

**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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. РАН Л.Л. Ферштат

Москва, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Аналитический обзор литературы	7
1.1 Полиазольные энергоемкие производные 1,2,5-оксадиазола	8
1.1.1 Энергоемкие поли-1,2,5-оксадиазолы	8
1.1.2 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с 1,2,4-оксадиазольными, 1,3,4-оксадиазольными и 1,2,4-триазольными заместителями.....	10
1.1.3 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов и тетразолов	16
1.1.4. Полигетероциклические энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазола и пиразола ..	19
1.2 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с метиленовыми мостиковыми группами..	25
1.2.1 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с нитро- и нитратометильными фрагментами.....	25
1.2.2 Полигетероциклические энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с метиленовыми мостиковыми группами	28
1.3 Энергоемкие соединения на основе 1,2,5-оксадиазола с аннелированными гетероциклическими фрагментами	31
2 Обсуждение результатов	42
2.1 Синтез энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих фрагменты 1,3,4-тиадиазола	42
2.2 Синтез энергоемких соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители	47
2.3 Изучение возможности синтеза аннелированных энергоемких полигетероциклических соединений 1,2,5-оксадиазолов.....	73
3 Экспериментальная часть	89
3.1 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола	90
3.2 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители	92
3.3 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих арильные заместители и фрагмент 1,2,4-оксадиазола	97
3.3 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих арильные заместители и фрагмент 1,3,4-оксадиазола	102
3.3 Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолинов.....	105
3.4 Синтез бензофуроксанов и их соединений-предшественников	108
Выводы	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

ВВЕДЕНИЕ

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]оксадиазола[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 тиадиазольного цикла и селективной функционализации аминогрупп получены ранее неизвестные соединения 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола, содержащие amino-, нитро- и азо-мостиковую группы.

Разработан метод синтеза 1,2,5-оксадиазолов, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные фрагменты, в которых фуразановые и фуроксановые 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 фуроксановым 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 amino-1,3,4-оксадиазола изучена возможность получения энергоемких соединений с 4-амино-3,5-динитрофенильным, 3,4,5-тринитрофенильным и 4-нитробензофуроксановым фрагментом.

Изучена возможность синтеза [1,2,5]оксадиазола[3,4-с]циннолинов с помощью внутримолекулярного азосочетания диазониевых солей 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.

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-тиадиазол)] – энергоемкое соединение, содержащее в своей молекуле азогруппу, а также термостабильные ароматические 1,2,5-оксадиазольные и 1,3,4-тиадиазольные 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 ($\Delta H^\circ_f = 765 \text{ ккал/кг}$).

Выявлено, что полученные энергонасыщенные соединения обладают низкой чувствительностью к трению, при этом варьирование эксплозифорных 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 надёжностью 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 127 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.

1 Аналитический обзор литературы

Полициклические энергоемкие производные 1,2,5-оксадиазола

История исследования органических энергоемких соединений началась в XIX веке с получения нитрованных производных бензола (пикриновой кислоты, 2,4,6-тринитротолуола (TNT), гексанитродифениламина и др), нитроэфиров (нитроцеллюлозы, нитроглицерина) и их взрывчатых композиций, крупнотоннажное промышленное производство которых претерпело значительное развитие в первой половине XX века, что связывают, в числе прочего, с развитием производства компонентов нитрующих смесей – олеума и азотной кислоты [1-4].

Тем не менее, так называемые штатные взрывчатые вещества, такие как тринитротолуол (TNT), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазиан (гексоген, RDX) и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоин (октоген, HMX) характеризуются рядом недостатков, таких как жесткие условия синтеза и неполное сгорание с образованием сажи и токсичных продуктов горения (CO, NO и др.), что значительно повышает их негативное влияние на экологию [5,6]. Создание энергоемких соединений нового поколения (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), октанитрокубана (ONC)) значительно повысило планку требований к производительности потенциальных энергоемких материалов, однако, в то же время, их синтез характеризуется низкой экономической эффективностью, а их высокая механическая чувствительность делает их промышленную эксплуатацию небезопасной [7-10].

В последние десятилетия фокус исследований в области энергоемких материалов значительно сместился в сторону азотсодержащих гетероциклов (оксадиазолов, тетразолов, триазолов, пиразолов, имидазолов, триазинов, тетразинов и пр.), поскольку за счет варьирования эксплозифорных заместителей в их соединениях можно получать материалы с разнообразными физико-химическими параметрами, которые непосредственно влияют на режим их эксплуатации. К таким параметрам относят плотность, температуры плавления и разложения, чувствительность к удару и трению, детонационные характеристики. В этой связи, разработка подходов к синтезу новых энергоемких материалов часто подразумевает под собой объединение нескольких гетероциклических эксплозифорных фрагментов в одной молекуле для увеличения их общего вклада в интегральные физико-химические свойства конечного соединения [11-14].

Среди энергоемких гетероциклов особый интерес представляют оксадиазолы: 1,2,5-оксадиазол (фуразан) и его *N*-оксид (фуроксан), 1,2,4-оксадиазол и 1,3,4-оксадиазол – из-за их положительной энтальпии образования, высокого содержания азота и кислорода, выдающихся детонационных свойств и, в том числе, из-за синтетической доступности оксадиазольных соединений-предшественников и разработанности методов их функционализации.

Многочисленность научных данных по химии энергоемких оксадиазолов, полученных в последние десятилетия, подтверждают интерес мирового научного сообщества к соединениям такого структурного типа [12,15-17].

В настоящем обзоре рассмотрены энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов, полученные в период с 2020 по 2026 г., подходы к их синтезу и их физико-химические свойства, проанализированы возможные взаимосвязи структуры энергоемких соединений и их энергетических характеристик, а также выявлены вероятные актуальные направления исследований в области энергоемких материалов на основе фуразанов и фуроксанов.

1.1 Полиазольные энергоемкие производные 1,2,5-оксадиазола

Как упоминалось ранее, объединение в одной молекуле С-С-связанных гетероциклических эксплозофоров является наиболее продуктивной стратегией в разработке энергоемких материалов с улучшенными физико-химическими характеристиками, что подтверждается многочисленными примерами полученных за последние годы энергоемких термостабильных соединений с высокой плотностью и выдающимися параметрами детонации. К таким примерам относят [2,2'-би(1,3,4-оксадиазол)]-5,5'-динитрамид (ICM-101) [18], 4,4'-динитро-3,3'-бифуроксан [19,20], 3,4-ди(нитрофуразанил)фуроксан (DNTF) [21-25] и др.

В период с 2000 по 2020 годы с развитием химии полигетероциклических 1,2,5-оксадиазолов были разработаны методы направленной функционализации фуразановых и фуроксановых карбоксильных производных (карбоновых кислот, нитрилов, амидоксимов, амидразонов и пр.), с помощью которых были получены соединения 1,2,5-оксадиазолов с ключевыми эксплозофорными гетероциклическими фрагментами из класса азолов: 1,2,4-оксадиазолами, 1,3,4-оксадиазолами, 1,2,4-триазолами и тетразолами [6,26-28].

1.1.1 Энергоемкие поли-1,2,5-оксадиазолы

Поли-1,2,5-оксадиазолы часто рассматривают как перспективные энергоемкие соединения из-за их высокой положительной энтальпии образования и высокой плотности [13,15]. Так, например, ранее в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН была получена серия энергоемких поли-1,2,5-оксадиазолов **3**, **4**, **4'**, **6** и **6'** введением фуроксановых диметилформамидинов **2**, **2'**, **5** и **5'** в tandemные реакции снятия диметилформамидиновой защитной группы в кислой среде и окисления аминогруппы при 1,2,5-оксадиазоле до нитро- или азо-мостикового фрагмента действием перекисной смеси, смеси KMnO_4/HCl или дихлоризоцианурата натрия (NaDCC) (Схема 1), причем использование последнего позволяет

получать азо-1,2,5-оксадиазолазы в более мягких условиях по сравнению с классическими методами генерации хлора *in situ* [29-31].

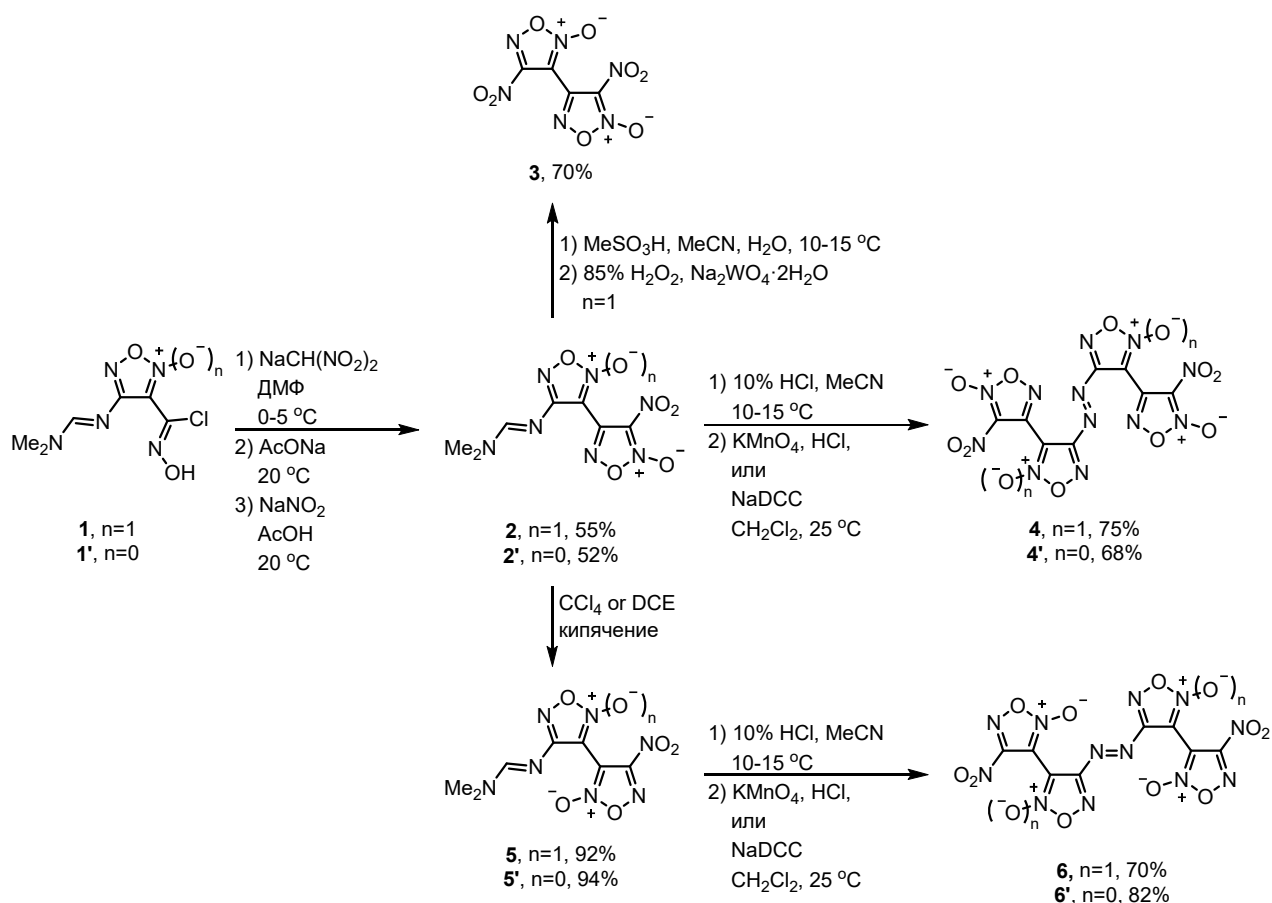


Схема 1

3-Нитрофуроксаны **2** и **2'** получали из соответствующих хлороксимов **1** и **1'** действием на последние натриевой соли динитрометана с последующим нитрозированием с помощью однореакторного метода, разработанного ранее в Лаборатории №19 ИОХ РАН [32]. В ходе реакции хлороксим взаимодействует с динитрометильным анионом, и промежуточную соль 2-оксимино-1,1-динитроэтана подвергают нитрозированию с последующей внутримолекулярной циклизацией и элиминированием NaNO_2 (Схема 2).

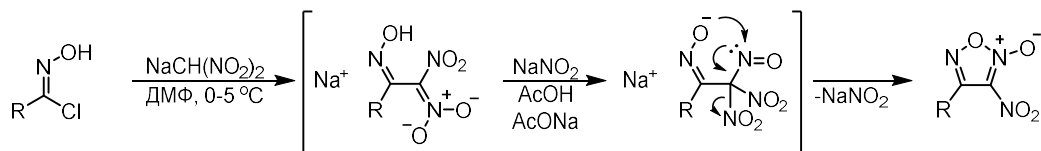


Схема 2

Соединения **3**, **4**, **4'**, **6** и **6'** обладают высокими значениями температуры начала разложения ($T_d = 130-181^\circ\text{C}$), а их скорость детонации ($D = 9.0-9.5$ км/с) превышает таковую у штатного взрывчатого вещества гексогена (Таблица 1). Помимо этого, азофуразаны **4'** ($T_d = 181^\circ\text{C}$, $D = 9.0$ км/с) и **6'** ($T_d = 180^\circ\text{C}$, $D = 9.0$ км/с) демонстрируют более высокую

термостабильность, чем азофуроксаны **4** ($T_d = 130\text{ }^\circ\text{C}$, $D = 9.1\text{ км/с}$) и **6** ($T_d = 165\text{ }^\circ\text{C}$, $D = 9.2\text{ км/с}$), однако различие в детонационных свойствах незначительно, что может говорить о том, что основной вклад в детонационные характеристики данных соединений вносит бис-1,2,5-оксадиазольный каркас.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики соединений **2-6**.

	ρ^a , г/см ³	$\Delta H_f^{o,b}$, кДж/моль	T_d^c , °C	Ω_{CO}^d , %	$[N+O]^e$, %	IS^f , Дж	FS^g , Н	D^h , км/с	P^i , ГПа
2	1,55	434	127	-84,2	63,8	4	100	7,3	21
3	1,95	407	157	24,6	50,8	3,4	25	9,5	-
4	1,88	1073	130	14,0	78,9	1,6	35	9,1	-
4'	1,84	955	181	7,5	77,4	2	70	9,0	38
5	1,54	434	133	-84,2	63,8	3	85	7,2	22
6	1,90	1049	165	14,0	78,9	3	31	9,2	-
6'	1,85	933	180	7,5	77,4	2	90	9,0	38
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

1.1.2 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с 1,2,4-оксадиазольными, 1,3,4-оксадиазольными и 1,2,4-триазольными заместителями

Введение других гетероциклов – оксадиазолов, триазолов – в структуры энергоемких 1,2,5-оксадиазолов, а также варьирование связанных с ними эксплозифорных заместителей позволяет расширить доступный набор физико-химических характеристик целевых энергоемких соединений за счет разнообразных сочетаний связанных энергоемких структурных фрагментов.

Так, например, в 2021-2022 гг. в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН была реализована комплексная стратегия синтеза би- и тетрациклических энергоемких 1,2,5-оксадиазолов, содержащих amino-, azido-, nitro-, cyano- и azo-мостиковые группы – соединения **10-14**, **17**, **19**, **20** и **22** – исходя из доступных 4-азидо-3-цианофуроксана **7** (Схема 3) и 3,4-дицианофуроксана **15** (Схема 4) [33,34].

Так, из 4-азидо-3-цианофуроксана **7** действием гидразина или гидроксилamina были получены соответствующие амидразон **8** и амидоксим **9**. Действием на амидразон **8**

^a Плотность.

^b Энтальпия образования.

^c Температура начала разложения.

^d Кислородный баланс (по CO).

^e Массовая доля азота и кислорода.

^f Чувствительность к удару.

^g Чувствительность к трению.

^h Скорость детонации.

ⁱ Давление детонации.

триметилортоформиата или бромциана были получены 1,2,4-триазолы **10** и **11**, а введением в реакцию с бромцианом амидоксима **9** – 1,2,4-оксадиазол **13** (Схема 13). Окисление аминов **11** и **13** смесью перманганата калия и соляной кислоты позволило получить соответствующие азо-соединения **12** и **14**. В аналогичные реакции вводили синтезированные из дицианофуроксана **15** амидразон **16** и амидоксим **18**, что позволило получить 1,2,4-триазол **17**, amino-1,2,4-оксадиазол **13** и азо-1,2,4-оксадиазол **14** (Схема 4).

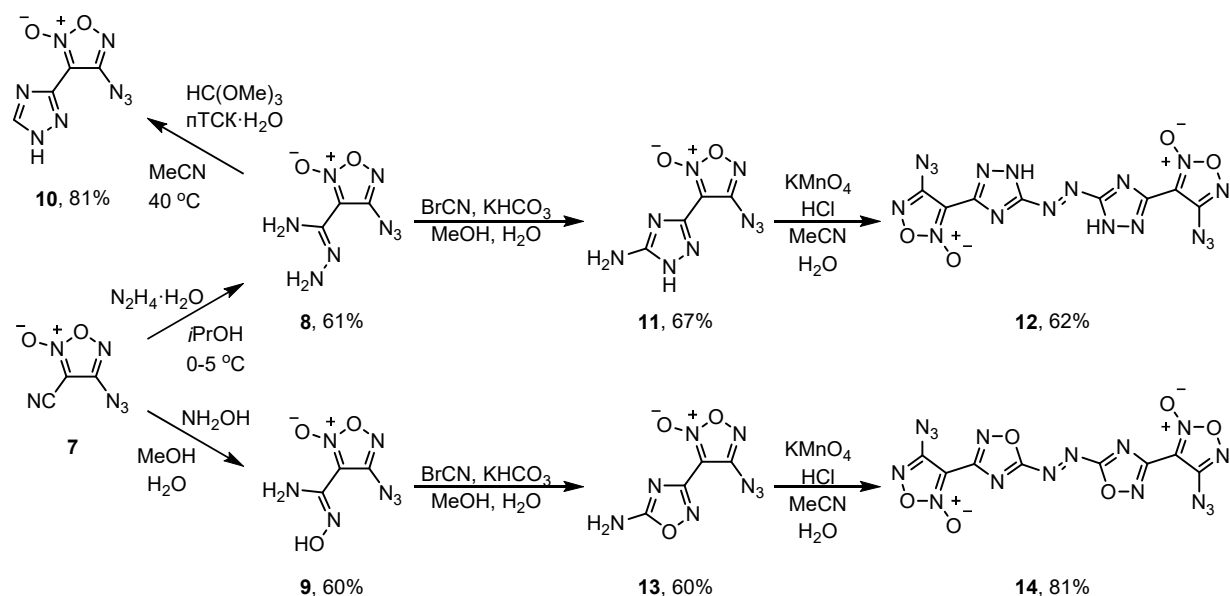


Схема 3

Похожий подход также был использован для синтеза азо-1,3,4-оксадиазола **22**, который получали реакцией фуроксанового гидразида **21** с бромцианом, окислением аминогруппы при 1,2,5-оксадиазольном фрагменте продукта конденсации до нитрогруппы и последующим окислением до целевого диазена (Схема 4).

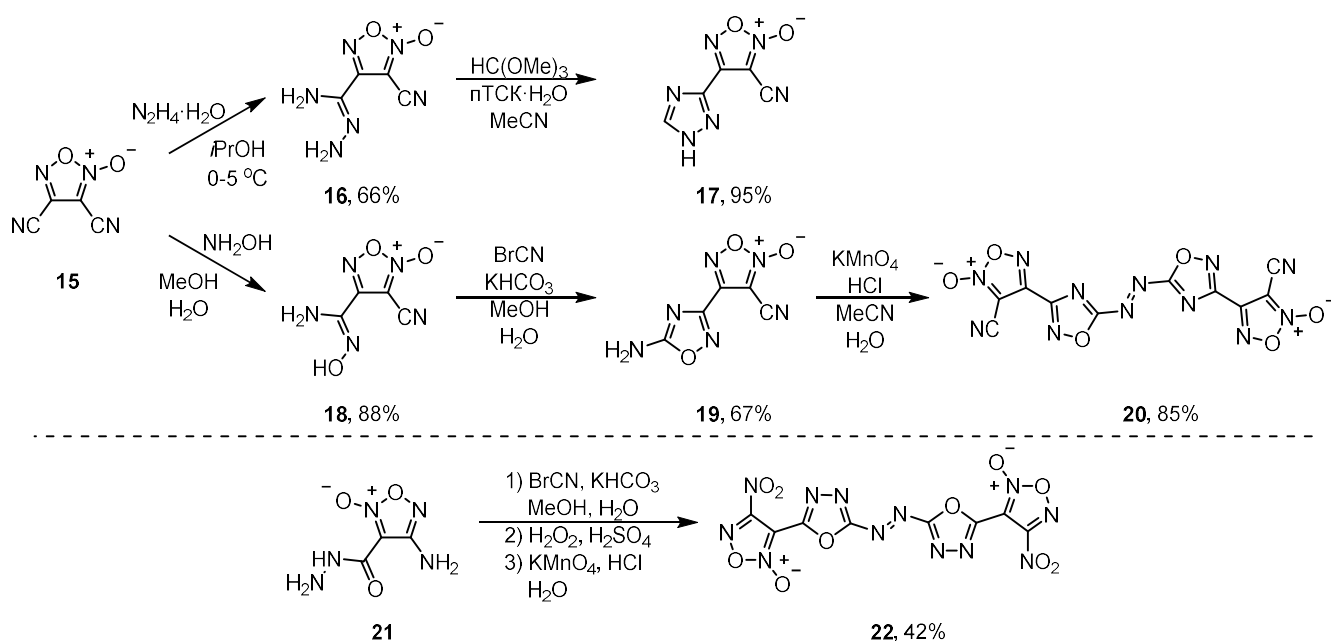


Схема 4

Схожим методом был получен структурно аналогичный нитрофуразанил-замещенный азо-1,2,4-триазол **25** исходя из доступного 3-амино-4-цианофуразана введением соответствующего амидразона в реакцию с бромцианом и последующим двухэтапным окислением продукта конденсации, однако, в отличие от соединения **22**, окисление аминогруппы 1,2,5-оксадиазола удалось осуществить действием не перекисной смеси, а Оксона (Oxone®) в смеси воды и ацетонитрила в менее агрессивных по сравнению со смесью H₂O₂/H₂SO₄ условиях (Схема 5) [35].

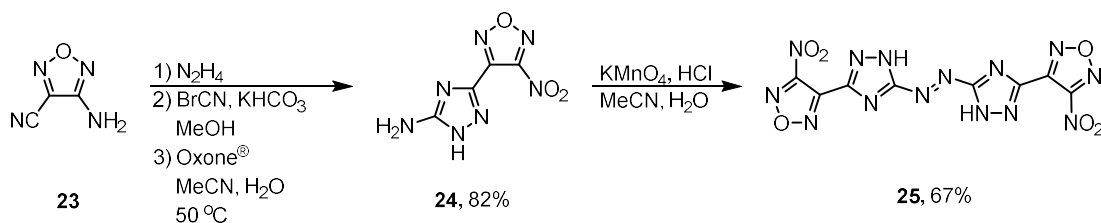


Схема 5

Представленные энергоемкие би- и тетрациклические соединения **10-14**, **17**, **19**, **20**, **22**, **24** и **25** характеризуются высокими значениями давления и скорости детонации ($D = 7,0-9,1$ км/с, $P = 22-31$ ГПа), а также широким интервалом температур начала разложения ($T_d = 124-295$ °C) (Таблица 2). При этом по параметрам детонации азосоединения **12**, **14**, **20** и **25** превосходят соответствующие амины-предшественники, что может свидетельствовать о позитивном вкладе азо-мостиковой группы в эффективность энергоемких соединений. Соединения-лидеры в этом ряду – фуроксаны **14** ($D = 9,1$ км/с, $P = 37$ ГПа) и **22** ($D = 9,0$ км/с, $P = 38$ ГПа) – обладают выдающимися детонационными характеристиками и, в то же время, приемлемой термостабильностью ($T_d = 155-194$ °C).

Таблица 2 – Физико-химические характеристики соединений **10-14**, **17**, **19**, **20**, **22**, **24** и **25**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
10	1,70	623	154	-24,7	74,2	4	270	8,0	29
11	1,66	639	133	-34,4	75,6	5	260	7,9	27
12	1,71	1662	197	-19,3	76,3	6	300	8,3	31
13	1,79	536	150	-15,2	76,2	3	110	7,9	28
14	1,82	1720	155	-7,7	76,9	3	30	9,1	37
17	1,55	453	229	-35,9	65,2	19	220	7,0	22
19	1,65	354	195	-24,7	68,0	30	230	7,3	23
20	1,62	1222	223	-16,7	68,7	7	300	7,7	25
22	1,88	847	194	7,5	77,4	3	28	9,0	38
24	1,68	518	220	-20,3	74,1	40	360	8,1	26
25	1,80	1303	295	-12,3	74,9	40	360	8,8	33
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 2022 году коллективом под руководством проф. J.M. Shreeve была представлена серия энергоемких динитрометилзамещенных солей **27-29**, в которых динитрометильный фрагмент соединен с 1,2,5-оксадиазолом посредством 1,2,4-оксадиазольного цикла (Схема 6) [36,37]. Аммониевую соль **27** получали из эфира оксадиазолилуксусной кислоты **26** окислением аминогруппы при фуразановом фрагменте действием смеси KMnO_4/HCl с последующим декарбоксилирующим нитрованием азофуразанового промежуточного продукта и нейтрализации полученного динитрометил-1,2,4-оксадиазола аммиаком. Подкислением соли **27** и нейтрализацией гидроксиламином или гидразином получали соответствующие соли **28** и **29**, причем в случае использования гидразина также наблюдалось восстановление азо-мостиковой группы с образованием дифуразанового гидразина **29**. Также нитрованием аммониевой соли **27** удалось получить нейтральное тринитрометильное производное **30**.

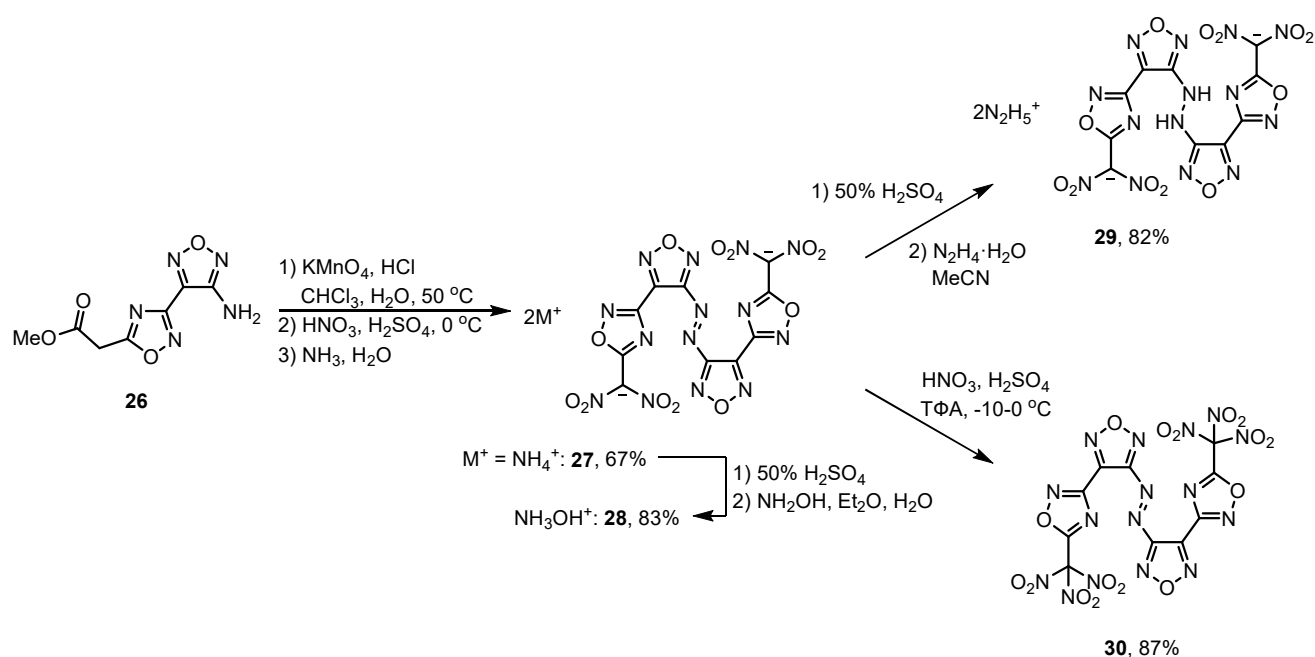


Схема 6

1,2,5-Оксадиазолы **27-30** с полинитрометильными заместителями демонстрируют выдающиеся детонационные характеристики ($D = 8,6-9,4$ км/с, $P = 34-49$ ГПа) (Таблица 3). В ряду соединений **27-30** очевидным соединением-лидером является тринитрометильное производное **30**, скорость детонации которого ($D = 9,4$ км/с) превосходит таковую как для структурно аналогичных солей **27-29**, так и для других представленных ранее азо-оксадиазолов, что подчеркивает огромный энергетический потенциал тринитрометильной группы как эксплозофора. Тем не менее, соединение **30** также обладает наименьшей в этом ряду термостабильностью и характеризуется температурой начала разложения 116°C .

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T _d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, H	D, км/с	P, ГПа
27	1,84	1176	154	-41,2	63,2	24	144	8,8	34
28	1,89	1261	183	-33,3	59,7	18	144	9,2	39
29	1,83	1159	209	-61,1	64,6	>40	>360	8,6	34
30	1,90	985	116	16,0	57,3	3	40	9,4	37
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

31

1) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OEt}$
 K_2CO_3 , 60 °C
 2) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EtOH
 3) BrCN , KHCO_3
 H_2O , 0-5 °C

32, 15%

1) 30% H_2O_2 , H_2SO_4 , 45 °C
 2) HNO_3

33, 15%

1) NaNO_2
 H_2SO_4
 0-5 °C
 2) NaN_3
 AcOH
 3) HNO_3

34, 32%

HNO_3 , -10 °C

35, 22%

Основания
 MeCN $\rightarrow 2\text{M}^+$

$\text{M}^+ = \text{N}_2\text{H}_5^+$: **36**, 75%
 NH_3OH^+ : **37**, 80%

14

Соединения **33-37** характеризуются высокими значениями детонационных параметров ($D = 8,8-9,3$ км/с, $P = 33-39$ ГПа), при этом в ряду этих соединений наблюдается четко выраженная зависимость их физических свойств от эксплозифорных заместителей при фуразановом фрагменте (Таблица 4). Так, например, азидофуразан **34** обладает наибольшей чувствительностью к удару и трению по сравнению с другими соединениями этого ряда, тогда как динитрамин **35** наименее термостабильный ($T_d = 101$ °C). При этом баланс термостабильности, низкой механической чувствительности и высоких детонационных характеристик демонстрируют нитраминовые соли **36** и **37**.

Таблица 4 – Физико-химические характеристики соединений **33-37**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
33	1,85	482	178	-5,1	63,6	16	168	8,8	34
34	1,84	795	188	-15,6	73,6	2	10	8,8	33
35	1,92	740	101	-14,7	65,0	16	144	9,3	39
36	1,82	885	219	-77,9	68,7	24	360	9,0	34
37	1,89	890	172	-53,0	61,2	20	280	8,8	38
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

Коллективом Y. Lie в 2020-2024 гг. была синтезирована серия энергоемких **40-46** солей действием соответствующих кислот на известный ранее 3-амино-4-(4,5-диамино-1,2,4-триазол-3-ил)фуразан **39**, который получали из доступной 3-аминофуразанилкарбоновой кислоты **38** (Схема 8) [39-41]. При этом детонационные характеристики солей **40-46** ($D = 8,0-8,9$ км/с, $P = 27-35$ ГПа) значительно выше по сравнению с исходным фуразаном **39** (Таблица 5). В представленном ряду наибольшими значениями детонационных параметров обладает соль нитроформа **46** ($D = 8,9$ км/с, $P = 35$ ГПа), однако она также характеризуется наименьшей термостабильностью ($T_d = 128$ °C) и наибольшей чувствительностью к механическим воздействиям ($IS = 16$ Дж, $FS = 200$ Н).

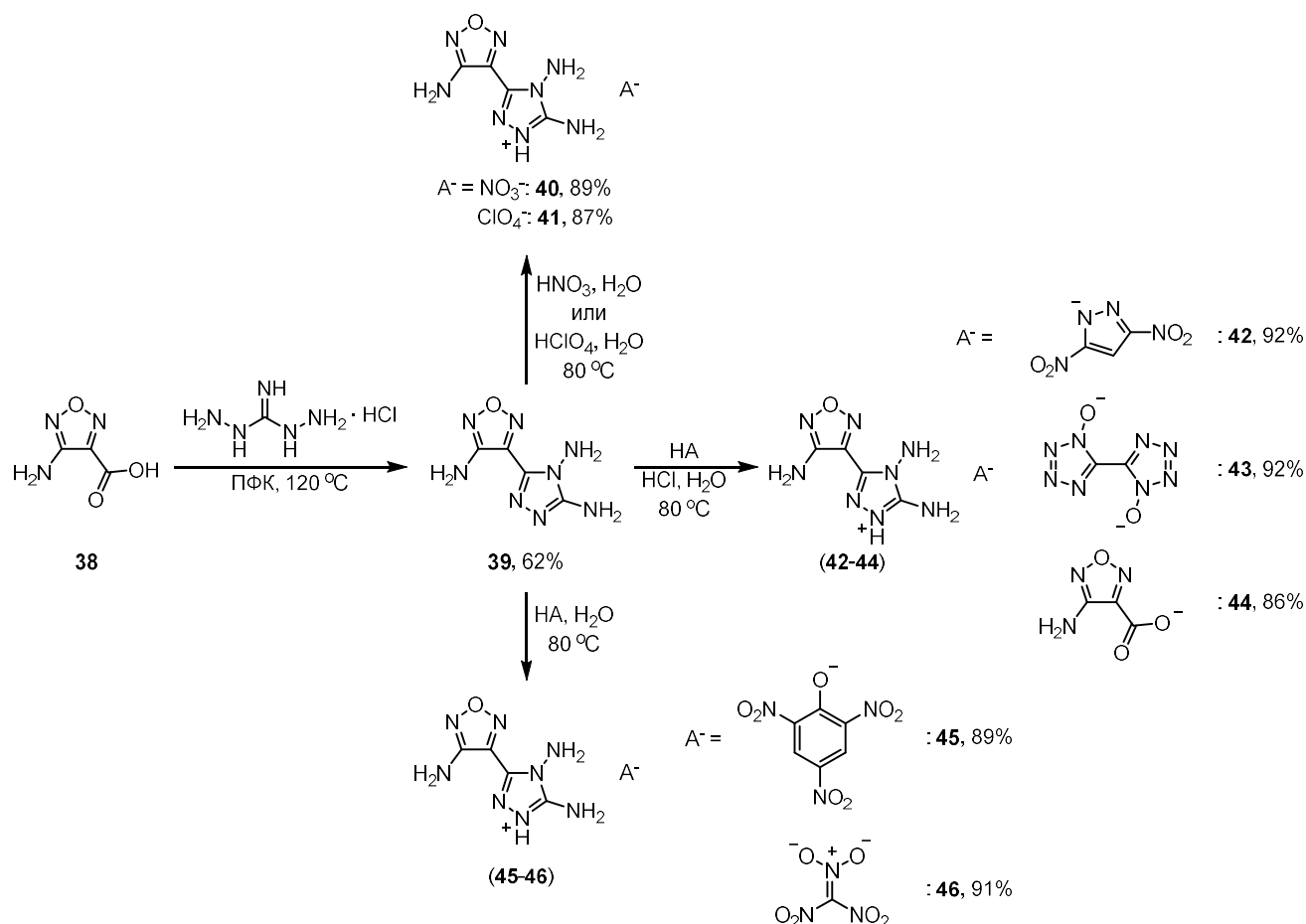


Схема 8

Таблица 5 – Физико-химические характеристики соединений **39-46**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, H	D, км/с	P, ГПа
39	1,70	630	274	-52,7	70,3	>40	>360	7,9	24
40	1,76	582	221	-22,8	77,5	36	360	8,7	32
41	1,83	708	293	-14,2	68,0	30	310	8,8	32
42	1,71	858	271	-68,5	72,9	40	360	8,4	29
43	1,72	1493	282	-29,6	77,5	30	320	8,3	28
44	1,73	813	237	-38,6	70,1	34	350	8,5	30
45	1,72	747	248	-25,3	68,6	26	300	8,0	27
46	1,80	633	128	-7,2	79,9	16	200	8,9	35
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

1.1.3 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов и тетразолов

Тетразолы также являются важными структурными фрагментами энергоемких материалов за счет их высокого содержания азота, и их присутствие в структуре часто ассоциируют с высокой механической чувствительностью, при этом модуляция механической чувствительности энергоемких тетразолов может быть осуществлена за счет введения

донорных заместителей или образования солей NH-депротонированием тетразольного цикла [5,15,42,43].

Так, например, в 2025 г. в работе P. Saini действием азидата натрия в присутствии бромиды цинка на (аминофуразанил)цианоксим **47** в водном растворе был получен тетразол **48**, обработка которого аммиаком, гидразином или гидроксиламином позволила получить соответствующие соли **49-51** (Схема 9) [44].

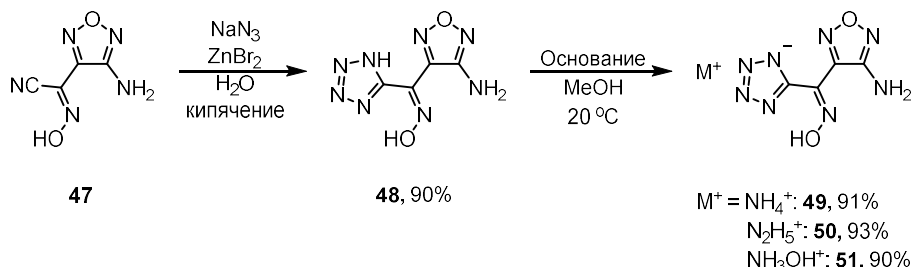


Схема 9

По данным рентгеноструктурного анализа в ходе получения солей **49-51** депротонированию подвергается именно тетразольный фрагмент, тогда как атом водорода оксимной группы участвует в межмолекулярных водородных связях. Примечательно, что соединения **48-51** нечувствительны к удару и трению, при этом по скорости и давлению детонации соли **49-51** значительно превосходят их предшественник тетразол **48** (Таблица 6).

