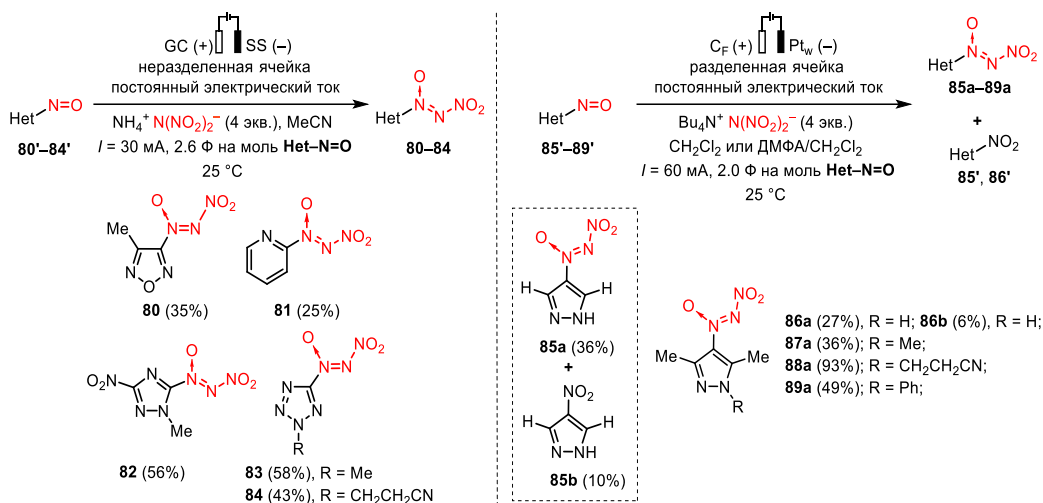
Схема 9



Реакция протекает с выходами 34–83%. В случае нитрозобензолов **62'**, **65'**, **71'–73'** содержащих в *пара*-положении к нитрозогруппе электронодонорный заместитель или атом галогена, в качестве побочных продуктов электролиза образуются соответствующие нитробензолы **62b**, **65b** и **71b–73b**.

Кроме того, электрохимический метод синтеза (нитро-*NNO*-азокси)соединений мы распространили на ряд гетероциклических субстратов (схема 10). В случае нитрозосоединений, содержащих фуразановый (**80'**), пиридиновый (**81'**), 1,2,4-триазольный (**82'**) и тетразольный (**83'**, **84'**) циклы, электрохимическая реакция с динитрамидом аммония в MeCN протекает с приемлемыми выходами (25–58%) без образования соответствующих нитросоединений. Однако, 4-замещенные нитропиразолы **85'–89'** в реакции с динитрамидом аммония в условиях анодного окисления в MeCN превращаются в соответствующие нитропиразолы. Замена динитрамида аммония на динитрамид тетрабутиламмония и MeCN на CH₂Cl₂ или смесь CH₂Cl₂/ДМФА, а также проведение реакции в разделенной электрохимической ячейке привели к изменению направления реакции, что позволило получить целевые (нитро-*NNO*-азокси)пиразолы **85a–89a** с выходами 27–93%.

Схема 10



Для полученных в этом разделе (нитро-*NNO*-азокси)соединений изучена фунгицидная, антибактериальная и NO-донорная активность. Подробно результаты исследований обсуждаются в главе 3.

2. ЭНЕРГОЕМКИЕ

(ЦИАНО-*NNO*-АЗОКСИ)- И (1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ-*NNO*-АЗОКСИ)ФУРАЗАНЫ

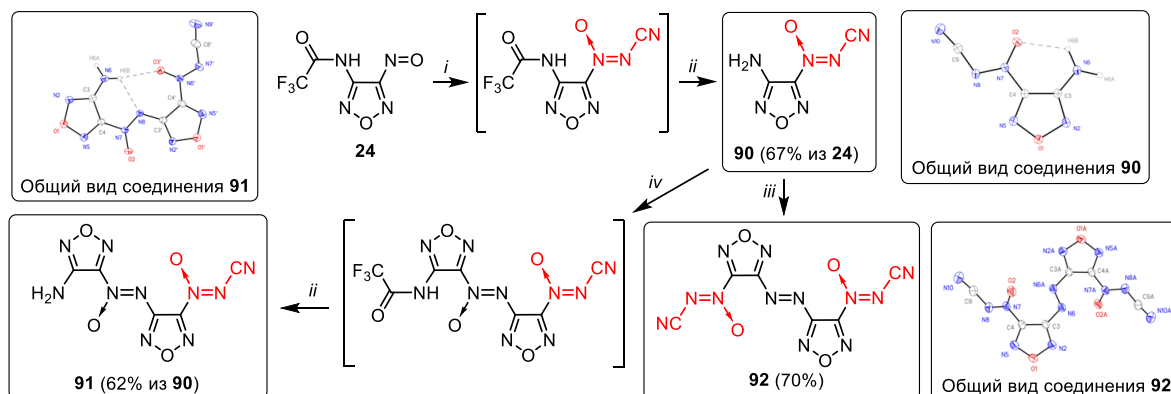
Вторая часть диссертационного исследования посвящена разработке методов синтеза новых высокоэнергетических (циано-*NNO*-азокси)фуразанов, а также (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей.

