

Дельцов Илья Дмитриевич

Синтез новых энергоемких полигетероциклических структур ряда 1,2,5-оксадиазола

Шифр специальности – 1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

3 сентября 2026 года

Дата приема к защите

30 сентября 2026 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/>

01 октября 2026 года

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

На правах рукописи



**Дельцов
Илья Дмитриевич**

**СИНТЕЗ НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
РЯДА 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛА**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2026

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

НАУЧНЫЙ

Ферштат Леонид Леонидович

РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19 ИОХ РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ

Вербицкий Егор Владимирович

ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор РАН, и. о. директора Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

Чугунова Елена Александровна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

ВЕДУЩАЯ

ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Защита диссертации состоится «2» декабря 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: <https://zioc.ru/education/dissertations/d-00222201/2026/delczov-ilya-dmitrievich-kandidatskaya-1.4.3.-organicheskaya-ximiya>.

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.

Учёный секретарь

Диссертационного совета 24.1.092.01 ИОХ РАН

д.х.н. Газиева Г. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время непрерывное увеличение требований к эффективности и эксплуатационной безопасности энергоемких материалов делает направленный дизайн новых энергоемких соединений важной научной задачей. Перспективным направлением исследований в этой области являются органические CHNO-молекулы, поскольку их структура предусматривает полное сгорание до газообразных продуктов, что значительно повышает экологичность конечных энергоемких материалов по сравнению с неорганическими соединениями. Азот- и кислородсодержащие гетероциклы (оксадиазолы, триазолы, тетразолы, пиразолы) являются одними из ключевых структурных блоков в разработке энергонасыщенных молекул, и их оптимальный элементный состав и высокая положительная энтальпия образования обеспечивают их высокие энергетические параметры. Среди энергоемких гетероциклических фрагментов особый интерес представляют 1,2,5-оксадиазолы, которые в ряду *N,O*-гетероциклов обладают наибольшим вкладом в энтальпию образования, и энергоемкие соединения на основе 1,2,5-оксадиазолов обладают в ряде случаев рекордными характеристиками.

Тем не менее, в конструировании новых энергоемких гетероциклических молекул основной стратегией является комбинирование в структуре известных эксплозифорных фрагментов, что не всегда позволяет получить материал с желаемым набором физико-химических параметров. В этой связи, актуальным является выявление новых или малоизученных эксплозифорных фрагментов, комбинация которых с известными энергоемкими структурными блоками может приводить к соединениям с уникальными свойствами. Исследование возможности получения ранее неизвестных энергоемких материалов на основе 1,2,5-оксадиазола и других энергоемких фрагментов, а также определение влияния их структуры на свойства энергоемких соединений определяют **актуальность** настоящего диссертационного исследования.

Цель и задачи работы. Целью настоящей диссертационной работы являются изучение возможности синтеза и разработка методов получения новых полициклических энергоемких соединений на основе 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов и фуроксанов) и определение их физико-химических характеристик. В соответствии с целью работы были сформулированы следующие задачи:

- 1) Исследовать возможность синтеза ранее неизвестных бигетероциклических структур, включающих фрагменты 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола;
- 2) Разработать метод синтеза новых производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих полинитрофенильные фрагменты;

- 3) Изучить возможность конструирования энергоемких производных бензофуроксана и [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолина, содержащих дополнительные нитрогруппы или оксадиазольные фрагменты;
- 4) Исследовать влияние внедрения гетероциклических и полинитрофенильных фрагментов на физико-химические свойства полученных соединений.

Научная новизна. Из доступного 3-амино-4-циано-1,2,5-оксадиазола на основе последовательного конструирования тиadiaзольного цикла и селективной функционализации аминоксипп получены ранее неизвестные соединения 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиadiaзола, содержащие аминo-, нитро- и азо-мостиковую группу.

Разработан метод синтеза 1,2,5-оксадиазолов, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные фрагменты, в которых фуразановые и фурооксановые циклы соединены азо- или азокси-мостиковыми группами. Синтез структур такого типа осуществлен исходя из доступных 4-метоксифенилзамещенных 1,2,5-оксадиазольных предшественников.

Реализован метод получения полигетероциклических структур, в которых 4-амино-3,5-динитрофенильный фрагмент соединен с фуразановым или фурооксановым гетероциклом посредством 1,2,4-оксадиазольного или 1,3,4-оксадиазольного линкера. Показана возможность непосредственного внедрения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента конденсацией 1,2,5-оксадиазольных предшественников с 4-амино-3,5-динитробензойной кислотой.

На примере направленной последовательной функционализации фенилзамещенного аминo-1,3,4-оксадиазола изучена возможность получения энергоемких соединений с 4-амино-3,5-динитрофенильным, 3,4,5-тринитрофенильным и 4-нитробензофурооксановым фрагментом.

Изучена возможность синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолинов с помощью внутримолекулярного азосочетания диазониевых солей 1,2,5-оксадиазола. Обнаружено, что для образования циннолинного цикла в ходе этой реакции в субстрате должна присутствовать донорная группа в *мета*-положении к фрагменту 1,2,5-оксадиазола.

Практическая значимость. Проведена комплексная оценка физико-химических свойств полученных энергоемких соединений, в том числе температуры начала разложения, энтальпии образования, механической чувствительности и детонационных параметров.

Впервые получен азо[5-(4-нитрофуразан-3-ил)-2-(1,3,4-тиadiaзол)] – энергоемкое соединение, содержащее в своей молекуле азогруппу, а также термостабильные ароматические 1,2,5-оксадиазольные и 1,3,4-тиadiaзольные циклы, что позволяет достигнуть высокого значения плотности ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$), совокупного содержания азота, кислорода и

серы ($[N+O+S] = 77.4\%$), высокой температуры начала интенсивного разложения 271°C и высокой положительной энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 765$ ккал/кг).

Выявлено, что полученные энергонасыщенные соединения обладают низкой чувствительностью к трению, при этом варьирование explosофорных заместителей при гетероциклическом или нитроарильном фрагменте оказывает значительное влияние на термостабильность и детонационные свойства целевых энергоемких материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1) Осуществлен синтез ряда неизвестных ранее соединений 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола, произведена оценка физико-химических и энергоемких свойств полученных соединений;

2) Показана возможность синтеза соединений 1,2,5-оксадиазолов, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные функциональные заместители, соединённые с 1,2,5-оксадиазольным циклом непосредственно или через оксадиазольный линкер. Выдвинуто предположение о преимущественном влиянии на интегральные физико-химические характеристики конечных энергоемких молекул модификаций нитроарильного фрагмента. Показана возможность одностадийного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента в структуру соединений-предшественников на основе 1,2,5-оксадиазола.

3) На примере amino-1,3,4-оксадиазола осуществлено последовательное превращение 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента в 3,4,5-тринитрофенильный и 4-нитробензофуросановый функциональные блоки. Проведено сравнение совокупных физико-химических показателей полученных энергоемких соединений.

Степень достоверности обеспечивается надежностью данных, полученных в ходе настоящего исследования. Изучение синтеза и физико-химических характеристик полученных структур проводили на современном оборудовании, обеспечивающем высокое качество данных. Состав и структура представленных в настоящем диссертационном исследовании соединений подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. Для ряда соединений структура дополнительно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены на конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), VII Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь, 2024), VI Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2024), а также на XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в зарубежных высокорейтинговых журналах и 4 тезиса докладов на российских и международных научных конференциях, получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Представленная работа состоит из введения, аналитического обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Материал диссертации изложен на 26 страницах машинописного текста, включает в себя 15 рисунков, 84 схемы, 29 таблиц. Библиографический список включает в себя 145 наименований.

Личный вклад автора заключается в поиске, анализе и обобщении литературных данных по известным способам синтеза и физико-химическим свойствам полигетероциклических соединений 1,2,5-оксадиазолов, в том числе с электронных баз данных Reaxys (Elsevier) и SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полных текстов научных публикаций, статей, книг. Соискатель самостоятельно выполнял химические эксперименты, синтез, выделение и очистку промежуточных и целевых соединений. Соискатель подтверждал структуру полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные данные. Исследование синтезированных соединений методом спектроскопии ЯМР проводились соискателем, сотрудниками Лаборатории азотсодержащих соединений №19. Регистрацию масс-спектров высокого разрешения проводили в Центре коллективного пользования Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ЦКП ИОХ РАН). Рентгеноструктурный анализ синтезированных соединений осуществляли в Отделе структурных исследований ИОХ РАН (к.х.н. Д. Б. Виноградов). Определение термической стабильности синтезированных соединений методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, а также измерение чувствительности к удару и трению проводилось коллективом лаборатории энергетических материалов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В рамках настоящего диссертационного исследования изучали возможность синтеза гетероциклических структур, содержащих фрагменты 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола, разрабатывали методы введения 4-амино-3,5-динитрофенильных и 3,4,5-тринитрофенильных заместителей в структуры энергоемких молекул на основе 1,2,5-оксадиазола, а также изучали возможность синтеза аннелированных энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазолов.

1. Синтез энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих фрагменты 1,3,4-тиадиазола

Исходя из доступного 3-амино-4-цианофуразана **1** введением его в реакцию с тиосемикарбазидом в условиях кипячения в трифторуксусной кислоте было получено соединение **2**, в котором фрагменты аминифуразана и амино-1,3,4-тиадиазола соединены С-С-связью (Схема 1). Действием на соединение **2** перекисной смеси в присутствии персульфата аммония было реализовано хемоселективное окисление аминогруппы при фуразановом фрагменте до нитрогруппы при сохранении в структуре аминогруппы при 1,3,4-тиадиазоле.

Последующее ранее неизвестное окисление аминогруппы при 1,3,4-тиадиазоле в нитрогруппу в соединении **3** удалось достичь действием на него смеси дымящей азотной кислоты и оксида фосфора(V). Предполагается, что роль окислителя в такой реакционной смеси выполняет образующийся *in situ* N_2O_5 . Действием же на соединение **3** смеси $KMnO_4/HCl$ в присутствии ацетонитрила удалось получить азо-1,3,4-тиадиазол **5** с выходом 67%.