Таблица 6 – Физико-химические характеристики соединений **48-51**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[\text{N}+\text{O}]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
48	1.62	109	265	-36,6	66,6	>40	>360	6,6	15
49	1.65	470	275	-120,1	81,6	>40	>360	8,0	23
50	1.61	626	202	-126,2	82,4	>40	>360	8,1	24
51	1.65	522	273	-104,7	75,9	>40	>360	8,0	24
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 2025 году в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН удалось получить ряд высокочувствительных полигетероциклических 2,5-дизамещенных тетразолов (Схема 10) [45]. Введением аминофуразанового триазена **53**, полученного из диаминофуразана **52**, в условия основно-индуцируемой азол-азольной перегруппировки был получен тетразол **54** с аминофуразановым фрагментом в положении N2 и амидоксимной функциональной группой при атоме углерода тетразольного цикла. Введение амидоксима **54** в реакции циклизации/конденсации с трифторуксусным ангидридом, бромцианом или триметилортоформиатом позволило получить соединения **55-57**, в которых тетразольный цикл связан с фуразановым и 1,2,4-оксадиазольным фрагментами.

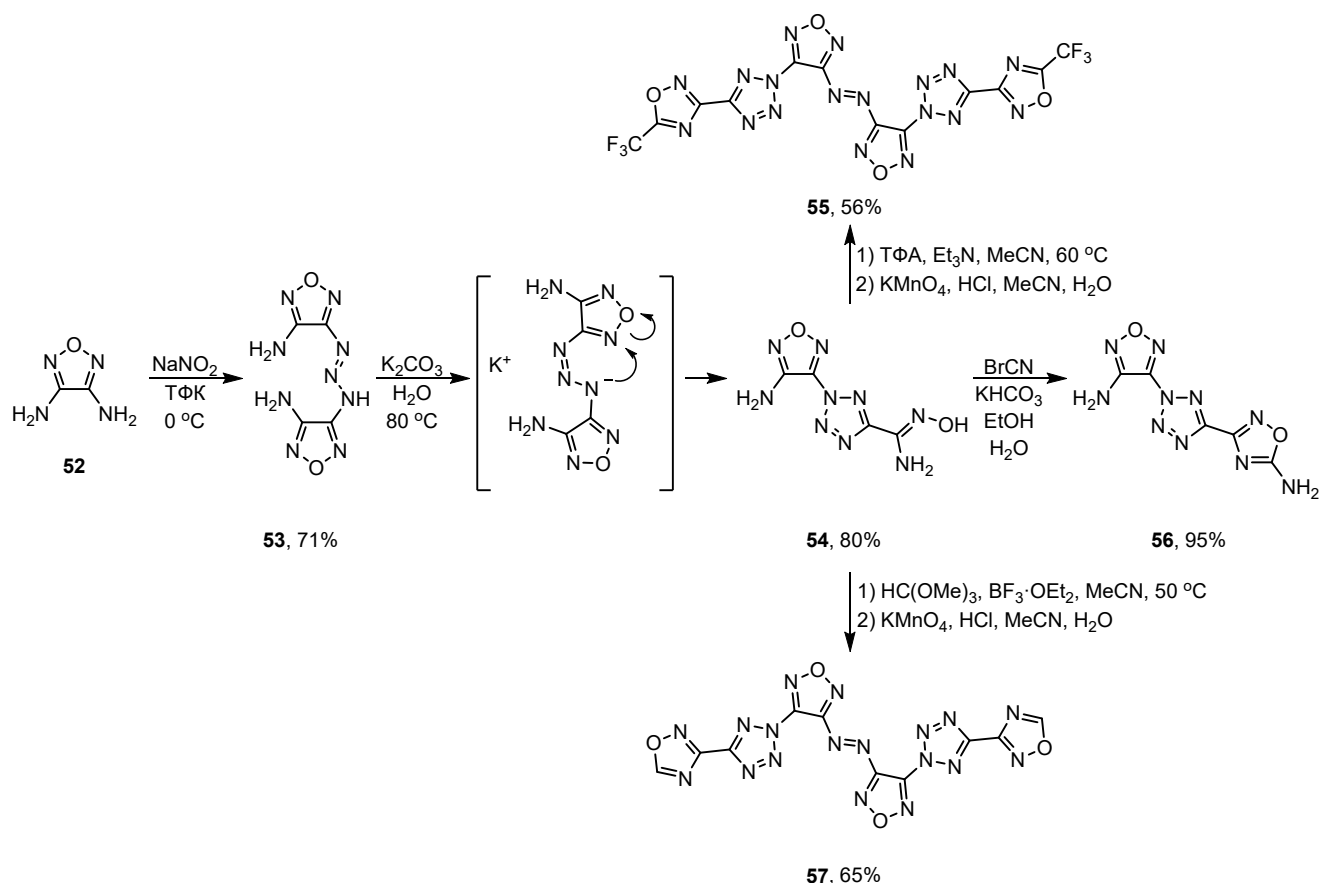


Схема 10

С наличием в структуре соединений **55-57** 2,5-дизамещенного тетразольного цикла, вероятно, связана их крайне высокая чувствительность к удару (Таблица 7). При этом соединение **57**, в котором 1,2,4-оксадиазольные фрагменты имеют заместители только в положении С3, превосходит соединения **55** и **56** как по детонационным характеристикам ($D = 7,9$ км/с, $P = 28$ ГПа), так и по чувствительности к трению ($FS < 5$ Н), что делает его перспективным потенциальным компонентом инициирующих пиротехнических композиций.

Таблица 7 – Физико-химические характеристики соединений **55-57**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[\text{N}+\text{O}]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
55	1,74	96	92	-22,3	69,0	-	20	6,9	23
56	1,74	414	145	-74,5	84,7	4	200	7,6	25
57	1,72	1419	106	-36,5	84,9	-	<5	7,9	28
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

1.1.4. Полигетероциклические энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазола и пиразола

Энергоемкие материалы на основе пиразолов обладают высокими показателями детонации, что связывают с их высокой плотностью, поэтому пиразолы рассматривают как перспективные гетероциклические эксплозофоры. Помимо этого, для пиразольного цикла доступны многочисленные методы функционализации, что расширяет его возможности как структурного компонента энергоемких молекул. Так, например, в реакциях нитрования пиразолов, варьируя температуру реакции и нитрующие смеси, можно контролировать селективность нитрования по *C*- и *N*-положениям [46,47]. Благодаря этим ценным свойствам пиразольного цикла, синтетические методы комбинирования в структуре энергоемких молекул 1,2,5-оксадиазольных и пиразольных фрагментов получили значительное развитие в последние годы.

Так, например, в ходе совместной работы Лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18 и Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН был получен 3-нитро-4-(пиразол-3-ил)фуроксан **59** введением (пиразолил)хлороксима **58** в каскадную реакцию действием соли динитрометана и нитрозирования/циклизации (Схема 11) [48]. Последующая термическая изомеризация и поэтапное *C*- и *N*-нитрование соединения **59** позволили получить фуроксаны **60-63**.

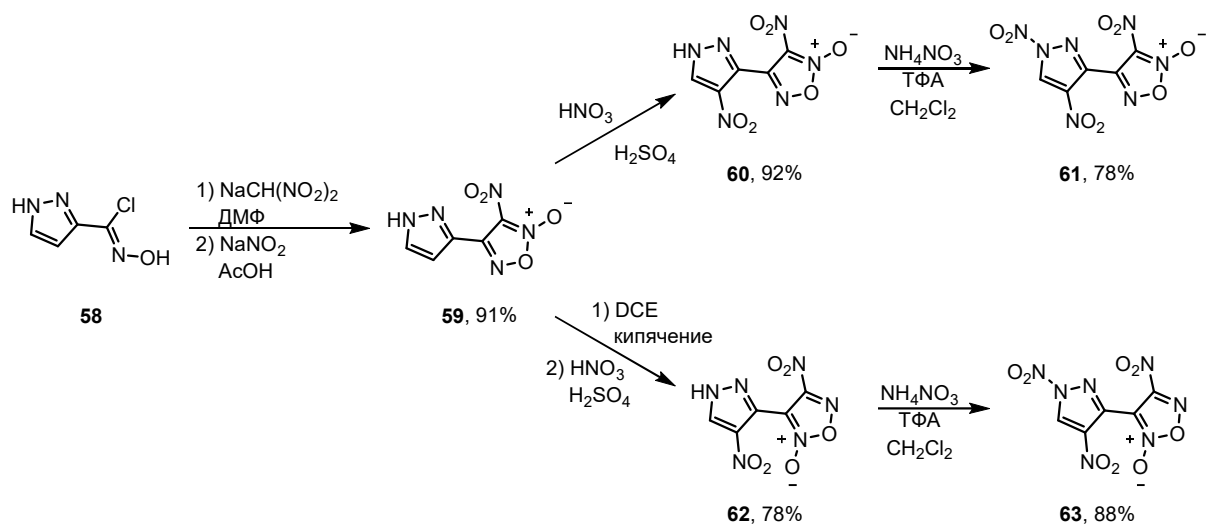


Схема 11

Соединения **60-63** демонстрируют выдающуюся скорость детонации ($D = 8,4-9,1$ км/с), а также обладают точками плавления на 30-40 °С ниже температуры начала разложения. При этом, если сравнивать *N*-нитрованные пиразолы **61** и **63** с их синтетическими предшественниками **60** и **62**, при внедрении нитрогруппы в N1-положение пиразольного

фрагмента наблюдается прирост скорости детонации на 0,3-0,5 км/с, однако температура разложения *N*-нитрованных соединений **61** и **63** на 18-22 °С ниже, чем у пиразолов **60** и **62** (Таблица 8).

Таблица 8 – Физико-химические характеристики соединений **60-63**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m^j , °С	T_d , °С	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с
60	1,82	322	153	182	-19,8	59,5	5	260	8,6
61	1,86	430	125	160	5,6	55,0	8	50	8,9
62	1,76	331	134	178	-19,8	59,5	3,0	160	8,4
63	1,87	435	131	160	5,6	55,0	2,8	60	9,1
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8

В 2020 г. группой Н. Huang была продемонстрирована возможность непосредственного конструирования динитропиразольного цикла введением диаминофуразана в реакцию с 1,1,3,3-тетранитропропаном, генерируемым *in situ* из соответствующей соли в присутствии соляной кислоты (Схема 12) [49]. Таким методом был получен фуразан **64**, в котором динитропиразольный фрагмент связан с фуразановым циклом посредством С-*N*-связи, а окислением аминогруппы при фуразановом фрагменте перекисной смесью удалось получить нитрофуразан **65**.

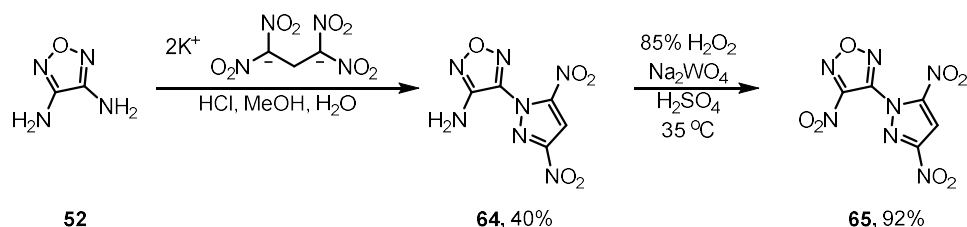


Схема 12

В 2023 году научным коллективом под руководством академика В.А. Тартаковского была получена серия энергоемких 1,2,5-оксадиазолов **67-72**, в которых 3,5-динитро- и 3,4-динитропиразольные фрагменты соединены с фуразановым гетероциклом посредством азокси-мостиковых групп (Схема 13) [50]. Соединения такого структурного типа удалось получить введением 3-нитрозо-4-(трифторацетиламино)-фуразана **66** в реакции окислительного сочетания с нитрованными 1-аминопиразолами в присутствии дибромоизоциануровой кислоты (DBI) с последующим снятием трифторацетильной защитной группы в кислой среде и окислением аминов **67** и **70** до соответствующих нитрофуразанов **66** и **71** и азофуразанов **69** и **72**.

^j Температура плавления.

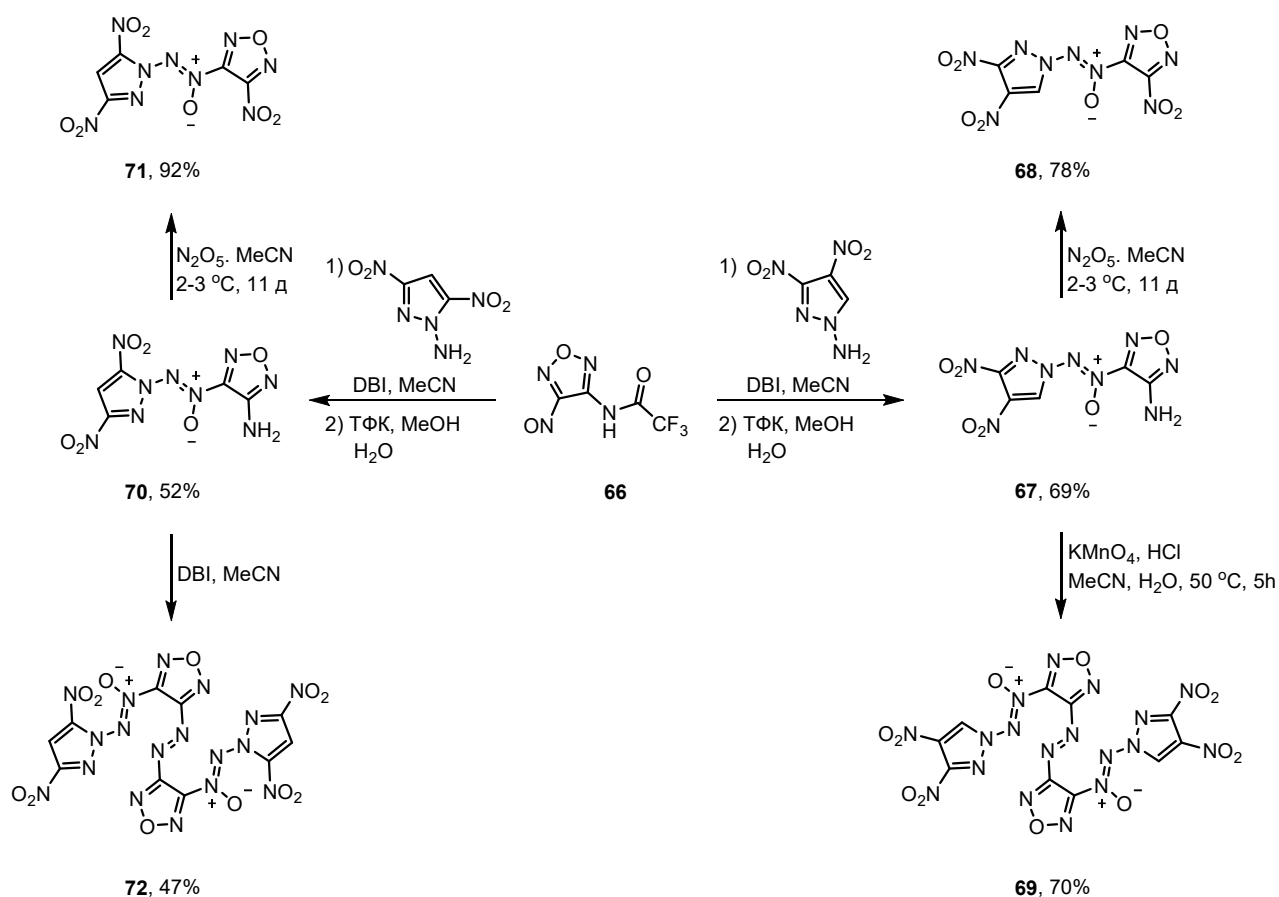


Схема 13

По детонационным характеристикам азоксисоединения **70** ($D = 8,7$ км/с, $P = 34$ ГПа) и **71** ($D = 9,0$ км/с, $P = 39$ ГПа) превосходят полученные ранее прямые структурные аналоги – *N*-фуразанилпиразолы **64** ($D = 8,1$ км/с, $P = 29$ ГПа) и **65** ($D = 8,6$ км/с, $P = 33$ ГПа) (Таблица 9). Также соединения **70** характеризуются большей чувствительностью к удару и трению, тогда как их температуры начала разложения сопоставимы с таковыми у соединений **64** и **65**.

Таблица 9 – Физико-химические характеристики соединений **64-72**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[N+O]$, %	IS, Дж	FS, Н	D , км/с	P , ГПа
64	1,77	424	155	245	-39,8	65,5	13	252	8,1	29
65	1,82	470	147	225	0,0	58,3	10	240	8,6	33
67	1,78	626	153	212	-28,1	65,2	9	142	8,7	34
68	1,82	682	112	225	5,1	59,0	1,5	23	8,9	37
69	1,78	1611	-	203	-5,7	65,7	1	23	8,8	35
70	1,80	601	119	224	-28,1	65,2	5	115	8,7	34
71	1,87	659	101	228	5,1	59,0	2,5	42	9,0	39
72	1,83	1562	-	226	-5,7	65,7	1,5	16	8,9	37
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

Эти данные позволяют предположить, что введение азоксигруппы в структуры энергоемких пиразолил-1,2,5-оксадиазолов увеличивает детонационные характеристики и механическую чувствительность конечных соединений, не оказывая значительного влияния на термостабильность.

Коллективом Т. Yan в 2022 г. была показана возможность синтеза трициклических 1,2,5-оксадиазолов **73-80**, в которых фрагменты пиразола и фуразана связаны 1,2,4-оксадиазольным гетероциклом (Схема 14) [51]. Объединение фуразанового и пиразольного фрагментов через 1,2,4-оксадиазольный гетероциклический линкер в соединении **73** было реализовано с помощью конденсации/циклизации фуразанового амидоксима **31** и хлорангидрида (пиразол-3-ил)карбоновой кислоты в присутствии карбоната калия, а из соединения **73** удалось получить нитрованные пиразолы **74-77** и нитраминные соли **78-80**.

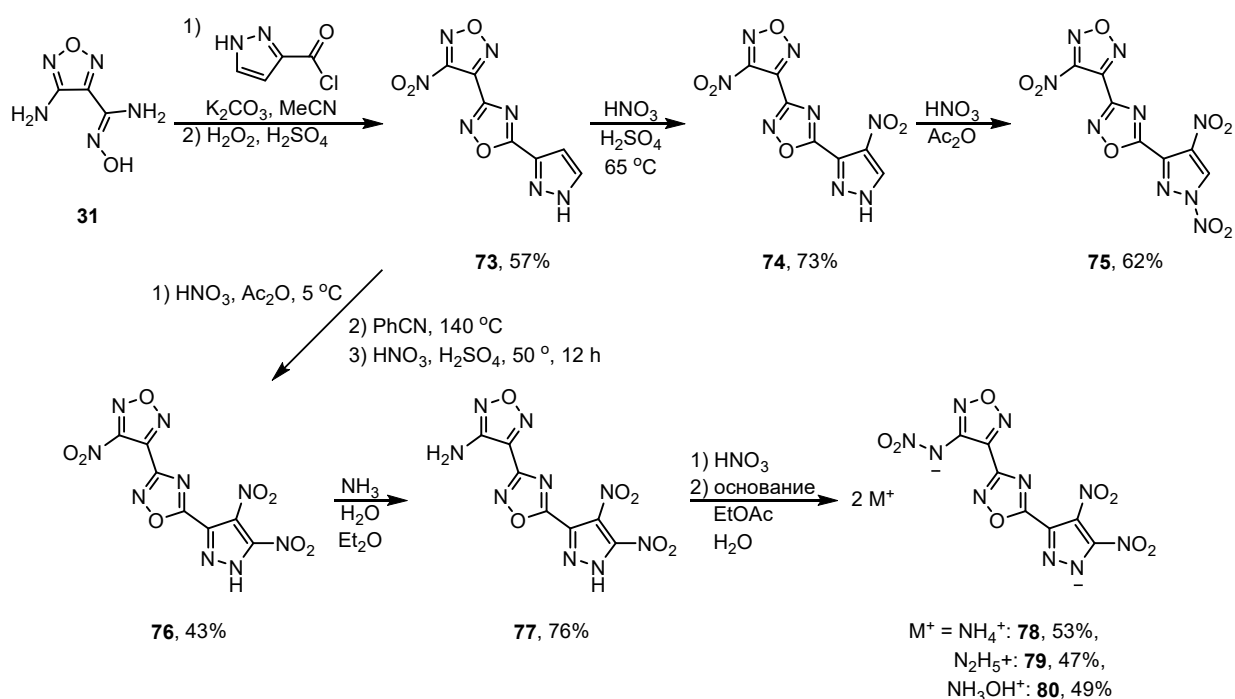


Схема 14

Синтез представленных энергоемких пиразолов наглядно демонстрирует разнообразие подходов к управлению селективностью нитрования пиразольного цикла: в мягких условиях смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида при комнатной температуре преимущественно реализуется *N*-нитрование, а в жестких условиях в смеси азотной и серной кислот при нагревании – нитрование по положению C4 (Схема 15). Также для получения 3,4-динитропиразола **76** была использована необычная внутримолекулярная миграция нитрогруппы из положения N2 в положение C3 при нагревании в бензонитриле.

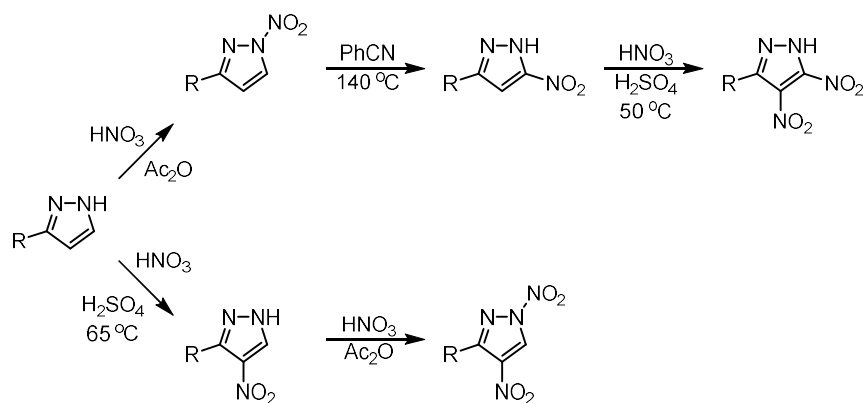


Схема 15

Коллективом Лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18 ИОХ РАН были получены структурно аналогичные соединения **82-85**, в которых гетероциклическим линкером между 1,2,5-оксадиазолом и пиразолом выступает 1,2,4-триазол (Схема 16) [52]. Соединения такого типа удалось получить конденсацией фуразанового иминоэфира **81** с соответствующими (пиразолил)карбогидрамидами с последующей циклизацией в условиях кипячения в водном растворе щелочи. При этом исчерпывающее нитрование С3-замещенного пиразола **82** удалось осуществить в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ при 80 °С, а нитрование С4-замещенного пиразола **84** проводили в агрессивных условиях смеси азотной кислоты и олеума при 120 °С, что может говорить о значительной разнице в активности С3 и С4-замещенных пиразолов в реакциях с электрофилами.

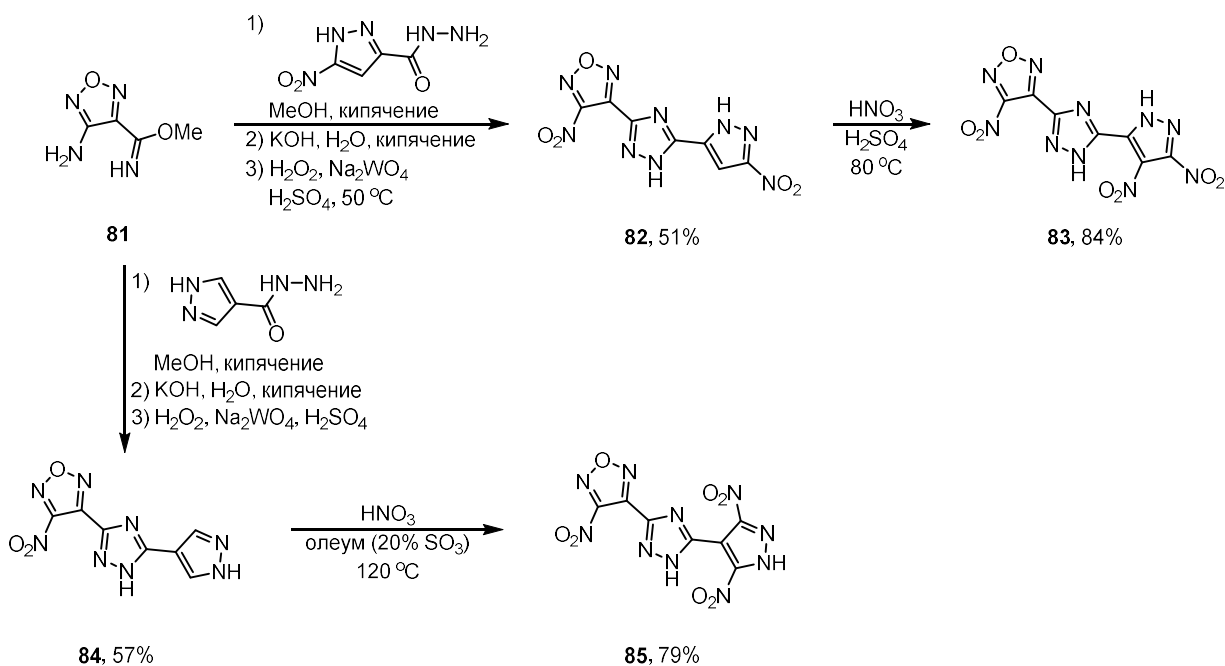


Схема 16

Соединения **74-80**, **82**, **83** и **85** с гетероциклическими линкерами – 1,2,4-оксадиазолом или 1,2,4-триазолом – демонстрируют меньшую чувствительность к удару и трению (IS = 7-30 Дж, FS = 240-360 Н), а также более высокую термостабильность (T_d = 181-272 °C) по сравнению с пиразолил-1,2,5-оксадиазолами **60-72**, но в то же время обладают схожими детонационными характеристиками (D = 7,7-9,1 км/с, P = 28-37 ГПа), что свидетельствует о позитивном вкладе дополнительных гетероциклических фрагментов в эксплуатационные свойства пиразолил-1,2,5-оксадиазолов (Таблица 10).

Таблица 10 – Физико-химические характеристики соединений **74-85**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D , км/с	P , ГПа
74	1,85	648	-	272	-27,2	66,6	35	>360	8,7	32
75	1,85	773	-	172	-4,7	61,9	18	200	9,1	36
76	1,87	707	-	265	-4,7	61,9	24	300	9,1	37
77	1,84	636	-	215	-36,2	67,9	28	320	8,6	32
78	1,79	563	-	197	-61,8	64,9	30	360	8,6	32
79	1,83	841	-	181	-72,7	66,9	22	240	9,0	35
80	1,83	699	-	182	-49,5	60,0	26	300	8,9	36
82	1,71	574	149	237	-43,7	71,6	27	>360	7,7	28
83	1,89	522	202	259	-18,9	66,2	7	>360	8,5	35
85	1,79	530	220	259	-18,9	66,2	5,5	>360	8,2	31
TNT	1,65	-67	80	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 целом, значения детонационных характеристик для представленных пиразолил-1,2,5-оксадиазолов довольно схожи и, например, для скорости детонации находятся в узком диапазоне ~8,1-9,1 км/с. Это может говорить о том, что наибольший вклад в энергетические свойства соединений такого типа вносит именно пиразольный фрагмент, тогда как введение других взрывофорных гетероциклов позволяет производить тонкую настройку физико-химических свойств конечных энергоемких материалов: термостабильности, механической чувствительности и пр.

Таким образом, объем данных о физико-химических свойствах представленных полигетероциклических соединений иллюстрирует перспективность введения множественных взрывофорных гетероциклических фрагментов в направленной разработке энергоемких материалов. При этом комбинирование различных полиазотных гетероциклов – оксадиазолов, триазолов, тетразолов, пиразолов – позволяет привносить или модулировать различные функциональные свойства, такие как термостабильность, механическая чувствительность, параметры детонации и др.

1.2 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с метиленовыми мостиковыми группами

Энергоемкие материалы, обладающие свойством плавкости, имеют особое значение из-за их полезных эксплуатационных характеристик. Материалы такого типа должны обладать значительной разницей между температурами плавления и разложения, и в то же время иметь низкую механическую чувствительность. Наиболее продуктивной стратегией для синтеза плавких энергоемких материалов и энергоемких пластификаторов считается введение в структуру молекул алифатических заместителей, например CH_2 -линкерных групп, соединяющих эксплозофорные фрагменты [53,54].

1.2.1 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с нитро- и нитратометильными фрагментами

Нитратометильные соединения, в которых нитроэфирный заместитель связан с метиленовой группой, представляют собой хорошо изученный класс энергоемких материалов, в который входят нитроглицерин, а также нитрованные полиатомные спирты: нитрат пентаэритрита (PETN), нитрат ксилита (XPN) и др., известные своей высокой механической и электростатической чувствительностью [55,56].

В 2020-2023 гг. группой Q. Хие была получена серия нитратометильных производных 1,2,4-оксадиазолил-1,2,5-оксадиазола **88-94** [57]. Конденсацией/циклизацией фуразанового амидоксима с хлорангидридом 2-ацетоксиуксусной кислоты получали ключевой синтетический предшественник – оксадиазол **86** (Схема 17). Последующим гидролизом ацетильной группы в соединении **86**, модификацией аминогруппы и нитрованием гидроксильной группы были получены соединения **88** и **89**, содержащие нитро- и азидогруппы при фуразановом цикле и нитратометильную группу при фрагменте 1,2,4-оксадиазола [57].

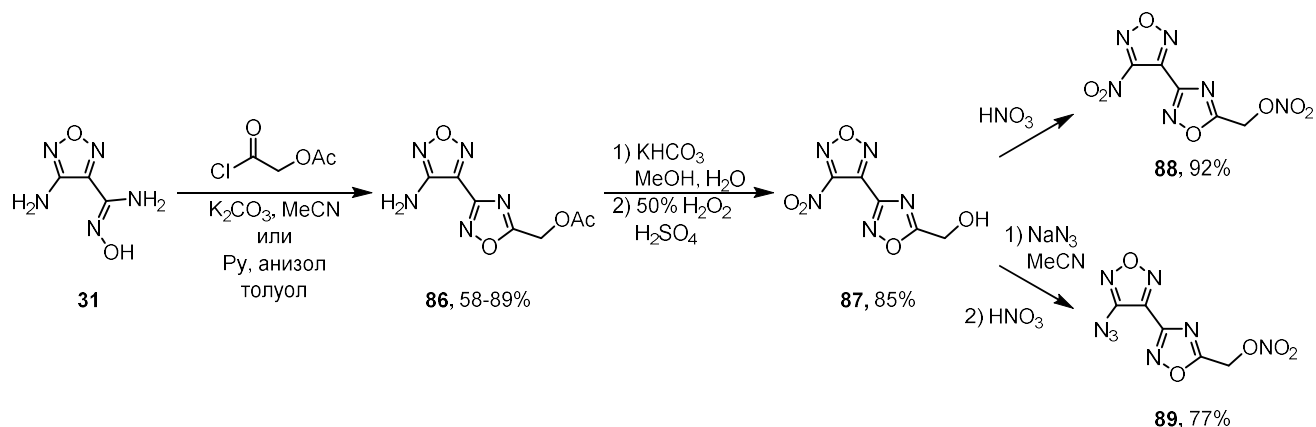


Схема 17

Также из соединения **86** были получены азофуразан **90** и нитрамин **91**, причем в случае синтеза соединения **90** деацилирование достигалось в условиях смеси KMnO_4/HCl , а при синтезе соединения **91** нитрованию подвергались как гидроксильная группа, так и аминогруппа при фуразане (Схема 18) [58]. Действием аммиака, гидроксиламина или бигуанида на серебряную соль нитрамина **91** были получены соединения **92-94**.

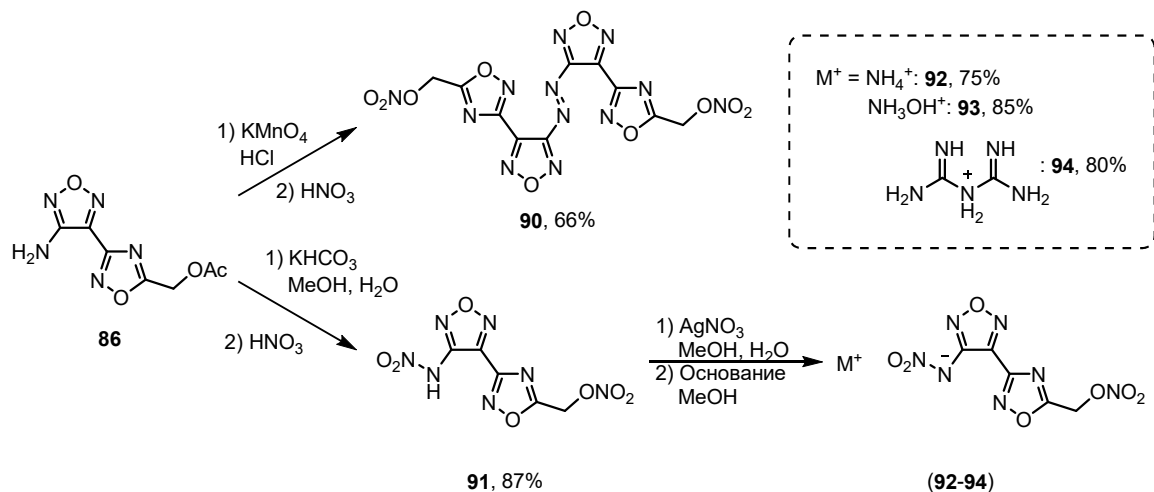


Схема 18

Примечательно, что нитрофуразан **88** и азидофуразан **89** являются легкоплавкими, а разница между температурами плавления и разложения для них составляет $\sim 200^\circ\text{C}$, при этом азофуразан **90** имеет температуру плавления 135°C и температуру начала разложения 200°C (Таблица 11). Такое соотношение точек плавления и разложения делает соединения **88-89** перспективными энергоемкими пластификаторами. В то же время нитрамин **91** и его соли **92-94** плавкостью не обладают, тем не менее, в отличие от соединения **91**, они характеризуются значительно большей термической стабильностью и высокими детонационными характеристиками.

Похожая стратегия была использована для синтеза аммониевых солей нитраминов **97** и **99**, в которых нитратометиленовый заместитель связан с изоксазольным или 1,3,4-оксадиазольным циклом (Схема 19) [59]. Однако суммарный выход соединений **97** и **99** невысокий, что авторы связывают с нестабильностью на воздухе промежуточных фуразановых нитраминов, а по физико-химическим параметрам эти соединения не превосходят представленные ранее соли **92-94** со структурно аналогичным нитраминным анионом с 1,2,4-оксадиазольным циклом (Таблица 11).

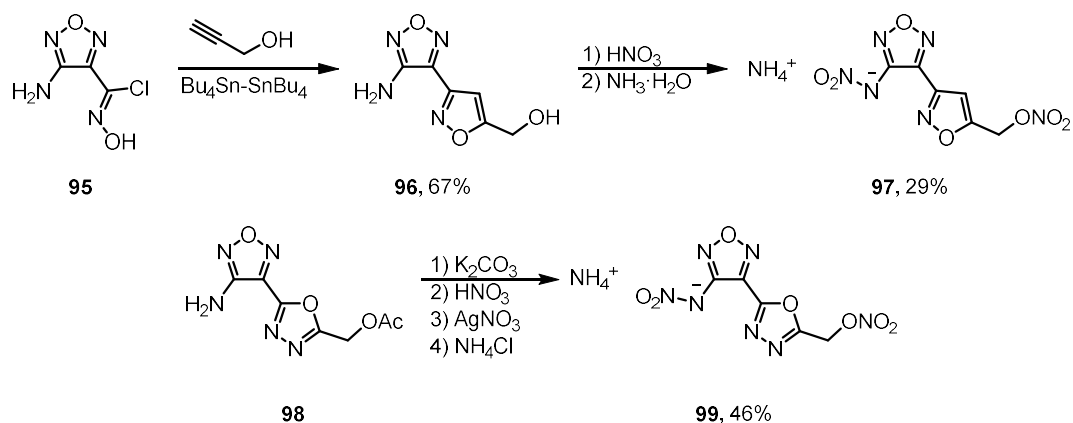


Схема 19

Таблица 11 – Физико-химические характеристики соединений **88-94**, **97** и **99**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[\text{N}+\text{O}]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
88	1,75	-116	20	221	-12,4	55,8	38	-	8,3	30
89	1,53	-427	<-25	175	-25,2	67,7	32	-	7,5	20
90	1,78	651	135	200	-28,3	63,7	35	>360	8,1	27
91	1,83	238	-	60	-23,4	57,9	35	>360	8,5	31
92	1,79	135	-	254	-55,1	59,3	35	>360	8,4	32
93	1,82	148	-	309	-47,0	56,2	40	>360	8,8	35
94	1,75	135	-	263	-85,5	67,3	>40	>360	7,8	27
97	1,67	265	-	145	-71,9	58,8	35	-	8,0	27
99	1,76	243	-	132	-88,2	59,3	33	-	8,4	31
TNT	1,65	-67	80	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 2022 году научной группе R. Yang удалось показать возможность синтеза нитрометилензамещенных 1,3,4-оксадиазолов реакцией 1,1-дихлор-2-нитроэтилена с соответствующими гидразидами в мягких условиях [60]. В частности, реакцией (4-аминофуразанил)карбогидразида **100** с 1,1-дихлор-2-нитроэтиленом в водном растворе получали оксадиазол **101**, в котором нитрометиленовая группа связана с фуразановым циклом посредством 1,3,4-оксадиазольного фрагмента (Схема 20). Нитрованием соединения **101** также был получен нитрамин **102**, при этом введение нитраминной группы в структуру оксадиазола **101** значительно увеличивает детонационные характеристики (с $D = 7,8$ км/с для **101** до $D = 8,6$ км/с для **102**), и в то же время снижает термостабильность (с $T_d = 185$ °C для **101** и $T_d = 94$ °C для **102**) с потерей плавкости (Таблица 12).