2.1. (Циано-*NNO*-азокси)фуразаны

В качестве целевых (циано-*NNO*-азокси)фуразанов были выбраны соединения **90–92**.^[6,13,21] Реакция известного нитрозосоединения **24** с цианамидом в присутствии ДБИ в

смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ с последующим снятием трифторацетильной защитной группы приводит к образованию (циано-*NNO*-азокси)фуразана **90** (схема 11).

Схема 11



i: NH_2CN , Дибромизоциануровая кислота (ДБИ), CH_2Cl_2 , Et_2O , 0 °C, 30 мин, затем 25 °C, 24 ч;

ii: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, MeOH , H_2O , -20 °C, 12 ч; *iii*: ДБИ, CH_2Cl_2 , 25 °C, 24 ч; *iv*: фуразан **24**, ДБИ, CH_2Cl_2 , MeCN , 0 °C, 30 мин, затем 25 °C, 24 ч.

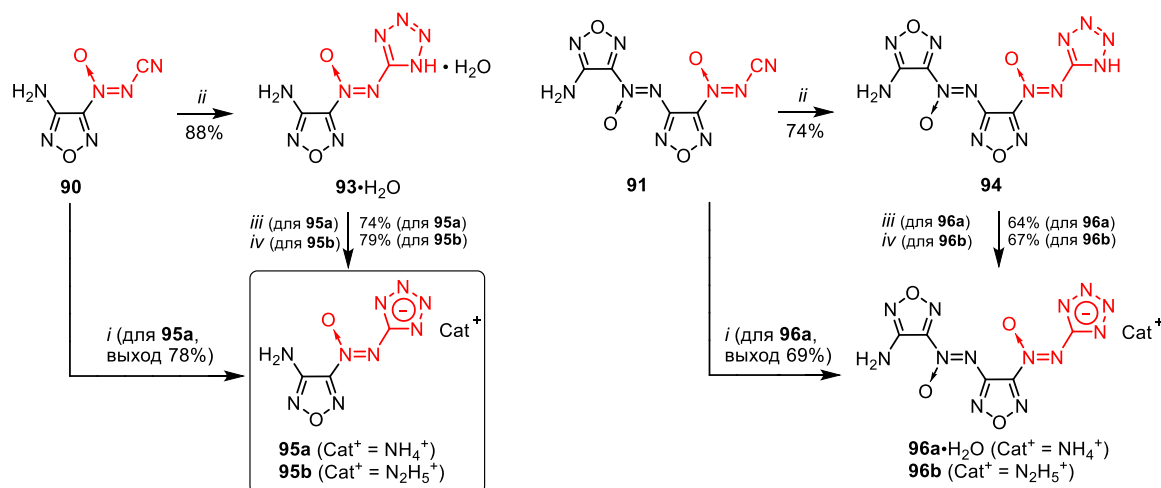
Аналогичным методом из этого соединения и нитрозофуразана **24** мы получили аминоксифуразан **91**. Окислительное сочетание аминоксифуразана **90** под действием ДБИ в CH_2Cl_2 приводит к образованию азосуразана **92**.

2.2. (1*H*-Тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразаны и их соли

Целевыми соединениями были выбраны (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразаны **93**, **94** и их соли **95**, **96** (схема 12).^[8,15,22] Предшественниками этих соединений являются полученные нами (циано-*NNO*-азокси)фуразаны **90** и **91**.

Реакция (циано-*NNO*-азокси)фуразанов **90** и **91** с NaN_3 в воде с последующим подкислением приводит к образованию соответствующих тетразолов **93** и **94** с выходами 88 и 71%, соответственно (см. схему 12).

Схема 12



i: Me_3SiN_3 , NH_4F , MeCN , 25 °C, 24 ч; *ii*: 1) NaN_3 , H_2O , 50 °C, 4 ч; 2) HCl , H_2O ; *iii*: NH_3 , H_2O , MeOH , 0 °C, 1 ч; *iv*: N_2H_4 , H_2O , MeOH , 0 °C, 1 ч.

Обработка полученных азокситетразолов **93** и **94** водным аммиаком или гидразин-гидратом позволяет синтезировать соответствующие аммониевые (**95a**, **96a**) и гидразиниевые соли (**95b**, **96b**). Нами также разработан альтернативный метод синтеза

аммониевых солей **95a**, **96a**, который основан на реакции соответствующих (циано-*NNO*-азокси)фуразанов **90** и **91** с азидом аммония, генерируемым *in situ* из триметилсилилазида (Me_3SiN_3) и фторида аммония в MeCN .

III. СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Физико-химические, энергетические и специальные характеристики

В таблице 1 приведены основные физико-химические и энергетические характеристики (нитро-*NNO*-азокси)соединений **13**, **29**, **33**, **39**, **40**, **41** и солей **11b**, **12a** в сравнении с гексогеном (RDX), 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазаизовюрцитаном (CL-20) и тетранитратом пентаэритрита (ТЭН).

Для соединений **10**, **11a**· H_2O , **12a**, **13**, **14**, **29**, **32**, **33**, **39–41** в ФИЦ ХФ РАН определена термическая стабильность методом ДСК (к.т.н. Н.В. Муравьев) (рисунок 5).

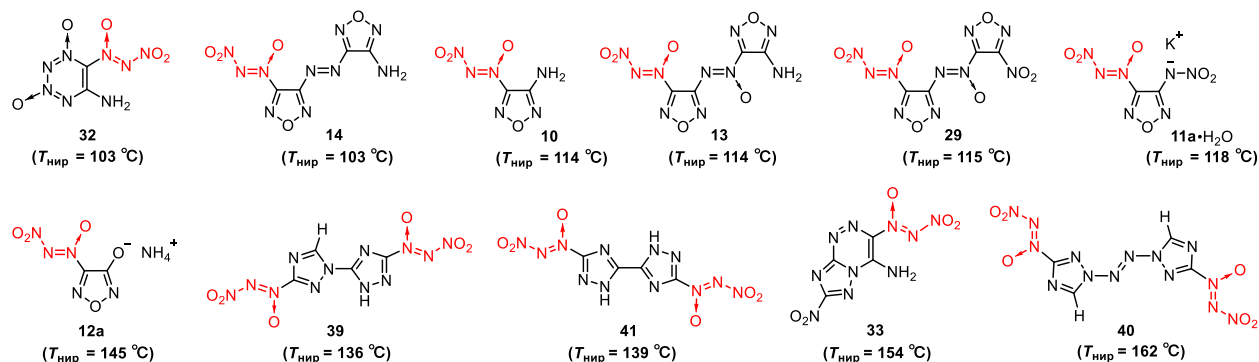


Рисунок 5 – Данные по термостабильности для (нитро-*NNO*-азокси)соединений, полученных в разделах 1.2.1.–1.2.4

(Нитро-*NNO*-азокси)соединения **10**, **13**, **14**, **29** и **32** разлагаются в жидкой фазе и их температуры начала интенсивного разложения не превышают $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Среди солей 3-нитрамино-4-(нитро-*NNO*-азокси)фуразана калиевая соль **11a**· H_2O наиболее термически устойчива и разлагается в твердой фазе ($T_{\text{нир}} = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Среди фуразанов, содержащих (нитро-*NNO*-азокси)группу, аммониевая соль **12a** имеет наибольшую температуру начала интенсивного разложения ($T_{\text{нир}} = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Производные 1,2,4-триазола с (нитро-*NNO*-азокси)группой **39–41** и триазолотриазин **33** имеют температуры начала интенсивного разложения в диапазоне $136\text{--}162\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем наиболее стабильным оказался азотриазол **40** ($T_{\text{нир}} = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$). Эти соединения также разлагаются без плавления.

На основании этих результатов можно сделать вывод, что более высокая термическая стабильность (нитро-*NNO*-азокси)соединений **12a**, **33** и **39–41** по сравнению с низкоплавкими (нитро-*NNO*-азокси)соединениями связана с тем, что первая группа веществ разлагается в твердой фазе.

(Нитро-*NNO*-азокси)соединения **13**, **29**, **33**, **39**, **40**, **41** и соли **11b**, **12a** обладают положительными значениями энтальпии образования ($\Delta H_f^{\circ} = 69\text{--}1000\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$), высокими значениями плотности ($d = 1.80\text{--}1.88\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и расчетных детонационных характеристик ($v_D = 8.9\text{--}9.9\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, $P_{C-J} = 36\text{--}44.0\text{ ГПа}$). По этим параметрам (нитро-*NNO*-азокси)соединения **13**, **29**, **33**, **39**, **40**, **41** и соли **11b**, **12a** сопоставимы или превосходят такие штатные взрывчатые вещества, как гексоген (RDX) и октоген (HMX). В то же время эти (нитро-*NNO*-

азокси)соединения демонстрируют более высокую чувствительность к механическим воздействиям, чем RDX и HMX ($IS = 0.5\text{--}5.0$ Дж, $FS = 5\text{--}96$ Н). (Нитро-*NNO*-азокси)триазолотриазин **33** по чувствительности к удару и трению ($IS = 3.1$ Дж, $FS = 80$ Н) находится на уровне тетранитрата пентаэритрита (ТЭН).