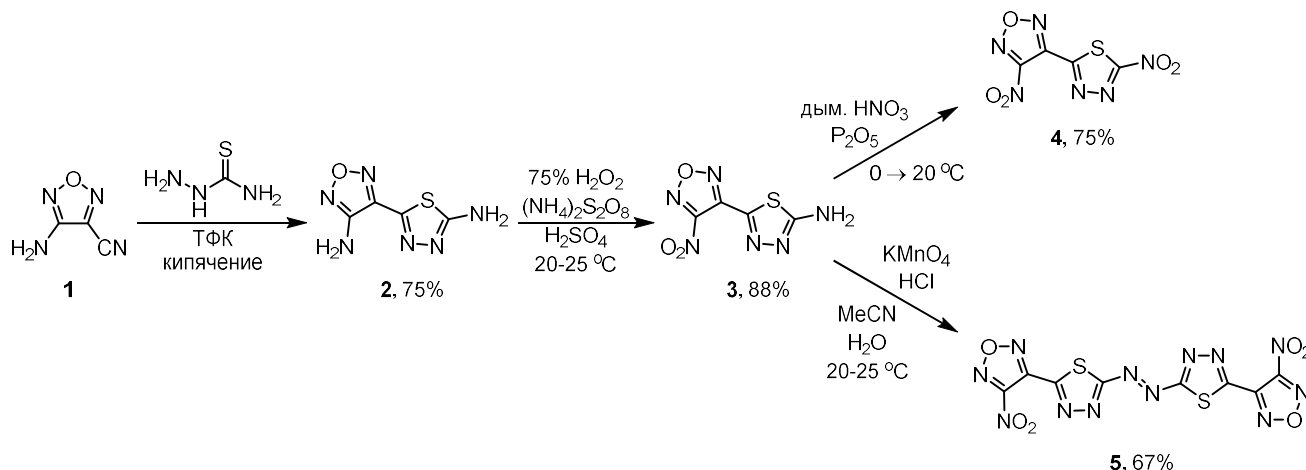


Схема 1

Также нитрованием 2-амино-1,3,4-тиадиазола **6** удалось получить 2-амино-5-нитро-1,3,4-тиадиазол **7** с высоким выходом (Схема 2).

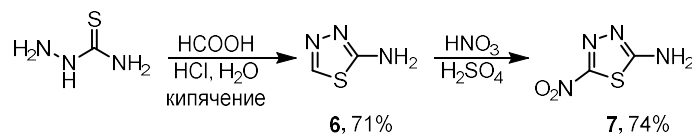


Схема 2

Структуру соединения **5** удалось дополнительно подтвердить данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1). Примечательно, что соединение **5** имеет высокоорганизованную кристаллическую упаковку, в которой асимметрический фрагмент представлен фуразанил-1,3,4-тиадиазольной субъединицей. При этом гетероциклические фрагменты 1,3,4-тиадиазола и 1,2,5-оксадиазола расположены почти перпендикулярно друг к другу (двугранный угол $C1-C2-C3-S1$ составляет $84.1(3)^\circ$).

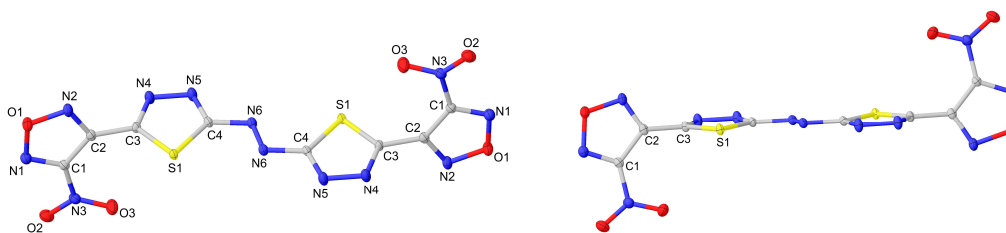


Рисунок 1 – Общий вид молекулы **5** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

В кристаллической упаковке соединения **5** наблюдается структура параллельных слоев, составленных из соответствующих 1,3,4-тиадиазольных гетероциклов, причем атомы азота 1,3,4-тиадиазольных фрагментов одной молекулы в слое сближены с атомами серы другой молекулы (Рисунок 2).

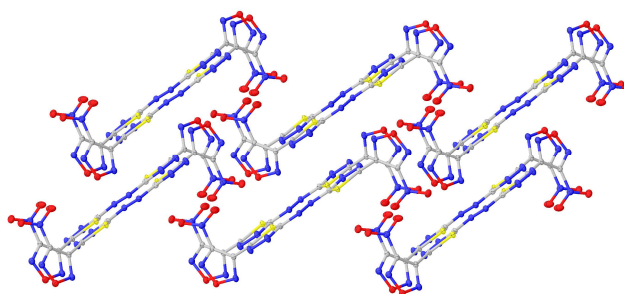


Рисунок 2 – Общий вид кристаллической упаковки молекулы **5** в кристалле.

Межмолекулярные контакты в кристаллической структуре соединения **5** также характеризуются узким распределением расстояний от поверхности Хиршфельда молекулы до атомов внутри молекулы (d_i) и атомов других молекул (d_e) – примерно от 1,4 Å до 2,4 Å, визуализированном на соответствующем графике «отпечатков пальцев» (Рисунок 3, А). При этом межмолекулярные контакты, связанные с атомами азота, составляют значительную часть (до 45%) всех точек, представленных на графике, а межмолекулярные контакты $S \dots N$ – 16,3%, что может свидетельствовать о значительном вкладе последних в организацию кристаллической упаковки соединения **5**.

Для выявления взаимосвязи взаимного расположения молекул соединения в кристаллической структуре с распределением зарядов внутри молекулы с помощью квантово-химических расчетов (PBE0/def2-TZVP) была построена карта электростатического потенциала индивидуальной молекулы **5** (Рисунок 3, Б). По результатам расчетов на атомах серы в молекуле **5** и плоскостях 1,3,4-тиадиазольного и фуразанового цикла сконцентрирован положительный потенциал, тогда как на атомах кислорода нитрогрупп и атомах азота 1,3,4-тиадиазольных циклов расположены зоны отрицательного потенциала. Такое распределение зарядов в молекуле, предположительно, свидетельствуют о структурообразующем влиянии на упаковку соединения **5** $N \dots \pi$ взаимодействия между атомами азота 1,3,4-тиадиазольного фрагмента и фуразановым циклом, а также $S \dots N$ взаимодействия между 1,3,4-тиадиазольными фрагментами, вероятно, имеющего σ -дырочную природу.

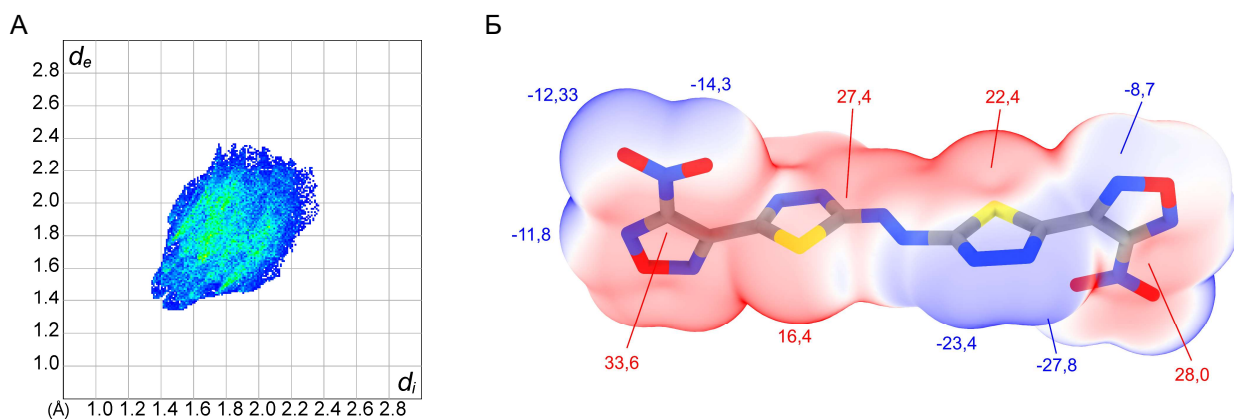


Рисунок 3 – График «отпечатков пальцев» межмолекулярных контактов молекулы **5** в кристалле (А); карта электростатического потенциала (в ккал/моль) молекулы **5**, нанесенная на 0.001 а.е. изоэлектронную поверхность (Б).

Была проведена оценка специальных физико-химических характеристик потенциально энергоемких 1,3,4-тиадиазолов **3-5** и **7** (Таблица 1). Обнаружено, что фуразанил-1,3,4-тиадиазолы **3-5** обладают высокими детонационными параметрами ($D = 7,7-7,9$ км/с, $P = 26-28$ ГПа) и низкой чувствительностью к трению ($FS = 160-360$ Н), и в ряду этих соединений наблюдается выраженный рост температур начала разложения при переходе от амино-1,3,4-тиадиазола **3** ($T_d = 124$ °С) к нитро-1,3,4-тиадиазолу **4** ($T_d = 164$ °С) и наиболее термостабильному азо-1,3,4-тиадиазолу **5** ($T_d = 271$ °С). Примечательно, что, помимо превосходящих детонационных характеристик, и нитро-1,3,4-тиадиазол **4** ($IS = 5$ Дж), и диазен **5** ($IS = 7$ Дж) обладают значительно большей чувствительностью к удару по сравнению с амино-1,3,4-тиадиазолом **3** ($IS = 26$ Дж). В то же время соединение **5** к трению нечувствительно, а его высокая чувствительность к удару, вероятно, ассоциирована со слоистой структурой его кристаллической упаковки, рассмотренной выше. Также параметры детонации фуразанов **3** и **4** превосходят таковые для 2-амино-5-нитро-1,3,4-тиадиазола **7**, тогда как их температуры начала разложения близки, а диазен **5** значительно превосходит соединение **7** и по детонационным свойствам, и по термостабильности.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики соединений **3-5** и **7**.