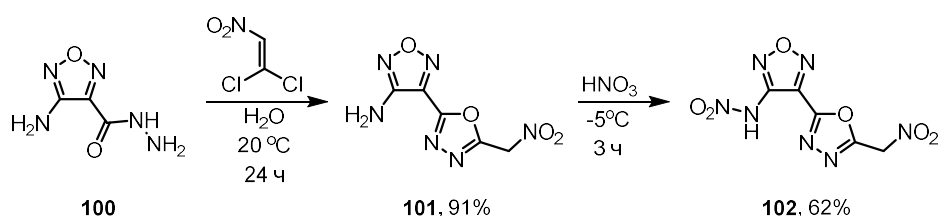


Схема 20

Таблица 12 – Физико-химические характеристики соединений **101** и **102**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[\text{N}+\text{O}]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
101	1,73	273	119	185	-67,9	67,9	30	360	7,8	24
102	1,82	349	-	94	-31,1	61,4	15	240	8,6	32
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

1.2.2 Полигетероциклические энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с метиленовыми мостиковыми группами

Конструирование энергоемких молекул, в которых гетероциклические эксплозофоры соединены метиленовым линкером, является актуальным направлением исследований, и подходы к синтезу соединений такого структурного типа активно развиваются. В частности, на примерах *N*-алкилированных пиразолов было показано, что энергоемкие соединения с метиленовыми мостиками превосходят свои С-С-связанные полигетероциклические структурные аналоги по плотности, а следовательно, и по детонационным характеристикам [61-63]. Предполагается, что более гибкая структура молекул такого типа позволяет достичь более эффективной кристаллической упаковки, что позитивно влияет на эксплуатационные свойства конечных энергоемких материалов.

Тем не менее, в современной литературе примеры СН₂-мостиковых энергоемких материалов на основе 1,2,5-оксадиазолов немногочисленны. Среди редких примеров – уникальные представители энергоемких ионных жидкостей **107-112**, полученные в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН, в которых в органическом катионе присутствуют диметил-1,2,5-оксадиазольный гетероцикл, соединенный с *N*-метилямидазолом С-*N* связью, а в качестве противоионов выступают нитрат-, дицианамид- и динитрамид-анионы (Схема 21) [64]. Соединения **107-112** получали введением хлорметилзамещенных фуросана **103** и фуразана **104** в замещение *N*-метилямидазолом в условиях реакции Финкельштейна с последующим метатезисом анионов действием энергоемких серебряных солей.

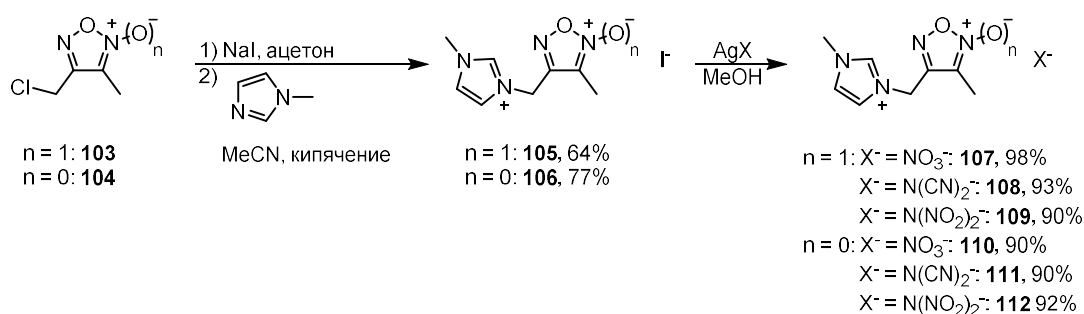


Схема 21

Примечательно, что температура стеклования ионных жидкостей **107-112** имеет значения меньше $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, и они сохраняют свое агрегатное состояние даже в условиях экстремального холода, что значительно расширяет область их потенциального применения (Таблица 13). Также соединения **107-112** характеризуются более высокими значениями теплоты сгорания ($Q = 953\text{-}1250$ кал/г), чем модельные энергоемкие ионные жидкости: нитрат *N*-метилимидазолия (HMI- NO_3) [65] и нитрат гидроксиэтилгидразиния (HEHN) [66,67]. Помимо этого, ионные жидкости **107**, **108** и **110-112** обладают свойством гипергольности – спонтанного воспламенения – при контакте с 85% перекисью водорода в присутствии хлорида меди (I).

Таблица 13 – Физико-химические характеристики соединений **107-112**.

	ρ , г/см	ΔH_f° , кДж/моль	T_g^k , $^{\circ}\text{C}$	T_d , $^{\circ}\text{C}$	Ω_{CO} , %	IS, Дж	Q^l , кал/г	D, км/с	t^m , мс
107	1,47	330	-60	157	-52,9	40	1162	6,9	1560
108	1,24	981	-51	130	-82,8	>100	1072	6	6470
109	1,31	643	-54	180	-39,9	-	1250	6,8	-
110	1,26	278	-87	208	-63,1	>100	975	6	370
111	1,21	929	-66	219	-94,7	>100	953	5,7	180
112	1,28	591	-62	189	-47,7	50	1153	6,5	1890
TNT	1,64	-67	-	275	-24,7	30	1019	6,9	-
HMI-NO_3	1,25	-201	-	212	-49,7	>100	692	5,7	-
HEHN	1,42	-389	-	180	-28,8	-	900	7,3	-

Схожую стратегию использовали для синтеза фуруксанов **113-117** с мостиковыми метиленовыми группами, которые получали действием калиевых солей 3-амино-1,2,4-триазола и 5-аминотетразола на 4-(хлорметил)-3-метилфуруксан **103**, а окислением аминогруппы в продуктах замещения **113** и **116** удалось получить нитро-1,2,4-триазол **114** и азосоединения **115** и **117** (Схема 22) [68].

^k Температура стеклования

^l Теплота сгорания

^m Время задержки воспламенения

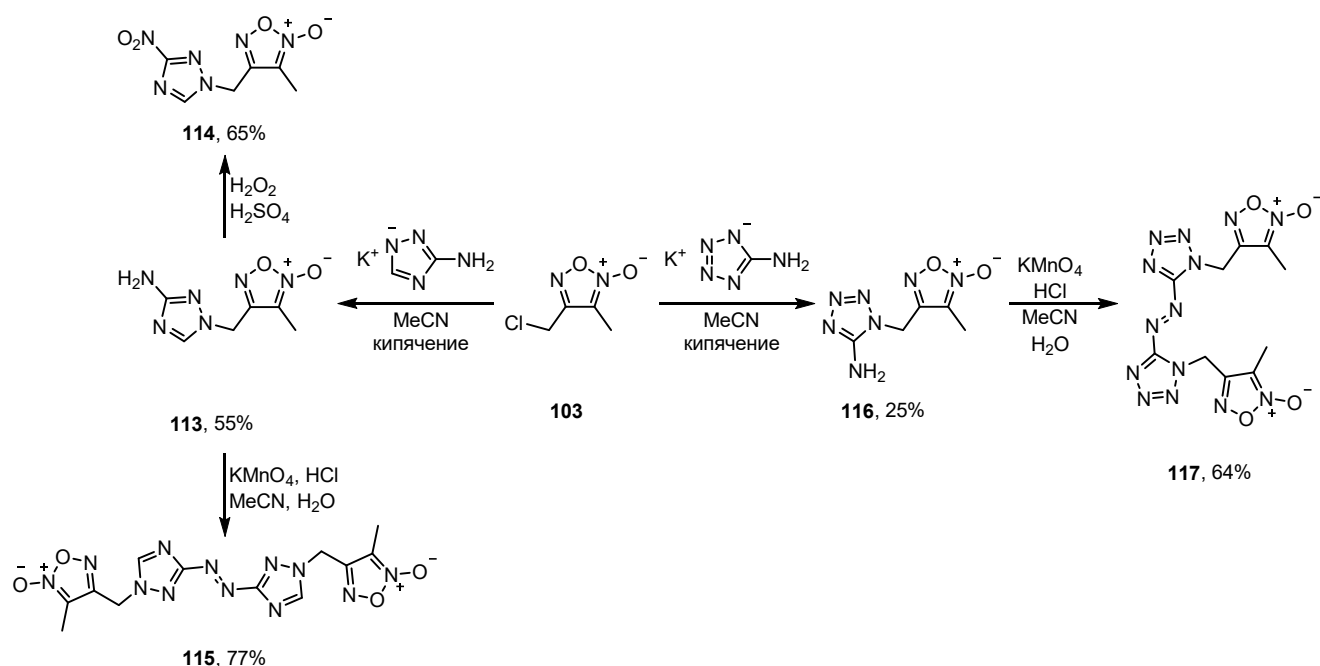


Схема 22

Несмотря на структурное сходство с ионными жидкостями **107-112**, соединения **113-117** представляют собой твердые при комнатной температуре соединения и плавятся с разложением, за исключением нитротриазола **114** с температурой плавления 126 °С (Таблица 14). Это может свидетельствовать о том, что плавкость энергоемких соединений такого структурного типа зависит не только от наличия алкильных заместителей, но и от природы гетероциклических фрагментов и их сочетаний.

Таблица 14 – Физико-химические характеристики соединений **113-117**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °С	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
113	1,49	138	158	-65,3	59,2	>50	>360	6,4	15
114	1,58	161	239	-35,4	65,5	>50	340	7,0	19
115	1,60	645	197	-45,1	66,7	-	-	6,9	23
116	1,52	270	173	-52,8	66,0	7	>360	6,9	17
117	1,64	968	194	-57,7	59,8	7	270	7,5	21
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

Структурно аналогичные производные фуразана – соединения **119-121** – удалось получить введением 3-амино-4-(хлорметил)фуразана **118** в реакцию замещения с калиевой солью 3-амино-5-нитро-1,2,4-триазола с последующим селективным окислением аминогруппы при фуразановом цикле с образованием соединения **120**, а действием на последнее *трет*-бутилгипохлорита при пониженной температуре получали азо-1,2,4-триазол **121** (Схема 23) [69].

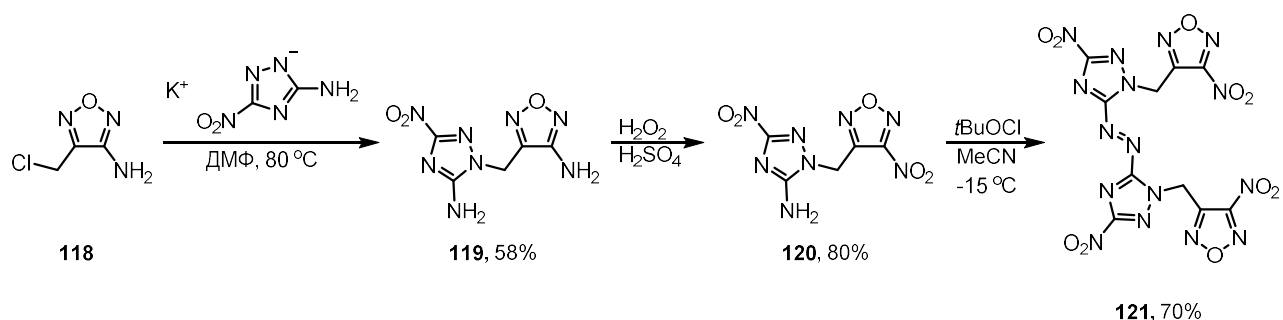


Схема 23

Примечательно, что в случае пары соединений **120** и **121** окисление аминогруппы до азогруппы, несмотря на увеличение энтальпии образования и улучшение кислородного баланса, значительно понижает термостабильность, плотность и параметры детонации конечного соединения, при этом увеличивает чувствительность к трению, что авторы объясняют значительной разницей в молекулярном объеме и более «рыхлой» кристаллической упаковкой диазена **121** по сравнению с его соединением-предшественником **120** (Таблица 15).

Таблица 15 – Физико-химические характеристики соединений **119-121**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
119	1,72	326	140	208	-35,4	70,8	>40	288	7,7	22
120	1,84	369	230	267	-12,5	75,0	>40	120	8,4	30
121	1,71	1080	-	164	-6,3	75,6	>40	96	8,1	27
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

1.3 Энергоемкие соединения на основе 1,2,5-оксадиазола с аннелированными гетероциклическими фрагментами

В последние годы значительное развитие получила разработка энергоемких материалов, содержащих аннелированные гетероциклические фрагменты. Предполагается, что молекулы такого структурного типа за счет высокого углового напряжения в жесткой планарной структуре обладают повышенной энтальпией образования, которую связывают с высокими детонационными характеристиками, а также высокой термостабильностью и низкой механической чувствительностью [70].

1.3.1 Энергоемкие соединения 1,2,5-оксадиазолов с аннелированными заместителями

Введение полициклических аннелированных заместителей в структуру доступных 1,2,5-оксадиазольных предшественников является перспективной стратегией создания новых энергоемких материалов. Так, например, в 2022-2023 гг. исследовательской группой под руководством С. Не была получена серия 1,2,5-оксадиазолов **122-129**, содержащих фрагменты имидазо[1,2-*d*][1,2,4]оксадиазолов [71,72]. Для синтеза соединения **122** хлороксим **95** вводили в реакцию циклизации с 4-нитро-2-хлоримидазолом в присутствии триэтиламина (Схема 24). Введением соединения **122** в реакции окисления перекисной смесью и гипохлоритом натрия удалось получить нитрофуразан **123** и азофуразан **124**, а нитрованием амина **122** получали нитрамин **125**. Действием оснований на последний или метатезисом катионов его серебряной соли удалось получить соли **126-129**.

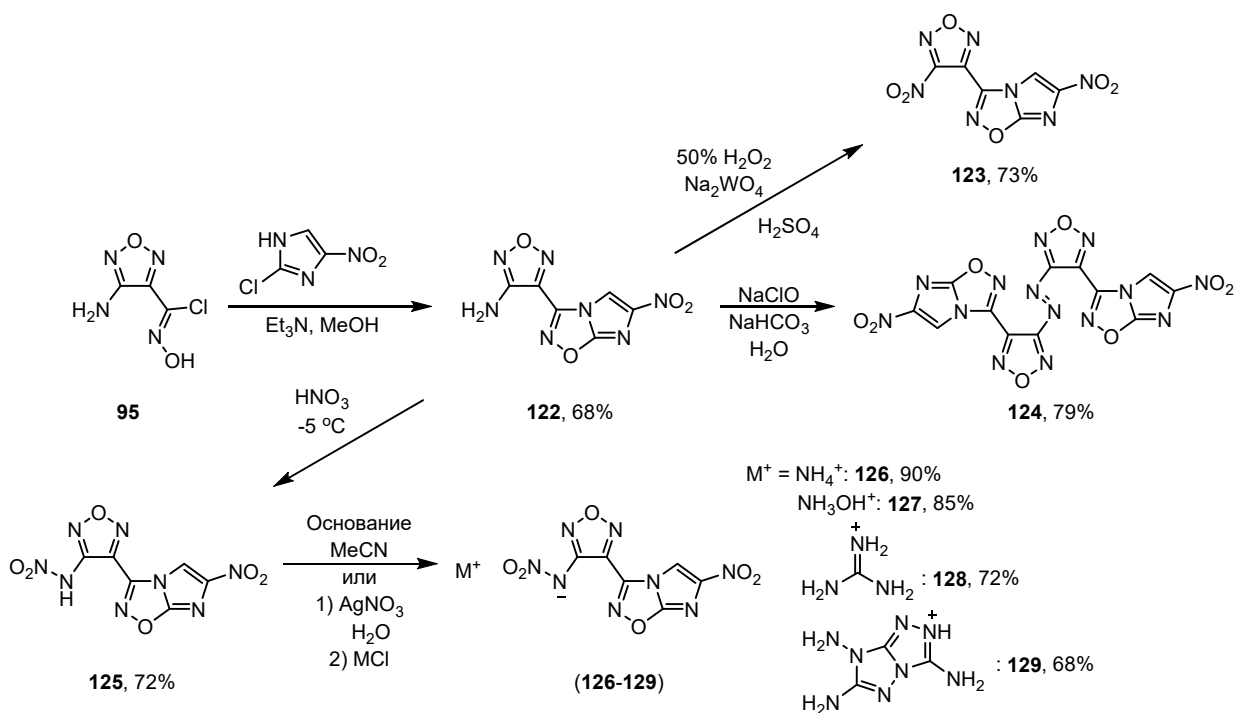


Схема 24

Этот же подход удалось реализовать на фуросановом хлороксиме **4**, конденсация которого с 4-нитро-2-хлоримидазолом с последующим кислотным гидролизом диметилформамидиновой защитной группы позволила получить аминифуросан **130** и продукты его окисления – нитрофуросан **131** и азофуросан **132** (Схема 25) [73].

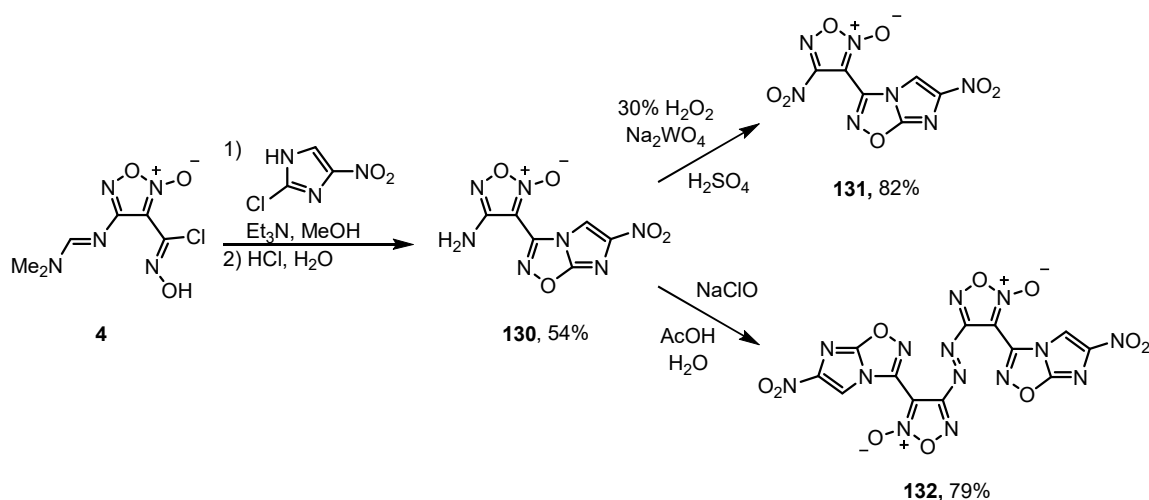


Схема 25

Соединения **122-132** характеризуются высокими значениями скорости и давления детонации ($D = 7,8-8,6$ км/с, $P = 25-35$ ГПа), при этом фуросанилзамещенные имидазо[1,2-*d*][1,2,4]оксадиазолы **130-132**, несмотря на близкие по значениям параметры детонации и термостабильности, обладают значительно большей чувствительностью к удару и трению по сравнению с их фуразановыми структурными аналогами **122-124** (Таблица 16).

Таблица 16 – Физико-химические характеристики соединений **122-132**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
122	1,78	465	-	189	-54,0	71,7	>40	>360	7,8	25
123	1,87	495	152,8	157	-12,0	63,6	12	144	8,7	33
124	1,79	1293	-	174	-27,2	72,3	28	252	8,0	27
125	1,80	601	-	128	-22,7	65,2	12	160	8,4	30
126	1,76	470	-	171	-53,5	66,2	24	240	8,2	28
127	1,85	507	-	160	-45,7	62,8	>40	>360	8,7	33
128·H₂O	1,78	185	-	187	-80,2	66,3	25	240	8,1	26
129	1,83	952	-	158	-69,7	76,1	20	216	8,3	27
130	1,81	371	-	164	-44,2	67,2	5	80	8,0	26
131	1,81	455	-	170	-5,7	60,0	3	84	8,6	32
132	1,79	1213	-	159	-19,1	67,7	3	84	8,2	35
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

Структурно аналогичные [1,2,4]триазоло[1,5-*d*][1,2,4]оксадиазолы **133-135** удалось получить введением фуразанового хлороксида **95** в реакцию циклизации с 5-бром-3-нитро-1,2,4-триазолом с последующим окислением аминогруппы при фуразановом фрагменте соединения **133** перекисной смесью с получением нитрофуразана **134** и гипохлоритом натрия с получением азофуразана **135** (Схема 26) [74].

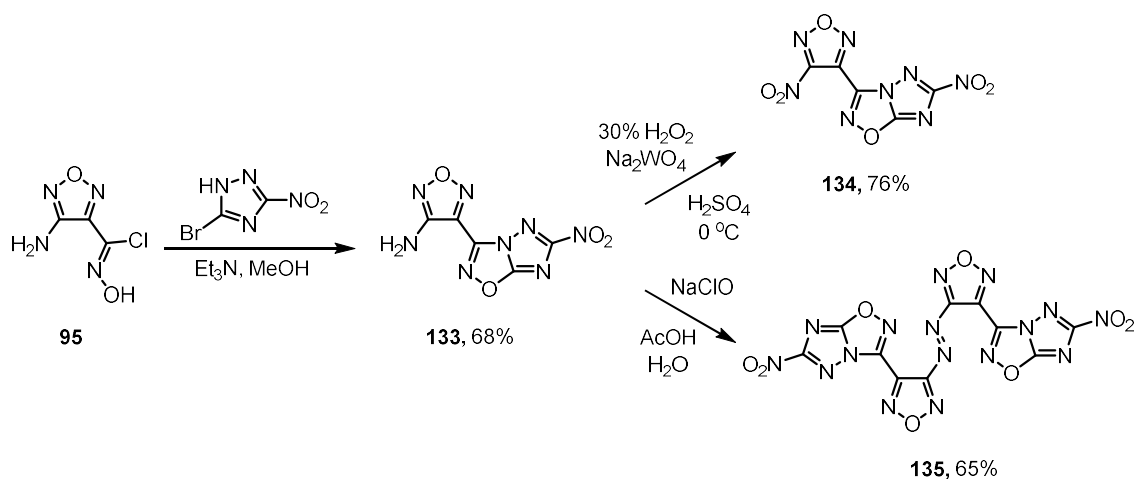


Схема 26

Соединения **133-135**, помимо более высоких детонационных свойств по сравнению с имидазолами **122-124** и **130-132**, обладают также в среднем большей термостабильностью, при этом аминофуразан **133** и нитрофуразан **134** имеют точки плавления на $\sim 40-70^\circ\text{C}$ ниже точек начала разложения, что может свидетельствовать об их потенциальном применении в составе плавких энергоемких материалов.

Таблица 17 – Физико-химические характеристики соединений **133-135**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , °C	T_d , °C	Ω_{CO} , %	$[\text{N}+\text{O}]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
133	1,76	495	150,0	195	-33,6	72,2	15	288	8,0	26
134	1,83	549	117,4	182	6,0	64,2	2	60	8,9	34
135	1,81	1404	-	191	-3,3	70,5	2	64	8,6	32
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

Также в последние годы значительное развитие получила химия энергоемких соединений 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, поскольку их структура, подобная азотистому основанию пурины, характеризуется высокой положительной энтальпией образования и высокой плотностью [75-77]. Например, соединения фуразанов **136** и **137**, содержащие такую гетероциклическую систему, были получены введением диазониевых солей амино- и нитропроизводных фуразанил-1,2,4-триазола **135** и **23** в реакции азосочетания с солью нитроацетонитрила, а их тетразолилзамещенные аналоги **138** и **139** были получены аналогичным методом с использованием соли малонитрила с последующим конструированием тетразольного цикла действием на промежуточные гетероциклические нитрилы азида натрия в присутствии хлорида цинка (Схема 27) [35,78]. Соединения **136-139** обладают высокой термостабильностью ($T_d = 171-320^\circ\text{C}$) и высокими параметрами детонации на уровне гексогена ($D = 8,3-8,9$ км/с, $P = 28-32$ ГПа), при этом внедрение С-С-связанного

тетразольного фрагмента в структуры такого типа по всей видимости приводит к уменьшению плотности и, как следствие, к уменьшению скорости и давления детонации (Таблица 18).

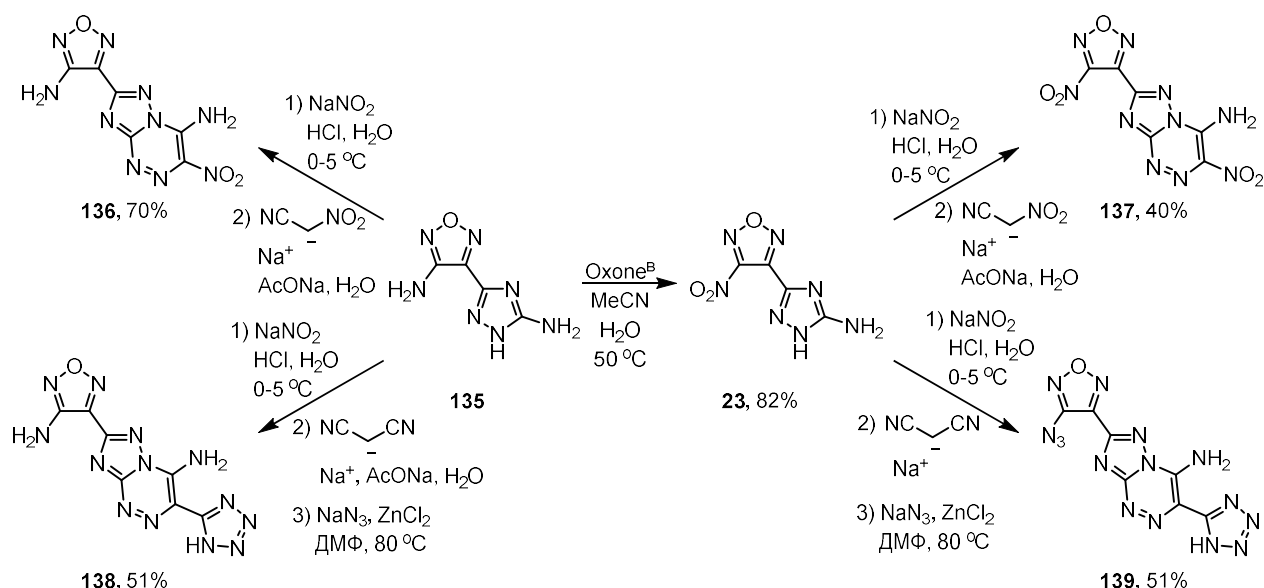


Схема 27

Таблица 18 – Физико-химические характеристики соединений 138-139.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
136	1,86	711	320	-66,6	80,3	>40	>360	8,6	32
137	1,86	799	247	-27,2	72,1	40	360	8,9	32
138	1,75	1031	241	-89,1	92,6	40	360	8,1	25
139	1,60	1947	171	-61,3	93,9	25	240	8,3	28
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

1.3.2 Энергоемкие соединения с аннелированными 1,2,5-оксадиазольными гетероциклами

Создание полигетероциклических структур, в которых фрагмент 1,2,5-оксадиазола сопряжен с другими ароматическими и гетероциклическими фрагментами, также является перспективным походом к синтезу новых энергоемких материалов. Простейшие примеры таких структур – бензофуруксаны – известны с XIX века, и рассматриваются как потенциальные биологически активные соединения с высокой NO-донорной способностью [79-81], а их нитрованные производные – как энергоемкие материалы [82-84].

Несмотря на многообразие энергоемких бензофуруксанов, некоторые соединения все еще остаются неизученными. Так, например, в 2024 году в группе D. Kumar были получены

ранее неизвестные энергоемкие соли 5,7-дигидрокси-4,6-динитробензофуроксана из доступного 1-бром-3,5-диметоксибензола (Схема 28) [85,86].

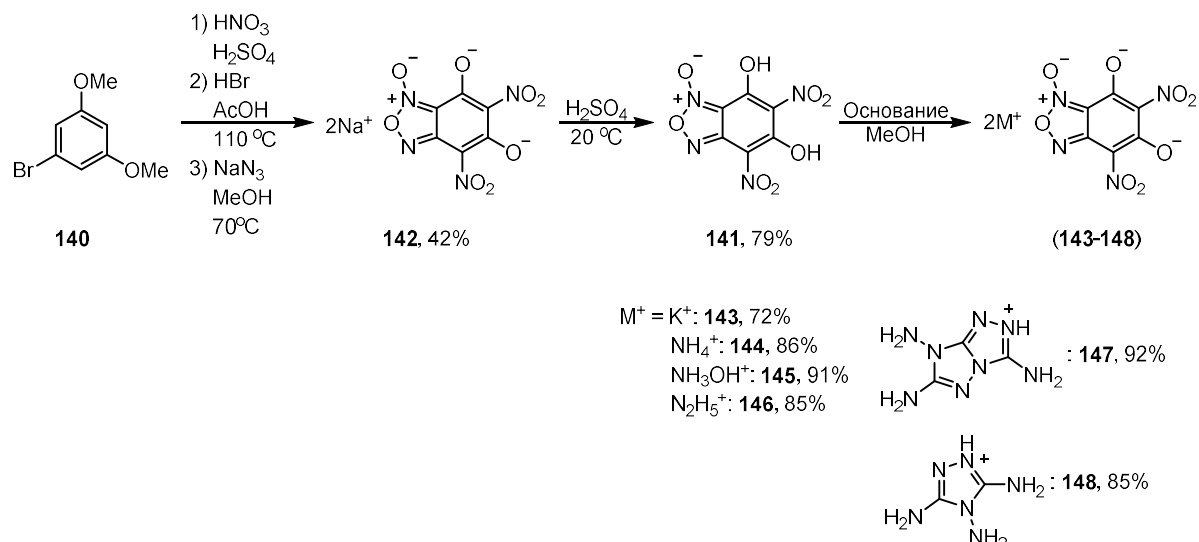


Схема 28

Бензофуроксаны **141-147** обладают высокой плотностью, при этом расчетная плотность калиевой соли **244** в кристалле достигает рекордного значения $2,20 \text{ г/см}^3$, что авторы связывают с высокоупорядоченной структурой его кристаллической упаковки (Таблица 19). Помимо этого, соли **142-148** превосходят по термостабильности ($T_d = 180\text{-}300^\circ\text{C}$) соответствующий им нейтральный бензофуроксан **141** ($T_d = 118^\circ\text{C}$).

Таблица 19 – Физико-химические характеристики соединений **141-148**.

	ρ , г/см^3	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , $^\circ\text{C}$	Ω_{CO} , %	$[\text{N}+\text{O}]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
141	1,91	-185	118	-12,4	49,6	6	80	8,2	30
142	1,98	-529	300	10,6	42,4	12	240	7,5	22
143	2,20	-699	281	9,6	38,3	1,5	20	7,4	24
144	1,87	-353	218	-76,7	53,4	5,0	80	8,2	28
145	1,85	-217	199	-59,2	48,1	8	120	8,5	32
146	1,84	-30	180	-89,4	57,1	2,5	80	8,5	30
147	1,80	921	216	-90,4	74,9	27	240	8,1	26
148	1,76	391	202	-98,7	70,7	34	240	7,9	24
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

Уникальные примеры конъюгированных фуразановых и фуроксановых азепинов **152-157** удалось получить исследовательской группой N. Liu в 2020 году, вводя трициклические азепины **150** и **151** в реакции ароматического нуклеофильного замещения с нитрованными производными хлорбензола (Схема 29) [87]. Соединения **152-157** обладают высокими значениями плотности ($\rho = 1,81\text{-}1,87 \text{ г/см}^3$), скорости и давления детонации ($D = 8,0\text{-}8,4 \text{ км/с}$, P

= 27-30 ГПа) и крайне высокой термостабильностью ($T_d = 290-333\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также, в отличие от азепиновых предшественников **150** и **151**, демонстрируют плавление при температурах на 30-100 $^{\circ}\text{C}$ ниже температур разложения (Таблица 20).

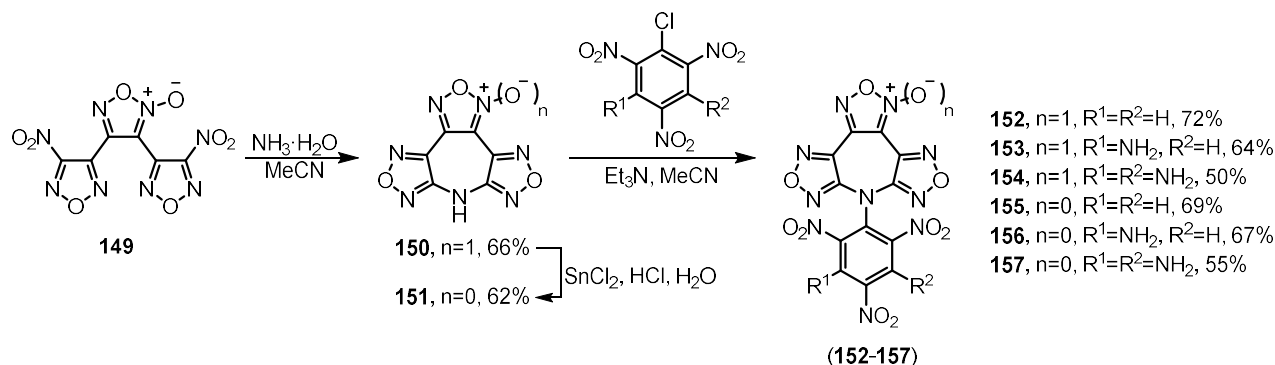


Схема 29

Таблица 20 – Физико-химические характеристики соединений **133-135**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_m , $^{\circ}\text{C}$	T_d , $^{\circ}\text{C}$	Ω_{CO_2} , %	$[N+O]$, %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
150	1,87	672	226	-	-27,2	72,3	16	>360	8,2	27
151	1,89	679	193	-	-36,5	77,6	10	300	8,6	31
152	1,82	930	232	333	-21,5	63,6	12	300	8,1	27
153	1,83	919	233	328	-27,8	64,6	15	330	8,1	27
154	1,81	891	261	290	-33,6	65,5	>40	>360	8,0	26
155	1,87	870	236	317	-26,0	66,0	8	280	8,4	30
156	1,85	859	276	314	-32,3	66,9	14	330	8,3	29
157	1,82	832	-	302	-38,2	67,8	>40	>360	8,1	28
TNT	1,65	-67	80	275	-24,7	60,8	30	> 360	6,9	23
RDX	1,80	70	-	204	0	81,1	7,4	120	8,8	35

Существенный прогресс также наблюдается в химии ангулярных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиразинов, предположительно, благодаря доступности функционализации этих соединений действием нуклеофилов, связанной с их высокой электрофильной природой, и в период 2024-2025 гг. была получена широкая библиотека энергоемких соединений такого структурного типа [88-90]. В частности, в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН конденсацией доступного фуразанового пиразина **158** с муравьиной кислотой или трифторуксусным ангидридом были получены трициклические соединения **159** и **160** (Схема 30) [88].

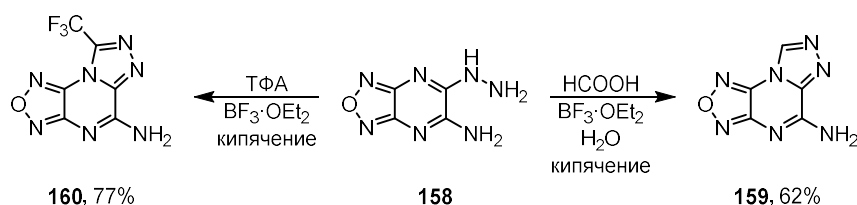


Схема 30

В 2024 году коллективом Т. Zhu был представлен синтез серии энергоемких солей [1,2,5]оксадиазола[3,4-*e*][1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиразинов **163-165** и **167-169**, которые получали из трициклического соединения-предшественника **161** введением его в реакцию нитрования с получением нитрамина **162** или диазотирования при нагревании в водном растворе с получением продукта гидролиза соответствующей диазониевой соли **166** и последующим действием оснований на соединения **162** и **166** (Схема 31) [89].