Азотриазол **40** по плотности ($1.87\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), коэффициенту избытка окислителя α (0.67), расчетному значению энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 1000\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$) и расчетным детонационными характеристикам ($v_D = 9.9\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, $P_{C-J} = 44.0$ ГПа) в значительной степени превосходит RDX и HMX. Азотриазол **40** по чувствительности к удару (3.4 Дж) оказался сопоставим с ТЭНом, в то время как его чувствительность к трению находится на уровне инициирующих взрывчатых веществ (<5 Н).

Формальная замена нитрогруппы на (нитро-*NNO*-азокси)группу в молекуле энергоёмкого вещества приводит к повышению энтальпии образования (на основании экспериментальных данных, в среднем, на $52\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$). Также полученные (нитро-*NNO*-азокси)соединения имеют более высокую плотность, чем соответствующие нитросоединения (на $0.04\text{--}0.14\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), а также более высокие скорости детонации (на $0.4\text{--}0.7\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$) и давления детонации (в среднем, на $4\text{--}5$ ГПа). При формальной замене нитрогруппы на (нитро-*NNO*-азокси)группу повышается чувствительность соединений к удару и трению.

Основные физико-химические, энергетические характеристики и чувствительность к удару и трению для (циано-*NNO*-азокси)фуразанов **90–92** (см. схему 13), (тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразана **94** и энергоёмких солей **95a,b**, **96b** (см. схемы 14 и 15) приведены в таблице 2.

(Циано-*NNO*-азокси)фуразаны **90–92** имеют очень высокие экспериментальные значения энтальпии образования ($742\text{--}1073\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$), приемлемую плотность ($1.69\text{--}1.75\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и высокие расчетные детонационные характеристики ($v_D = 8.39\text{--}8.64\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, $P_{C-J} = 29.4\text{--}32.9$ ГПа) на уровне гексогена (RDX). Соединения **90–92** плавятся в диапазоне $90\text{--}124^\circ\text{C}$, имеют высокую термическую стабильность ($T_{\text{нир}} = 193\text{--}222^\circ\text{C}$) и поэтому могут представлять потенциальный интерес в качестве компонентов литьевых взрывчатых составов.

Аминофуразан **90** является малочувствительным к удару ($IS = 22$ Дж) и чувствителен к трению ($FS = 130$ Н) на уровне гексогена. Чувствительность азофуразана **92** и азоксифуразана **91** к удару ($IS = 4.4$ и 5.5 Дж, соответственно) сопоставима с таковой для CL-20, в то время как чувствительность к трению составляет 30 и 160 Н, соответственно.

Полученное (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединение **94** и энергоёмкие соли **95a,b** и **96b** обладают хорошей термической стабильностью ($T_{\text{нир}} = 147\text{--}199^\circ\text{C}$), высокой энтальпией образования ($\Delta H_f^\circ = 531\text{--}792\text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$), приемлемой плотностью ($1.70\text{--}1.76\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и высокими расчетными детонационными характеристиками ($v_D = 8.61\text{--}8.95\text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, $P_{C-J} = 31.6\text{--}36.0$ ГПа) на уровне гексогена (RDX).

Аммониевая соль **95a** является чувствительной к удару на уровне октогена ($IS = 6$ Дж) и малочувствительной к трению ($FS = 230$ Н). Гидразиниевая соль **95b** ($IS = 4$ Дж, $FS = 130$ Н) менее чувствительна, чем соль **95a**, и находится на уровне гексанитрогексаазаизовюрцитаном (CL-20) по чувствительности к удару и на уровне октогена по чувствительности к трению.

Таблица 1 – Физико-химические и специальные характеристики (нитро-*NNO*-азокси)соединений **13**, **29**, **33**, **39–41** и солей **11b**, **12a** в сравнении с RDX, CL-20 и ТЭНом

Вещество	11b	12a	13	29	33	39	40	41	RDX	CL-20	ТЭН
Формула	C ₂ H ₄ N ₈ O ₆	C ₂ H ₄ N ₆ O ₅	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₆	C ₄ N ₁₀ O ₈	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₅	C ₄ H ₂ N ₁₂ O ₆	C ₄ H ₂ N ₁₄ O ₆	C ₄ H ₂ N ₁₂ O ₆	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂
$\alpha^{[a]}$	1.0	0.83	0.67	1.00	0.56	0.67	0.67	0.67	0.67	0.80	0.87
$T_{пл}^{[b]}$ (°C)	–	–	114	65	154	–	–	–	204	229	141
$T_{нир}^{[c]}$ (°C)	108	145	114	115	154	136	162	139	204	229	181
$d^{[d]}$ (г·см ⁻³)	1.82 ^[p]	1.80 ^[o,p]	1.80 ^[k]	1.88 ^[p]	1.875 ^[k]	1.84 ^[o,p]	1.87 ^[k]	1.80 ^[o]	1.82	2.02	1.76
$\Delta H_f^{[e]}$	+458 ^[n]	+69 ^[l]	+639 ^[l]	+644 ^[l]	+694 ^[l]	+738 ^[l]	+1000 ^[n]	+711 ^[l]	+72	+205	–407
$v_{дет}^{[f]}$	9.7 ^[m]	8.9 ^[m]	9.0 ^[m]	9.7 ^[m]	9.3 ^[m]	9.4 ^[m]	9.9 ^[m]	9.2 ^[m]	8.9 ^[m]	9.5 ^[m]	8.3 ^[m]
$P_{дет}^{[g]}$ (ГПа)	42 ^[m]	36 ^[m]	37 ^[m]	43 ^[m]	40 ^[m]	40 ^[m]	44 ^[m]	38 ^[m]	36 ^[m]	45 ^[m]	31 ^[m]
IS ^[i] (Дж)	0.5	5.0	1.7	2.7	3.1	0.5	3.4	–	10.0	4.2	3.3
FS ^[j] (Н)	<5	28	96	50	80	<5	<5	–	130	80	71