	ρ^a , г/см ³	$\Delta H_f^{o,b}$, кДж/моль	T_d^c , °С	Ω_{CO}^d , %	$[N+O]^e$, %	IS^f , Дж	FS^g , Н	D^h , км/с	P^i , ГПа
3	1,82	532	124	-29,9	76,6	26	220	7,7	26
4	1,75	554	164	-6,6	80,3	5	160	7,8	27
5	1,83	1351	271	-22,6	77,4	7	> 360	7,9	28
7	1,85	225	179	-32,9	82,2	6	180	7,4	25
TNT	1,65	-67	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

^aПлотность; ^bЭнтальпия образования; ^cТемпература начала разложения; ^dКислородный баланс (по CO); ^eМассовая доля азота и кислорода; ^fЧувствительность к удару; ^gЧувствительность к трению; ^hСкорость детонации; ⁱДавление детонации.

Таким образом, на примерах соединений **3-5** была подтверждена возможность синтеза новых гетероциклических структур, включающих фрагменты 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола. Сопоставимо высокие параметры детонации полученных 1,3,4-тиадиазолов **3-5** говорят о значительном вкладе в совокупные эксплуатационные свойства 1,3,4-тиадиазольного фрагмента и перспективности последнего как потенциального эксплозофора в составе энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазолов. При этом внедрение в структуру 1,3,4-тиадиазола нитрофуразанового фрагмента на рассмотренных примерах приводит как увеличению скорости и давления детонации, так и к улучшению термостабильности целевых энергоемких соединений.

2. Синтез энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители

В рамках настоящей работы изучали возможность синтеза соединений 1,2,5-оксадиазолов, в которых полинитрофенильный фрагмент связан с гетероциклическим ядром непосредственно С-С-связью или через гетероциклический 1,2,4-оксадиазольный или 1,3,4-оксадиазольный линкер. В качестве соединений-предшественников для синтеза структур такого типа были выбраны соответствующие 4-метоксифенилзамещенные оксадиазолы.

Так, введением amino-1,2,5-оксадиазолов **8** и **9** в реакцию с дихлоризоциануратом натрия были получены соответствующие диазены **10** и **11** (Схема 3)

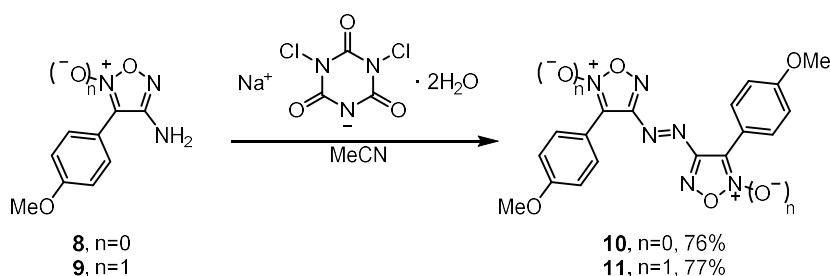


Схема 3

Далее соединения **10** и **11** вводили в реакцию нитрования в смеси $\text{HNO}_3/\text{ТФА}$, и с высоким выходом получали соединения **12** и **13**. Введением последних в реакции ароматического нуклеофильного замещения действием гидрокарбоната аммония в смеси ДМФ/MeOH или ДМФ/диоксан были получены целевые 4-амино-3,5-динитрофенилзамещенные азо-1,2,5-оксадиазолы **14** и **15** (Схема 4).

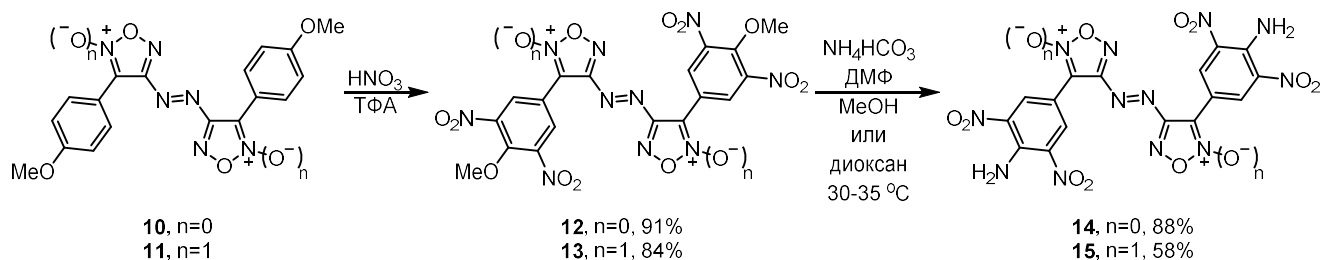


Схема 4

Введением соединений **14** и **15** в реакцию окисления перекисной смесью в среде концентрированной серной кислоты в присутствии персульфата аммония удалось получить 3,4,5-тринитрофенилзамещенные 1,2,5-оксадиазолы **16** и **17** (Схема 5).

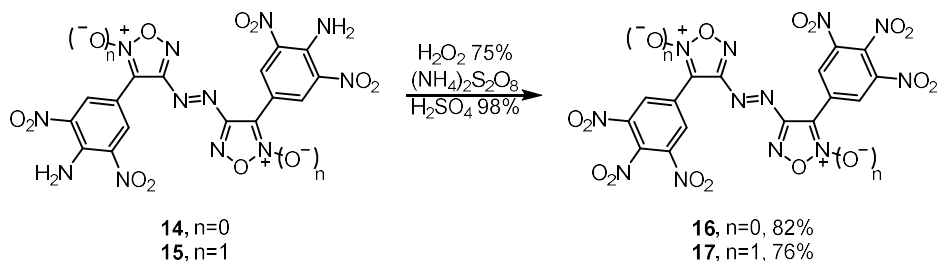


Схема 5

Структуру соединения **16** удалось дополнительно подтвердить данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 4). В кристаллической структуре соединения **16** две связанные центром инверсии субъединицы, состоящие из арилфуразанового фрагмента, связаны азо-линкером. Помимо этого, нитрогруппы 3,4,5-тринитрофенильного фрагмента ориентированы вне плоскости ароматического кольца.

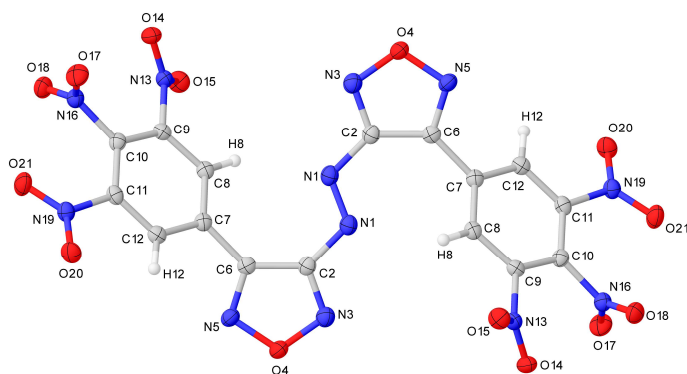


Рисунок 4 – Общий вид молекулы **16** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

Примечательно, что в кристаллической упаковке связанные трансляционной симметрией молекулы **16** составляют цепочки, связанные водородными связями (Рисунок 5, Б), чей высокий вклад в организации упаковки наблюдается по графику «отпечатков пальцев» (Рисунок 5, А)

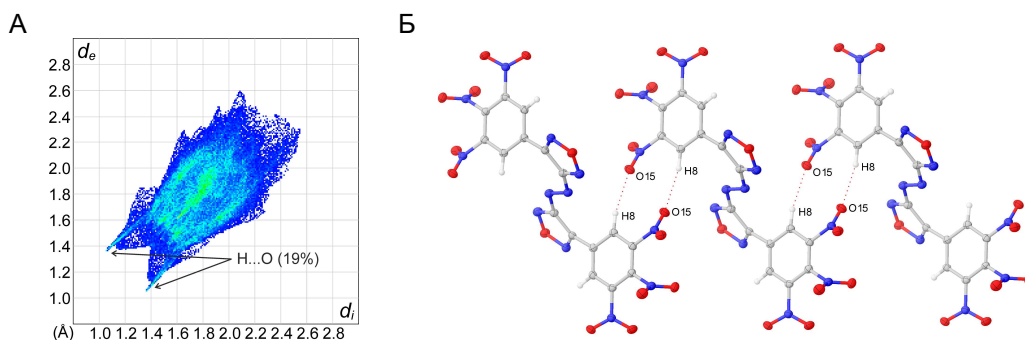
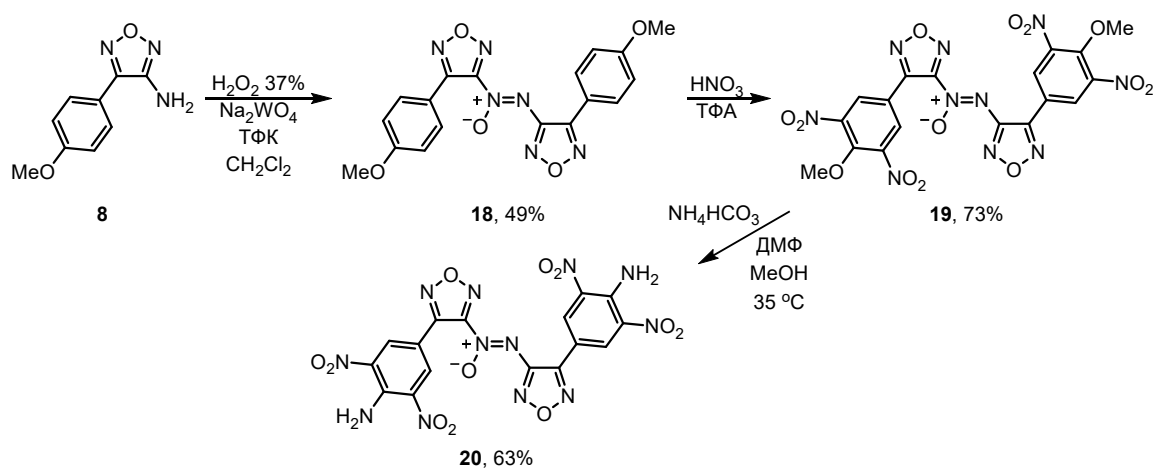


Рисунок 5 – График «отпечатков пальцев» межмолекулярных контактов молекулы **16** в кристалле (А); упаковка молекул **16** в кристалле (Б).