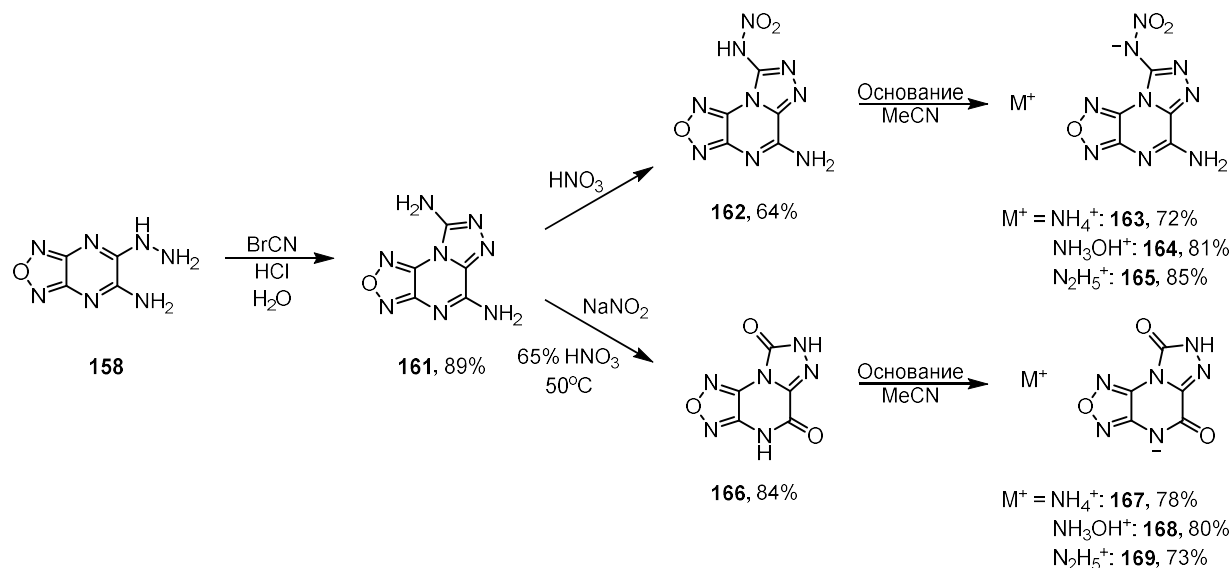


Схема 31

Действием на соединение **161** смеси KMnO_4/HCl также удалось получить соответствующие азо-соединения **170** и **171**, причем окислению в этих условиях подвергается аминогруппа при фрагменте 1,2,4-триазола (Схема 32) [90]. Также при проведении этой реакции при комнатной температуре, как в случае синтеза соединения **171**, аминогруппа при пиразиновом цикле сохраняется, тогда как при нагревании происходит ее гидролиз с образованием соответствующего пиразинона **170**. Нитрованием диазена **171** также были получены соответствующий нитрамин **172** и его соли **173-175**.

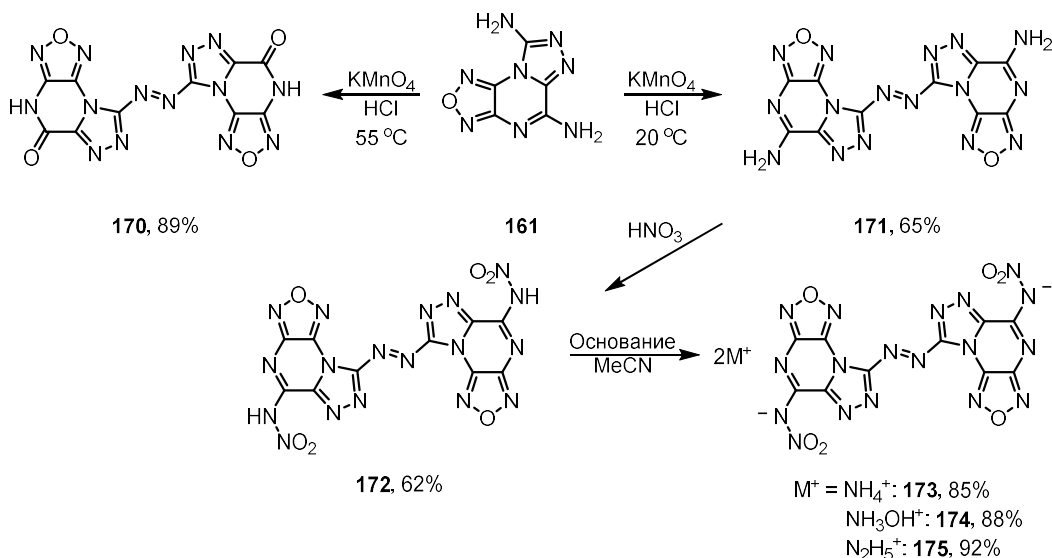


Схема 32

[1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пиразины **159-175** демонстрируют высокие детонационные характеристики, среди которых выделяются азомостиковый нитрамин **172** ($D = 9,1$ км/с, $P = 36$ ГПа) и его соли **173-175** ($D = 8,7-9,1$ км/с, $P = 31-36$ ГПа) (Таблица 21). Помимо высоких параметров детонации, соединения **172-175** также характеризуются высокими температурами разложения ($T_d = 193-238$ °С). Примечательно, что в этом ряду наибольшими детонационными параметрами характеризуются нитрамин **172** и его соли **173-175** ($D = 8,7$ км/с, $P = 31-36$ ГПа), при этом для нитраминов **162-165** ($D = 8,4-8,7$ км/с, $P = 27-32$), не содержащих азо-мостиковую группу, эти показатели меньше.

Таблица 21 – Физико-химические характеристики соединений **159-175**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °С	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
159	1,84	418	314	-90,3	89,2	>40	>360	7,1	24
160	1,84	-220	314	-58,7	69,4	>40	>360	6,6	23
161	1,73	523	238	-99,9	89,5	>40	>360	7,8	22
162	1,83	603	200	-54,0	78,4	26	288	8,5	30
163	1,75	575	208	-88,1	78,7	40	360	8,4	27
164	1,78	633	204	-77,0	74,0	34	324	8,7	29
165	1,79	708	211	-95,1	79,5	30	288	8,7	32
166	1,84	111	304	-49,5	74,2	22	252	8,0	25
167	1,76	109	228	-90,9	74,8	>40	>360	7,8	23
168	1,80	168	207	-77,5	69,6	>40	>360	8,1	25
169	1,79	243	218	-99,0	76,1	38	>360	8,0	25
170	1,80	1043	325	-41,9	82,7	13	64	8,4	29
171	1,76	1415	283	-67,3	90,5	>40	>360	7,7	23
172	1,88	1918	193	-27,2	79,1	14	48	9,1	36
173	1,81	1545	238	-63,5	79,3	20	84	8,7	31
174	1,86	1668	211	-53,7	74,6	16	80	9,1	36
175	1,83	1821	205	-71,9	80,1	15	72	9,0	33
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

Структурно аналогичные [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]тетразоло[1,5-*a*]пиразины **177-179** были получены в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН действием азид натрия на 5,6-дихлор-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразин **176** с последующей его нуклеофильной функционализацией (Схема 33) [88]. Примечательно, что по данным рентгеноструктурного анализа в соединении **177** только одна из азидогрупп участвует во внутримолекулярной циклизации с образованием тетразольного фрагмента, и в мягких условиях нуклеофильному замещению подвергается азидогруппа, не участвующая в циклообразовании. При этом на примере соединения **178** показано, что под действием гидразина реализуется замещение и второй азидогруппы с раскрытием тетразольного цикла и образованием бициклического

соединения **158**. Помимо этого, соединения **177-179** характеризуются крайне высокой механической чувствительностью, что в сочетании с приемлемой термостабильностью делает их перспективными компонентами инициирующих энергоемких композиций (Таблица 22).

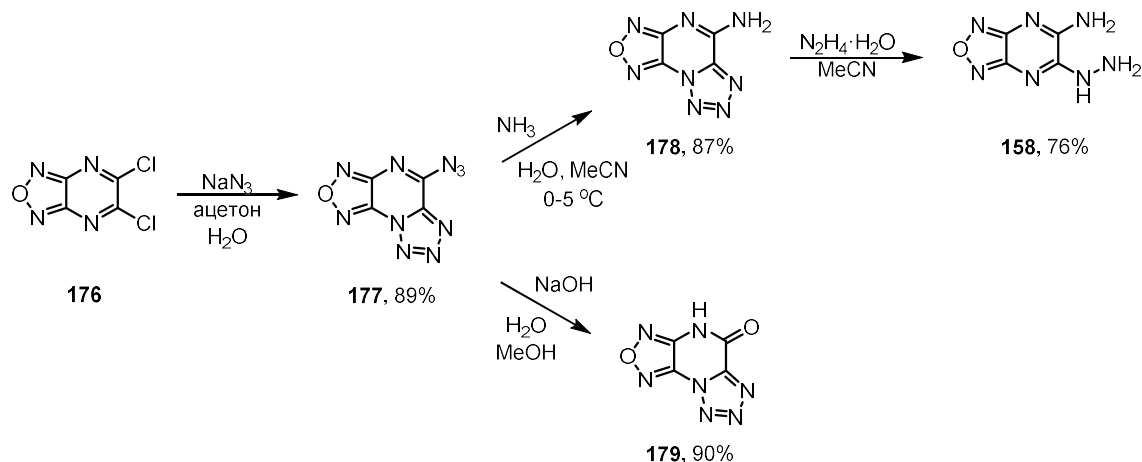


Схема 33

Таблица 22 – Физико-химические характеристики соединений **177-179**.

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T_d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, Н	D, км/с	P, ГПа
177	1,75	959	114	-23,5	92,1	0,9	<5	8,5	32
178	1,71	574	179	-62,9	89,8	3	140	7,9	28
179	1,79	405	152	-35,7	81,5	-	-	7,9	28

Таким образом, в настоящем обзоре были рассмотрены синтез и физико-химические свойства некоторых примеров энергоемких материалов на основе 1,2,5-оксадиазолов, полученных в последние годы. Представленные в литературе данные свидетельствуют, что включение в структуру 1,2,5-оксадиазолов различных азотсодержащих гетероциклов остается общепринятым подходом к разработке новых энергоемких молекул, причем, варьируя низкомолекулярные эксплозофоры, такие как нитро-, нитрамино-, азидо-, азогруппы и др., можно добиться определенных благоприятных сочетаний механической чувствительности, термостабильности и детонационных характеристик. Помимо этого, для ряда гетероциклических заместителей вклад в физико-химические свойства энергоемких 1,2,5-оксадиазолов становится доминирующим, как, например, в случае фуразановых и фуроксановых нитропиразолов, чьи детонационные параметры в среднем остаются высокими независимо от связей оксадиазольных и пиразольных циклов в целевой молекуле, или, например, как в случае (1,2,5-оксадиазолил)замещенных тетразолов, характеризующихся высокой механической чувствительностью.

Также некоторые необычные методы конструирования энергоемких соединений, такие как введение метиленовых мостиковых групп между эксплозофорными фрагментами, получили

новую волну развития в последние годы, что, вероятно, связано с повышающимся интересом к энергоемким ионным жидкостям и пластификаторам. Этот тренд не обошел и соединения 1,2,5-оксадиазола, причем в литературе представлены подходы как к введению нитрато- и нитро-метильных групп, так и внедрению метиленовых линкеров, соединяющих гетероциклические фрагменты.

Значительный интерес исследовательских групп по энергоемким материалам по всему миру также привлекает разработка новых аннелированных полигетероциклических систем, позволяющих обойти ограниченность и повторяемость комбинаций линейных С-С-связанных энергоемких полигетероциклов. Так, помимо давно известных бензофураксанов, некоторые новые конъюгированные структурные блоки на основе 1,2,5-оксадиазола были открыты в последние годы. К ним относятся представленные ранее [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,4]триазоло[4,3-*a*]пирезины и [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]тетразоло[1,5-*a*]пирезины. Помимо этого, также развитие получил подход к внедрению аннелированных полигетероциклических заместителей: имидазо[1,2-*d*][1,2,4]оксадиазолов, [1,2,4]триазоло[1,5-*d*][1,2,4]оксадиазолов, 1,2,4-триазоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов – к известным 1,2,5-оксадиазольным соединениям-предшественникам.

Обобщая литературные данные, можно сделать вывод, что исследование возможности получения соединений 1,2,5-оксадиазолов с новыми эксплозифорными группами и изучение вклада последних в физико-химические свойства энергоемких молекул является актуальной задачей.

2 Обсуждение результатов^а

В настоящее время разработка новых энергоемких материалов с улучшенными характеристиками подразумевает исследование возможности введения новых эксплозифорных фрагментов с целью получения уникальных структурных комбинаций, обладающих определенным набором физико-химических характеристик. В рамках настоящего диссертационного исследования для достижения поставленной цели проводилась разработка методов синтеза новых полигетероциклических энергоемких производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих эксплозифорные полинитрофенильные фрагменты или серазотсодержащие гетероциклы. В рамках решения задач 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.

Строение полученных в ходе исследования ранее неизвестных соединений было подтверждено методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Для ряда соединений строение также удалось дополнительно подтвердить методом рентгеноструктурного анализа. Для потенциальных энергоемких соединений также была произведена оценка физико-химических характеристик: энтальпии образования (квантово-химически с использованием метода атомизации), температуры разложения (методом дифференциальной сканирующей калориметрии), пикнометрической плотности, и, на основе этих данных, скорости и давления детонации.

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

1,3,4-Тиадиазолы часто рассматривают как компоненты биологически активных молекул, обладающих противомикробным действием [91,92], и, несмотря на их очевидное структурное сходство с эксплозифорными 1,3,4-оксадиазолами, активное исследование энергоемких свойств их соединений началось лишь в последние несколько лет, при этом наиболее представленным методом построения 1,3,4-тиадиазольного цикла является взаимодействие коммерчески доступного тиосемикарбазида с соответствующими гетероциклическими нитрилами и циклизацией в кислой среде (Схема 34) [93-96].

^а В разделе Обсуждение результатов используется независимая нумерация соединений.

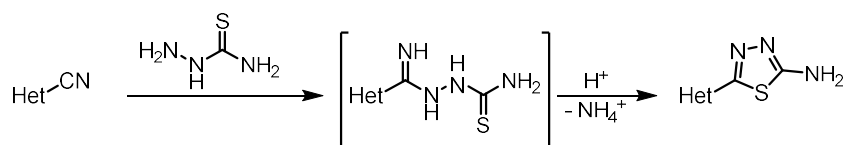


Схема 34

В рамках настоящей работы исходя из доступного 3-амино-4-цианофуразана **1** [97] 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 C-C-связью (Схема 35). Действием на соединение **2** перекисной смеси позволило реализовать хемоселективное окисление аминогруппы при фуразановом фрагменте до нитрогруппы при сохранении в структуре аминогруппы при 1,3,4-тиадиазоле, при этом наибольший выход целевого соединения **3** (88%) достигается при внесении в реакционную смесь персульфата аммония, вероятно, выполняющего роль медиатора окисления. 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). Действие же на соединение **3** смеси KMnO_4/HCl в присутствии ацетонитрила привело к образованию продукта окислительного сдвигания – азо-1,3,4-тиадиазолу **5** – с выходом 67%.

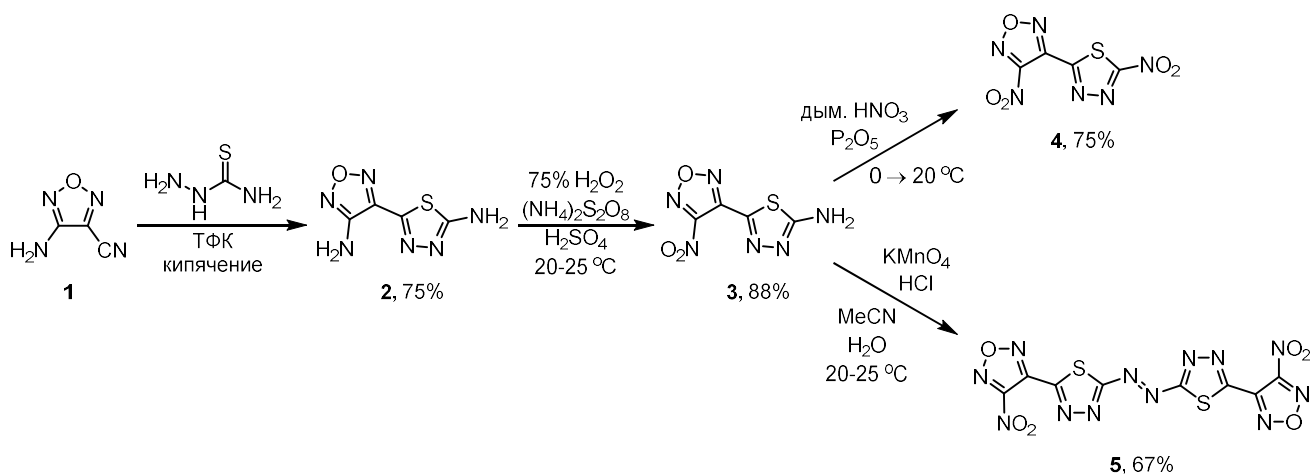


Схема 35

Тем не менее, расширить этот подход для синтеза соединений 1,3,4-тиадиазола и фуроксанов не удалось: введение доступных фуроксановых нитрилов в реакцию с тиосемикарбазидом в аналогичных условиях при температурах от комнатной до температуры кипения реакционной смеси приводило к образованию только смеси продуктов разложения исходных фуроксанов, что, вероятно, вызвано их чрезвычайной электрофильностью (Схема 36).

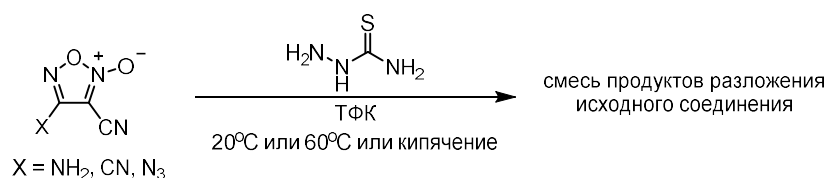


Схема 36

Также нитрованием ранее известного 2-амино-1,3,4-тиадиазола **6** [98] удалось получить 2-амино-5-нитро-1,3,4-тиадиазол **7** с высоким выходом (Схема 37).

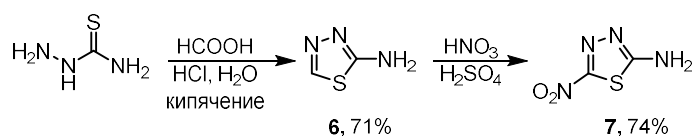


Схема 37

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)°).

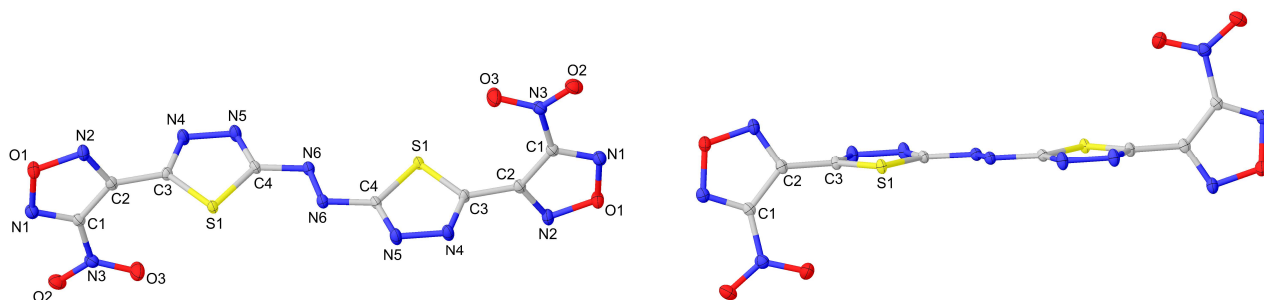


Рисунок 1 – Общий вид молекулы **5** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

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 (расстояние N5...S1 составляет 3.176(2) Å, угол N5-S1-C4 составляет 174.8(3)°, а также с атомами C1 и C2 ее фуразанового фрагмента (расстояния N5...C2 и N4...C1 составляют 3.243(3) Å и 3.198(3) Å соответственно) (Рисунок 2).

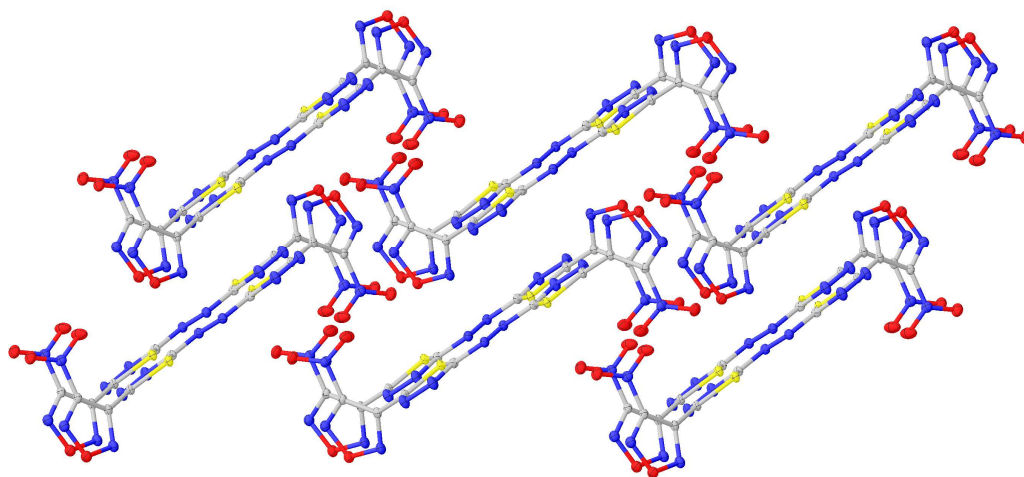


Рисунок 2 – Общий вид кристаллической упаковки молекулы **5** в кристалле.

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...N – 16,3%, что может свидетельствовать о значительном вкладе последних в организацию кристаллической упаковки соединения **5**.

Описанное выше взаимное расположение молекул соединения **5** в кристаллической структуре также, вероятно, связано с распределением зарядов внутри молекулы. Для выявления этой взаимосвязи с помощью квантово-химических расчетов, проведенных методом теории функционала плотности (density functional theory, DFT) на уровне теории PBE0/def2-TZVP, используя координаты соединения **5** из данных PCA, была построена карта электростатического потенциала, нанесенная на изоэлектронную поверхность индивидуальной молекулы **5** для визуализации (Рисунок 3, Б). По результатам расчетов можно предположить, что 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 электростатического потенциала объясняет взаимное расположение молекул **5** в кристаллической упаковке, в которой, как было показано ранее, атомы азота 1,3,4-тиадиазольного цикла (соответствующие отрицательному потенциалу) одной молекулы ориентированы в плоскости к атомам серы (соответствующие положительному потенциалу) другой молекулы и, в то же время, к плоскостям фуразанового цикла (соответствующим положительному потенциалу).

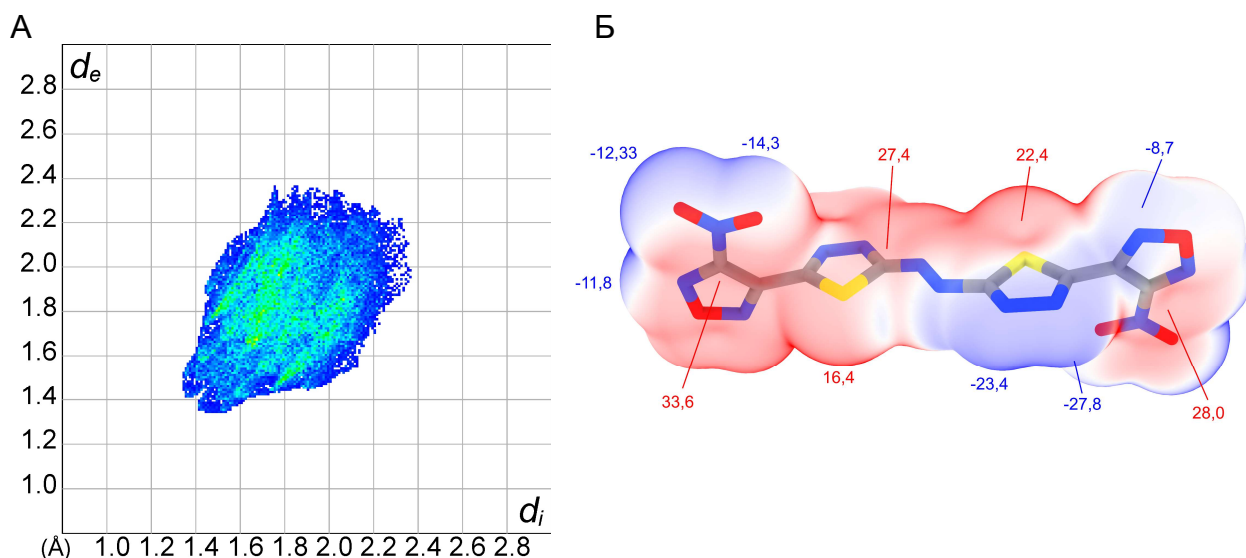


Рисунок 3 – График «отпечатков пальцев» межмолекулярных контактов молекулы **5** в кристалле (А); карта электростатического потенциала (в ккал/моль) молекулы **5**, нанесенная на 0.001 а.е. изоэлектронную поверхность (Б).

Таким образом, описанное выше взаимное расположение молекул **5** в кристаллической упаковке и соответствующий набор межмолекулярных контактов, предположительно, свидетельствуют о структурнообразующем влиянии на упаковку соединения **5** N...π взаимодействия между атомами азота N3 и N4 1,3,4-тиадиазольного фрагмента и фуразановым циклом, а также S...N взаимодействия между 1,3,4-тиадиазольными фрагментами, вероятно, имеющего σ-дырочную природу.

Помимо этого, была произведена оценка специальных физико-химических характеристик потенциально энергоемких 1,3,4-тиадиазолов **3-5** и **7** (Таблица 23). 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 23 – Физико-химические характеристики соединений **3-5** и **7**.

	ρ^a , г/см ³	$\Delta H_f^{o,b}$, кДж/моль	T_d^c , °C	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

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.

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

Введение в структуру энергоемких гетероциклических соединений фрагментов нитроаренов является хорошо изученным подходом к разработке энергоемких материалов с высокой термостабильностью и низкой механической чувствительностью [5,43], реализованном на многочисленных примерах энергоемких 1,3,4-оксадиазолов [99,100], включая соединение **ТКХ-55** с выдающимися детонационными характеристиками [101], а также на примерах 4-амино-3,4-динитрофенил- и 3,4,5-тринитрофенилзамещенных имидазолов [102], пиразолов [103,104], триазолов [105,106] и тетразолов [107], которые были получены с использованием

^a Плотность.

^b Энтальпия образования.

^c Температура начала разложения.

^d Кислородный баланс (по СО).

^e Массовая доля азота и кислорода.

^f Чувствительность к удару.

^g Чувствительность к трению.

^h Скорость детонации.

ⁱ Давление детонации.

последовательной функционализации 4-метоксифенильного фрагмента соответствующих гетероциклических соединений (Схема 38).

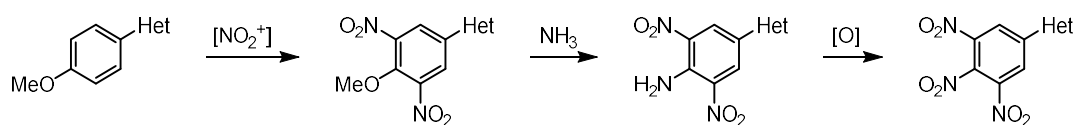


Схема 38

Выбор стартовых соединений такого структурного типа обусловлен возможностью проведения реакции нитрования фенильного фрагмента в мягких условиях за счет присутствия в бензольном кольце *мезо*-донора – метокси-группы – последующее нуклеофильное замещение которой может быть реализовано действием аммиака. Дальнейшее окисление аминогруппы в нитрогруппу по литературным данным может быть достигнуто действием перекисных смесей, однако нитрогруппа в положении С4 фенильного фрагмента в 3,4,5-тринитрофенилзамещенных соединениях также легко вступает в реакции нуклеофильного замещения, например, в реакции гидролиза влагой воздуха, что может значительно понизить стабильность при хранении целевых энергоемких материалов, содержащих такой фрагмент [104,105]. Это свойство 3,4,5-тринитрофенильных групп, вероятно, зависит от электронной природы гетероциклического заместителя в *para*-положении к С4-нитрогруппе.

В рамках диссертационного исследования была изучена возможность синтеза соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители, используя представленную выше стратегию направленной постадийной модификации 4-метоксифенильного фрагмента, и в которых полинитрофенильный фрагмент связан с 1,2,5-оксадиазольным циклом непосредственно или через гетероциклический линкер.

2.2.1 Изучение возможности синтеза соединений азо-1,2,5-оксадиазолов, 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 непосредственно связан С-С связью с гетероциклическим ядром, а фрагменты 1,2,5-оксадиазолов связаны азо-мостиковой группой. Для синтеза соединений такого типа было предположено, что предварительное получение азо-1,2,5-оксадиазольного каркаса и последующая модификация 4-метоксифенильных заместителей позволит проводить единовременную модификацию обоих арильных фрагментов, не затрагивая гетероциклическое ядро. В качестве исходных соединений были выбраны доступные 3-амино-4-(4-метоксифенил)фуразан **8** и 4-амино-3-(4-метоксифенил)фуроксан **9**, полученные ранее в

Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН [111], которые вводили в реакции в условиях хлорирования с целью получения соответствующих диазенов (Схема 39).

Было обнаружено, что введение аминифуразана **8** в реакцию окислительного сдвигания действием смеси KMnO_4/HCl приводит к преимущественному образованию диазена **10'**, хлорированного по положению С3 одного из фенильных заместителей, тогда как использование натриевой соли дихлоризоциануровой кислоты в ацетонитриле приводит к образованию целевого азофуразана **10**, не содержащего примесей продуктов хлорирования ароматических фрагментов. Этим же методом удалось также получить 4-метоксифенилзамещенный азофуроксан **11**.

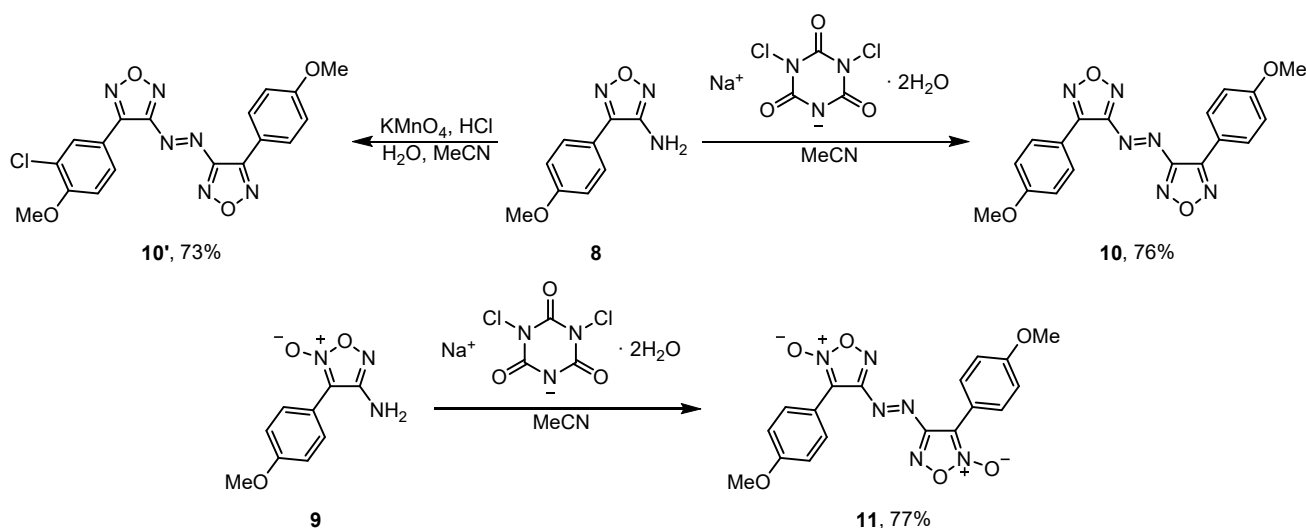


Схема 39

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**, содержащие нитрогруппы в положениях С3 и С5 фенильных фрагментов (Схема 40). Введением соединений **12** и **13** в реакции ароматического нуклеофильного замещения действием гидрокарбоната аммония в смеси ДМФ/МеОН или ДМФ/диоксан были получены целевые 4-амино-3,5-динитрофенил-замещенные азо-1,2,5-оксадиазолы **14** и **15**. Невысокий выход соединения **15** (58%) на стадии нуклеофильного замещения, предположительно, связан с частичным разложением целевого соединения действием нуклеофилов в условиях реакции.

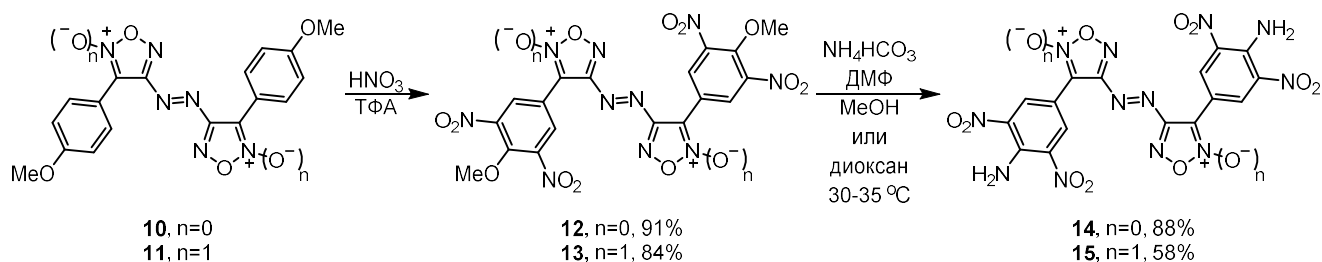


Схема 40

Возможность синтеза целевых 3,4,5-тринитрофенильных производных из полученных 4-амино-3,5-динитрофенилзамещенных 1,2,5-оксадиазолов проверяли, вводя соединения **14** и **15** в реакцию окисления перекисной смесью (Схема 41). Было обнаружено, что из-за низкой растворимости исходных аминов для проведения реакции окисления в качестве растворителя необходимо использовать концентрированную серную кислоту. Также обнаружено, что выход реакции можно значительно улучшить использованием перекиси водорода повышенной концентрации (75%) и введением в реакционную смесь медиаторов окисления, среди которых наибольшему выходу целевого продукта соответствует персульфат аммония. Таким образом, в оптимизированных условиях целевые 3,4,5-тринитрофенилзамещенные 1,2,5-оксадиазолы **16** и **17** удалось получить с выходами 82% и 76% соответственно.

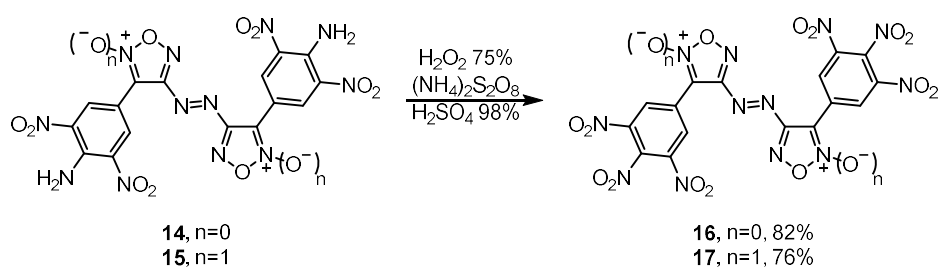


Схема 41

Структуру соединения **16** также удалось дополнительно подтвердить данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 4).

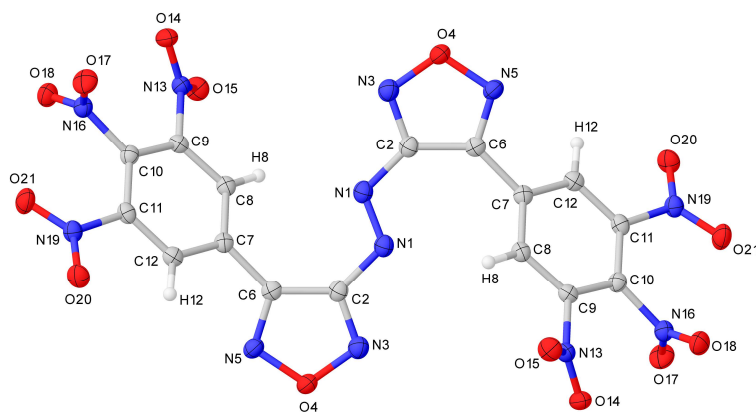


Рисунок 4 – Общий вид молекулы **16** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

В кристаллической структуре соединения **16** две связанные центром инверсии субъединицы, состоящие из арилфуразанового фрагмента связаны азо-линкером. Угол между последним и фуразановым циклом (двугранный угол N3C2N1N1) составляет $13.02(19)^\circ$, а угол между фуразановым циклом и фенильным фрагментом (двугранный угол C2C6C7C8) составляет $44.77(5)^\circ$. Помимо этого, нитрогруппы 3,4,5-тринитрофенильного фрагмента ориентированы вне плоскости фенильного цикла.

Примечательно, что в кристаллической упаковке связанные трансляционной симметрией молекулы **16** составляют цепочки, между которыми наблюдаются водородные связи C8...H8...O15 (расстояние C8...O15 составляет 3.434(2) Å), причем одна молекула **16** образует по две водородные связи с двумя другими молекулами в цепочке (Рисунок 5, Б). Анализ графика «отпечатков пальцев» кристаллической структуры **16** показал, что контакты Н...О составляют до 19% всех представленных на графике точек, что может говорить о высоком вкладе водородных связей C8...H8...O15 в организацию упаковки соединения **16** в кристалле (Рисунок 5, А).

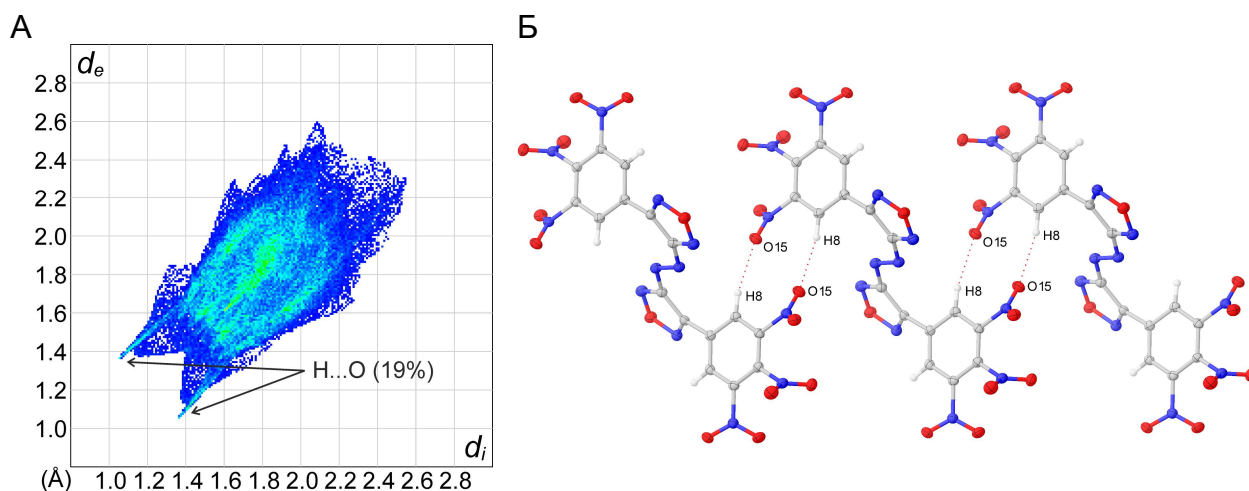


Рисунок 5 – График «отпечатков пальцев» межмолекулярных контактов молекулы **16** в кристалле (А); упаковка молекул **16** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$ (Б).