[a] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой C_xH_yN_wO_z, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [b] Температура плавления по данным ДСК (скорость нагрева 5 °С·мин⁻¹). [c] Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК (скорость нагрева 5 °С·мин⁻¹). [d] Плотность при 25 °С. [e] Энтальпия образования. [f] Скорость детонации. [g] Давление детонации. [h] Теплота взрыва. [i] Чувствительность к удару. [j] Чувствительность к трению. [k] Плотность определена с помощью порошкового РСА при 25 °С. [l] Энтальпия образования экспериментально определена с помощью калориметрии сгорания. [m] Рассчитано с помощью приложения PILEM. [n] Энтальпия образования рассчитана аддитивным методом "вкладов" функциональных групп в энтальпию сгорания (ФИЦ ХФ РАН). [o] Плотность определена с помощью гелиевого пикнометра при 25 °С. [p] Плотность определена с помощью монокристалльного РСА (пересчет на 25 °С).

Таблица 2 – Физико-химические, энергетические и специальные характеристики (циано-*NNO*-азокси)фуразанов **90–92**, (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразана **94** и энергоёмких солей **95a,b, 96b** сравнении с гексогеном (RDX)

Соединение	90	91	92	94	95a	95b	96b	RDX
Брутто-формула	C ₃ H ₂ N ₆ O ₂	C ₅ H ₂ N ₁₀ O ₄	C ₆ N ₁₂ O ₄	C ₅ H ₃ N ₁₃ O ₄	C ₃ H ₆ N ₁₀ O ₂	C ₃ H ₇ N ₁₁ O ₂	C ₃ H ₇ N ₁₅ O ₄	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆
d (г·см ⁻³)	1.69 ^[a]	1.75 ^[a]	1.72 ^[a]	1.73 ^[b]	1.70 ^[a]	1.75 ^[b]	1.76 ^[b]	1.82
$T_{пл}^{[c]}$ (°C)	117	124	90	–	–	–	–	204
$T_{нир}^{[d]}$ (°C)	209	222	193	147	199	177	149	204
$\alpha^{[e]}$	0.29	0.36	0.33	0.35	0.22	0.21	0.30	0.67
$\Omega_{CO_2}^{[f]}$ (%)	–51.9	–42.1	–42.1	–38.9	–52.3	–52.4	–44.6	–21.62
$\Delta H_f^{[g]}$ (ккал·кг ⁻¹)	+742	+803	+1073	+792	+531	+623	+710	72
$V_{дет}^{[h]}$ (км·с ⁻¹)	8.13 ^[m]	8.51 ^[m]	8.71 ^[m]	8.50 ^[m]	8.30 ^[m]	8.80 ^[m]	8.6 ^[m]	8.90 ^[m]
$P_{дет}^{[i]}$ (ГПа)	28.9 ^[m]	32.3 ^[m]	33.1 ^[m]	32.0 ^[m]	30.0 ^[m]	34.0 ^[m]	33.0 ^[m]	36.0 ^[m]
$Q_{дет}^{[j]}$ (ккал·кг ⁻¹)	1423 ^[m]	1551 ^[m]	1692 ^[m]	1453 ^[m]	1113 ^[m]	1186 ^[m]	1285 ^[m]	1488 ^[m]
IS ^[k] (Дж)	22	5.5	4.4	–	6	4	–	10
FS ^[l] (Н)	130	160	29	–	230	130	–	130

[a] Плотность (по данным порошкового PCA при 25 °C). [b] Пикнометрическая плотность при 25 °C. [c] Температура плавления (ДСК). [d] Температура начала интенсивного разложения (ДСК). [e] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой C_xH_yN_wO_z, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [f] Кислородный баланс (в расчете на CO₂). [g] Экспериментальная энтальпия образования. [h] Скорость детонации. [i] Давление детонации. [j] Теплота взрыва. [k] Чувствительность к удару. [l] Чувствительность к трению. [m] Рассчитано по эмпирическим уравнениям, реализованным в приложении PILEM.