Аналогичную представленной выше стратегию последовательной функционализации 4-метоксифенильного фрагмента также удалось реализовать на примере азоксифуразана **18**, который удалось получить введением аминифуразана **8** в селективную реакцию окисления перекисью водорода в гетерогенной смеси с трифторуксусной кислотой и хлористым метиленом в присутствии вольфрамата натрия (Схема 6). Введение соединения **18** в последовательные реакции нитрования и нуклеофильного замещения аммиаком позволило получить 4-амино-3,5-динитрофенилзамещенный азоксифуразан **20**.



Структуру соединения **20** также удалось дополнительно подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 6). Ароматические фрагменты внутри одной молекулы **20** ориентированы друг другу и находятся под углом к азокси-фуразановому фрагменту, а нитрогруппы ароматических фрагментов ориентированы к плоскости бензольных колец за счет водородных связей между атомами кислорода нитрогрупп и атомами водорода аминогрупп. В кристаллической упаковке молекулы **20** согласованно ориентированы по принципу «голова к хвосту»: плоские азоксифуразановые фрагменты сближены с аминодинитрофенильными фрагментами других молекул за счет межмолекулярных водородных связей.

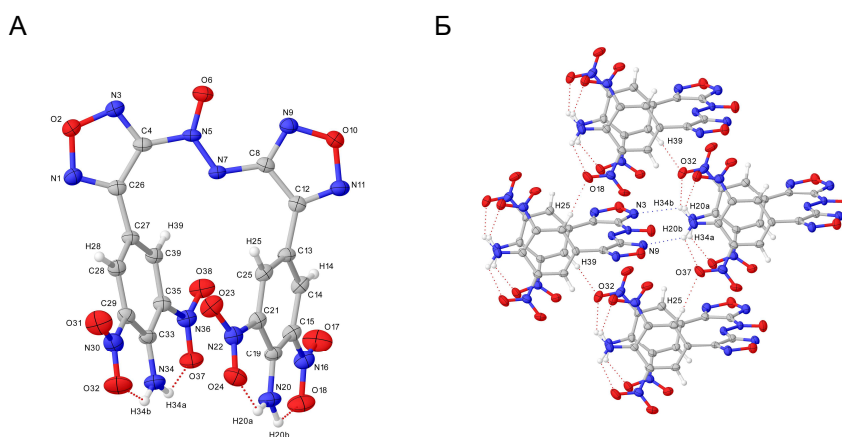


Рисунок 6 – Общий вид молекулы **20** в кристаллической структуре (А). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$. Упаковка молекул **20** в кристалле (Б)

Для энергоемких соединений **14-17** и **20** также были определены физико-химические характеристики: плотность, энтальпия образования, термостабильность, чувствительности к удару и трению, оценены параметры детонации (Таблица 2). Полученные соединения обладают высокой термостабильностью ($T_d = 183-296$ °C), среди которых наибольшую температуру начала разложения демонстрирует азоксифуразан **20** ($T_d = 296$ °C), что, вероятно, связано с разветвленной системой водородных связей в его кристаллической упаковке.

Пикнометрическая плотность представленных соединений примерно одинакова ($1,74$ г/см³ для **14-16** и **20**), что может говорить об определяющем вкладе в плотность соединений такого структурного типа полинитрофенильных фрагментов. Соединения **14-17** и **20** также характеризуются невысокой механической чувствительностью и параметрами детонации на уровне гексанитростильбена, с наибольшими в представленном ряду скоростью и давлением детонации у 3,4,5-тринитрофенилзамещенного азофуразана **16** ($D = 7,5$ км/с, $P = 28$ ГПа).

Таблица 2 – Физико-химические характеристики соединений **14-17** и **20**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[N+O]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
14	1,74	408	276	-30,3	62,1	7	> 360	7,3	27
15	1,74	420	225	-22,8	64,3	6	330	7,4	27
16	1,74	531	240	-10,9	66,6	4	> 360	7,5	28
17	1,64	538	183	-5,2	68,4	3	> 360	7,4	25
20	1,74	340	296	-26,5	63,2	6	> 360	7,2	26
TNT	1,65	-67	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

Таким образом, удалось успешно реализовать подход к синтезу энергоемких азо- и азокси-1,2,5-оксадиазолов, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители, а также оценить их ключевые физико-химические свойства. Обнаружено, что соединения **14-17** и **20** обладают крайне низкой чувствительностью к трению, а также скоростью и давления детонации на уровне штатного взрывчатого вещества гексанитростильбена. При этом, рассматривая детонационные характеристики соединений **14-16**, можно заметить, что больший прирост детонационных свойств дает замена аминогруппы на нитрогруппу в нитроареновом фрагменте, чем замена фуразанового гетероцикла на фуроксанный, но в то же время введение 3,4,5-тринитрофенильного заместителя значительно уменьшает термостабильность.

На основе представленных ранее данных по свойствам энергоемких нитрофенилзамещенных 1,2,5-оксадиазолов, было предположено, что внедрение между полинитрофенильным и 1,2,5-оксадиазольным фрагментом гетероциклического линкера

позволит получить соединения с более благоприятным набором физико-химических характеристик, поскольку внесение в структуру полиазотных гетероциклов повышает энтальпию образования конечной молекулы. В качестве линкерного гетероцикла был выбран энергоемкий 1,2,4-оксадиазол – универсальный эксплозофорный фрагмент, введение которого в структуру энергоемких соединений повышает их термическую стабильность.

Для изучения возможности синтеза неизвестных ранее энергоемких соединений, в которых 1,2,5-оксадиазольный цикл связан с 4-амино-3,5-динитрофенильными и 3,4,5-тринитрофенильными заместителями через 1,2,4-оксадиазольный гетероциклический линкер, был предложен ранее успешно реализованный подход предварительной сборки арилзамещенного гетероциклического ядра с последовательной модификацией 4-метоксифенильного фрагмента. Для введения 4-метоксифенильного фрагмента через 1,2,4-оксадиазольный линкер соответствующие (1,2,5-оксадиазолил)амидоксимы вводили в реакцию циклизации/конденсации с имидазолидами бензойных кислот, которые получали *in situ* действием на 4-метоксибензойную кислоту карбонилдиимидазола (CDI).

Так, введение (аминофуразанил)амидоксима **21** в реакцию с имидазолидом 4-метоксибензойной кислоты в присутствии карбоната цезия позволило получить соединение **22**, в котором аминофуразановый фрагмент связан с фрагментом 5-(4-метоксифенил)-1,2,4-оксадиазола (Схема 7). Примечательно, что в условиях реакции аминогруппа при фуразане не проявляет свойство нуклеофильности, и она может быть селективно функционализирована в дальнейших превращениях. Так, например, действием на соединение **22** дихлоризоцианурата натрия был получен соответствующий азофуразан **23**.

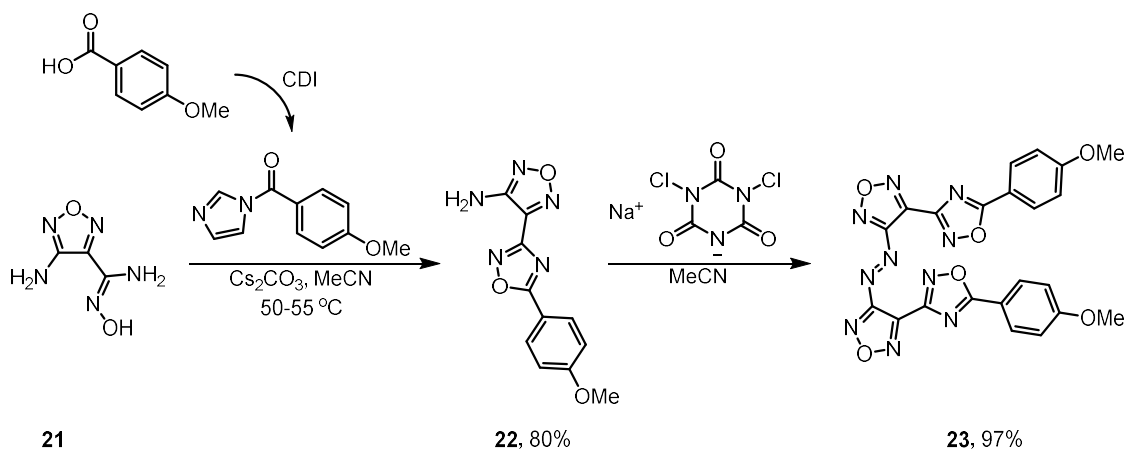
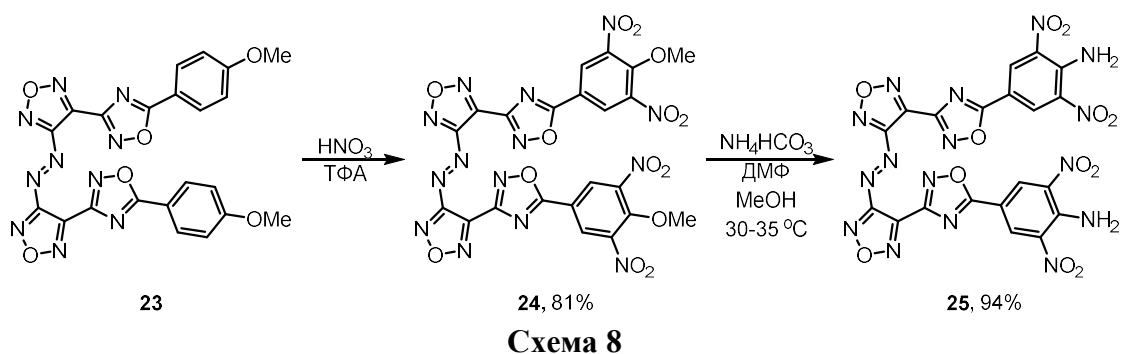


Схема 7

Дальнейшее введение диазена **23** в реакции нитрования смесью азотной кислоты и трифторуксусного ангидрида с последующим действием гидрокарбоната аммония на продукт нитрования **24** позволило получить целевой азофуразан **25**, в котором 4-амино-3,5-динитрофенильные заместители связаны с фрагментами 1,2,5-оксадиазолов через линкерные 1,2,4-оксадиазолы (Схема 8).