Связанные водородными связями цепочки молекул **16** в кристаллической упаковке соединения ориентированы между собой таким образом, что фуразановые фрагменты одной молекулы ориентированы к арильным фрагментам другой под углом $77.52(5)^\circ$ (Рисунок 6). С такой пространственной организацией соединения **16** в кристаллической решетке, вероятно, связана его сравнительно невысокая плотность – 1.83 г/см^3 .

Аналогичную представленной выше стратегию последовательной функционализации 4-метоксифенильного фрагмента также удалось реализовать на примере азоксифуразана **18** (Схема 42). Последний удалось получить введением аминифуразана **8** в селективную реакцию окисления перекисью водорода в гетерогенной смеси с трифторуксусной кислотой и хлористым метилом в присутствии вольфрамата натрия, причем невысокий выход азоксифуразана **18**, вероятно, связан с низкой скоростью реакции в данных условиях, поскольку другие побочные продукты окисления в реакционной смеси не были зафиксированы, а непрореагировавший исходный амин **8** может быть извлечен из реакционной смеси в ходе выделения почти количественно.

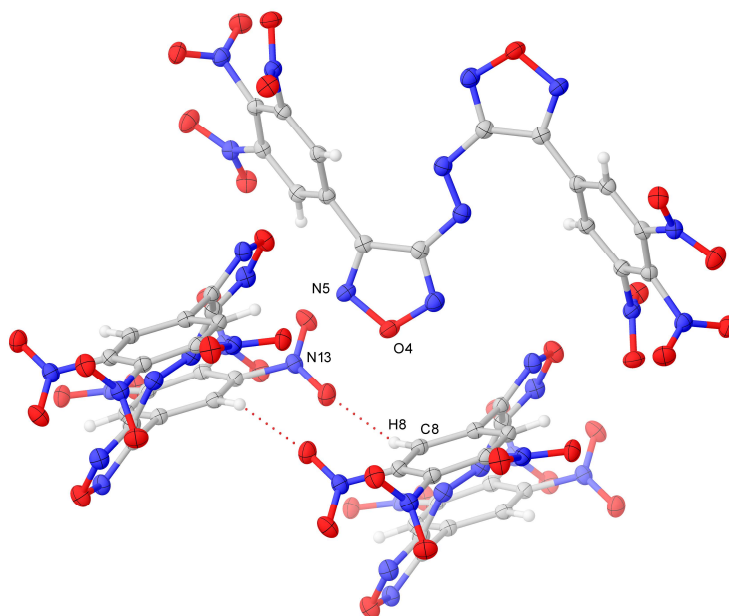


Рисунок 6 – Упаковка молекул **16** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

Дальнейшее введение соединения **18** в последовательные реакции нитрования смесью $\text{HNO}_3/\text{ТФА}$ и ароматического нуклеофильного замещения действием гидрокарбоната аммония позволило получить целевой азоксифуразан **20**, содержащий 4-амино-3,5-динитрофенильные заместители.

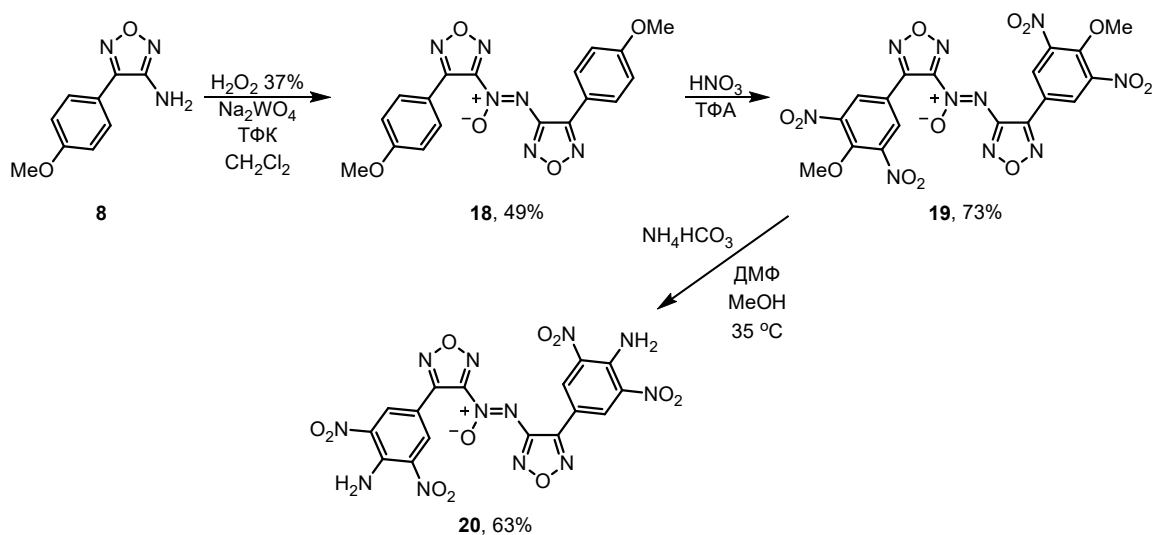


Схема 42

Структуру соединения **20** также удалось дополнительно подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа. Примечательно, что ароматические фрагменты внутри одной молекулы, несмотря на пространственную близость, не демонстрируют признаков π -стекинг-взаимодействия, а нитрогруппы ароматических фрагментов ориентированы к плоскости бензольных колец, что, вероятно, обуславливается внутримолекулярными

водородными связями атомов кислорода нитрогрупп и атомов водорода аминогрупп, что соответствует связям O32...H34b...N34, O37...H34a...N34, O24...H20a...N20 и O18...H20b...N20) (Рисунок 7).

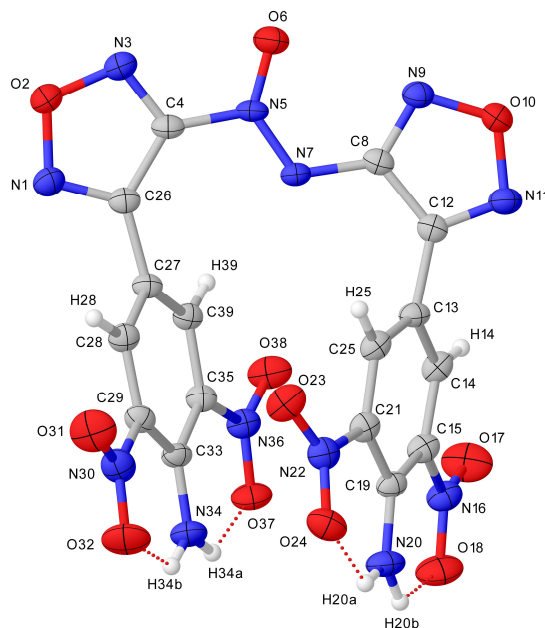
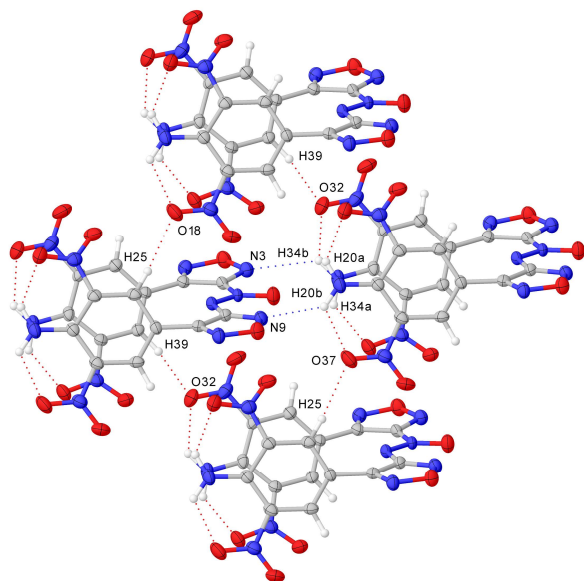


Рисунок 7 – Общий вид молекулы **20** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

В кристаллической упаковке молекулы **20** согласованно ориентированы по принципу «голова к хвосту»: плоские азоксифуразановые фрагменты сближены с аминодинитрофенильными фрагментами других молекул. Такая пространственная организация обеспечивается сложной сетью водородных связей между атомами азота фуразановых циклов и аминогруппами ароматических фрагментов (связи N3...H34b...N34, N9...H20b...N20), а также межмолекулярными связями атомов водорода бензольных колец и атомов кислорода нитрогрупп (Рисунок 8).

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 24). Обнаружено, что полученные соединения обладают высокой термостабильностью ($T_d = 183-296\text{ }^{\circ}\text{C}$), среди которых наибольшую температуру начала разложения демонстрирует азоксифуразан **20** ($T_d = 296\text{ }^{\circ}\text{C}$), что, вероятно, связано с разветвленной системой водородных связей, обнаруженной в его кристаллической упаковке. При этом, несмотря на структурные различия, пикнометрическая плотность представленных соединений примерно одинакова ($1,74\text{ г/см}^3$ для **14-16** и **20**), что может говорить об определяющем вкладе в плотность соединений такого структурного типа полинитрофенильных фрагментов, а пониженная относительно представленного ряда плотность фуросана **17** ($1,64\text{ г/см}^3$), вкпе с его пониженной относительно представленного

А



Б

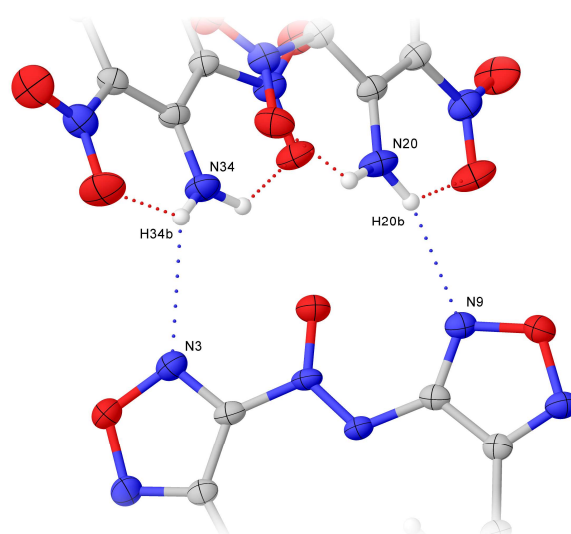


Рисунок 8 – Упаковка молекул **20** в кристалле (А); межмолекулярные водородные связи фуранов и аминогрупп фрагментов молекул **20** (Б). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

ряда термостабильностью, может быть вызвана «разрыхляющей» функцией *N*-оксидного фрагмента, делающего кристаллическую упаковку соединения менее плотной из-за стерических взаимодействий. В то же время соединения **14-17** и **20** характеризуются невысокой механической чувствительностью и параметрами детонации на уровне, сопоставимым с таковыми у 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 24 – 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 давлением 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 фуроксановый, но в то же время введение 3,4,5-тринитрофенильного заместителя значительно уменьшает термостабильность (Схема 43).

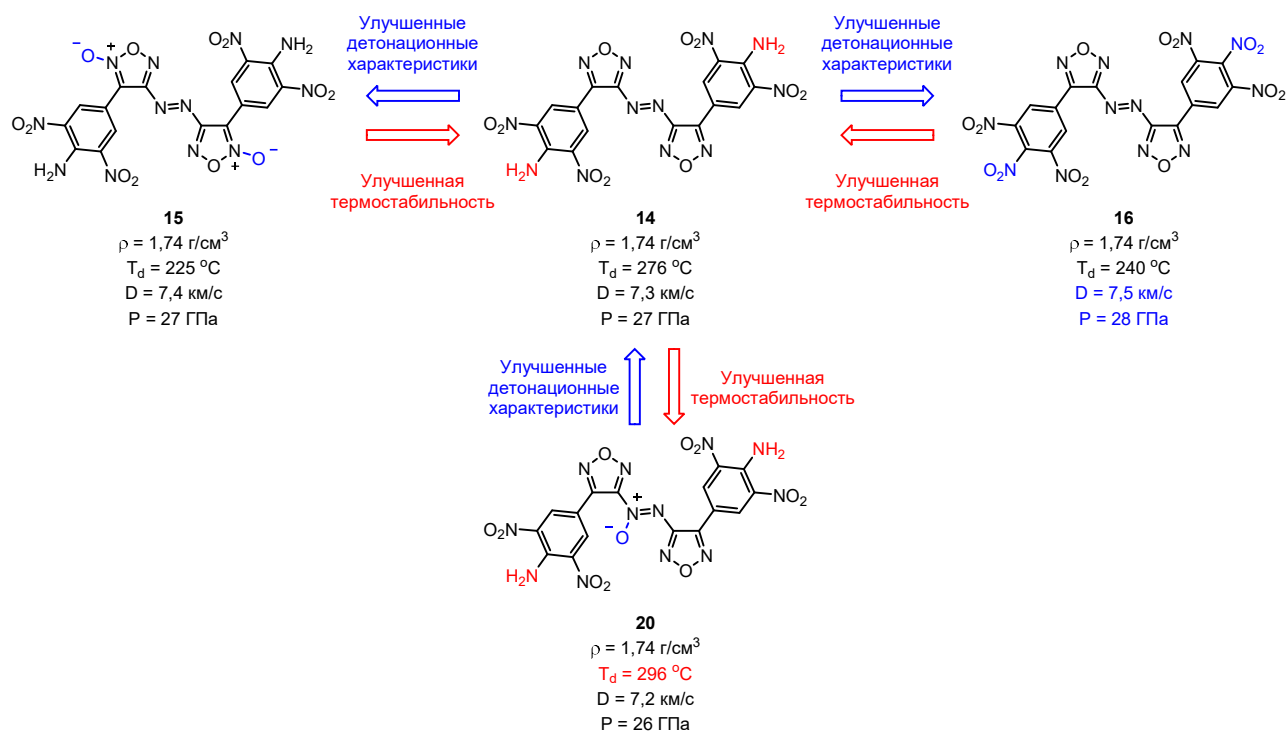


Схема 43

2.2.2 Изучение возможности синтеза соединений 1,2,5-оксадиазолов, содержащих фрагменты 4-амино-3,5-динитрофенил- и 3,4,5-тринитрофенил-замещенных 1,2,4-оксадиазолов

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. Помимо этого, методы синтеза 1,2,4-

оксадиазолов характеризуются значительным субстратным разнообразием и могут быть реализованы из доступных карбоксильных производных: амидоксимов и карбоновых кислот [16,112].

Для изучения возможности синтеза неизвестных ранее энергоемких соединений, в которых 1,2,5-осадиазольный 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) с помощью метода, ранее разработанного в Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН [113].

Так, введение (аминофуразанил)амидоксима **21** [114] 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 44). 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**.

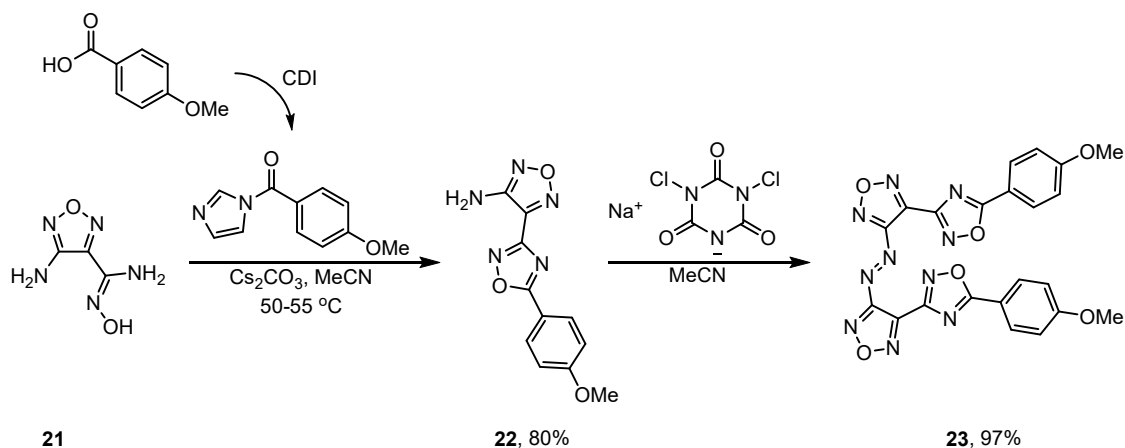


Схема 44

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 45).

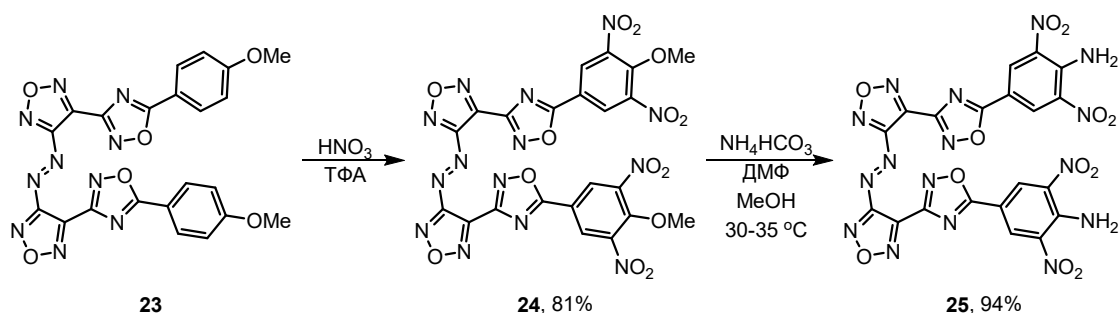


Схема 45

Структуру соединения **25** удалось подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 9). Несмотря на кажущуюся симметрию, 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 (угол между плоскостями циклов фуразана C26C30N29O28N27 и 1,2,4-оксадиазола C31N32O33C34N35 составляет 62,73(6)°).

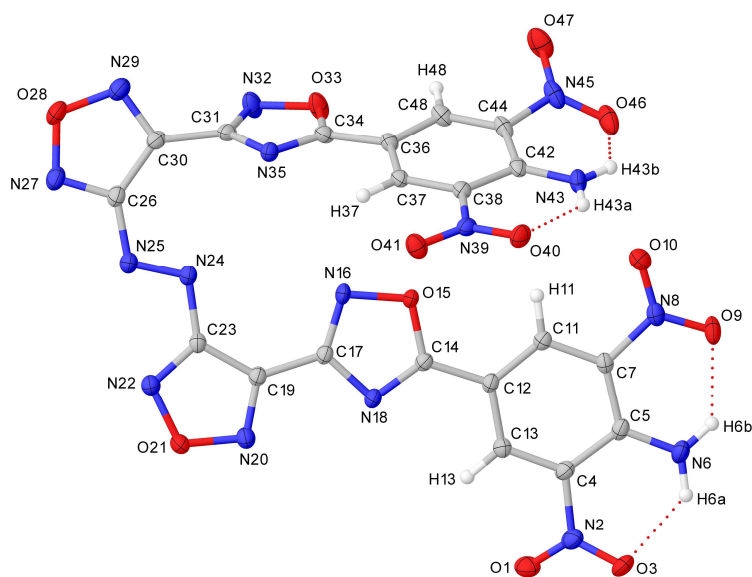


Рисунок 9 – Общий вид молекулы **25** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

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» (Рисунок 10, А). Предположительно, такая геометрия в упаковке связана с диполь-дипольными взаимодействиями между молекулами **25**, а высокая симметрия «димера» обеспечивается водородными связями между нитрогруппой и атомом водорода арильных фрагментов разных молекул (связи C13...H13...O41 и C37...H37...O1). В упаковке «димеры» **25** согласованно ориентированы

«гранями» друг другу, при этом атомы N22 и N25 азофуразанового фрагмента одного «димера» формируют бифуркационную (трехцентровую) водородную связь с атомами H43b другого (Рисунок 10, Б).

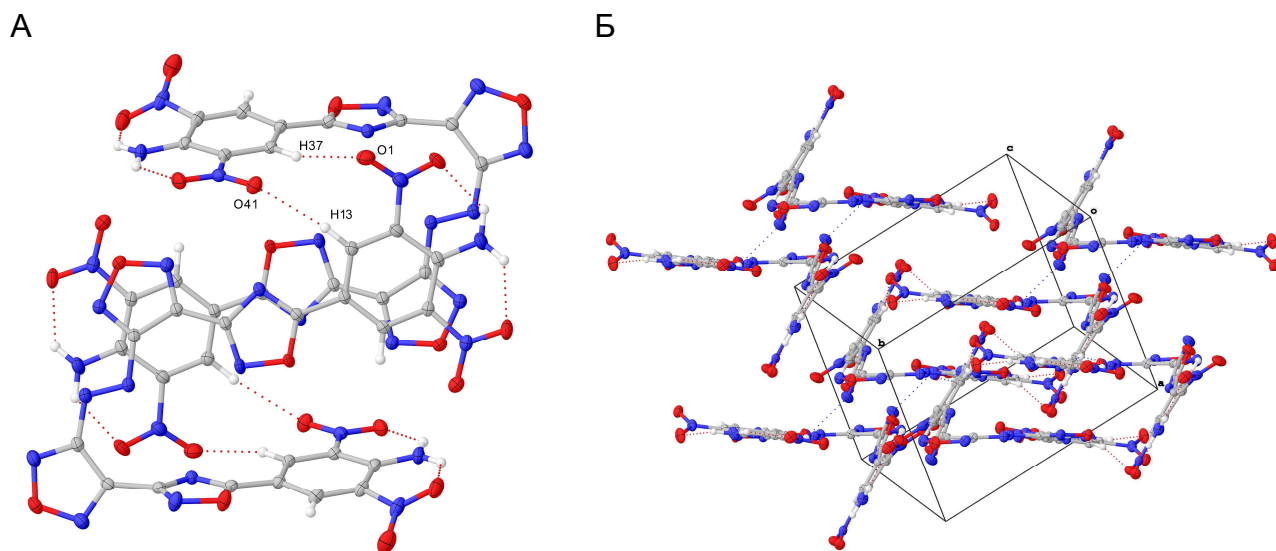


Рисунок 10 – Общий вид «димера» **25** в кристалле (А); кристаллическая упаковка молекул **25** (Б). Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

Исходя из известного ранее 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, а оксадиазольные циклы соединены между собой С-С связью (Схема 46). Для этого нитрофуроксан **26** вводили в реакцию нуклеофильного замещения действием цианида натрия в присутствии бромида тетрабутиламмония, используя метод, ранее предложенный R. Matsubara [115], при этом процедуру выделения нитрила **27** удалось усовершенствовать заменой колоночной хроматографии экстракцией реакционной смеси гексаном. Действием на соединение **27** гидроксилamina удалось получить соответствующий амидоксим **28**, который вводили в реакцию с генерируемым *in situ* имидазolidом 4-метоксibenзойной кислоты в присутствии карбоната цезия с высоким выходом соединения **29**. Также было обнаружено, что стадия конденсации/циклизации для субстрата **28**, в отличие от (3-аминофуразанил)амидоксима **21**, реализуется при комнатной температуре.

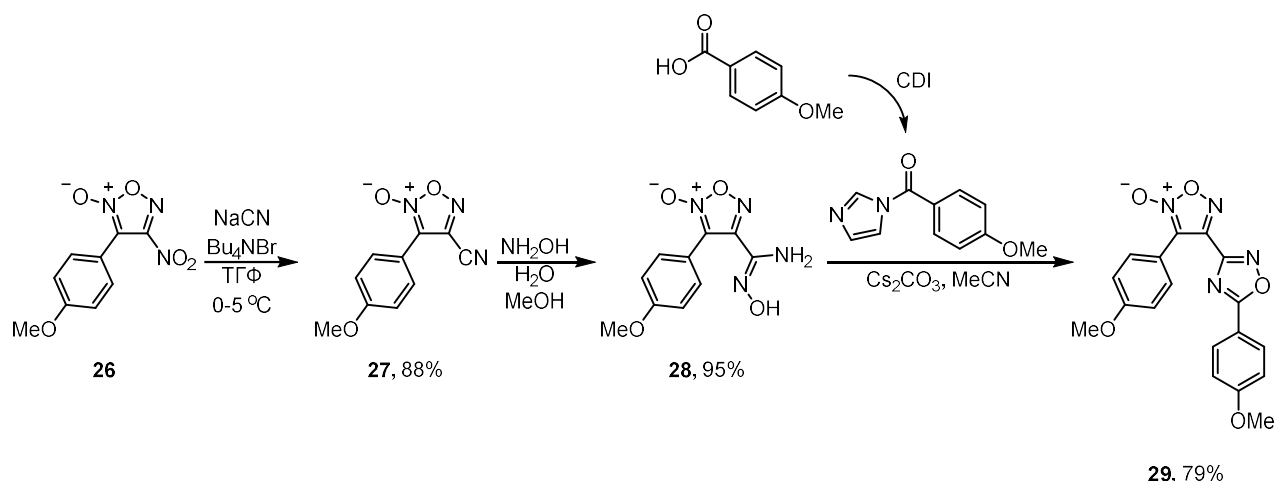


Схема 46

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 47).

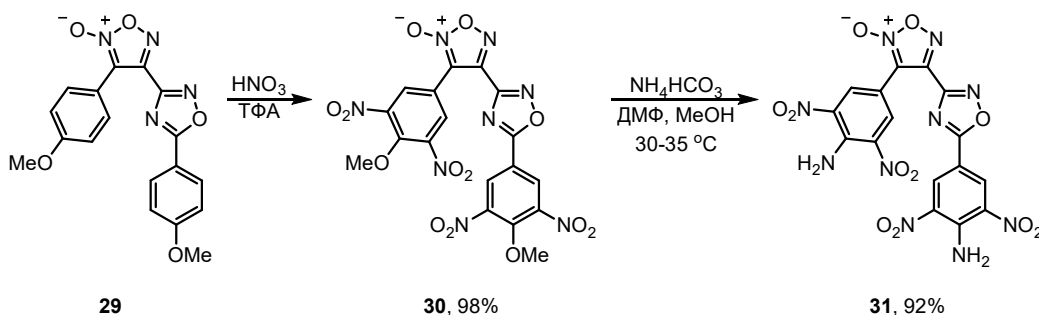


Схема 47

Также удалось продемонстрировать возможность непосредственного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента введением в реакцию конденсации/циклизации (1,2,5-оксадиазолил)амидоксимо с активированным карбоксильным предшественником 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты. Последнюю получали из 4-хлорбензойной кислоты в две стадии по литературной методике [116].

В качестве модельного субстрата для исследования возможности проведения такой реакции был выбран (3-аминофуразанил)амидоксим **21** (Схема 48). Было обнаружено, что использование TBTU в качестве реагента-активатора и смеси ТГФ/ацетонитрил позволяет достичь полного растворения реагентов в реакционной смеси, а предварительное добавление триэтиламина значительно ускоряет реакцию конденсации с бензотриазолидом 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты и образование промежуточного бензоилированного продукта **32'**. Дальнейшее использование 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) в качестве основания,

индуцирующего циклизацию, в отличие от карбоната цезия, также значительно улучшило выход реакции, вероятно, за счет его эффективного растворения (Таблица 25).

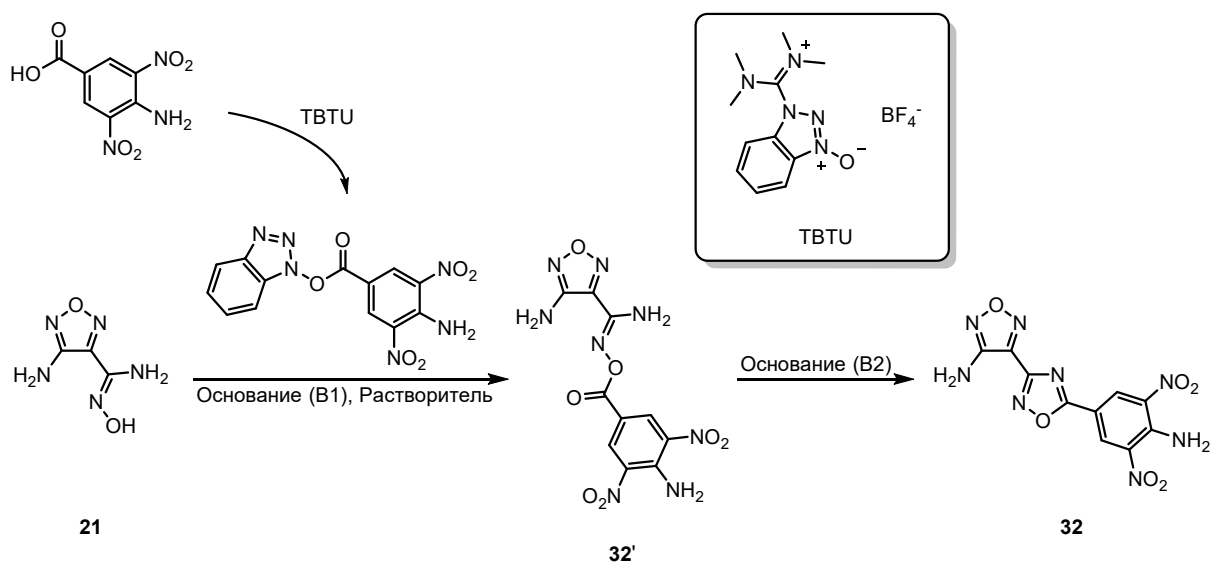


Схема 48

Таблица 25 – Изученные условия реакции конденсации/циклизации амидоксима **21**. Выходы приведены после выделения смесей соединений или индивидуальных соединений из реакционной смеси.^a

	Реагент-активатор	Основание B1	Растворитель	Основание B2	Результат, комментарии
1 ^b	CDI (1 eq)	-	MeCN	Cs ₂ CO ₃ (1 eq)	Нет реакции
2 ^c	CDI (1 eq)	-	MeCN	DABCO (2 eq)	Нет реакции
3	CDI (1 eq)	-	MeCN/THF 1 : 1	DABCO (2 eq)	Нет реакции
4	TBTU (1 eq)	-	MeCN/THF 1 : 1	DABCO (2 eq)	Неидентифицируемая смесь продуктов реакции (вероятно, продуктов цикло-конденсации TBTU и амидоксима 21)
5	TBTU (1 eq)	DABCO (2 eq)	MeCN/THF 1 : 1	-	Смесь 32' и 32 , преимущественно 32' . Суммарный выход 32+32' 34%.
6	TBTU (1 eq)	Et ₃ N (2 eq)	MeCN/THF 1 : 1	-	Выход 32' 44%.
7	TBTU (1 eq)	Et ₃ N (2 eq)	MeCN/THF 1 : 1	Cs ₂ CO ₃ (1 eq)	Смесь 32' и 32 , преимущественно 32 . Суммарный выход 32+32' 43%.

^a При загрузке амидоксима **21** и 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты 0,1 ммоль и концентрации 0,05 М.

^b Условия, аналогичные синтезу соединения **22**

^c Условия, представленные в [114]

Таблица 25 – продолжение

8	TBTU (1 eq)	Et ₃ N (2 eq)	MeCN/THF 1 : 1	DABCO (2 eq)	Смесь 32' и 32 , преимущественно 32 . Суммарный выход 32+32' 61%.
9	TBTU (1 eq)	Et ₃ N (2 eq)	MeCN/THF 1 : 1	DABCO (3 eq)	Смесь 32' и 32 , преимущественно 32 . Суммарный выход 32+32' 58%.
10	TBTU (1 eq)	Et ₃ N (2 eq)	MeCN/THF 1 : 1	DABCO (5 eq)	Выход 32 69%.

Так, на примере амидоксима **21** показано, что целевой продукт – оксадиазол **32** – может быть получен в индивидуальном виде одnoreакторным методом с выходом 69%, при этом в условиях реакции не затрагиваются аминогруппы ни при фуразане, ни при нитроарильном фрагменте.

Разработанный метод введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента удалось реализовать на примере энергоемкого (4-азидофуроксанил)амидоксима **33**, введением которого в реакцию в подобранных условиях удалось получить соединение **34**, в котором 4-амино-3,5-динитрофенильный заместитель через 1,2,4-оксадиазольный линкер связан с азидофуроксановым фрагментом (Схема 49).

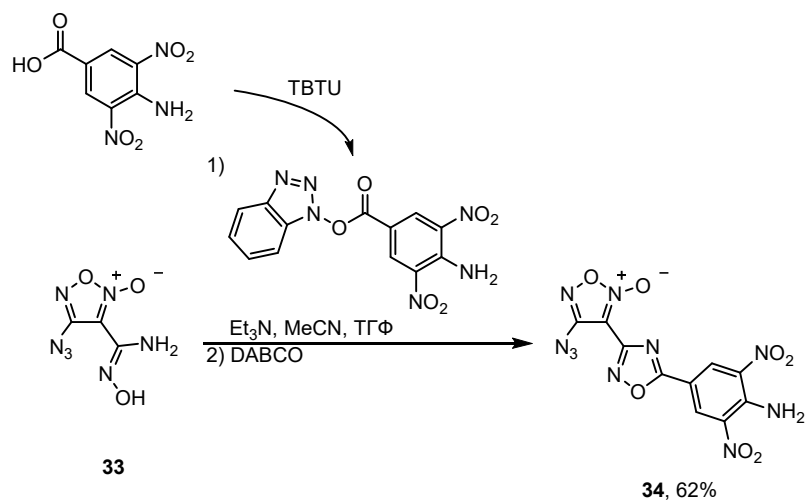


Схема 49

Однако произвести то же превращение для структурно аналогичных (4-цианофуроксанил)амидоксима **35** [34] и (фуроксанил)бисамидоксима **36** [117] не удалось: при введении их в реакцию конденсации с активированным производным 4-метокси-3,5-динитробензойной кислоты в тех же условиях приводило к образованию смеси продуктов деградации нитрильного или фуроксанового фрагментов, что, вероятно, связано с высокой чувствительностью к нуклеофилам бис(карбоксил)замещенных производных фуроксана (Схема 50).

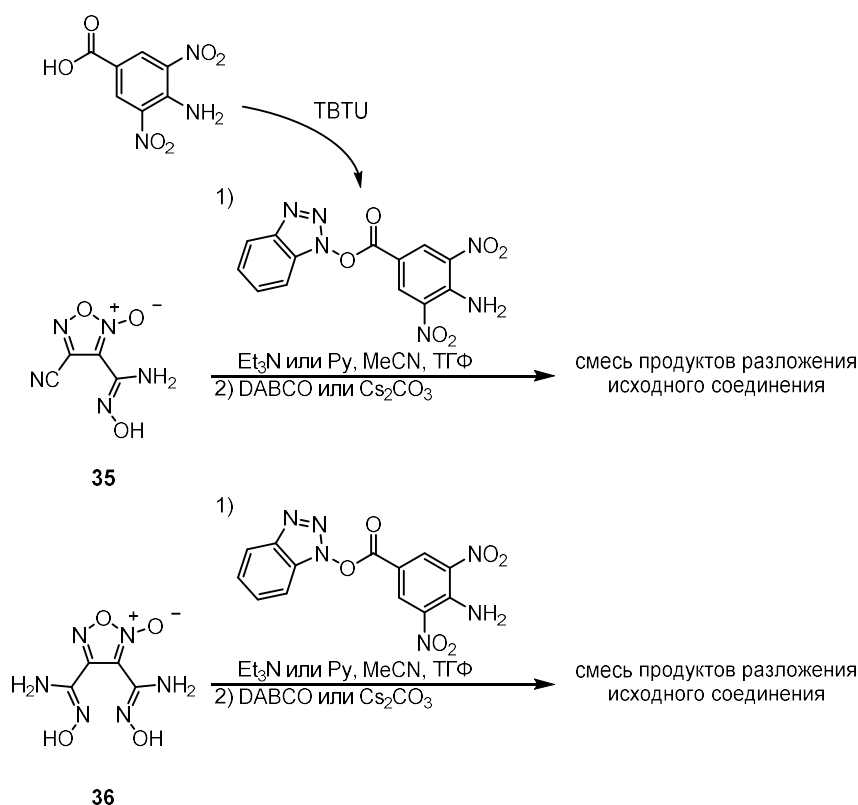


Схема 50

Помимо этого, не удалось реализовать представленное ранее окисление аминогруппы в 4-амино-3,5-динитрофенильном фрагменте до нитрогруппы действием перекисных смесей на соединения **25**, **31** и **34** (Схема 51). Так, в случае соединений **25** и **31** из-за их крайне низкой растворимости как в органических растворителях, так и в минеральных кислотах, использование большого количества серной кислоты для гомогенизации реакционной смеси и, как следствие, эффективного окисления, подразумевало дальнейшую обработку реакционной смеси водой для удаления неорганических компонентов. Масса, выделенная из реакционной смеси после такой обработки, представляла собой смесь веществ, преимущественным компонентом которых, по всей видимости, были продукты гидролиза целевых 3,4,5-тринитрофенильных производных – 4-гидрокси-3,5-динитрофенилзамещенные оксадиазолы, причем состав этих смесей менялся при хранении. Стоит отметить, поскольку основным методом для подтверждения состава и чистоты продуктов реакции в настоящей работе являлась спектроскопия ЯМР и масс-спектрометрия высокого разрешения, подразумевающие регистрацию спектров раствора вещества, рассматривая смеси продуктов реакций окисления перекисными смесями соединений **25** и **31**, невозможно явно различить, происходило ли изменение качественного состава продуктов реакций в процессе выделения или же в процессе проведения анализа, поэтому было предположено, что выделение и описание предполагаемых 4-гидрокси-3,5-динитрофенильных производных нецелесообразно в рамках настоящего исследования. Введение же азидофуросана **34** в аналогичные реакции окисления приводило

лишь к смеси продуктов разложения исходного соединения без признаков наличия в них 4-гидрокси-3,5-динитрофенилзамещенных оксадиазолов.