3.2. Исследование биологической активности

Для полученных в настоящей работе (нитро-*NNO*-азокси)-, (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)соединений проведены испытания в отношении различных видов биологической активности. Изучена фунгицидная, антибактериальная и NO-донорная активность. Все три класса соединений продемонстрировали наличие фунгицидной активности в отношении 6 видов фитопатогенных грибов. Среди (нитро-*NNO*-азокси)соединений вещества **55**, **61**, **72a**, **75a**, **78a**, **85a**, **86a** и **89a** проявили активность, превышающую таковую у триадимефона, который является коммерческим фунгицидом (рисунок 6). (Нитро-*NNO*-азокси)пиразол **86a** демонстрирует антибактериальную активность против 5 видов бактерий, представляющих высокую угрозу возникновения внутрибольничных инфекций, и по этому параметру пиразол **86a** превосходит такие антисептики, как цетилпиридиния хлорид, Мирамистин и Октенидин. Все изученные (нитро-*NNO*-азокси)соединения проявляют свойства экзогенных доноров оксида азота (II), что делает перспективным дальнейшие биомедицинские исследования веществ этого класса.

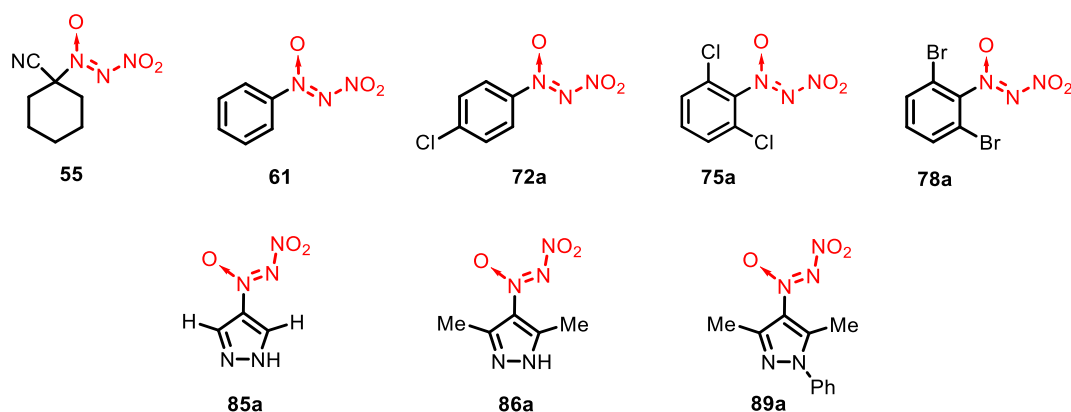


Рисунок 6 – Лидерные (нитро-*NNO*-азокси)соединения по фунгицидной активности

ВЫВОДЫ

1) Разработаны методы синтеза новых энергоёмких соединений, в которых (нитро-*NNO*-азокси)группа связана с такими системами, как 1,3'-би(1,2,4-триазол), 3,3'-би(1,2,4-триазол), 1,2-ди(1,2,4-триазол-1-ил)диазен и [1,2,4]триазоло-[5,1-с][1,2,4]триазин. Эти соединения термостабильны ($T_{\text{нир}}$ составляет 136–162 °С) и для них проведено комплексное изучение физико-химических, энергетических и эксплуатационных характеристик.

2) Создан новый электрохимический метод синтеза (нитро-*NNO*-азокси)-соединений взаимодействием нитрозосоединений с динитрамидом аммония в условиях анодного окисления. Показано, что этот подход применим для синтеза алифатических, ароматических и гетероциклических (нитро-*NNO*-азокси)соединений.

3) Разработаны методы синтеза первых алифатических (нитро-*NNO*-азокси)-соединений, первого представителя 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов с (нитро-*NNO*-азокси)-

группой, а также широкого ряда энергоёмких (нитро-*NNO*-азокси)фуразанов и высокоэнергетических солей на их основе.

4) Показано, что термостабильность (нитро-*NNO*-азокси)соединений, разложение которых происходит в твердой фазе (при 136–162 °С), выше по сравнению со стабильностью соединений того же класса, разлагающихся в жидкой фазе (при температурах не выше 115 °С).

5) Разработаны методы синтеза новых высокоэнергетических (циано-*NNO*-азокси)- и (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов. Впервые проведено комплексное изучение физико-химических, энергетических и эксплуатационных характеристик для этих классов веществ.