Структуру соединения **25** удалось подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 7). В кристаллической структуре молекулы **25** нитроарильные заместители сближены аналогичным с азоксифуразаном **20** образом, причем один фрагмент 4-амино-3,5-динитрофенил-1,2,4-оксадиазола ориентирован в плоскости азофуразанового фрагмента, тогда как второй находится под углом 62,73(6)°.

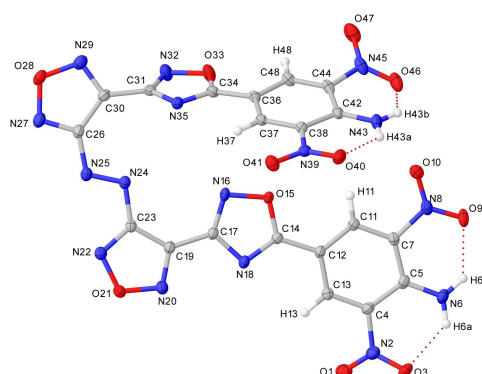
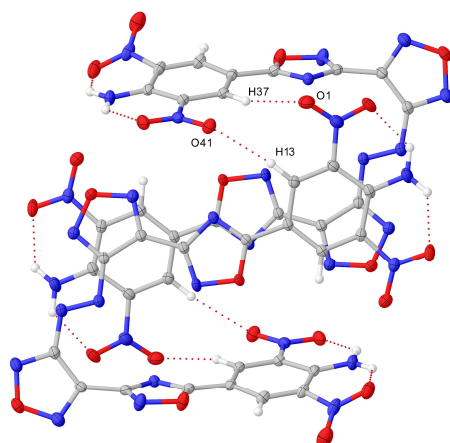


Рисунок 7 – Общий вид молекулы **25** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

В кристаллической ячейке две разнонаправленные молекулы **25** формируют «димер», по форме напоминающий параллелепипед, в котором субъединицы 5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана составляют его «грани», что, вероятно, обеспечивается диполь-дипольными взаимодействиями между молекулами и водородными связями (Рисунок 8, А). В упаковке «димеры» **25** согласованно ориентированы «гранями» друг другу, при этом атомы азота азофуразанового фрагмента одного «димера» формируют бифуркационную (трехцентровую) водородную связь с атомами водорода amino-группы другого (Рисунок 8, Б).

Исходя из 4-нитро-3-(4-метоксифенил)фуроксана **26** в три стадии удалось получить соединение **29**, в котором 4-метоксифенильные фрагменты связаны как с фуроксановым фрагментом, так и с фрагментом 1,2,4-оксадиазола (Схема 9). Так, действием на нитрил **27**, полученный из нитрофуроксана **26**, гидроксиламина удалось получить соответствующий амидоксим **28**, который вводили в реакцию с генерируемым *in situ* имидазолидом 4-метоксибензойной кислоты в присутствии карбоната цезия и получали соединение **29**.

А



Б

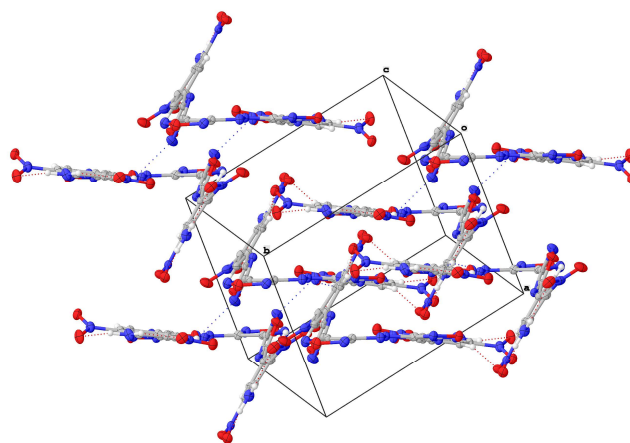
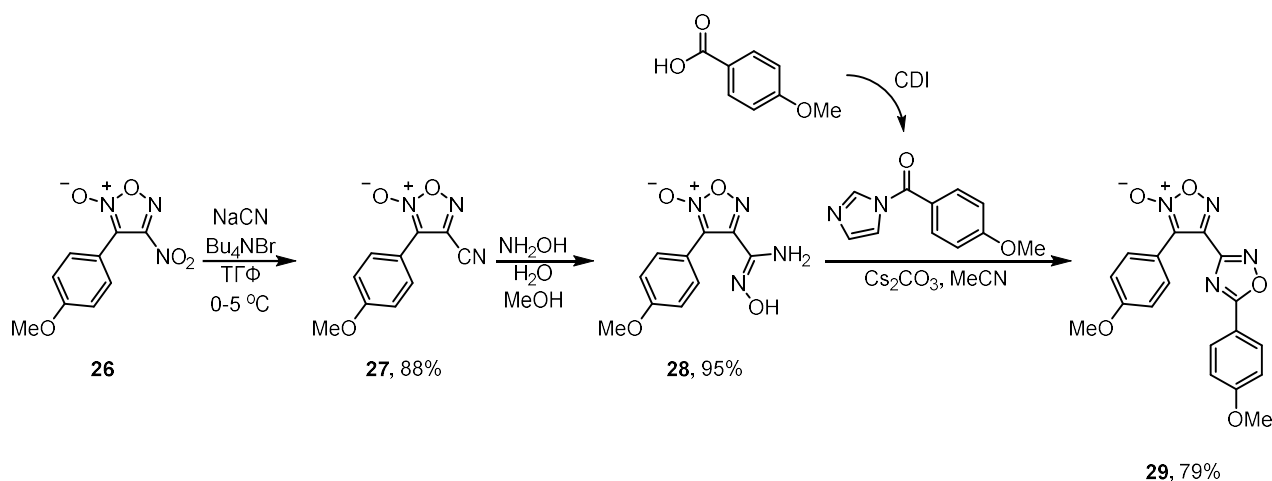
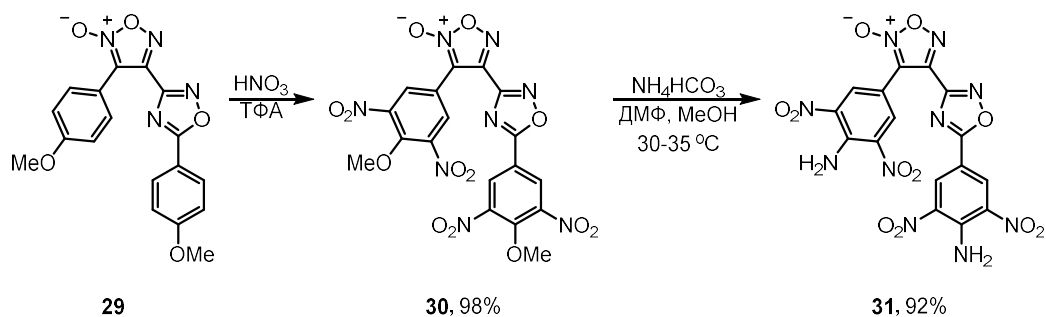


Рисунок 8 – Общий вид «димера» **25** в кристалле (А); кристаллическая упаковка молекул **25** (Б). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.



Нитрованием соединения **29** азотной кислотой в трифторуксусном ангидриде с последующим действием на продукт нитрования **30** гидрокарбоната аммония удалось получить фуроксан **31**, в котором 4-амино-3,5-динитрофенильные фрагменты соединены с фуроксановым и 1,2,4-оксадиазольным циклами (Схема 10).



Также удалось продемонстрировать возможность непосредственного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента введением в реакцию конденсации/циклизации (1,2,5-оксадиазолил)амидоксимов с активированным карбоксильным предшественником 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты.

Так, введением соединения **21** в реакцию с бензотриазолидом 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты, который получали *in situ* действием на соответствующую кислоту TBTU в смеси ТГФ/ацетонитрил в присутствии триэтиламина, с дальнейшим прибавлением 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана (DABCO) позволило получить 4-амино-3,5-динитрофенилзамещенный оксадиазол **32**, причем в условиях реакции не затрагиваются амино-группы при 1,2,5-оксадиазоле и арильном фрагменте (Схема 11).

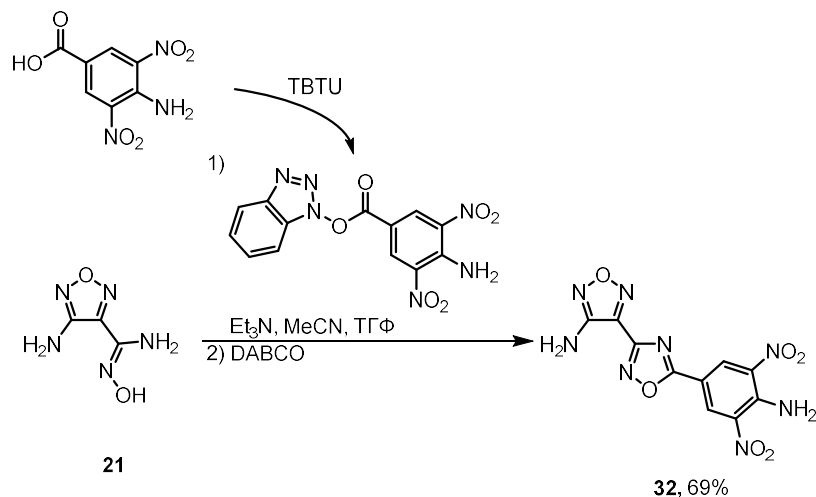


Схема 11

Введением (4-азидофуроксанил)амидоксима **33** в реакцию в аналогичных условиях удалось получить соединение **34**, в котором 4-амино-3,5-динитрофенильный заместитель через 1,2,4-оксадиазольный линкер связан с азидофуроксановым фрагментом (Схема 12).