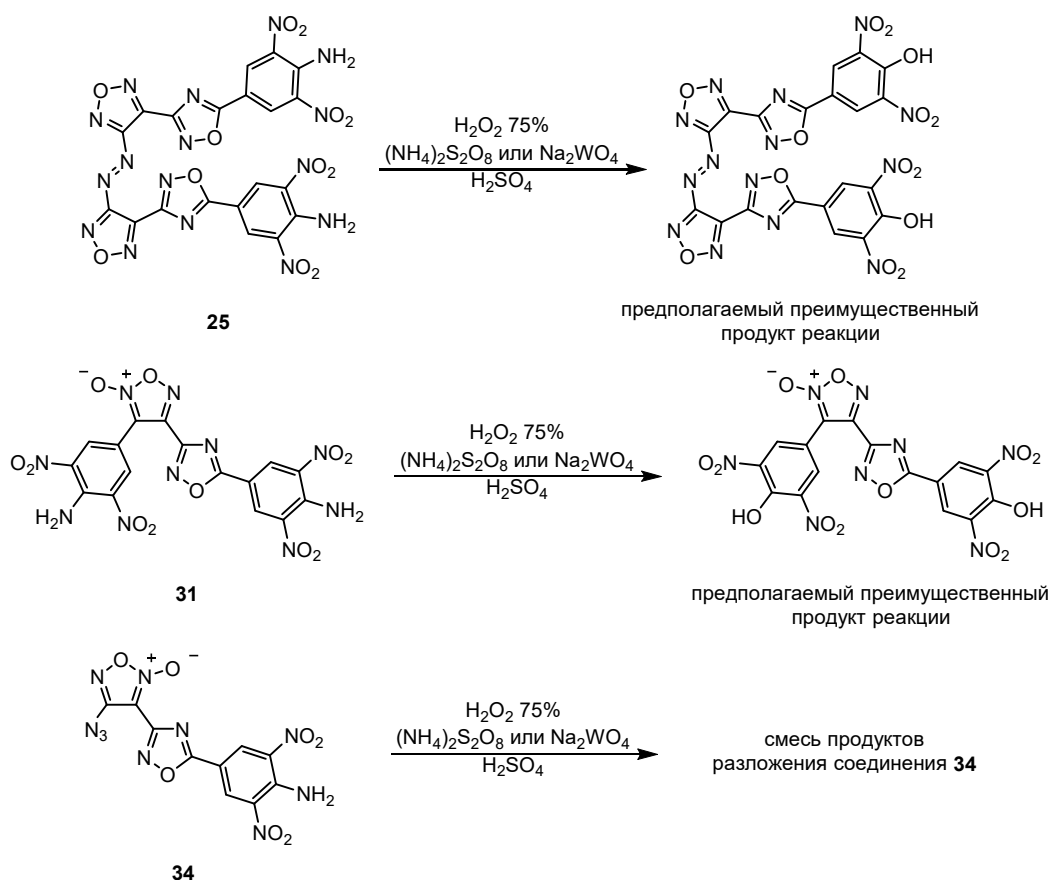


Схема 51

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 26).

Таблица 26 – 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**. Помимо этого соединения в представленной серии обладают примерно одинаковой пикнометрической плотностью ($1,66$ - $1,74$ г/см³), характерной для штатных полинитрофенилзамещенных энергоемких соединений.

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 (Схема 52).

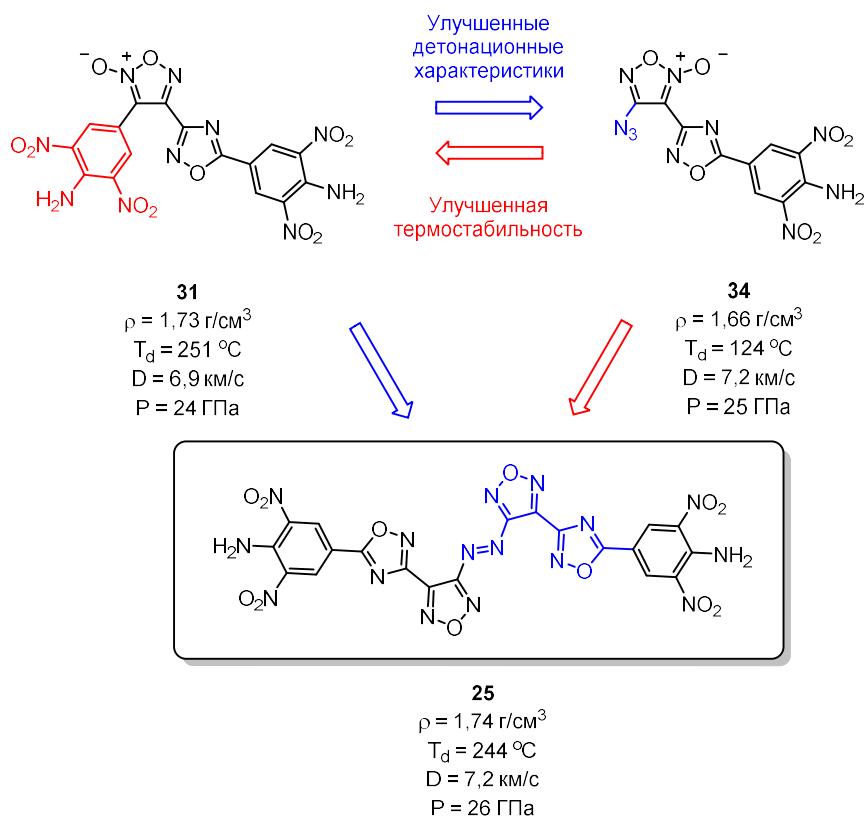


Схема 52

Также показана возможность непосредственного одnoreакторного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента в структуру энергоемких 1,2,5-оксадиазолов с помощью конденсации соответствующих амидоксимов с активированным производным 4-амино-3,4-динитробензойной кислоты с последующей основно-индуцируемой внутримолекулярной циклизацией.

В целом, если рассматривать влияние присутствия в структуре полученных энергоемких соединений 1,2,4-оксадиазольного гетероцикла, можно предположить, что введение полинитрофенильного фрагмента через оксадиазольный линкер не вызывает значительного прироста детонационных параметров, как, например, можно проиллюстрировать на паре соединений **14** и **25**, и в контексте 4-амино-3,5-динитрофенильных энергоемких производных окисление аминогруппы, вероятно, даст более существенное улучшение энергоемких характеристик (Схема 53). Тем не менее, как было показано ранее, подобное превращение не характеризуется универсальностью субстратного ряда, и соответствующие 3,4,5-тринитрофенильные соединения могут подвергаться гидролизу следами влаги, что усложняет их хранение и потенциальную эксплуатацию. В этой связи стратегия непосредственного введения 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента через оксадиазольный линкер выглядит более перспективной, поскольку она, вероятно, может быть реализована на более широком круге субстратов, а заложенная в ней конвергентность позволяет рассматривать введение 4-амино-3,5-динитрофенильного фрагмента как более предпочтительную последнюю стадию.

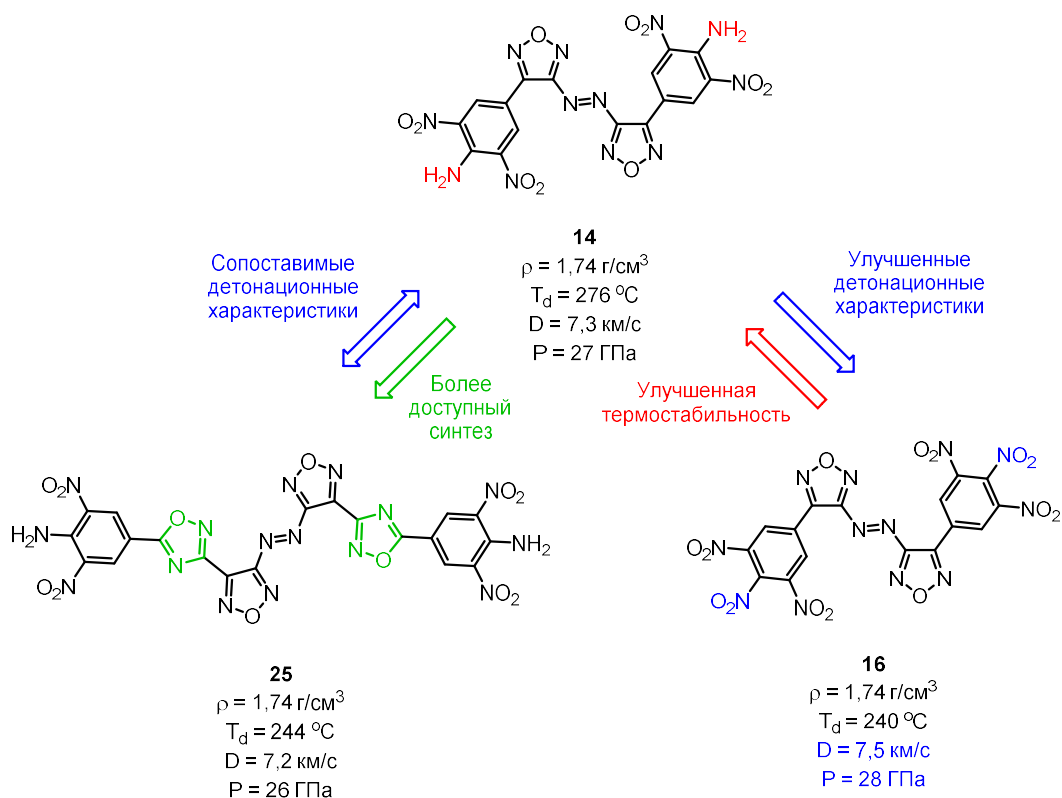


Схема 53

2.2.3 Изучение возможности синтеза соединений 1,2,5-оксадиазолов, содержащих фрагменты 4-амино-3,5-динитрофенил- и 3,4,5-тринитрофенил-замещенных 1,3,4-оксадиазолов

Как было показано ранее, внедрение гетероциклического линкера в структуры полинитрофенилзамещенных 1,2,5-оксадиазолов, позволяет получать материалы с более высокой энтальпией образования, при этом, если нитроареновый структурный блок имеет определяющую роль для величин совокупных детонационных и физико-химических характеристик таких соединений, было предположено, что внесение различных эксплозифорных фрагментов, вероятно, позволит произвести «тонкую настройку» эксплуатационных свойств (термостабильности, механической чувствительности) конечных энергоемких материалов.

Наличие в структуре энергоемких молекул 1,3,4-оксадиазолов часто ассоциируют с высокой термостабильностью, при этом положительная энтальпия образования 1,3,4-оксадиазольного цикла дает позитивный вклад в детонационные свойства энергоемких материалов [118,119]. В рамках настоящего диссертационного исследования изучали возможность синтеза соединений, в которых 4-амино-3,5-динитрофенильный фрагмент связан с 1,2,5-оксадиазольным гетероциклом через 1,3,4-оксадиазольный линкер.

Синтез соединений такого типа предполагалось проводить с использованием ранее представленного метода, включающего последовательное нитрование и нуклеофильного замещение аммиаком 4-метоксифенильных производных. Для получения последних было предложено две стратегии: окисление соответствующих гидразонов, которые могут быть получены реакцией доступных гидразидов и 4-метоксибензальдегида, и конденсация доступных (1,2,5-оксадиазолил)гидразидов с активированными производными 4-метоксибензойной кислоты с последующей дегидратацией промежуточного бензоилированного гидразида (Схема 54).

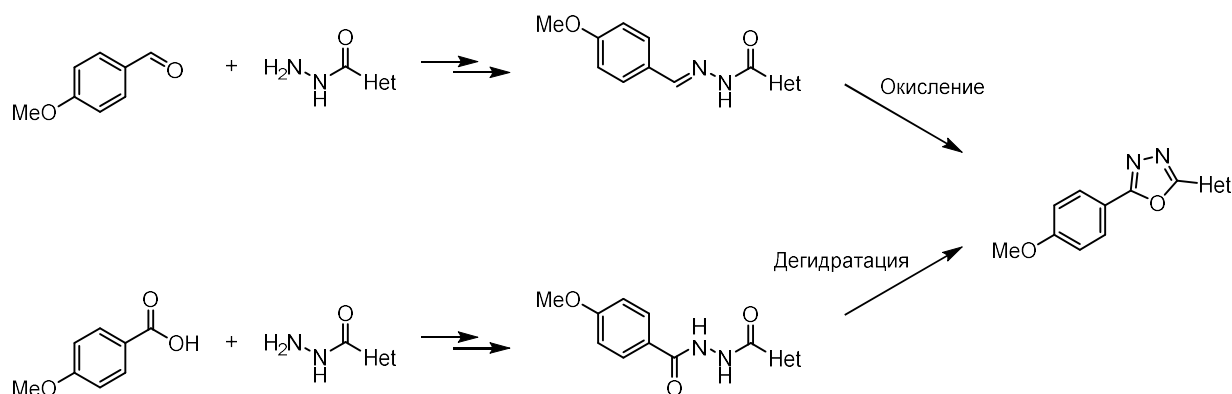


Схема 54

Для реализации обеих стратегий в качестве стартового соединения был выбран доступный (4-аминофуроксанил)карбогидразид **38** который получали по литературной методике действием гидразин-гидрата на соответствующий азид 4-аминофуроксан-3-карбоновой кислоты **37** (Схема 55) [120]. Для реализации синтеза целевых 1,3,4-оксадиазолов с помощью окисления соответствующих гидразонов фуроксанный гидразид **38** вводили в реакцию с 4-метоксибензальдегидом в присутствии ацетата натрия и уксусной кислоты (Схема 55). Обнаружено, что использование смеси растворителей этанол/вода/диметилформамид и нагрев реакционной смеси до температуры 55-60 °С обеспечивают полное растворение реагентов в ходе реакции и, как следствие, высокий выход продукта реакции – гидразона **39**. Также обнаружено, что растворимость гидразона **39** в органических растворителях можно значительно повысить введением диметилформамидиновой защитной группы действием на соединение **39** диметилацетата диметилформамида (ДМФ-ДМА). Примечательно, что введение гидразона **39** в реакцию с таким сильным электрофильным агентом как ДМФ-ДМА не затрагивает гидразонную функциональную группу и позволяет выделить диметилформамидин **39'** почти количественно.

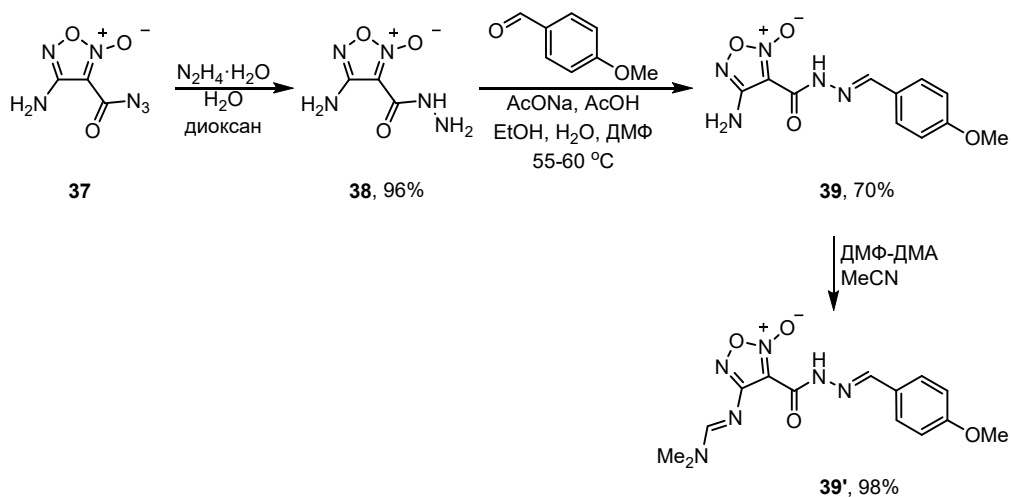


Схема 55

Для проведения окислительной циклизации на гидразоны **39** и **39'** действовали различными окислителями, среди которых к образованию в реакционной смеси целевого 1,3,4-оксадиазола **40** приводили галогенирующие реагенты и соединения гипервалентного иода (Таблица 27). Наилучший выход индивидуального соединения **40** удалось достичь при использовании (диацетоксиод)бензола (PIDA), однако, помимо невысокого выхода соединения **40**, синтез в данных условиях осложнен трудоемкой очисткой от побочных иодсодержащих продуктов реакции. Наибольшую конверсию соединения **39** удалось достичь действием брома в адаптированных условиях литературной методики [121], однако, значительное содержание примеси **40-Br** – bromированного по *орто*-положению к

метоксигруппе оксадиазола – не позволило выделить соединение **40** в индивидуальном виде из-за близкого сходства физико-химических свойств соединений **40** и **40-Br** (Схема 56).

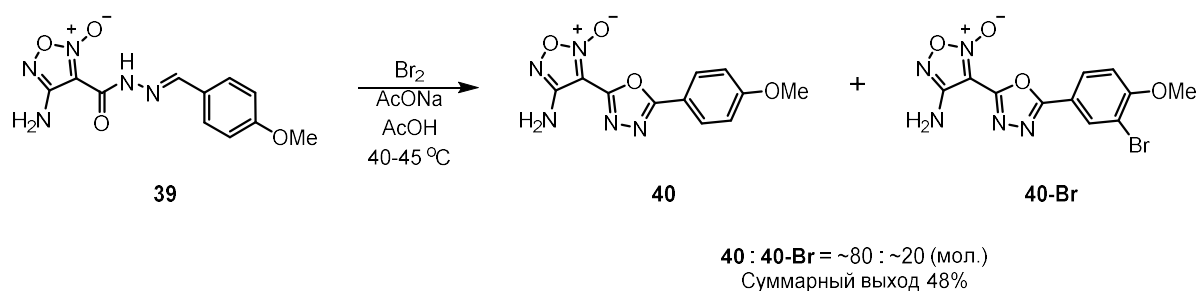


Схема 56

Таблица 27 – Изученные условия реакции окисления гидразонов **39** и **39'**. Выходы приведены после выделения смесей или индивидуальных соединений из реакционной смеси.^a

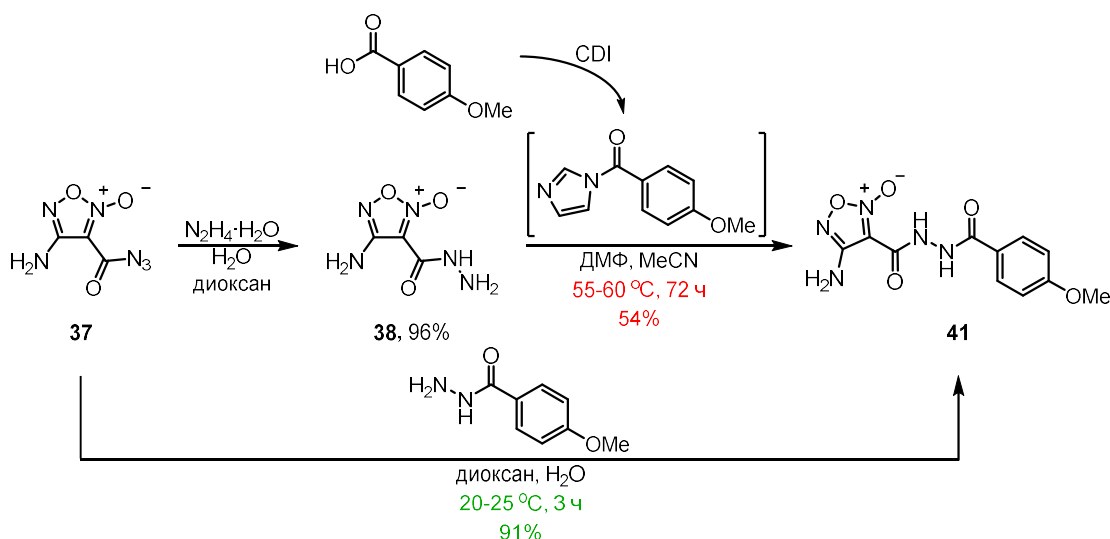
№	Исходное соединение	Окислитель	Реагенты	Растворитель	Температура, °C	Результат, комментарии
1	39	DDQ	-	MeCN	80	Нет реакции
2	39'	DDQ	-	MeCN	80	Нет реакции
3	39	PIDA	-	MeCN	20	Нет реакции
4	39'	PIDA	-	MeCN	30-35	Выход 40' 25%. Трудоемкое разделение с продуктами восстановления PIDA
5	39'	PIDA	-	MeCN	50-55	Выход 40' 30%. Трудоемкое разделение с продуктами восстановления PIDA
6	39'	IBX	-	MeCN	50-55	Нет реакции
7	39'	Периодинан Десса-Мартина	-	MeCN	20-25	Нет реакции
8	39'	Периодинан Десса-Мартина	-	MeCN	50-55	Нет реакции
9	39'	MnO ₂	-	CH ₂ Cl ₂	20-25	Нет реакции
10	39'	Pb(OAc) ₄	-	CH ₂ Cl ₂	20-25	Нет реакции
11	39'	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	MeCN	20-25	Нет реакции
12	39	NCS	-	ДМФ	0→20	Смесь 39 и 40 ~ 1 : 1 (мол.)
13	39'	Хлорамин Б	-	MeCN	20-25	Нет реакции
14	39'	Хлорамин Б	-	MeCN	80	Нет реакции
15	39'	NaDCC	-	MeCN	20-25	Нет реакции
16	39	Br ₂ (1,3 экв)	-	CH ₂ Cl ₂	20-25	Нет реакции

^a При загрузке соединения **39** и **39'** 0,1 ммоль и концентрациях 0,05 М для **39**, 0,3 М для **39'**.

Таблица 27 – продолжение

17	39'	Br ₂ (1,3 экв)	-	CH ₂ Cl ₂	20-25	Нет реакции
18	39	Br ₂ (1,3 экв)	AcONa (2 экв)	AcOH	25-30	Нет реакции
29	39	Br ₂ (1,3 экв)	AcONa (4 экв)	AcOH	35-40	Смесь 39 и 40 ~ 1 : 1 (мол.). Суммарный выход 50 %.
20	39	Br ₂ (1,3 экв)	AcONa (4 экв)	AcOH	75-80	Смесь 40 и 40-Br ~ 5 : 2 (мол.). Суммарный выход 34 %.
21	39	Br ₂ (1,3 экв)	AcONa (4 экв)	AcOH	40-45	Смесь 40 и 40-Br ~ 4 : 1 (мол.). Суммарный выход 48 %.

Таким образом, из-за невысокого выхода целевого 1,3,4-оксадиазола **40** и трудоемкости его выделения подход к его синтезу, подразумевающий окисление соответствующего гидразона **39** был определен как неперспективный, и далее изучали возможность эффективного синтеза соединения **40** дегидратацией соответствующего бензоилированного гидразида. Для получения последнего гидразид **38** вводили в реакцию со сгенерированным *in situ* имидазолидом 4-метоксибензойной кислоты, что позволило получить бензоилированный гидразид **41**, но выход этой реакции (54%) остается невысоким даже при длительном нагревании реакционной смеси, что, вероятно, вызвано низкой нуклеофильностью терминальной аминогруппы фуроксанового гидразида **38** (Схема 57). Однако это затруднение удалось обойти введением в реакцию исходного карбонилазида **37** и 4-метоксибензогидразида, что позволило получить соединение **41** с высоким выходом значительно быстрее и с использованием значительно меньшего числа реагентов.



Далее для непосредственного конструирования 1,3,4-оксадиазольного цикла гидразид **41** вводили в реакцию дегидратации (Схема 58). Было обнаружено, что изначальный выбор неорганических дегидратирующих реагентов (SOCl_2 , P_2O_5 , POCl_3) нецелесообразен: при их использовании непосредственно или в присутствии оснований при комнатной температуре ход реакции дегидратации зафиксировать не удалось, а нагревание реакционной смеси приводило к образованию смеси продуктов разложения исходного гидразида **41** (Таблица 28). Осуществить эффективный синтез соединения **40** удалось при использовании сочетания *para*-толуолсульфонилхлорида (TsCl) в качестве дегидратирующего агента и триэтиламина в качестве основания, и наибольший выход оксадиазола **40** (87%) был достигнут при использовании трех эквивалентов тозилхлорида и четырех эквивалентов триэтиламина.



Схема 58

Таблица 28 – Изученные условия реакции дегидратации гидразида **41**. Выходы приведены после выделения смесей или индивидуальных соединений из реакционной смеси.^a

№	Дегидратирующий агент	Основание	Растворитель	Температура, °C	Результат, комментарии
1	SOCl_2 (изб)	-	-	20	Нет реакции
2	SOCl_2 (изб)	-	-	50	Неидентифицируемая смесь продуктов реакции
3	SOCl_2 (10 eq)	Пиридин (изб)	-	20	Нет реакции
4	POCl_3 (изб)	-	-	20	Нет реакции
5	POCl_3 (изб)	-	-	50	Неидентифицируемая смесь продуктов реакции
6	POCl_3 (10 eq)	Пиридин (изб)	-	20	Неидентифицируемая смесь продуктов реакции
7	POCl_3 (2 eq)	Пиридин (15 eq)	MeCN	20	Нет реакции
8	POCl_3 (2 eq)	Пиридин (15 eq)	MeCN	50	Нет реакции
9	POCl_3 (2 eq)	Et_3N (15 eq)	MeCN	50	Нет реакции
11	P_2O_5 (2 eq)	Et_3N (15 eq)	MeCN	20	Нет реакции

^a При загрузке соединения **41** 0,1 ммоль и концентрации 0,05 М.

Таблица 28 – продолжение

12	TsCl (1,5 eq)	Et ₃ N (3 eq)	THF	20	Смесь 41 и 40
13	TsCl (2 eq)	Et ₃ N (4 eq)	THF	20	Смесь 41 и 40 , преимущественно 40
14	TsCl (2,5 eq)	Et ₃ N (5 eq)	THF	20	Выход 40 64%
15	TsCl (3 eq)	Et ₃ N (4 eq)	THF	20	Выход 40 87%

Дальнейшее введение оксадиазола **40** в реакции окисления натриевой солью дихлоризоциануровой кислоты и нитрование промежуточного азофуразана **42** смесью HNO₃/H₂SO₄ позволило получить 4-метокси-3,5-динитрофенилзамещенный оксадиазол **43** (Схема 59).

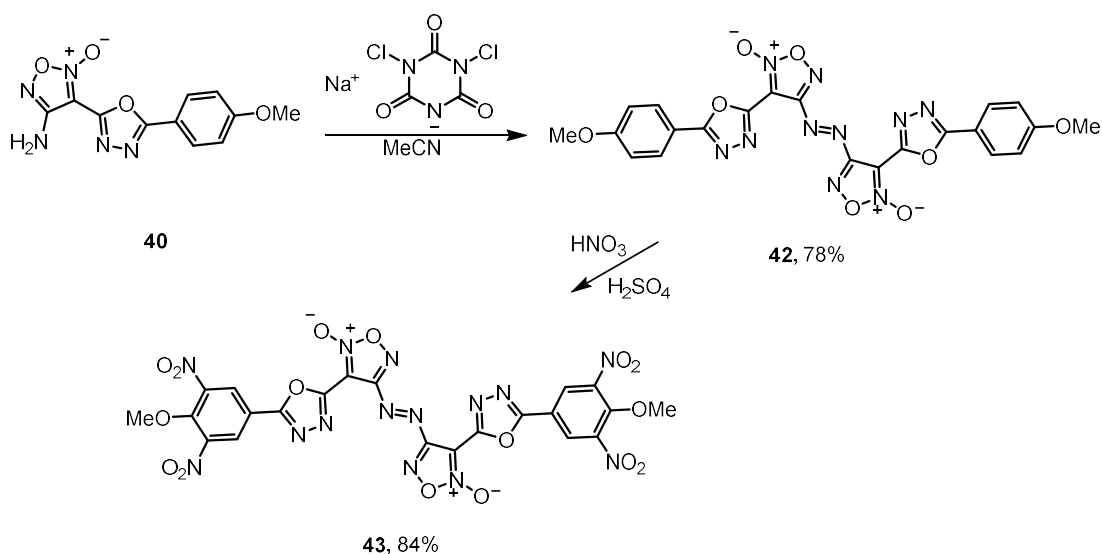


Схема 59

Тем не менее, несмотря на то, что соединение **43** удалось получить с высоким выходом, осуществить на его примере синтез соответствующего 4-амино-3,5-динитрофенильного производного не удалось: при введении соединения **43** в стадию нуклеофильного замещения действием гидрокарбоната аммония, газообразного аммиака или гидрата аммиака в диоксане как при пониженной, так и при комнатной температурах из реакционных смесей удалось выделить только продукты разложения исходного соединения (Схема 60).

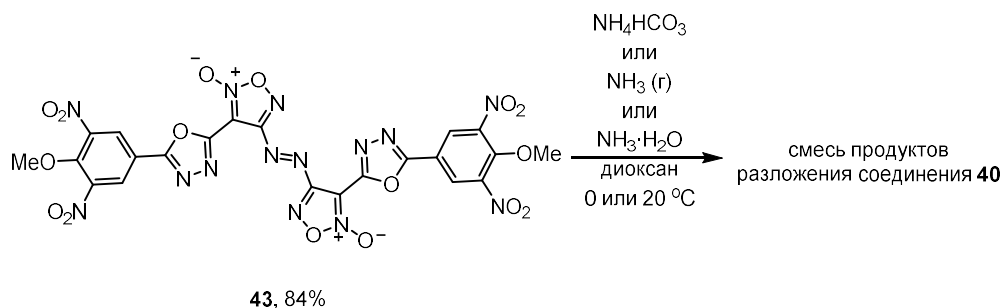
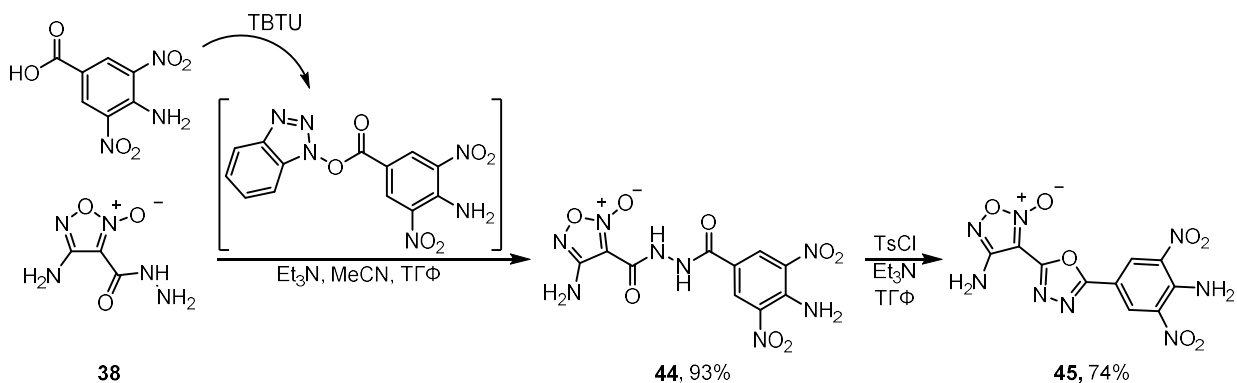


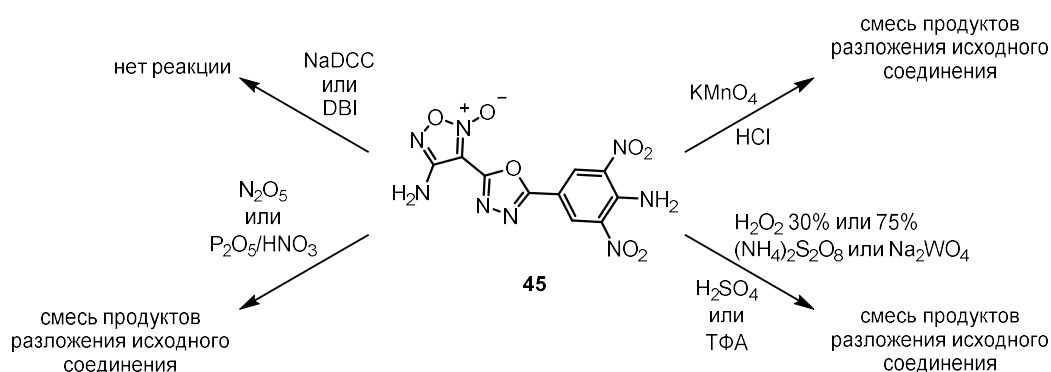
Схема 60

Предположительно, такой результат вызван высокой электрофильностью азофуроксанил-1,3,4-оксадиазольного фрагмента, и в ходе реакции соединение **43** претерпевает разложение гетероциклического ядра под действием аммиака.

Тем не менее, показать возможность синтеза 4-амино-3,5-динитрофенил-1,3,4-оксадиазолил-1,2,5-оксадиазолов удалось на примере гидразида **38** с помощью реакции конденсации с активированным производным 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты в условиях, аналогичных ранее разработанным для синтеза соответствующих 1,2,4-оксадиазолов **32** и **34** (Схема 61). Так, введением соединения **38** в реакцию со сгенерированным *in situ* бензотриазолидом 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты с высоким выходом удалось получить бензоилированный гидразид **44**, введением которого в реакцию дегидратации действием тозилхлорида в присутствии триэтиламина позволило получить целевой 1,3,4-оксадиазол **45**, в котором фуроксанный гетероцикл соединен с 4-амино-3,5-динитрофенильным фрагментом через 1,3,4-оксадиазольный линкер.



Однако дальнейшая функционализация амина **45** оказалась затруднительной: введение соединения **45** в реакции окисления аминогрупп действием мягких галогенирующих агентов – натриевой соли дихлоризоциануровой кислоты (NaDCC), дибромизоциануровой кислоты (DBI) – не привело к искомому азо-мостиковому продукту, а действие смеси KMnO_4/HCl , как и перекисных смесей и оксида азота(V), взятого непосредственно или сгенерированного в реакционной смеси, привело только в смеси продуктов разложения соединения **45** (Схема 62).



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

Как было показано ранее в литературном обзоре, актуальность поиска и создания аннелированных полигетероциклических энергоемких структурных блоков в рамках разработки новых энергоемких материалов значительно возросла в последние годы. В частности, синтез структур, в которых известные эксплозифорные азолы сопряжены с другими азот-кислородсодержащими гетероциклами, получило значительное развитие, поскольку такие структуры характеризуются высокой энтальпией образования, ассоциированной с высокими детонационными показателями, и, в то же время, удобными эксплуатационными физико-химическими характеристиками [70-75]. В рамках настоящего диссертационного исследования изучали возможность синтеза новых энергоемких полигетероциклических соединений, в которых аннелированию подвергается 1,2,5-оксадиазольный фрагмент: [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов и бензофуроксанов.

2.3.1 Изучение возможности синтеза энергоемких соединений [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов

[1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*c*]циннолины представляют собой уникальный класс аннелированных 1,2,5-оксадиазолов, в которых 1,2,5-оксадиазольный фрагмент находится в сопряжении с пиридазиновым и бензольным циклами. Такое сочетание структурных блоков обладает жесткой планарной структурой, но в то же время имеет перспективы дальнейшей функционализации за счет положений в арильном фрагменте. Тем не менее, примеры соединений такого структурного типа немногочисленны, и в основном представлены соответствующими 5-оксидами, а энергоемкие свойства [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинового структурного фрагмента мало изучены [122-124].

В рамках настоящей работы исследовали возможность синтеза ранее неизвестных фуразано[3,4-*c*]циннолинов и фуроксано[3,4-*c*]циннолинов и перспективность функционализации соединений такого типа для введения amino- и нитрогрупп и улучшения эксплозифорных характеристик. Для этого была рассмотрена стратегия введения соответствующих amino-1,2,5-оксадиазолов, содержащих донорные метоксигруппы в фенильном фрагменте, в реакции внутримолекулярного азосочетания с последующей модификацией метоксиарильного фрагмента ранее представленными методами нитрования и нуклеофильного замещения (Схема 63).

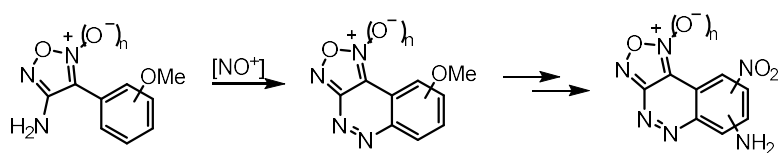


Схема 63

Принципиальную возможность проведения реакции азосочетания диазониевых солей 1,2,5-оксадиазолов с метоксиаренами подтвердили введением в реакцию с анизолом диазониевой соли фуразана **8**, полученной *in situ* действием на соединение **8** нитрозирующими реагентами и смесями. Продукт азосочетания **46** удалось выделить с высоким выходом в случае использования нитрита натрия в смеси с сильными кислотами, причем наибольший выход соответствовал использованию трифторуксусной кислоты в качестве среды для проведения реакции (Схема 64).

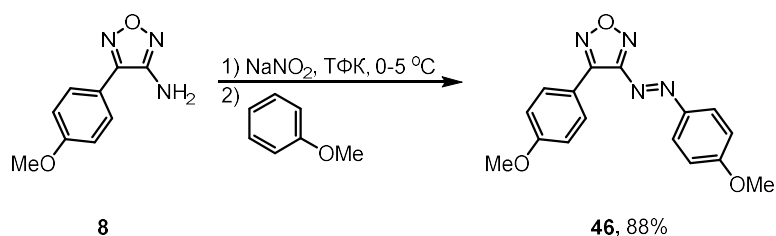


Схема 64

При этом длительное выдерживание раствора диазониевой соли 1,2,5-оксадиазолов **8** и **9** не приводит к образованию целевых циннолиновых производных (Схема 65).