6) Впервые показано, что ряд (нитро-*NNO*-азокси)соединений обладает фунгицидной и антибактериальной активностью в экспериментах *in vitro*, а также проявляют свойства экзогенных доноров оксида азота (II) в широком диапазоне концентраций. Соединения-лидеры по активности сопоставимы или превосходят современные коммерческие препараты.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **Leonov N. E.**, Klenov M. S., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Monogarov K. A., Tartakovsky V. A. First Synthesis of Aliphatic Nitro-*NNO*-azoxy Compounds // *Eur. J. Org. Chem.* – **2019**. – Т. 2019. – № 1. – С. 91–94. DOI: 10.1002/ejoc.201801533.
2. Anikin O. V., **Leonov N. E.**, Klenov M. S., Churakov A. M., Voronin A. A., Muravyev N. V., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Tartakovsky V. A. An Energetic (Nitro-*NNO*-azoxy)triazolo-1,2,4-triazine // *Eur. J. Org. Chem.* – **2019**. – Т. 2019. – № 26. – С. 4189–4195. DOI: 10.1002/ejoc.201900314.
3. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Гуськов А. А., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. Синтез 5-амино-6-(нитро-*NNO*-азокси)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2019**. – Т. 68. – № 9. – С. 1798–1800. DOI: 10.1007/s11172-019-2628-7.
4. **Leonov N. E.**, Klenov M. S., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Voronin A. A., Lempert D. B., Muravyev N. V., Fedyanin I. V., Semenov S. E., Tartakovsky V. A. Synthesis of New Energetic Materials Based on Furazan Rings and Nitro-*NNO*-azoxy Groups // *ChemistrySelect* – **2020**. – Т. 5. – № 39. – С. 12243–12249. DOI: 10.1002/slct.202003182.
5. **Leonov N. E.**, Semenov S. E., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Pivkina A. N., Fedyanin I. V., Lempert D. B., Kon'kova T. S., Matyushin Y. N., Tartakovsky V. A. Novel energetic aminofurazans with a nitro-*NNO*-azoxy group // *Mendeleev Commun.* – **2021**. – Т. 31. – № 6. – С. 789–791. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.006.
6. **Leonov N. E.**, Sidorov F. M., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Pivkina A. N., Fedyanin I. V., Lempert D. B., Kon'kova T. S., Matyushin Y. N., Miroshnichenko E. A., Tartakovsky V. A. Synthesis and properties of novel energetic (cyano-*NNO*-azoxy)furazans // *Mendeleev Commun.* – **2021**. – Т. 31. – № 6. – С. 792–794. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.007.
7. **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С., Чураков А. М., Конькова Т. С., Мирошниченко Е. А., Матюшин Ю. Н., Муравьев Н. В., Тартаковский В. А. Сравнение экспериментальной

- энтальпии образования и других физико-химических характеристик соединений, содержащих группы $C-NO_2$ и $C-N(O)=N-NO_2$ // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2022**. – Т. 71. – № 8. – С. 1634–1640. DOI: 10.1007/s11172-022-3572-5.
8. **Leonov N. E.**, Emel'yanov A. E., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Pivkina A. N., Fedyanin I. V., Lempert D. B., Kon'kova T. S., Matyushin Y. N., Tartakovsky V. A. Novel (1*H*-tetrazol-5-yl-*NNO*-azoxy)furazans and their energetic salts: synthesis, characterization and energetic properties // *Mendeleev Commun.* – **2022**. – Т. 32. – № 6. – С. 714–716. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.11.002.
 9. Budnikov A. S., **Leonov N. E.**, Klenov M. S., Shevchenko M. I., Dvinyaninova T. Y., Krylov I. B., Churakov A. M., Fedyanin I. V., Tartakovsky V. A., Terent'ev A. O. Ammonium Dinitramide as a Prospective N- NO_2 Synthron: Electrochemical Synthesis of Nitro-*NNO*-Azoxy Compounds from Nitrosoarenes, Characterization, and Property Analysis // *Molecules.* – **2024**. – Т. 29. – № 23. – С. 5563–5584. DOI: 10.3390/molecules29235563.
 10. Budnikov A. S., **Leonov N. E.**, Klenov M. S., Kulikov A. A., Krylov I. B., Kudryashev T. A., Churakov A. M., Terent'ev A. O., Tartakovsky V. A. Sustainable electrochemical synthesis of aliphatic nitro-*NNO*-azoxy compounds employing ammonium dinitramide and their *in vitro* evaluation as potential nitric oxide donors and fungicides // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2025. – Т. 21. – С. 2739–2754. <https://doi.org/10.3762/bjoc.21.211>.
 11. Патент РФ № 2697843. 7-Нитро-3-(нитро-*NNO*-азокси)-[1,2,4]триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-амин и способ его получения. Кленов М. С., Аникин О. В., **Леонов Н. Е.**, Чураков А. М., Тартаковский В. А. – № 2019106640 заявлено 11.03.2019; опубликовано 21.08.2019. Бюл. № 24.
 12. Патент РФ № 2768870. 3-Амино-4-{[4-(нитро-*NNO*-азокси)-фуразан-3-ил]-*NNO*-азокси}фуразан и способ его получения. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Чураков А. М., Тартаковский В. А. – № 2021117823 заявлено 18.06.2021; опубликовано 25.03.2022. Бюл. № 9.
 13. Патент РФ № 2775006. Замещенные (циано-*NNO*-азокси)фуразаны и способ их получения. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Чураков А. М., Тартаковский В. А. – № 2021134207 заявлено 24.11.2021; опубликовано 27.06.2022. Бюл. № 18.
 14. Патент РФ № 2782118. 1,1'-(*E*)-Диазен-1,2-диилбис[3-(нитро-*NNO*-азокси)-1*H*-1,2,4-триазол] и способ его получения. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Чураков А. М., Тартаковский В. А. – № 2022119318 заявлено 14.07.2022; опубликовано 21.10.2022. Бюл. № 30.
 15. Патент РФ № 2804394. Соли 3-амино-(1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразана и способ их получения. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Чураков А. М., Тартаковский В. А. – № 2023103789 заявлено 20.02.2023; опубликовано 28.09.2023. Бюл. № 28.
 16. Патент РФ № 2843308. Применение замещенных (нитро-*NNO*-азокси)бензолов в качестве фунгицидных средств. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Будников А. С., Шевченко М. И., Крылов И. Б., Алексеенко А. А., Чураков А. М., Тартаковский В. А., Терентьев А. О. – № 2025110348 заявлено 22.04.2025; опубликовано 11.07.2025. Бюл. № 20.
 17. Патент РФ № 2847089. Замещенные (нитро-*NNO*-азокси)бензолы, способ их получения и их применение в качестве фунгицидных средств. Кленов М. С., **Леонов Н. Е.**, Будников А. С., Шевченко М. И., Крылов И. Б., Алексеенко А. А., Чураков А. М.,