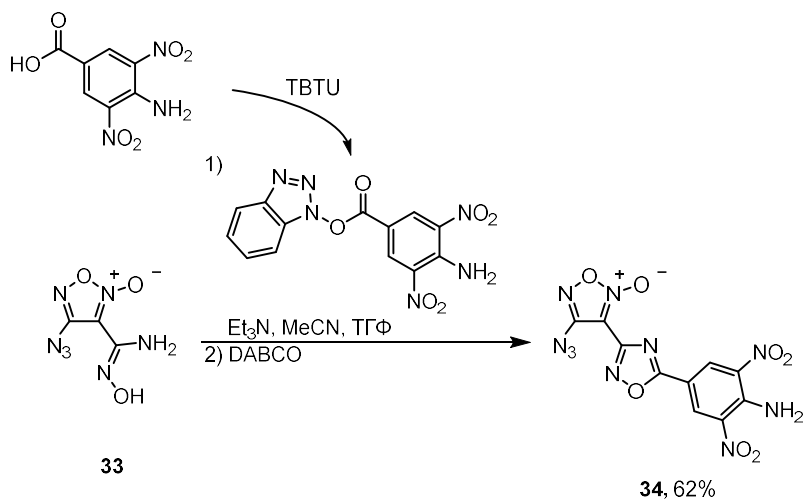


Схема 12

Для азофуразана **25**, фуроксана **31** и азидофуроксана **34** была проведена оценка ключевых физико-химических характеристик: термостабильности, пикнометрической плотности, энтальпии образования, скорости и давления детонации, а также измерены чувствительности к удару и трению (Таблица 3).

Таблица 3 – Физико-химические характеристики соединений **25**, **31** и **34**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
25	1,74	572	244	-28,9	62,6	5	> 360	7,2	26
31	1,73	17	251	-27,9	61,2	7	> 360	6,9	24
34	1,66	453	124	-21,3	67,0	3	> 360	7,2	25
TNT	1,65	-67	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

В представленной серии соединений азидофуроксан **34** обладает наименьшей температурой разложения ($T_d = 124$ °C), тогда как соединения **25** и **31** характеризуются сопоставимо высокой термостабильностью ($T_d = 244$ °C для **25**, 251 °C для **31**). Соединение **31** также характеризуется невысокой положительной энтальпией образования относительно представленного ряда, что, вероятно, связано с сопряжением ароматических и гетероциклических фрагментов в его структуре, и, как следствие, фуроксан **31** обладает наименьшими в представленном ряду параметрами детонации ($D = 6,9$ км/с, $P = 24$ ГПа). Азофуразан **25** и азидофуроксан **34** демонстрируют схожие детонационные характеристики на уровне гексанитростильбена ($D = 7,2$ км/с, $P = 26$ ГПа), однако чувствительность к удару азидофуроксана **34** почти в два раза превосходит таковую у азофуразана **25**.

Таким образом, была показана возможность синтеза энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазола, в которых 1,2,5-оксадиазольный фрагмент соединен с 4-амино-3,5-динитрофенильными заместителями через 1,2,4-оксадиазольный гетероциклический линкер. Полученные энергоемкие соединения **25**, **31** и **34**, хотя и не превосходят по детонационным характеристикам ранее представленные аналогичные нитроарен-замещенные 1,2,5-оксадиазолы, тем не менее характеризуются более доступными методами синтеза. При этом наиболее благоприятным сочетанием физико-химических свойств обладают соединения, содержащие помимо нитроареновых и гетероциклических фрагментов низкомолекулярные эксплозифорные группы: азидо- и азо-мостиковые группы.

Синтез структурно аналогичного 4-амино-3,5-динитрофенил-1,3,4-оксадиазолил-1,2,5-оксадиазола удалось реализовать на примере фуроксана **37** (Схема 13). Так, введением гидразида **35** в реакцию со сгенерированным *in situ* бензотриазолидом 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты с последующей дегидратацией продукта конденсации **36** действием тозилхлорида в присутствии триэтиламина был получен получить 1,3,4-оксадиазол **37**, в котором фуроксанный гетероцикл соединен с 4-амино-3,5-динитрофенильным фрагментом через 1,3,4-оксадиазольный линкер.

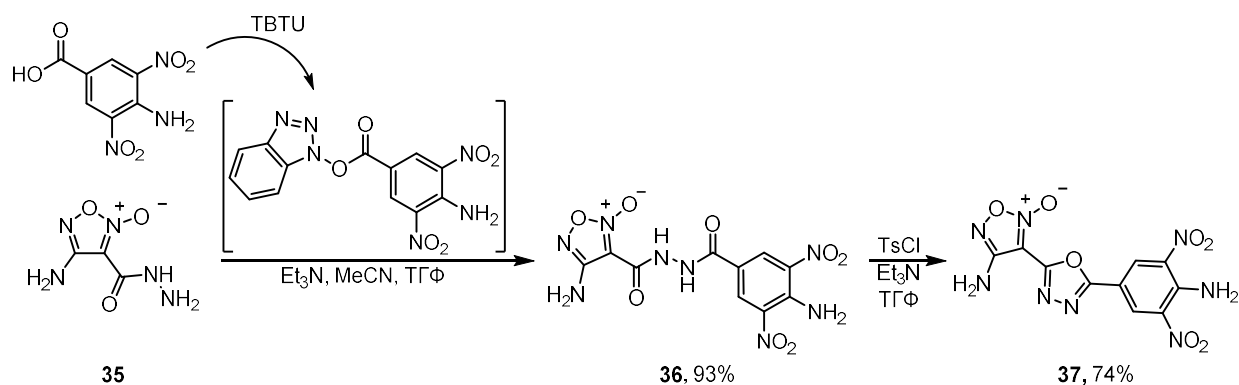


Схема 13

Таким образом, продемонстрирована возможность непосредственного одnoreакторного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента в структуру энергоемких 1,2,5-оксадиазолов через 1,2,4-оксадиазольный или 1,3,4-оксадиазольный линкер с помощью конденсации соответствующих амидоксимов и гидразидов с активированным производным 4-амино-3,4-динитробензойной кислоты с последующей циклизацией.

3. Изучение возможности синтеза аннелированных энергоемких полигетероциклических соединений 1,2,5-оксадиазолов

3.1. Изучение возможности синтеза энергоемких соединений [1,2,5]оксадиазола[3,4-с]циннолинов

В рамках настоящей работы исследовали возможность синтеза ранее неизвестных фуразано[3,4-с]циннолинов и фуроксано[3,4-с]циннолинов. Синтез соединений такого типа предполагалось осуществить с помощью внутримолекулярного азосочетания диазониевых солей 1,2,5-оксадиазолов, содержащих метоксифенильные заместители. Осуществить внутримолекулярное азосочетание удалось введением в реакции диазотирования amino-1,2,5-оксадиазолов **38**, **39**, **42** и **43**, содержащих 3,4-диметоксифенильные и 3,4,5-триметоксифенильные заместители, в реакции диазотирования, и с высокими выходами получали соответствующие циннолины **40**, **41**, **44** и **45** (Схема 14).

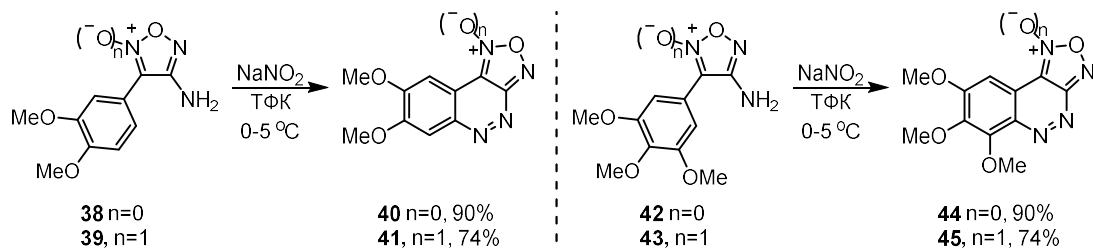


Схема 14

Было выдвинуто предположение о ключевой роли донорной метоксигруппы в *мета*-положении к 1,2,5-оксадиазольному циклу для реализации внутримолекулярного азосочетания. Для подтверждения этого предположения синтезировали 3-амино-4-(3-

метоксифенил)фуроксан **48**, который получали из 3-метоксиацетофенона **46** в три стадии (Схема 15).

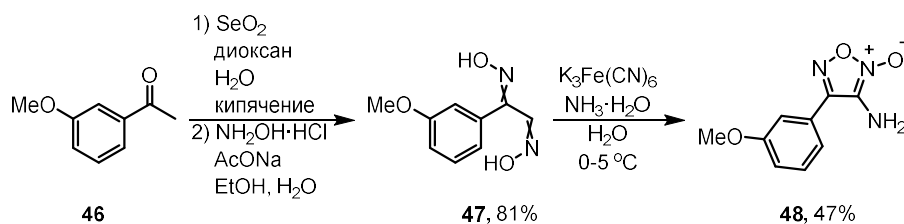


Схема 15

Введением амина **57** в реакцию диазотирования действием нитрита натрия в трифторуксусной кислоте или нитрозилтетрафторбората приводит к образованию смеси циннолинов **58**, в которой преобладает менее стерически нагруженный продукт азосочетания по *пара*-положению — C8-метокси-замещенный изомер (Схема 16). Этот результат подтверждает, что для осуществления внутримолекулярного азосочетания на субстратах такого типа достаточно присутствия в структуре одной донорной метоксигруппы в *мета*-положении к 1,2,5-оксадиазольному циклу.