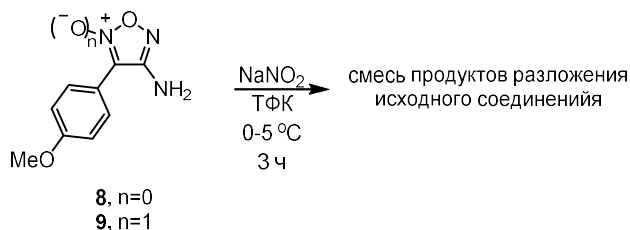


Схема 65

Осуществить внутримолекулярное азосочетание удалось на примере 3-амино-4-(3,4-диметоксифенил)фуразана **46** [111]. Так, введением его в реакцию диазотирования действием нитрита натрия в трифторуксусной кислоте с высоким выходом был получен циннолин **47** (Схема 66).

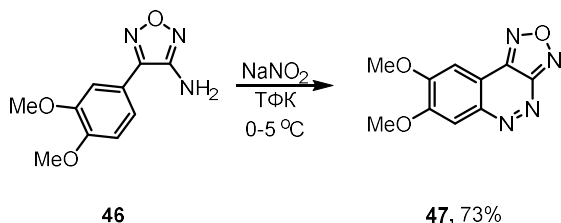


Схема 66

Аналогичные превращения удалось осуществить на 4-амино-3-(3,4-диметоксифенил)фуроксоне **48** и 3,4,5-триметоксифенилзамещенных 1,2,5-оксадиазолах **50** и **51** [111] с высокими выходами соответствующих циннолинов (Схема 67).

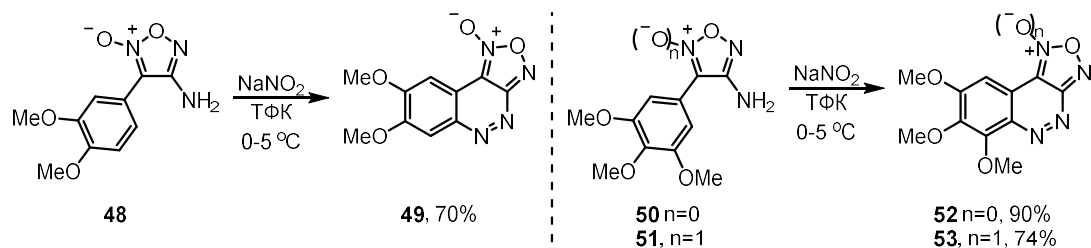


Схема 67

Различия в реакционной способности 4-метоксифенилзамещенных аминов **8**, **9** и их 3,4-диметоксифенильных структурных аналогов **46**, **48** в условиях внутримолекулярного азосочетания, вероятно, свидетельствует о ключевой роли донорной метоксигруппы в *мета*-положении в 1,2,5-оксадиазольном цикле. Для подтверждения этого предположения была предпринята попытка синтеза 3-метоксифенилзамещенного амино-1,2,5-оксадиазола из доступных карбонильных предшественников с целью его введения в реакцию в условиях диазотирования. Получить целевой оксадиазол напрямую из соответствующего оксима **54** ранее представленным одnoreакторным методом, включающем действием на соответствующий хлороксим натриевой соли динитрометана с последующим нитрозированием/циклизацией, не удалось, однако аминифуроксан **57** удалось получить окислением 3-метоксифенилглиоксима **56**, который получали окислением и оксимированием коммерчески доступного 3-метоксиацетофенона **55** (Схема 57). Примечательно, что в условиях синтеза соединения **57** реализуются как окисление глиоксима действием гексацианоферрата(III) калия, так и введение аминогруппы в фуроксанный гетероцикл, однако выход продукта в ходе такого синтеза невысокий (47%).

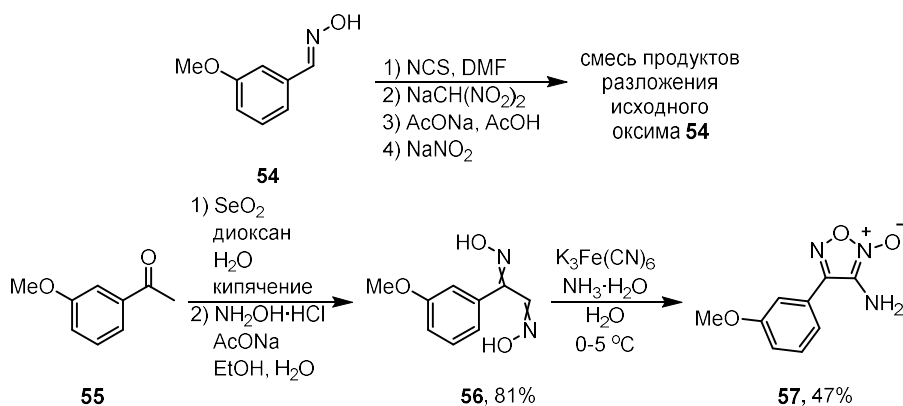


Схема 68

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 – С8-метокси-замещенный изомер (Схема 69). Эта смесь не может быть разделена перекристаллизацией или доступными хроматографическими методами, и ее состав воспроизводится на всем диапазоне температур, при которых может быть осуществлено внутримолекулярное азосочетание: от -20 до 0 °С. Тем не менее, на примере этой реакции было показано, что для осуществления внутримолекулярного азосочетания на субстратах такого типа достаточно присутствие в структуре одной донорной метоксигруппы в *мета*-положении к 1,2,5-оксадиазольному циклу.

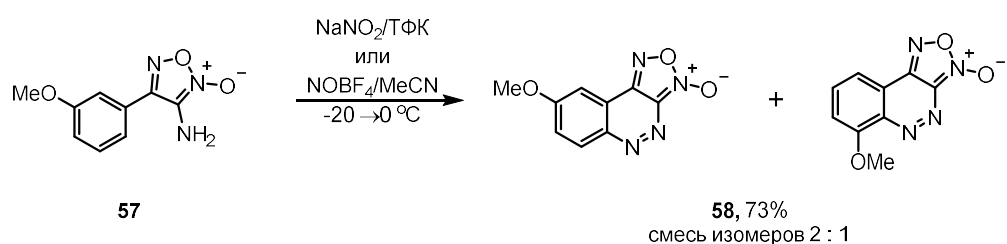


Схема 69

На основании этих данных было предположено, что введение аналогичного 3,5-диметоксифенилзамещенного амина-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 амина-1,2,5-оксадиазола, содержащего 3,5-диметоксифенильный фрагмент, планировали из соответствующего (3,5-диметоксифенил)хлороксима **59** [125] (Схема 70). Действие на последний натриевой соли динитрометана с последующим нитрозированием не привело к образованию соответствующего нитрофуроксана, тем не менее, синтез целевого аминифуразана **61** удалось осуществить введением хлороксима **59** в реакцию с цианидом калия с последующим действием на промежуточный цианоксим **60** гидроксиламина и одnoreакторной циклизации соответствующего глиоксима под действием щелочи (Схема 70). Однако, синтез фуразана **61** оказался осложнен низким выходом и низкой воспроизводимостью синтеза цианоксима **60**.

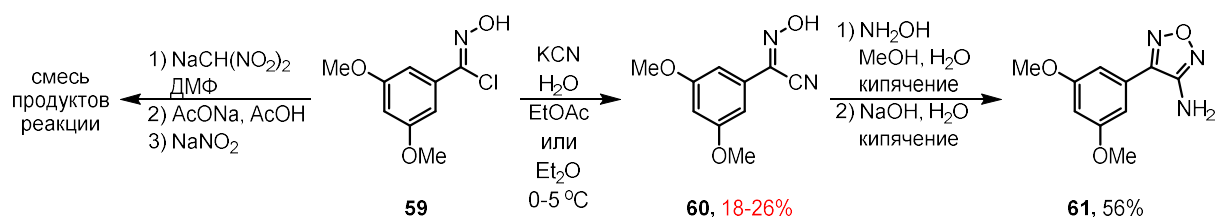


Схема 70

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 71).

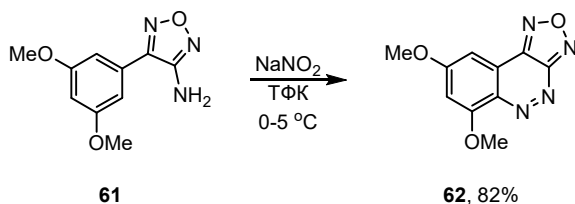


Схема 71

Для изучения возможности синтеза на основе полученных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов **47**, **49** и **62** энергоемких соединений их вводили в реакции нитрования. Обнаружено, что введение соединения **47** в реакцию нитрования в смеси HNO_3/TFA с высокой селективностью позволяет получить продукт нитрования по одному из доступных положений в арильном фрагменте циннолина – соединение **63**, а зафиксировать образование продукта исчерпывающего нитрования соединения **47** в других условиях не удалось.

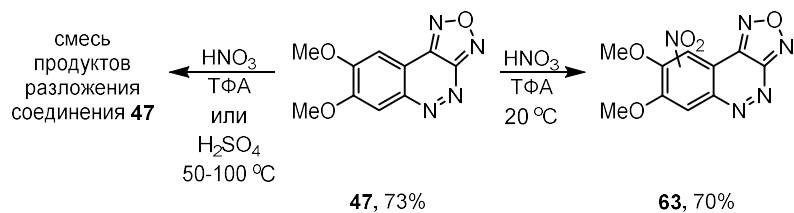


Схема 72

Положение, в которое происходит селективное нитрование соединения **47** удалось определить, изучив структуру соединения **63** с помощью ЯМР спектроскопии: по спектру ЯМР ^1H были качественно определены сигналы, соответствующие атому водорода арильного фрагмента (ArH, 8,36 м.д.) и атомам водорода метоксигрупп (4,29 и 4,11 м.д.). По спектру ЯМР ^{13}C , зарегистрированном в режиме DEPT-Q, удалось определить сигналы атомов углерода метоксигрупп (57,0 и 63,2 м.д.) и C-H фрагмента (108,0 м.д.). С помощью двумерного ЯМР-эксперимента $\text{HMBC}\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ удалось установить сигналы, соответствующие C-OCH₃ фрагментам (143,7 и 159,3 м.д.), при этом для атома водорода арильного фрагмента C-H в спектре присутствуют корреляционные пики, по всей видимости, соответствующие атомам углерода арильного фрагмента, тогда как с сигналами 144,1 м.д. и 158,0 м.д., вероятно, соответствующим фуразановому циклу, корреляция отсутствует (Рисунок 11). Эти данные могут свидетельствовать о присутствии атома водорода в положении С6, наиболее удаленному от фуразанового фрагмента, что означает, что нитрогруппа находится в положении С9.

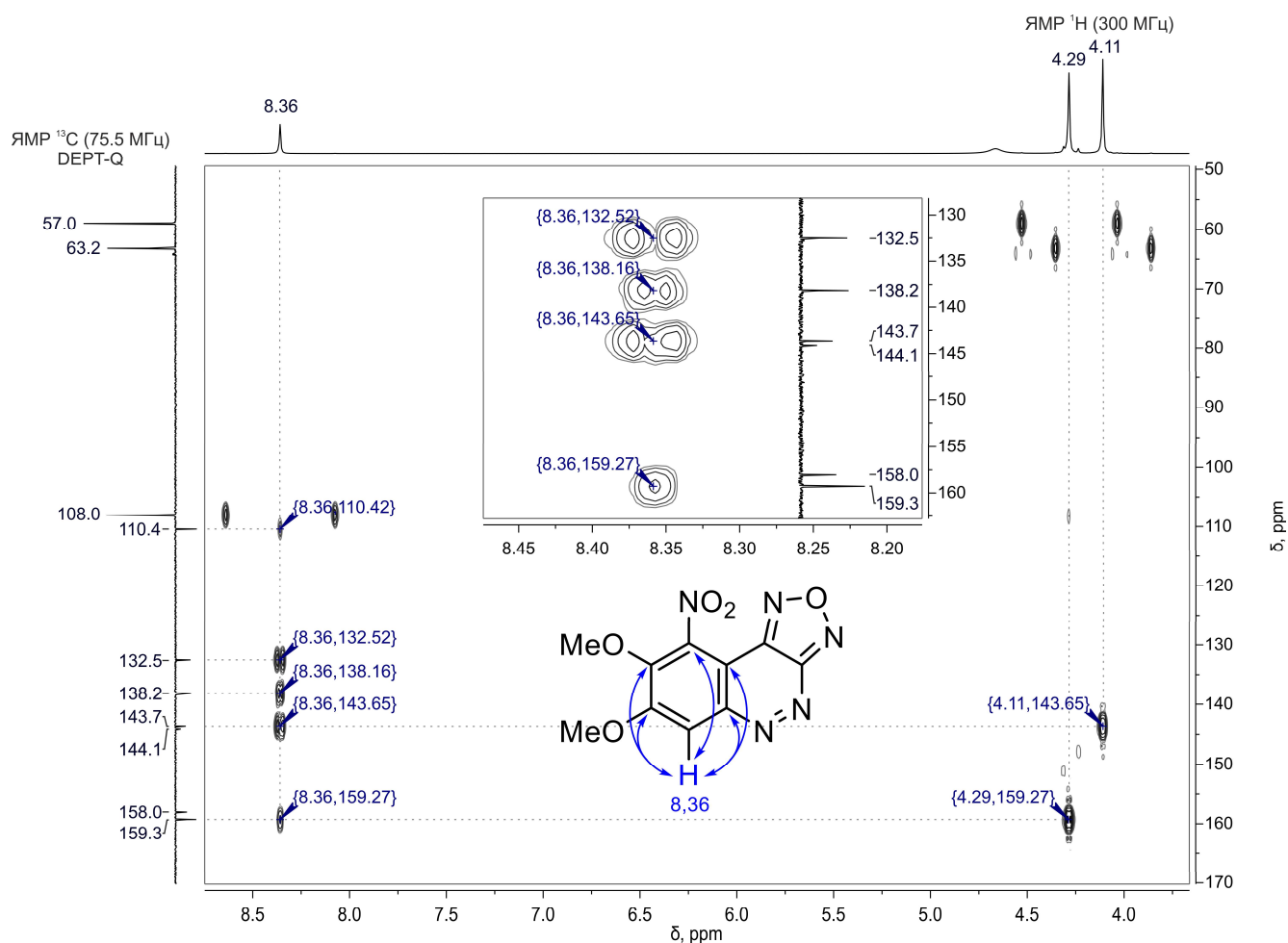


Рисунок 11 – Спектр ЯМР НМВС $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ соединения **63**. По осям отложены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C в режиме DEPT-Q. Набор пиков указывает на корреляцию сигнала атома водорода и атомов углерода арильного фрагмента, при этом корреляции атомов водорода и углерода фуразанового фрагмента отсутствуют.

Примечательно, что для соединений **49** и **62** селективность нитрования не проявляется: при введении их в реакцию нитрования в аналогичных условиях в обоих случаях были получены смеси мононитрованных изомеров в примерно равных соотношениях (Схема 73).

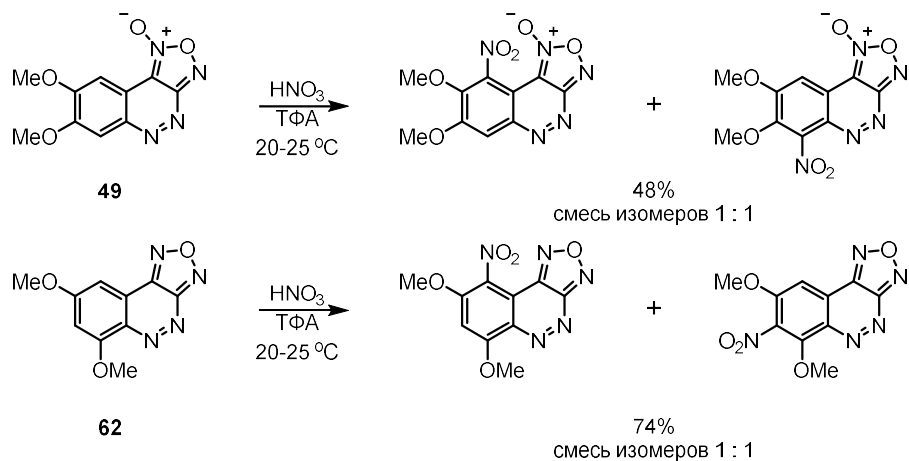


Схема 73

Дальнейшую возможность функционализации нитрованных метокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов изучали на примере соединения **63**. Тем не менее, последующие попытки синтеза на основе соединения **63** энергоемких молекул оказались безуспешными: нуклеофильное замещение аммиаком метоксигрупп в циннолине **63** не реализуется ни в одних из изученных условий (Схема 74).

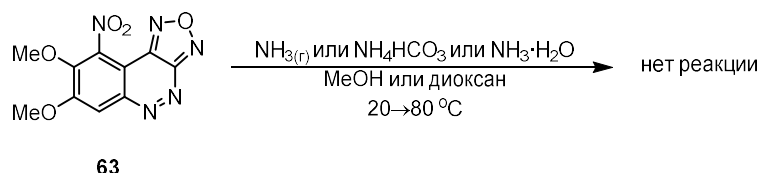


Схема 74

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 циннолинного цикла в ходе этой реакции в субстрате должна присутствовать донорная группа в *мета*-положении к фрагменту 1,2,5-оксадиазола. Тем не менее, из-за многочисленных сложностей в синтезе как 1,2,5-оксадиазолил-циннолинового ядра, так и дальнейшей функционализации и введением эксплозофорных групп, изучение возможности синтеза энергоемких материалов на основе конъюгированных с 1,2,5-оксадиазолом циннолинов оказалось затруднительным.

2.3.2 Изучение возможности синтеза энергоемких соединений бензофуроксанов

Нитробензофуроксаны – известный с XIX века класс энергоемких соединений, которые демонстрируют высокую термостабильность в сочетании с приемлемыми детонационными характеристиками [82-84]. Нитросоединения бензофуроксанов часто характеризуют как «суперэлектрофилы»: они могут образовывать стабильные σ -комплексы (комплексы Мейзенгеймера) и комплексы с переносом заряда даже под действием слабых C-нуклеофилов, например, индолов, 1,3,5-триметоксибензола и пр. [126-130]. «Суперэлектрофильные» свойства нитрованных бензофуроксанов с одной стороны открывают новые возможности для их модификации, с другой стороны чувствительность этих соединений к нуклеофилам устанавливает жесткие рамки к условиям проведения реакций с бензофуроксановыми субстратами. В то же время, несмотря на интерес исследователей к C-C-функционализации суперэлектрофилов, полигетероциклические энергоемкие соединения бензофуроксанов почти не изучены.

В рамках настоящей работы изучали возможность синтеза энергоемких соединений бензофуроксанов, в которых бензофуроксановое ядро связано с гетероциклическим заместителем С-С-связью. Для синтеза соединений такого типа были рассмотрены две принципиальные стратегии: введение гетероциклического заместителя в бензофуроксановые соединения-предшественники и сборка бензофуроксанового фрагмента на основе нитроарензамещенных гетероциклических соединений (Схема 75). Для реализации первой стратегии, как было показано в обзоре литературы, наиболее предпочтительна модификация карбоксильных групп (нитрилов, амидоксимов, амидразонов, гидразидов). Формирование же бензофуроксанового цикла на фенильном фрагменте может быть реализовано внутримолекулярной циклизацией ароматических азидов, содержащих нитрогруппу в *орто*-положении к азидной группе.

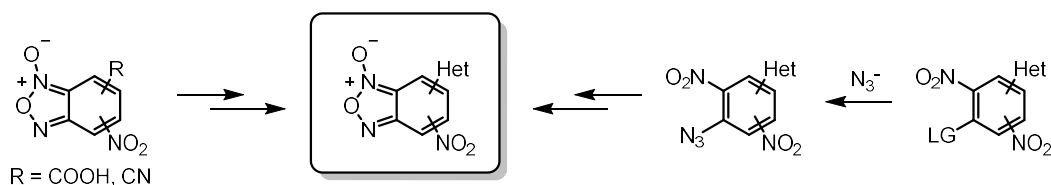


Схема 75

Для осуществления первой стратегии в качестве карбоксильного соединения-предшественника была выбрана ранее неизвестная (4-нитробензофуроксан-6-ил)карбоновая кислота **66**, которую удалось получить пиролизом 4-азидо-3,5-динитробензойной кислоты **65** [131] (Схема 76). Последняя может быть получена с высоким выходом из коммерчески доступной 4-хлорбензойной кислоты в две стадии. Структуру бензофуроксана **66** также удалось дополнительно подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 12).

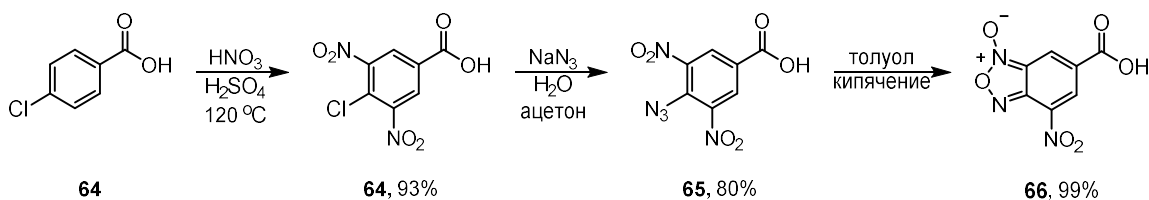


Схема 76

Попытки получить из карбоновой кислоты **66** соответствующие 1,3,4-оксадиазолы и 1,3,4-тиадиазолы не увенчались успехом: действие семикарбазида или тиосемикарбазида в среде дегидратирующего агента (POCl_3 , SOCl_2 , полифосфорной кислоты (ПФК)) не приводит к реакции даже при нагревании (Схема 77).

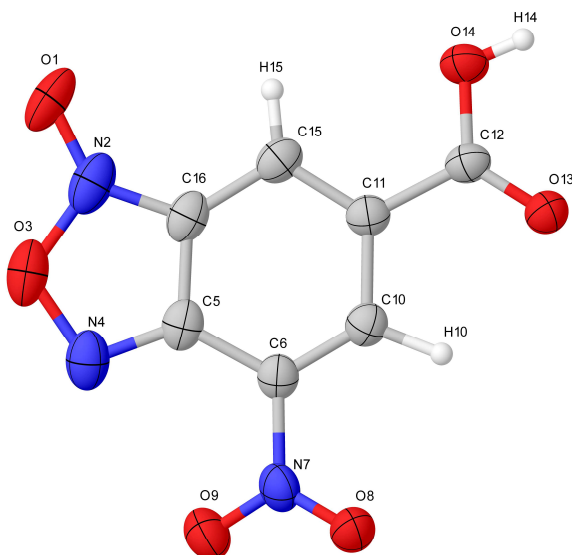


Рисунок 12 – Общий вид молекулы **66** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

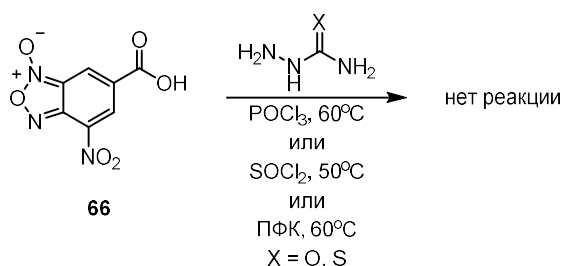


Схема 77

Поскольку осуществить одностадийную сборку целевых гетероциклов на основе кислоты **66** не удалось, была рассмотрена возможность синтеза ее простейших карбоксильных производных, превращения которых могли бы привести к получению эксплозофорных азолов. Так, соответствующий амид **67** удалось получить введением кислоты **66** в реакцию с Vos_2O в присутствии пиридина с последующим действием на активированное промежуточное соединение гидрокарбоната аммония, а кипячением кислоты **66** в метанольном растворе диметилсульфата, приготовленного *in situ* смешиванием хлористого тионила и метанола, удалось получить метиловый эфир **69** (Схема 78). Дегидратацией амида **67** действием трифторуксусного ангидрида удалось получить 4-нитро-6-цианобензофуруксан **68**. Тем не менее, осуществить синтез соответствующих амидоксима, амидразона и гидразида из соединений **68** и **69** не удалось: при действии гидразина или гидроксиламина на нитрил **68** последний претерпевает разложение под действием нуклеофилов, а метиловый эфир **69** с гидразином не взаимодействует даже при повышенной температуре.

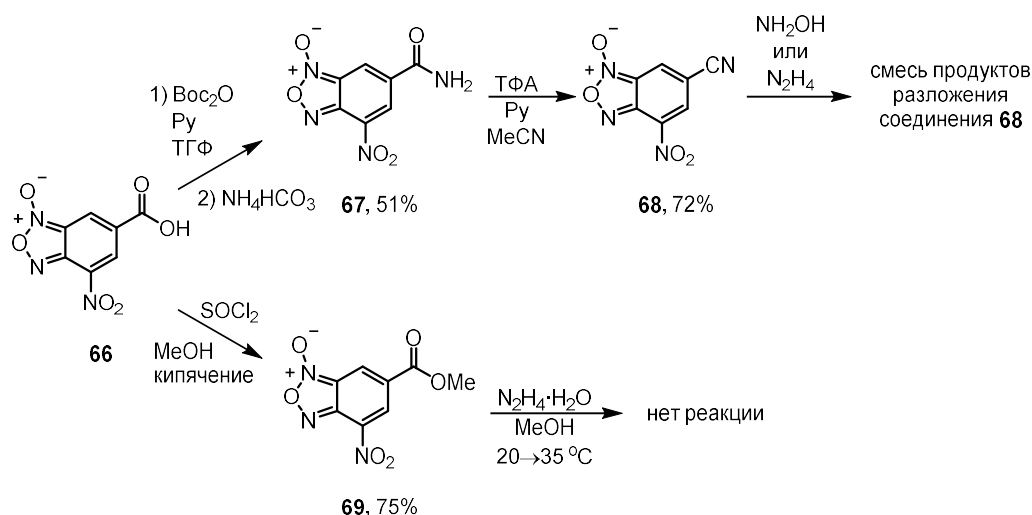


Схема 78

Таким образом, несмотря на успешный синтез (4-нитробензофуроксан-6-ил)карбоновой кислоты **66** и некоторых ее простейших производных, попытки получить соответствующие карбоксильные соединения предшественники не увенчались успехом, поэтому далее изучали возможность синтеза бензофуроксанов из азидаареновых гетероциклических производных.

Возможность получения последних изучали на примере 3-нитрофуроксанов **70** и **72** [111], содержащих атом хлора или фтора соответственно в *para*-положении ароматического фрагмента. Нитрованием соединения **70** при повышенной температуре удалось получить 3-нитро-4-(3,5-динитро-4-хлорфенил)фуроксан **71**, а нитрование соединения **72** при комнатной температуре позволило получить фуроксан **73**, содержащий 3-нитро-4-фторфенильный фрагмент (Схема 79). Тем не менее, осуществить ароматическое нуклеофильное замещение азид-анионов в соединениях **71** и **73** не удалось: при введении в реакцию соединения **71** с азидом натрия или триметилсилилазидом в присутствии фторида тетрабутиламмония фуроксан **71** претерпевает разложение, вероятно, из-за его высокой электрофильности, а соединение **73** в реакцию в тех же условиях не вступает.

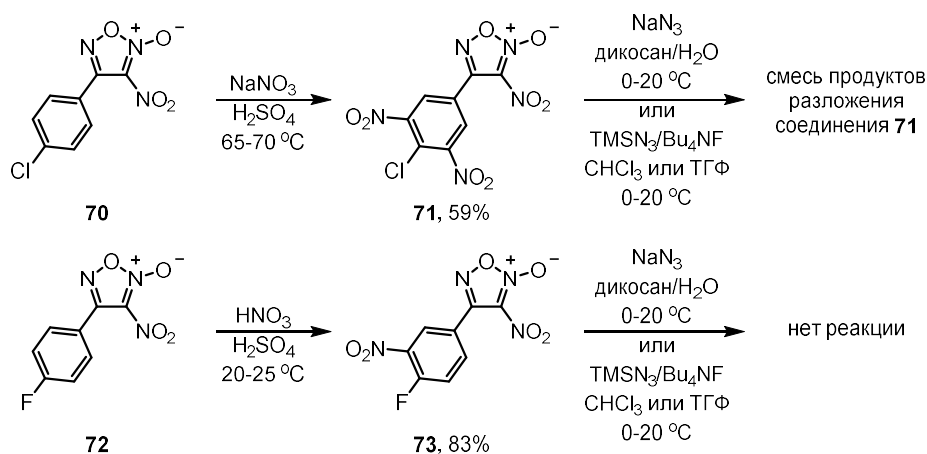


Схема 79

В литературе известны примеры нуклеофильного замещения нитрогруппы в *para*-положении 3,4,5-тринитрофенильного фрагмента энергоемких гетероциклических соединений [104]. Попытки осуществить аналогичное превращение на полученных ранее 3,4,5-тринитрофенилзамещенном азофуразане **16**, а также на известном 3-нитро-4-(3,4,5-тринитрофенил)фуроксоне **74** [111] к получению целевых арилазидов не привели: во всех случаях введения соединений **16** и **74** в реакции с азидом натрия или триметилсилилазидом даже в безводных условиях приводило к смеси продуктов разложения исходных 1,2,5-оксадиазолов (Схема 80).

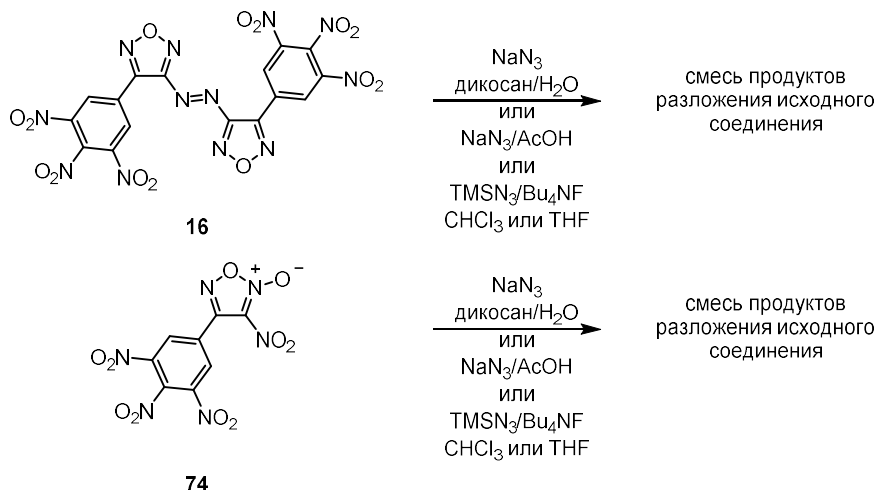


Схема 80

В этой связи было предположено, что для осуществления нуклеофильного замещения азид-анионом гетероциклический фрагмент в исходном субстрате должен обладать более низкой электрофильностью, чем 1,2,5-оксадиазол, к каким в ряду оксадиазолов относится 1,3,4-оксадиазол. Так, исходя из доступного 2-амино-5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **75** [132] последовательным нитрованием и действием гидрокарбоната аммония удалось получить ранее неизвестный 2-амино-5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,3,4-оксадиазол **77** (Схема 81), окислением которого перекисной смесью в присутствии персульфата аммония был получен 3,4,5-тринитрофенилзамещенный amino-1,3,4-оксадиазол **78** (Схема 82). Стоит отметить, что соединение **78**, в отличие от полученных ранее соединений **16**, **17** и **74**, устойчиво к гидролизу в кислой среде, и даже может быть выделено экстракцией из водного раствора с высоким выходом.

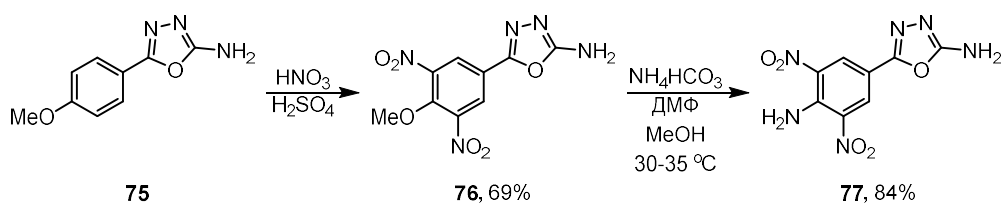


Схема 81

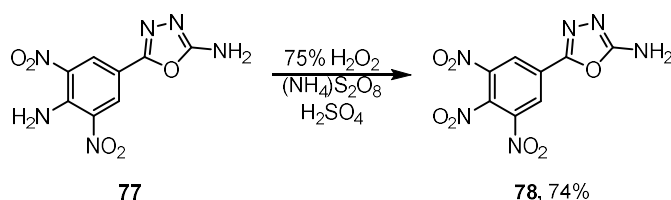


Схема 82

Гидролитическая устойчивость соединения **78** делает его удобным исходным соединением для проведения реакции ароматического нуклеофильного замещения в водосодержащих средах. Так, действием на оксадиазол **78** азидата натрия в смеси диоксан/вода с последующим кипячением продукта замещения в смеси толуола и уксусной кислоты удалось получить целевой 4-нитробензофуроксан **79**, содержащий amino-1,3,4-оксадиазольный фрагмент с высоким выходом, причем продукт замещения, предполагаемый 4-азидо-3,5-динитрофенилзамещенный оксадиазол, может быть введен в дальнейшую термическую внутримолекулярную циклизацию без дополнительной очистки (Схема 83).

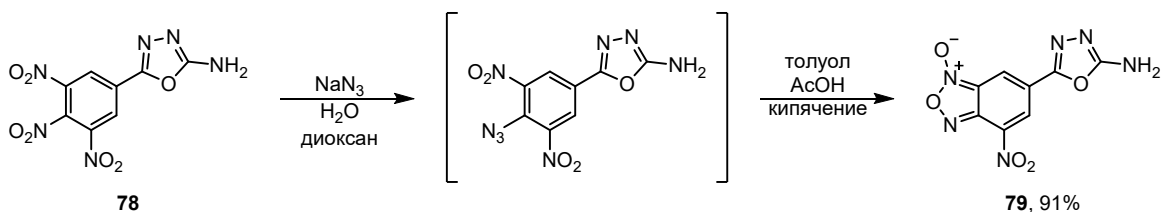


Схема 83

Структуру соединения **79** удалось подтвердить с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 13). Циклические фрагменты в структуре соединения **79** составляют почти плоскую структуру: угол между плоскостями фуоксанового цикла C5C10N8O7N6 и бензольного кольца C4C5C10C11C12C13 составляет всего 2,25(5)°, а двугранный угол C11C12C14O18, соответствующий углу между плоскостями бензольного кольца и 1,3,4-оксадиазольного цикла, составляет 9,08(16)°, нитро-группа O1N2O3 также ориентирована к плоскости бензофуоксанового цикла: двугранный угол O1N2C4C13 составляет 5,10(17)°.

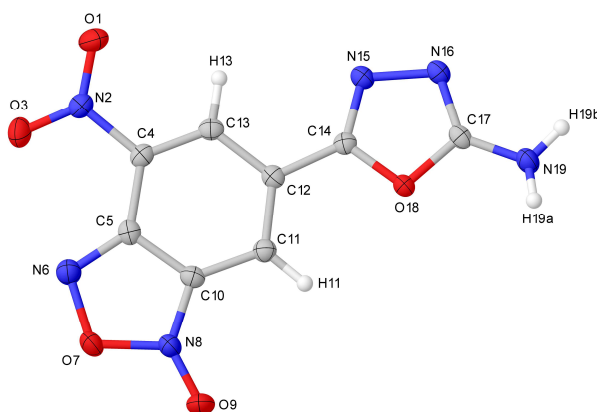


Рисунок 13 – Общий вид молекулы **79** в кристаллической структуре. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

В упаковке соединения **79** наблюдаются слои плоских молекул **79**, между слоями ориентированных по принципу «голова-к-хвосту»: 1,3,4-оксадиазольный цикл в молекуле одного слоя сближен с бензофуроксановым фрагментом молекулы другого параллельного слоя (Рисунок 14). Внутри слоев высокая симметрия обеспечивается парой водородных связей N16...H19b...N19 между аминогруппами и атомами азота 1,3,4-оксадиазольного гетероцикла, а между слоями, находящимися под углом $59,31(3)^\circ$ наблюдается пара водородных связей O9...H11...C11.