- Тартаковский В. А., Терентьев А. О. – № 2025110347 заявлено 22.04.2025; опубликовано 25.09.2025. Бюл. № 27.
18. **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Синтез первых алифатических (нитро-*NNO*-азокси)соединений // Тез. докл. *VIII молодежной конф. ИОХ РАН*, Москва, 22–23 мая 2019 г., С. 126 // стендовый доклад.
 19. **Леонов Н. Е.**, Аникин О. В., Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Синтез энергоёмкого (нитро-*NNO*-азокси)триазоло-1,2,4-триазина // Тез. докл. *VIII молодежной конф. ИОХ РАН*, Москва, 22–23 мая 2019 г., С. 127 // стендовый доклад.
 20. **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Synthesis of new 2-nitrodiazene 1-*N*-oxides // Тез. докл. *Межд. научной конф. «VI International Symposium "The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems"», Санкт-Петербург, 6–10 сентября 2021 г.*, С. 68 // стендовый доклад.
 21. **Леонов Н. Е.**, Сидоров Ф. М., Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Синтез новых энергоёмких (циано-*NNO*-азокси)фуразанов // Тез. докл. *IX Молодежной конференции ИОХ РАН*, Москва, 11–12 ноября 2021 г., С. 77 // устный доклад.
 22. **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. Синтез первых энергоёмких (1*H*-тетразол-5-ил-*NNO*-азокси)фуразанов и их солей // Тез. докл. *X Молодежной конференции ИОХ РАН*, Москва, 29–31 мая 2023 г., С. 184 // стендовый доклад.
 23. Кузнецова А. Н., **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С. Синтез первого гетероциклического дихлоркарбонгидразона (Het-NH-N=CCl_2) // Тез. докл. *Межд. научной конф. «Ломоносов-2024»*, Москва, 12–26 апреля 2024 г., С. 604 // стендовый доклад.
 24. Будников А. С., **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С., Крылов И. Б., Терентьев А. О. Динитрамид аммония в качестве синтона N-NO₂ фрагмента: электрохимический синтез нитро-*NNO*-азоксисоединений из нитрозоаренов // Тез. докл. *XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)*, Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025 г., С. 37 // устный доклад.
 25. Budnikov A. S., **Leonov N. E.**, Klenov M. S., Krylov I. B., Terent'ev A. O. Ammonium dinitramide as a perspective N-NO₂ synthon: electrochemical synthesis of nitro-*NNO*-azoxy compounds // Тез. докл. *The Seventh International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»*, Moscow, Russia, 29 September – 03 October 2025, p. 55 // устный доклад.
 26. Будников А. С., **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С., Крылов И. Б., Терентьев А. О. Динитрамид аммония в качестве синтона N-NO₂ фрагмента: электрохимический синтез нитро-*NNO*-азоксисоединений // Тез. докл. *Всероссийская конференция им. академика Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты»*, Москва, 12–14 ноября 2025 г., С. 50 // устный доклад.
 27. Валькова М. В., **Леонов Н. Е.**, Кленов М. С. Сочетание би(1,2,4-триазолов) и (нитро-*NNO*-азокси)группы – многообещающий подход к созданию новых высокоэнергетических соединений // Тез. докл. *Межд. научной конф. «Ломоносов-2026»*, Москва, 10–25 апреля 2026 г., С. 594 // стендовый доклад.