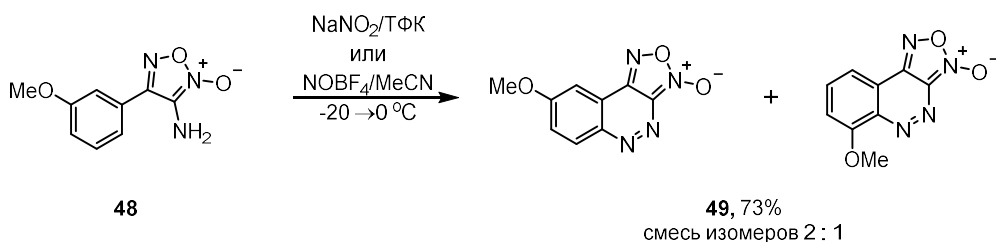


Схема 16

На основании этих данных было предположено, что введение аналогичного 3,5-диметоксифенилзамещенного амино-1,2,5-оксадиазола позволит получить индивидуальный продукт внутримолекулярного азосочетания, поскольку в структуре такого субстрата будет присутствовать метоксигруппа в *мета*-положении к 1,2,5-оксадиазолу, а симметрия фенильного фрагмента будет соответствовать единственному циннолину. Осуществить синтез амино-1,2,5-оксадиазола **62**, содержащего 3,5-диметоксифенильный фрагмент, удалось исходя из соответствующего (3,5-диметоксифенил)хлороксида **59** в 3 стадии (Схема 17). Действие на аминифуразан **61** нитрита натрия в среде трифторуксусной кислоты, как и ожидалось, привело к индивидуальному продукту внутримолекулярного азосочетания — 6,8-диметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолину **62**.

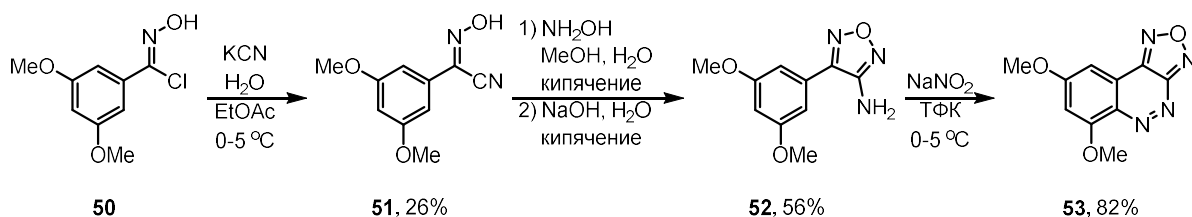


Схема 17

Для изучения возможности синтеза на основе полученных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов **40**, **41** и **53** энергоемких соединений их вводили в реакции нитрования. Обнаружено, что осуществить селективное нитрование возможно только в случае фуразана **40** с получением соединения **54**, тогда как введение в реакцию нитрования соединений **41** и **53** приводит к смеси продуктов нитрования по одному из двух доступных положений в примерно равных соотношениях (Схема 18).

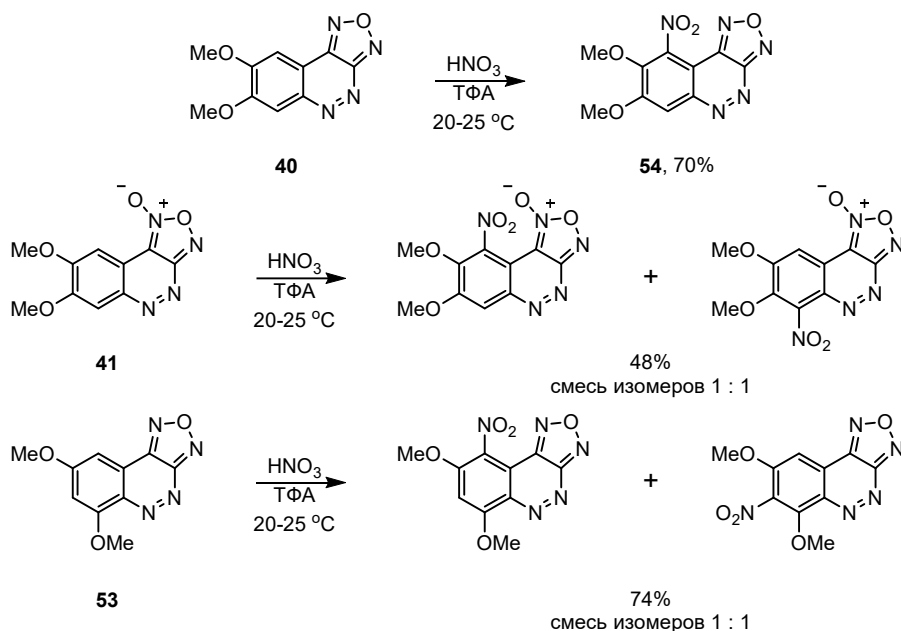
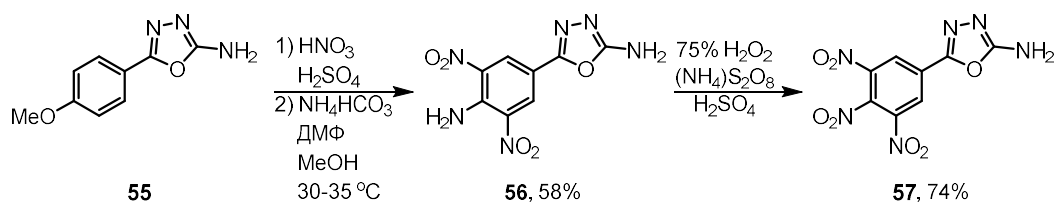


Схема 18

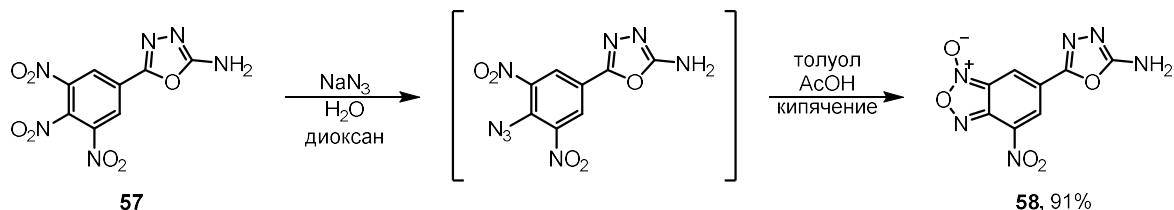
Таким образом, была изучена возможность синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов с помощью внутримолекулярного азосочетания диазониевой соли 1,2,5-оксадиазола. Обнаружено, что для образования циннолинового цикла в ходе этой реакции в субстрате должна присутствовать донорная группа в *мета*-положении к фрагменту 1,2,5-оксадиазола. Выявлена низкая селективность нитрования метоксизамещенных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов.

3.2 Изучение возможности синтеза энергоемких соединений бензофуроксанов

В рамках настоящей работы изучали возможность синтеза энергоемких соединений бензофуроксанов, в которых бензофуроксановое ядро связано с гетероциклическим заместителем С-С-связью. В качестве стартового соединения рассматривали 2-амино-5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол **55**, последовательным нитрованием которого с последующим действием гидрокарбоната аммония удалось получить ранее неизвестный 2-амино-5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,3,4-оксадиазол **56**, а окислением соединения **56** перекисной смесью в присутствии персульфата аммония был получен 3,4,5-тринитрофенилзамещенный amino-1,3,4-оксадиазол **57** (Схема 19).

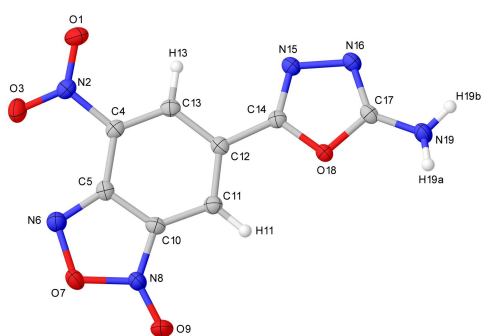


Действием на оксадиазол **57** азидата натрия в смеси диоксан/вода с последующим пиролизом продукта замещения удалось получить 4-нитробензофуроксан **58**, содержащий amino-1,3,4-оксадиазольный фрагмент (Схема 20).



Структуру соединения **58** удалось подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 9). Циклические фрагменты в структуре соединения **58** составляют почти плоскую структуру, а нитрогруппа ориентирована к плоскости бензофуроксанового цикла. В упаковке соединения **58** 1,3,4-оксадиазольный цикл в молекуле одного слоя сближен с бензофуроксановым фрагментом молекулы другого параллельного слоя. Такая организация упаковки обеспечивается водородными связями amino-1,3,4-оксадиазольных и бензофуроксановых фрагментов.

А



Б

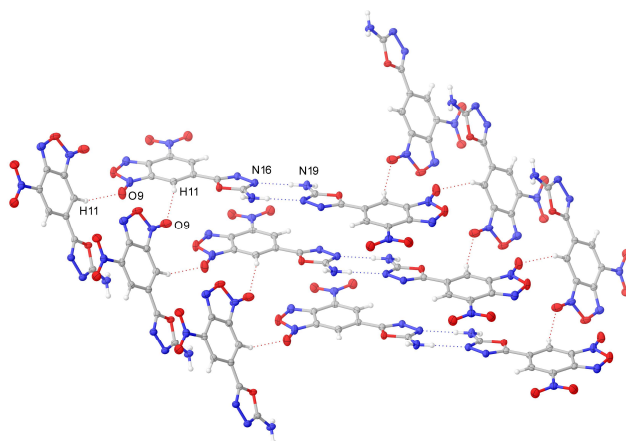


Рисунок 9 – Общий вид молекулы **58** в кристаллической структуре (А). Упаковка молекул **58** в кристалле (Б). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

На карте электростатического потенциала, построенной с помощью квантово-химических расчетов (PBE0/def2-TZVP), можно заметить сильное дипольное разделение зарядов с областью положительного заряда, представленной amino-группой, атомами углерода и кислорода 1,3,4-оксадиазольного цикла, а также СН-фрагментом бензольного

кольца, тогда как отрицательный заряд сосредоточен на атомах азота 1,3,4-оксадиазольного цикла и атомах кислорода нитробензофуроксана (Рисунок 10). Такое распределение зарядов, вероятно, обеспечивает рассмотренное ранее междуслойное взаимное расположение молекул **58** в кристаллической упаковке: области, соответствующие положительному заряду, сближены с областями, соответствующими отрицательному.

Для энергоемких 1,3,4-оксадиазолов **56** и **57**, бензофуроксана **58**, а также для полученного ранее фуроксанил-1,3,4-оксадиазола **37** были измерены пикнометрическая плотность, температура начала разложения, чувствительность к удару и трению, а также проведена оценка энтальпии образования, скорости и давления детонации (Таблица 4).

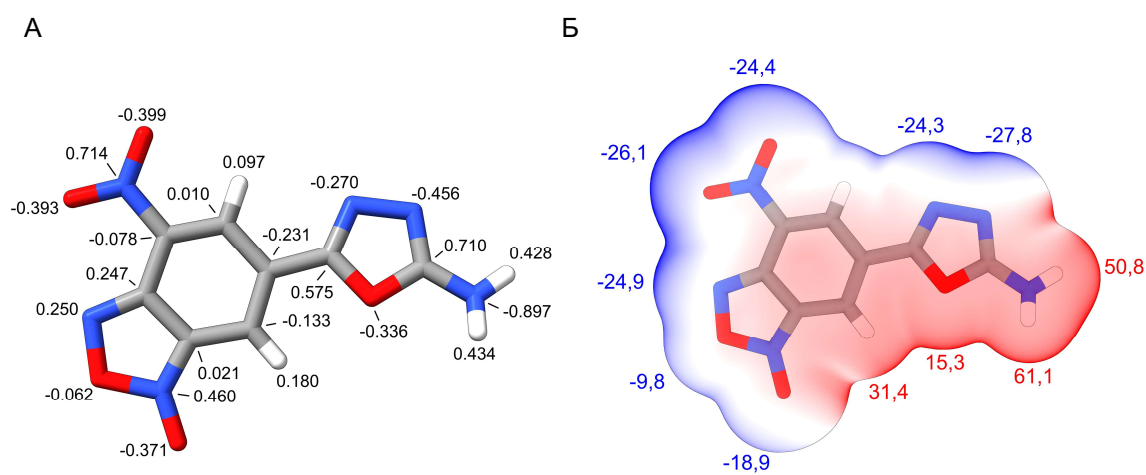


Рисунок 10 – CHELPG заряды атомов в молекуле **79** (А); карта электростатического потенциала (в ккал/моль) молекулы **79**, нанесенная на 0,001 а.е. изоэлектронную поверхность (Б).

Таблица 4 – Физико-химические характеристики соединений **37** и **56-58**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
56	1,75	-182	275	-36,1	61,6	15	> 360	6,7	22
57	1,74	-107	164	-16,2	66,2	6	> 360	7,1	25
58	1,73	138	212	-30,3	62,1	7	> 360	7,0	25
37	1,69	35	145	-27,4	64,0	10	> 360	6,9	23
TNT	1,65	-67	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

В ряду соединений **56-58** наблюдается выраженный тренд на увеличение энтальпии образования, среди которых только бензофуроксан **58** обладает положительной энтальпией образования (138 кДж/моль). Сходный по составу оксадиазол **37**, в котором фуроксанный и 1,3,4-оксадиазольный фрагмент связаны С-С связью, также характеризуется положительной энтальпией (34 кДж/моль), тем не менее не превышающую таковую у бензофуроксана **58**.

На основе данных о термостабильности полученных соединений можно предположить, что введение фуроксанового фрагмента в структуру соединения **56** значительно уменьшает

температуру начала разложения, приводя лишь к незначительному приросту параметров детонации. При этом в паре **56-57** прирост в детонационных свойствах за счет окисления 4-амино-3,5-динитрофенильного заместителя в 3,4,5-тринитрофенильный значительно более существенный, при этом соединение **57** превосходит фуроксан **37** как энергетическим свойствам, так и по термостабильности. В то же время бензофуроксан **58**, полученный из соединения **57**, обладает значительно большей температурой разложения, чем соединения **57** и **37**, при этом его скорость детонации лишь 0,1 км/с ниже, чем у соединения **57**.

Таким образом, продемонстрирована возможность синтеза 4-нитробензофуроксанового структурного блока на примере 2-амино-5-(3,4,5-тринитрофенил)-1,3,4-оксадиазола **57**. На примере соединений **56-58** обнаружено, что введение аннелированного бензофуроксанового фрагмента по сравнению с С-С-связанным фуроксаном или 3,4,5-тринитрофенильным фрагментом позволяет достичь благоприятного сочетания термостабильности и энергетических характеристик, что говорит о перспективности изучения энергоемких материалов на основе полигетероциклических соединений бензофуроксана.

ВЫВОДЫ

1) Синтезирована серия новых энергоемких бигетероциклических структур, включающих фрагменты 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола, содержащих amino-, нитро- и азо-мостиковые группы, на основе последовательных трансформаций доступного 3-амино-4-цианофуразана. Проведенная оценка физико-химических свойств свидетельствует о позитивном вкладе 1,3,4-тиадиазольного цикла в термостабильность конечных энергоемких молекул.

2) Разработаны методы синтеза ряда энергоемких азо- и азокси-1,2,5-оксадиазолов, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители, на основе трансформации производных 4-метоксифенил-1,2,5-оксадиазолов. Обнаружено, что полученные соединения такого структурного типа характеризуются низкой механической чувствительностью и высокой термостабильностью. Выявлено положительное влияние превращения 4-амино-3,5-динитрофенильного заместителя в 3,4,5-тринитрофенильный на детонационные характеристики конечных энергоемких соединений; в то же время введение такого заместителя повышает их термолабильность.

3) Реализован метод синтеза энергоемких соединений, в которых 1,2,5-оксадиазольный фрагмент соединен с 4-амино-3,5-динитрофенильными заместителями через 1,2,4-оксадиазольный гетероциклический линкер. Синтез соединений такого типа удалось осуществить введением соответствующих амидоксимов в реакцию конденсации/циклизации с 4-метоксибензойной кислотой с последующей многоступенчатой модификацией 4-

метоксифенильного заместителя. Выявлено влияние низкомолекулярных эксплозифорных групп на физико-химические характеристики энергоемких 4-амино-3,5-динитрофенилзамещенных 1,2,4-оксадиазолил-1,2,5-оксадиазолов.

4) Изучена возможность непосредственного одnoreакторного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного эксплозифора конденсацией 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты с функционально замещенными производными 1,2,5-оксадиазола.

5) Показана возможность прямого превращения 3,4,5-тринитрофенильного заместителя в 4-нитробензофуросановый структурный фрагмент на примере amino-1,3,4-оксадиазола. Выявлено, что указанное превращение повышает термическую стабильность конечной энергоемкой структуры с сохранением величин других физико-химических параметров.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Deltsov I. D., Ananyev I. V., Meerov D. B., Fershtat L. L. Expanding the limits of organic energetic materials: high-performance alliance of 1,3,4-thiadiazole and furazan scaffolds // J. Org. Chem. – **2024**. – V. 89. – № 1. – С. 174–182. DOI: 10.1021/acs.joc.3c01858.
2. Deltsov I. D., Vinogradov D. B., Monogarov K. A., Fershtat L. L. Azobis(polynitrophenyl-1,2,5-oxadiazoles) as Heat-Resistant Friction-Insensitive Energetic Materials // J. Org. Chem. – **2025**. – V. 90. – № 1. – С. 733–741. DOI: 10.1021/acs.joc.4c02678.
3. Deltsov I. D., Vinogradov D. B., Monogarov K. A., Fershtat L. L. Oxadiazole Alliance with an Aminodinitrophenyl Scaffold: En Route to Heat-Resistant Friction-Insensitive Energetic Materials // Org. Lett. – **2025**. – V. 27. – № 39. – С. 11033–11037. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c03404
4. Deltsov I. D., Fershtat L. L., Energetic 1,3,4- and 1,2,5-Oxadiazoles: Recent Update and State-of-the-Art Achievements // Chem. Rec. – **2026**. – V. 26. – С. e70192. DOI: 10.1002/tcr.70192

Патент:

Патент РФ № 2818440. Азо[5-(4-нитрофуразан-3-ил)-2-(1,3,4-тиадиазол)] и способ его получения. Дельцов И. Д. Ферштат Л. Л. – № 2023127262 заявлено 24.10.2023, опубликовано 02.05.2024 Бюл. № 13.

Доклады на конференциях:

Дельцов И. Д. Новые энергоемкие полигетероциклические структуры ряда 1,2,5-оксадиазола // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков

Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 г. : в 2 т. Т. 1, С. 239 / устный доклад.

Дельцов И. Д., Ферштат Л. Л. Новые энергоемкие нитрофенил-содержащие азомостиковые 1,2,5-оксадиазолы // Сборник тезисов конференции «Седьмой Северо-Кавказский симпозиум по органической химии», Ставрополь, 12-17 мая 2024 г., С. 80 / устный доклад.

Дельцов И. Д., Ферштат Л. Л. Энергоемкие полинитрофенил-содержащие 1,2,5-оксадиазолы: синтез и свойства // Сборник тезисов конференции «VI всероссийская конференция по органической химии», Москва, 23-27 сентября 2024 г., С. 193 / постерный доклад.

Дельцов И. Д., Ферштат Л. Л. Полигетероциклические полинитрофенил-производные азо-1,2,5-оксадиазолов // Материалы конференции «XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024: в 7 т. Т. 1., С. 110 / постерный доклад.