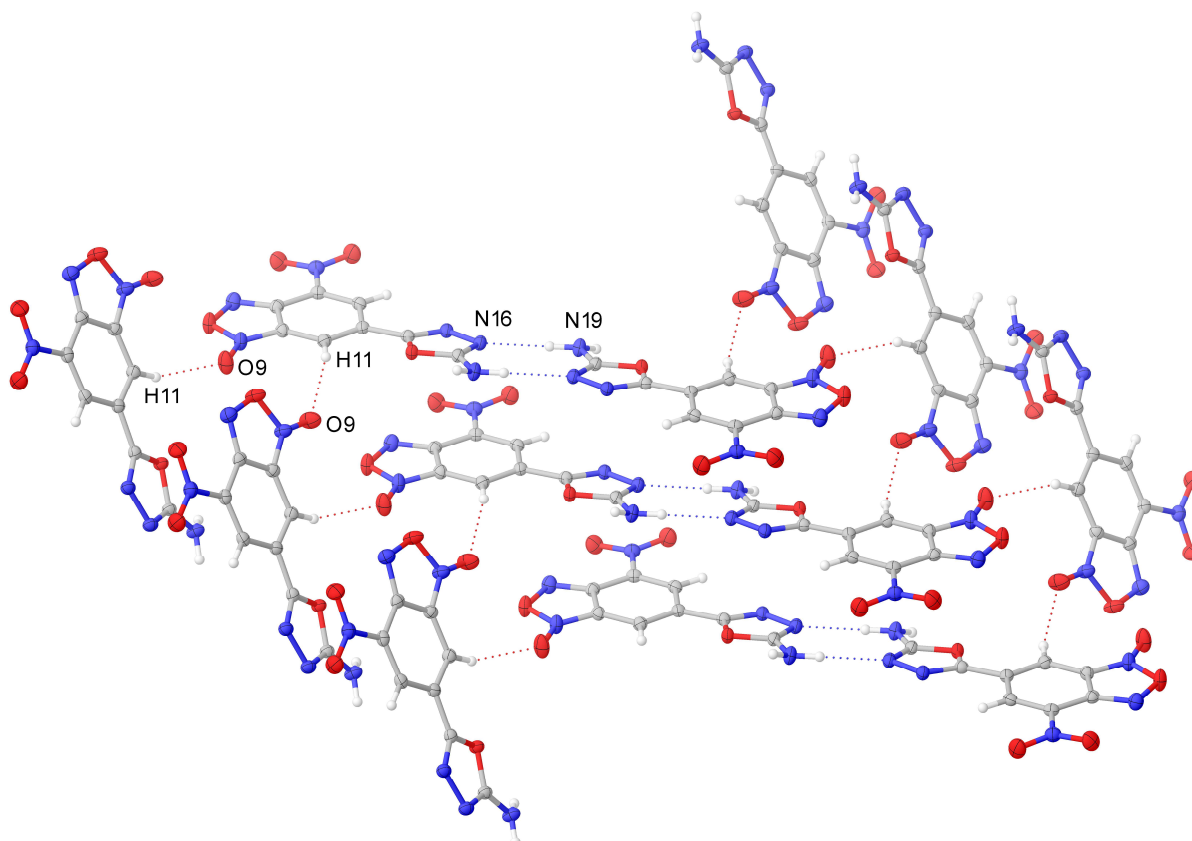


Рисунок 14 – Упаковка молекул **79** в кристалле. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью $p = 50\%$.

Такая организация кристаллической упаковки молекулы **79**, помимо водородных связей, может быть объяснена с точки зрения распределения в молекуле частичных зарядов. На карте электростатического потенциала, построенной с помощью квантово-химических расчетов (методом DFT на уровне теории PBE0/def2-TZVP) и нанесенной на изоэлектронную поверхность плотности 0,001 а.е., можно заметить сильное дипольное разделение зарядов с областью положительного заряда, представленной амино-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 15). Такое распределение зарядов, вероятно,

обеспечивает рассмотренное ранее междуслойное взаимное расположение молекул **79** в кристаллической упаковке: области, соответствующие положительному заряду, сближены с областями, соответствующими отрицательному.

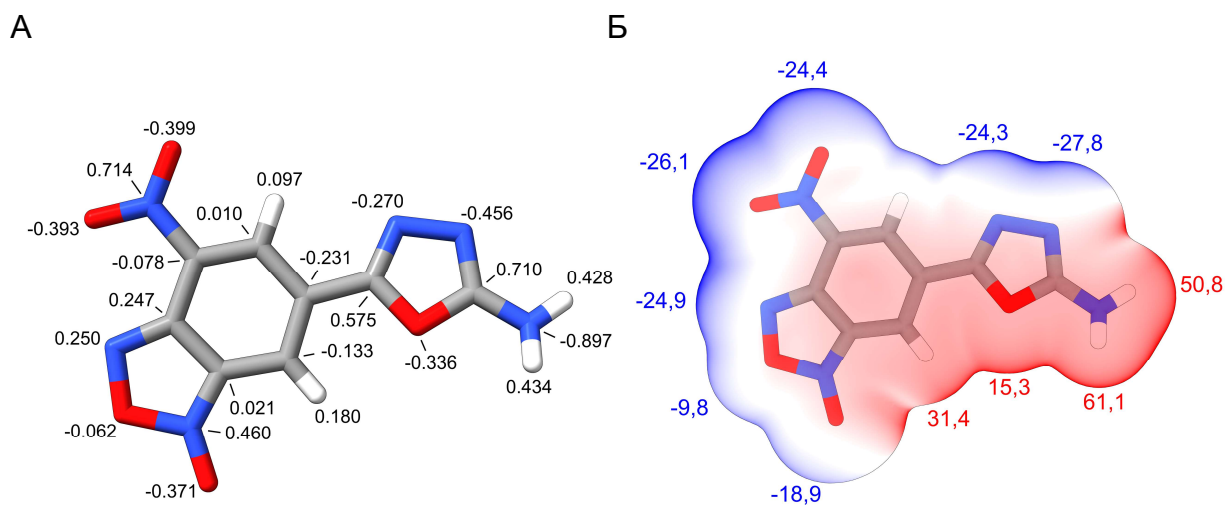


Рисунок 15 – CHELPG^a заряды атомов в молекуле **79** (А); карта электростатического потенциала (в ккал/моль) молекулы **79**, нанесенная на 0,001 а.е. изоэлектронную поверхность (Б).

Для энергоемких 1,3,4-оксадиазолов **77** и **78**, бензофуроксана **79**, а также для полученного ранее фуроксанил-1,3,4-оксадиазола **45** были измерены пикнометрическая плотность, температура начала разложения, чувствительность к удару и трению, а также проведена оценка энтальпии образования, скорости и давления детонации (Таблица 29). Обнаружено, что плотность этих соединений находится в диапазоне 1,69-1,75 г/см³, характерной для энергоемких полинитрофенильных соединений, а также детонационными параметрами на уровне тринитротолуола и гексанитростильбена.

В ряду соединений **77-79** наблюдается выраженный тренд на увеличение энтальпии образования, с наименьшей энтальпией у 4-амино-3,5-динитрофенилзамещенного оксадиазола **77** (182 кДж/моль), менее отрицательной у 3,4,5-тринитроарена **78** (-107 кДж/моль) и положительной для бензофуроксана **79** (138 кДж/моль). Оксадиазол **45**, 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 аналогичного по составу бензофуроксана **79**.

^a Charges from Electrostatic Potentials (заряды из электростатического потенциала)

	ρ , г/см ³	ΔH_f° , кДж/моль	T _d , °C	Ω_{CO} , %	[N+O], %	IS, Дж	FS, H	D, км/с	P, ГПа
77	1,75	-182	275	-36,1	61,6	15	> 360	6,7	22
78	1,74	-107	164	-16,2	66,2	6	> 360	7,1	25
79	1,73	138	212	-30,3	62,1	7	> 360	7,0	25
45	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

Улучшенные
детонационные
характеристики

Улучшенная
термостабильность

Сопоставимые
детонационные
характеристики

Улучшенная
термостабильность

Сопоставимые
детонационные
характеристики

Улучшенная
термостабильность

77

78

79

87

Таким образом, продемонстрирована возможность синтеза 4-нитробензофуроксанового структурного блока на примере 2-амино-5-(3,4,5-тринитрофенил)-1,3,4-оксадиазола **78**. На примере соединений **77-79** 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 бензофуоксана.

3 Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AV300 (частоты ^1H 300,13 МГц, ^{13}C 75,47 МГц), Bruker AM300 (частоты ^1H 300,13 МГц, ^{13}C 75,47 МГц, ^{19}F 282,40 МГц, ^{14}N 21,7 МГц), Bruker DRX500 (частоты ^1H 500,13 МГц, ^{13}C 125,76 МГц) в растворе в $\text{DMCO-}d_6$, CDCl_3 , $\text{MeCN-}d_3$ или ацетоне- d_6 . Химические сдвиги приведены в м.д. по δ -шкале относительно остаточных сигналов растворителя (^1H и ^{13}C). Для регистрации спектров ЯМР на ядрах ^{14}N и ^{19}F применяли внешние стандарты: нитрометан или CFCl_3 соответственно.

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали для растворов в ацетонитриле или метаноле на приборе “Bruker micrOTOF II” методом электрораспылительной ионизации (ESI) на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) или отрицательных (напряжение на капилляре – 3200 V) ионах в диапазоне сканирования $m/z = 50\text{--}3000$ Д.

Элементный анализ производили на приборе «EuroVector EA». ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Bruker «Alpha» в таблетках с KBr.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku Synergy S с детектором HyPix6000HE ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение) в режиме ω -сканирования. Интегрирование и коррекцию поглощения производили с использованием программы CrysAlisPro [133]. Решение и уточнение структуры выполняли с использованием методом SHELXT [134] и SHELXT-2018 [135] в программном пакете Olex2 [136].

Исследование термостабильности энергоемких соединений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch STA449F3 в алюминиевых тиглях с постоянной скоростью нагрева 5 К/мин. Измерение механической чувствительности проводили на приборе типа BAM в соответствии со стандартом STANAG 4489.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программных пакетов Gaussian 16 [137] и Orca 6.0.1 [138]. Визуализацию результатов осуществляли с помощью программы UCSF Chimera [139]. Оценку энтальпии образования производили методом атомизации с использованием значений энергий, экстраполированных процедурой CBS-4M. Расчет электростатического потенциала производили методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE0 [140] и базисного набора def2-TZVP [141].

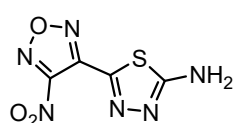
Плотность соединений измеряли на гелиевом пикнометре Micromeritics AccuPyc II 1340.

Оценку параметров детонации – скорости и давления – энергоемких соединений осуществляли на основе данных о молекулярной структуре, энтальпии образования и плотности с помощью программного комплекса PILEM [142].

Коммерчески доступные реагенты использовались без дополнительной очистки. Растворители перед использованием были очищены по стандартным методикам.

3-Амино-4-аминофуразан **1** [97] синтезировали окислением (3-аминофуразан-4-ил)амидоксима **21** [114], полученного из малононитрила в две стадии. 3-Амино-4-(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-1,2,5-оксадиазол **2** получали кипячением смеси соединения **1** и тиосемикарбазида в трифторуксусной кислоте по литературной методике [143]. 4-Амино-3-цианофуроксан [144] получали окислением соответствующего глиоксима, полученного из малононитрила. Дицианофуроксан [145] получали окислительным нитрованием цианоуксусной кислоты по литературной методике. 4-Азидо-3-цианофуроксан [19] получали в три стадии из (4-аминофуроксан-3-ил)карбонилазида **37** [120], синтезированного по литературной методике. 2-Амино-1,3,4-тиадиазол **6** [98] получали кипячением раствора тиосемикарбазида и муравьиной кислоты в соляной кислоте. Амино-1,2,5-оксадиазолы **8**, **9**, **46**, **48**, **50** и **51** получали восстановлением соответствующих нитрофуроксанов хлоридом олова(II) [111]. Нитрофуроксаны (в том числе **26**, **70** и **72**) получали с помощью однореакторного замещения хлороксима соответствующей бензойной кислоты солью динитрометана с последующим нитрозированием [109,111]. 4-Амино-3,5-динитробензойную кислоту получали из 4-хлорбензойной кислоты в две стадии по литературной методике [116]. (4-Азидофуроксанил)амидоксим **33** получали действием гидроксиламина на 4-азидо-3-цианофуроксан [19]. (4-Цианофуроксанил)амидоксим **35** [34] и (фуроксанил)амидоксим **36** [117] получали действием соответствующих количеств гидроксиламина на дицианофуроксан [145]. Гидразид **38** получали действием гидразина на азид **37** [120]. 3,5-Диметоксифенилхлороксим **59** получали диазотированием соответствующего амидоксима в соляной кислоте [125]. 4-Азидо-3,5-динитробензойную кислоту **65** получали в две стадии из 4-хлорбензойной кислоты [131]. 3-Нитро-(3,4,5-тринитрофенил)фуроксан **74** [109] получали в три стадии из 3-нитро-4-(4-метоксифенил)фуроксана [111] по литературной методике. 2-Амино-5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол **75** получали в две стадии из 4-метоксибензальдегида и семикарбазида [132].

3.1 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола

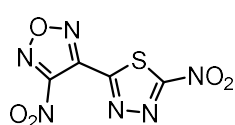


*4-(5-Амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-3-нитро-1,2,5-оксадиазол **3***

К 75% H₂O₂ (13 мл) при 0-5 °С прибавляли (NH₄)₂S₂O₈ (1,47 г, 6,5 ммоль), при той же температуре по каплям прибавляли 98% H₂SO₄ (10 мл). Смесь медленно нагревали до 20 °С, затем медленно порциями прибавляли соединение **2** (920 мг, 5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 20 °С 5 ч, выливали в дробленый лед,

экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Объединенный органический слой промывали холодной водой, высушивали над MgSO_4 и упаривали досуха при пониженном давлении. Выход 938 мг (88%), желтое кристаллическое вещество.

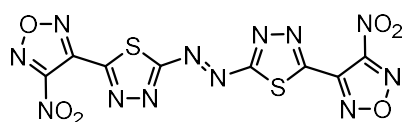
^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 7.99 (с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 172.5, 158.8, 143.5, 138.1. ^{14}N ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 21,7 МГц), δ м.д.: -34.2 (NO_2). Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{SNa}^+$: 236.9801, найдено 236.9897 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{S}$ (%): С 22.43, Н 0.94, N 39.24, S 14.97; найдено: С 22.28, Н 1.05, N 38.89, S 14.83. ИК (KBr): 3479, 3276, 3094, 2943, 1632, 1587, 1511, 1494, 1359, 1128, 1035, 977, 829 cm^{-1} .



4-(5-Нитро-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-3-нитро-1,2,5-оксадиазол 4

К дымящей азотной кислоте (13 мл) при 0-5 °С и интенсивном перемешивании порциями прибавляли P_2O_5 (4,7 г). Смесь перемешивали при 0-5 °С 1,5 ч до полного растворения, затем медленно порциями прибавляли соединение **3** (916 мг, 4,28 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре до 20 °С 48 ч, выливали в лед, выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой и сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 787 мг (75%), белый порошок.

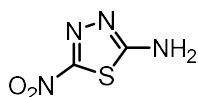
^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 172.7, 159.5, 143.6, 142.9. ^{14}N ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 21,7 МГц), δ м.д.: -19.2 (NO_2), -34.7 (NO_2). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{S}$ (%): С 19.68, N 34.42, S 13.13, найдено: С 19.51, Н 0.18, N 34.18, S 13.29. ИК (KBr): 1577, 1546, 1502, 1442, 1349, 1244, 1124, 995, 818, 762, 722 cm^{-1} .



3,3'-Диазен-1,2-дишлбис(1,3,4-тиадиазол-5,2-дишл))бис(4-нитро-1,2,5-оксадиазол) 5

Соединение **3** (910 мг, 4,25 ммоль) растворяли в смеси 37% HCl (25 мл) и ацетонитрила (15 мл). Смесь охлаждали до температуры 5-10 °С, по каплям прибавляли раствор KMnO_4 (806 мг, 5.1 ммоль) в воде (13 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 24 ч, прибавляли раствор дигидрата щавелевой кислоты (643 мг, 5.1 ммоль) в воде (15 мл), после обесцвечивания раствора выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 603 мг (67%), бледно-оранжевый порошок.

^{13}C ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 180.0, 160.0, 153.8, 143.7. ^{14}N ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$, 21,7 МГц), δ м.д.: -34.3 (NO_2). Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_8\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$ (%): С 22.65, N 39.62, S, 15.11; найдено: С 22.89, Н 0.22, N 39.30, S 15.29. ИК (KBr): 1589, 1557, 1390, 1378, 1332, 1230, 1107, 1049, 989, 827 cm^{-1} .

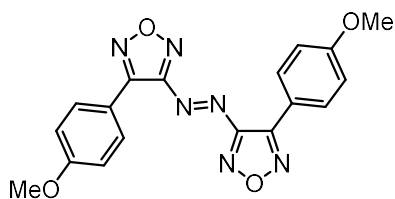


2-Амино-5-нитро-1,3,4-тиадиазол **7**

К раствору 2-амино-1,3,4-тиадиазола **6** (1,01 г, 10 ммоль) в концентрированной серной кислоте (8 мл) по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (433 мкл). Смесь перемешивали при 20-25 °С 48 ч, охлаждали до 0-5 °С, медленно по каплям прибавляли ледяную воду до выпадения осадка. Выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 1,08 г (74%), бледно-желтый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 9.09 (с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 170.7, 148.3. ¹⁴N ЯМР (ДМСО-*d*₆, 21,7 МГц), δ м.д.: -17.9 (NO₂). Элементный анализ: рассчитано для C₂H₂N₄O₂S (%): C 16.44, H 1.38, N 38.34, S 21.94; найдено: C 16.21, H 1.51, N 38.13, S 22.07. ИК (KBr): 3124, 3079, 3027, 2999, 2861, 1531, 1486, 1437, 1349, 1280, 1220, 896, 799 см⁻¹.

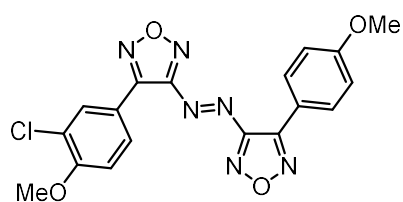
3.2 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих 4-амино-3,5-динитрофенильные и 3,4,5-тринитрофенильные заместители



3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-метоксифенил))-1,2,5-оксадиазол) **10**

К суспензии соединения **8** (1,05 г, 5,5 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) прибавляли дигидрат дихлороизоцианурата натрия (5,63 г, 22 ммоль). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 20-25 °С 72 ч, упаривали досуха при пониженном давлении при 30 °С. Сухой остаток после упаривания суспендировали в воде (50 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом и сушили на воздухе. Выход 790 мг (76%), красный порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 7.75 (д, 4H, ³J = 8.5 Гц, ArH), 7.04 (д, 4H, ³J = 8.5 Гц, ArH), 3.83 (с, 6H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 161.5, 150.6, 149.6, 130.5, 115.5, 114.5, 55.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₈H₁₄N₆O₄Na⁺: 401.0969, найдено 401.0972 [M+Na]⁺. ИК (KBr): 3446, 3067, 2965, 2923, 2843, 1609, 1507, 1440, 1306, 1268, 1180, 1032 см⁻¹.

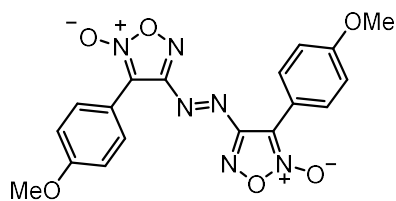


4-(4-Метокси-3-хлорофенил)-1,2,5-оксадиазол-2-азо-3'-(4-(4-метоксифенил))-1,2,5-оксадиазол **10'**

Соединение **8** (382 мг, 2 ммоль) растворяли в смеси 37% HCl (10 мл) и ацетонитрила (20 мл). Смесь охлаждали до температуры 10-15 °С, по каплям прибавляли раствор KMnO₄ (379 мг, 2,4 ммоль) в воде (8 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 24 ч, прибавляли раствор гидрата щавелевой кислоты (234

мг, 2,6 ммоль) в воде (10 мл), после обесцвечивания раствора выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 301 мг (73%), оранжевый порошок.

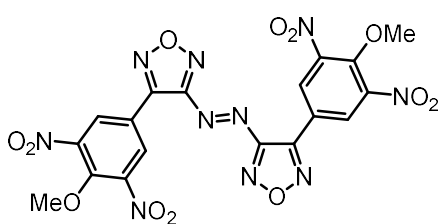
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 7.92 – 7.85 (м, 1H, ArH), 7.72 (д, 2H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH), 7.29 – 7.22 (м, 1H, ArH), 7.22 – 7.15 (м, 1H, ArH), 7.00 (д, 2H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 162.2, 162.2, 157.4, 151.3, 151.1, 150.2, 150.0, 131.2, 130.7, 130.0, 116.1, 116.0, 115.1, 115.0, 56.9, 55.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{O}_4\text{H}^+$: 413.0760, найдено 413.0753 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид) 11

К суспензии соединения **9** (1,04 г, 5 ммоль) в ацетонитриле (50 мл) прибавляли дигидрат дихлороизоцианурата натрия (5,12 г, 20 ммоль). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 20-25 °С 72 ч, упаривали досуха при пониженном давлении при 30 °С. Сухой остаток после упаривания суспендировали в воде (50 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом и сушили на воздухе. Выход 789 мг (77%), темно-фиолетовый порошок.

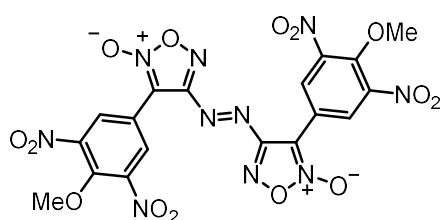
^1H ЯМР (ацетон- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 7.80 (д, 4H, $^3J = 9.0$ Гц, ArH), 7.04 (д, 4H, $^3J = 9.0$ Гц, ArH), 3.88 (с, 6H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 162.3, 161.0, 130.1, 114.4, 113.1, 110.8, 55.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_6\text{NH}_4^+$: 428.1313, найдено 428.1308 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$. ИК (KBr): 3161, 3082, 3009, 2973, 2937, 2840, 1605, 1517, 1470, 1442, 1327, 1306, 1266, 1188 cm^{-1} .



3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,2,5-оксадиазол) 12

К суспензии соединения **10** (1,40 г, 3,68 ммоль) в трифторуксусном ангидриде (21 мл) медленно прикапывали дымящую азотную кислоту (21 мл). Смесь перемешивали при 20-25 °С 48 ч, выливали в примерно 100 г льда. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход 1,87 г (91%), бледно-желтый порошок.

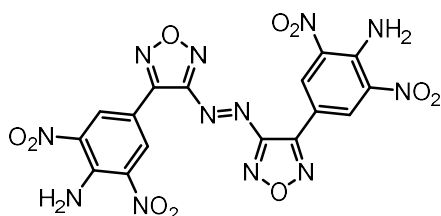
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.63 (с, 4H, ArH), 3.98 (с, 6H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 161.5, 148.0, 148.0, 144.3, 130.1, 120.2, 64.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Na}^+$: 581.0372, найдено 581.0381 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК (KBr): 3444, 3090, 2960, 2888, 1628, 1557, 1540, 1459, 1424, 1352, 1295 cm^{-1} .



4,4'-Диазен(1,2-бис(3-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид) **13**

К суспензии соединения **11** (1,08 г, 2,62 ммоль) в трифторуксусном ангидриде (20 мл) медленно прикапывали дымящую азотную кислоту (15 мл). Смесь перемешивали при 20-25 °С 48 ч, выливали в примерно 100 г льда. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход 1,30 г (84%), бледно-оранжевый порошок.

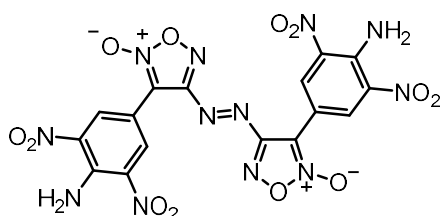
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.54 (с, 4H, ArH), 3.97 (с, 6H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 162.0, 147.8, 144.1, 130.0, 118.0, 108.4, 64.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₈H₁₀N₁₀O₁₄Na⁺: 613.0270, найдено 613.0276 [M+Na]⁺. ИК (KBr): 3451, 3087, 3024, 2954, 2893, 2843, 1620, 1543, 1511, 1478, 1352, 1270, 1106, 977 см⁻¹.



3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,5-оксадиазол) **14**

К раствору соединения **12** (1,2 г, 2 ммоль) в смеси диметилформамида (8 мл) и метанола (4 мл) прибавляли гидрокарбонат аммония (412 мг, 5,2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 35-40 °С 3,5 часа, охлаждали до комнатной температуры, прибавляли метанол (4 мл) и воду (8 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 933 мг (88%), желтый порошок.

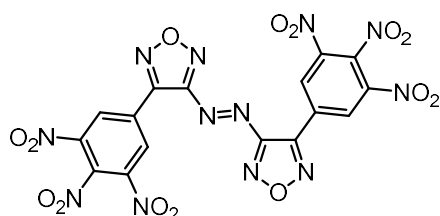
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.76 (с, 4H, ArH), 8.66 (уш с, 4H, NH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 172.5, 158.8, 143.5, 138.1, 161.4, 148.5, 141.6, 134.7, 133.9, 108.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₆H₈N₁₂O₁₀Na⁺: 551.0379, найдено 551.0380 [M+Na]⁺. ИК (KBr): 3466, 3441, 3352, 3332, 3158, 3086, 2956, 1647, 1585, 1567, 1544, 1522, 1468, 1418, 1356, 1262, 899 см⁻¹.



4,4'-Диазен(1,2-бис(3-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид) **15**

К раствору соединения **13** (1,3 г, 2,2 ммоль) в смеси диметилформамида (5 мл) и диоксана (10 мл) прибавляли гидрокарбонат аммония (450 мг, 5,7 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 40-45 °С 5 часов, охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 706 мг (58%), коричневый порошок.

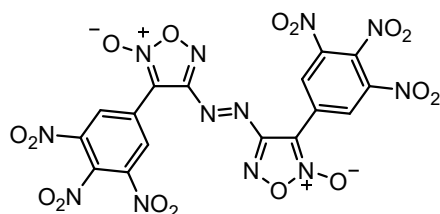
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.73 (с, 4Н, ArH), 8.63 (уш с, 4Н, NH $_2$). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 162.1, 141.3, 134.4, 133.8, 109.0, 106.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{NH}_4^+$: 578.0723, найдено 578.0713 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$. ИК (KBr): 3460, 3350, 3157, 3101, 2927, 1646, 1602, 1545, 1481, 1447, 1360, 1267, 1108, 898 cm^{-1} .



3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(3,4,5-тринитрофенил)-1,2,5-оксадиазол) 16

К 75% перекиси водорода (4,7 мл) при 0-5 °С порциями прибавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (852 мг, 3,77 ммоль), затем медленно прикапывали 98% H_2SO_4 (65 мл), порциями прибавляли соединение **14** (475 мг, 0,9 ммоль) при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь медленно нагревали до 20 °С, перемешивали при этой температуре 48 часов, выливали в примерно 200 г льда, выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой и ледяным метанолом, сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 430 мг (82%), бледно желтый порошок.

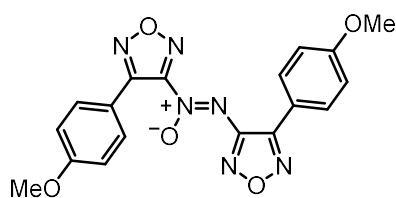
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 9.02 (с, 2Н, ArH). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 161.5, 150.0, 148.5, 140.8, 130.2, 111.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Na}^+$: 610.9862, найдено 610.9865 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК (KBr): 3474, 3358, 3101, 2901, 1558, 1344, 1283, 1169, 1028, 909 cm^{-1} .



4,4'-Диазен(1,2-бис(3-(3,4,5-тринитрофенил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид) 17

К 75% перекиси водорода (4,2 мл) при 0-5 °С порциями прибавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (482 мг, 2,13 ммоль), затем медленно прикапывали 98% H_2SO_4 (80 мл), порциями прибавляли соединение **15** (619 мг, 1,1 ммоль) при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь медленно нагревали до 20 °С, перемешивали при этой температуре 48 часов, выливали в примерно 200 г льда, выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой и ледяным метанолом, сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 522 мг (76%), бледно оранжевый порошок.

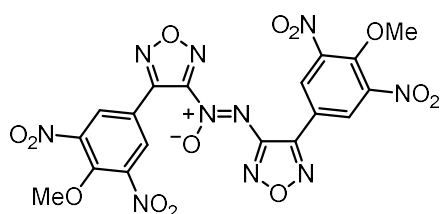
^1H ЯМР (ацетон- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 9.26 (с, 2Н, ArH). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 162.2, 150.6, 140.8, 129.9, 109.2, 107.8. ^{14}N ЯМР (ДМСО- d_6 , 21,7 МГц), δ м.д.: -10.7 (NO_2). Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Na}^+$: 642.9760, найдено 642.9751 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК (KBr): 3428, 3094, 1623, 1562, 1341, 1281, 1227, 1174, 1067, 846 cm^{-1} .



*3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-метоксифенил))-1,2,5-оксадиазол) 2-оксид **18***

К 30% H_2O_2 (22 мл) при 0-5 °С порциями прибавляли $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,34 г, 14,13 ммоль), по каплям прибавляли трифторуксусную кислоту (6,6 мл) и хлористый метилен (10 мл). К раствору порциями прибавляли соединение **8** (2,08 г, 10,9 ммоль), полученную смесь интенсивно перемешивали при 20 °С 48 часов и выливали в примерно 100 г льда. Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (50x3 мл). Объединенный органический экстракт промывали водой и упаривали досуха при пониженном давлении. Сухой остаток суспендировали в ледяном этаноле (8 мл), осадок фильтровали, промывали ледяным этанолом (2x2 мл).^a Выход 1,05 г (49%), оранжевый порошок.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ м.д.: 7.81 (д, 2H, $^3J = 8.8$ Гц, ArH), 7.66 (д, 2H, $^3J = 8.8$ Гц, ArH), 6.96 (д, 2H, $^3J = 8.8$ Гц, ArH), 6.92 (д, 2H, $^3J = 8.8$ Гц, ArH), 3.86 (с, 3H, OMe), 3.83 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 162.6, 162.0, 152.9, 151.2, 149.1, 130.5, 130.2, 116.4, 114.9, 114.7, 114.4, 55.6, 55.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5\text{H}^+$: 395.1096, найдено 395.1089 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК (KBr): 3453, 3080, 3011, 2962, 2941, 2912, 2838, 1611, 1520, 1502, 1483, 1465, 1410, 1299, 1261, 1178, 1928, 836 cm^{-1} .

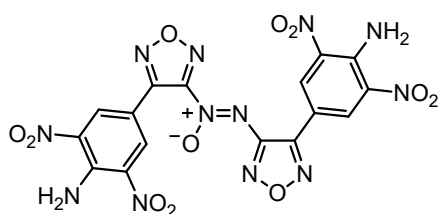


*3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-метокси-3,5-динитрофенил))-1,2,5-оксадиазол) 2-оксид **19***

К суспензии соединения **18** (1,05 г, 2,65 ммоль) в трифторуксусном ангидриде (15 мл) по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (13 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20 °С 48 часов, выливали в примерно 75 г льда, выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой, сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 1,10 г (73%), белый порошок.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.75 (с, 2H, ArH), 8.61 (с, 2H, ArH), 4.01 (с, 3H, OMe), 3.93 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 159.4, 153.1, 150.0, 148.7, 148.5, 148.0, 144.9, 144.4, 131.6, 129.8, 120.3, 119.8, 65.0, 64.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_{13}\text{Na}^+$: 597.0321, найдено 597.0318 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК (KBr): 3443, 3080, 2957, 1629, 1541, 1492, 1418, 1348, 1271, 1126, 974, 718 cm^{-1} .

^a Упариванием фильтрата может быть выделено непрореагировавшее соединение **8**.

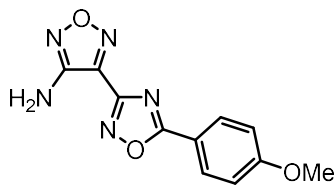


*3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,5-оксадиазол) 2-оксид **20***

К раствору соединения **19** (574 мг, 1 ммоль) в смеси диметилформамида (5 мл) и метанола (2,5 мл) прибавляли гидрокарбонат аммония (205 мг, 2,6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 30-35 °С 3,5 часа, охлаждали до комнатной температуры, прибавляли метанол (2,5 мл) и воду (5 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали смесью метанола и воды (1 : 1 по объему), сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 345 мг (63%), желтый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.84 (с, 2H, ArH), 8.67 (уш с, 2H, NH₂), 8.64 (с, 2H, ArH), 8.61 (уш с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 159.0, 152.6, 149.8, 147.6, 141.5, 134.9, 134.8, 134.1, 133.9, 133.1, 108.1, 107.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₆H₈N₁₂O₁₁NH₄⁺: 562.0774, найдено 562.0766 [M+NH₄]⁺. ИК (KBr): 3418, 3299, 3171, 3111, 1647, 1594, 1546, 1518, 1274, 1245, 906 см⁻¹.

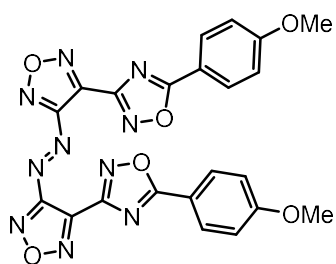
3.3 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих арильные заместители и фрагмент 1,2,4-оксадиазола



*3-Амино-4-(5-(4-метоксифенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол **22***

К суспензии 4-метоксибензойной кислоты (1,23 г, 8,05 ммоль) в сухом ацетонитриле (40 мл) прибавляли CDI (1,3 г, 8,05 ммоль). Смесь перемешивали 1 час, прибавляли соединение **21** (1,14 г, 8 ммоль). Полученную суспензию перемешивали при 20-25 °С 12 часов, прибавляли карбонат цезия (2,6 г, 8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 50-55 °С 24 часа, выливали в примерно 200 г льда, выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 1,65 г (80%), бледно-бежевый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.21 (д, 2H ³J = 8.9 Гц), 7.21 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц), 6.56 (уш с, 2H), 3.90 (с, 3H). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 175.9, 163.6, 159.4, 155.6, 137.0, 130.4, 115.0, 114.8, 55.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₁H₉N₅O₃H⁺ 260.0888, найдено 260.0879 [M+H]⁺. ИК (KBr): 3441, 3330, 3257, 3220, 1645, 1615, 1602, 1589, 1550, 1503, 1461, 1396, 1274, 1261, 1158, 1019, 839 см⁻¹.

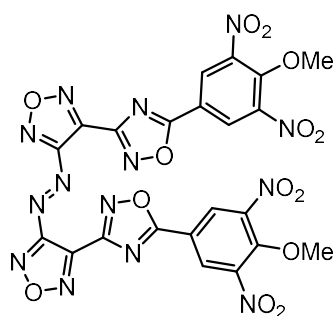


3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(5-(4-метоксифенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол) 23

К суспензии соединения **22** (1,04 г, 4 ммоль) в ацетонитриле (120 мл) прибавляли дигидрат дихлороизоцианурата натрия (5,12 г, 20 ммоль).

Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 20-25 °С 72 ч, упаривали досуха при пониженном давлении при 30 °С. Сухой остаток после упаривания суспендировали в воде (150 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом и сушили на воздухе. Выход 1,04 г (97%), бледно-розовый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 7.94 (д, 4H, ³J = 8.9 Гц, ArH), 7.10 (д, 4H, ³J = 8.9 Гц, ArH), 3.84 (с, 6H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 151 МГц), δ м.д.: 176.2, 163.5, 161.7, 157.8, 140.9, 129.9, 114.8, 114.5, 55.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₂₂H₁₄N₁₀O₆H⁺: 515.1171, найдено 515.1167 [M+H]⁺. ИК (KBr): 2984, 2949, 2842, 1612, 1561, 1502, 1455, 1310, 1259, 1177, 1155, 1024, 843 см⁻¹.

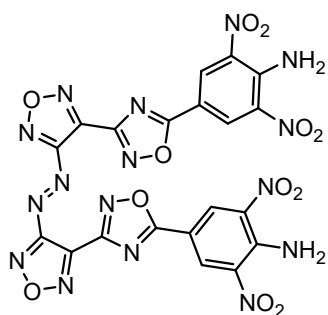


3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(5-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол) 24

К суспензии соединения **23** (1,03 г, 2 ммоль) в трифторуксусном ангидриде (12 мл) по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (12 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20 °С 48 часов, выливали в примерно 100 г льда, выпавший осадок фильтровали,

промывали ледяной водой, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 1,12 г (81%), бледно-оранжевый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.91 (с, 4H, ArH), 4.01 (с, 6H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 173.3, 161.9, 158.6, 149.6, 144.7, 140.9, 128.6, 118.1, 64.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₂₂H₉N₁₄O₁₄⁻: 693.0428, найдено 693.0428 [M-H]⁻. ИК (KBr): 3086, 1631, 1543, 1485, 1414, 1348, 1165, 971 см⁻¹.

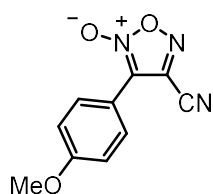


3,3'-Диазен(1,2-бис(4-(5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол) 25

К раствору соединения **24** (1,1 г, 1,6 ммоль) в смеси диметилформамида (18 мл) и метанола (9 мл) прибавляли гидрокарбонат аммония (354 мг, 4,48 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 35-40 °С 3,5 часа, охлаждали до комнатной

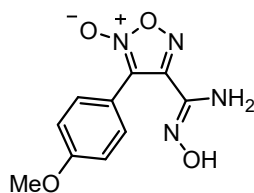
температуры, прибавляли метанол (9 мл) и воду (18 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали смесью метанола и воды (1 : 1 по объему), сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 998 мг (94%), желтый порошок.

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.82 (с, 4Н, ArH), 8.81 (уш с, 4Н, NH_2). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 173.8, 161.8, 158.2, 142.6, 140.9, 135.2, 131.8, 106.9. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $C_{20}H_8N_{16}O_{12}H^+$: 665.0580, найдено 665.0567 $[M+H]^+$. ИК (KBr): 3461, 3348, 1642, 1581, 1526, 1286, 1270, 1161, 900 cm^{-1} .



4-Циано-3-(4-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 27 [115]

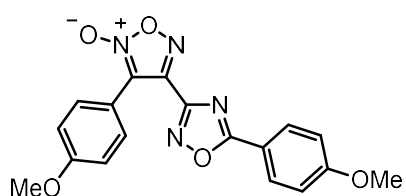
К суспензии цианида натрия (588 мг, 12 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (12 мл) при 0-5 °С прибавляли бромид тетрабутиламмония (199 мг, 0,6 ммоль), смесь перемешивали 15 минут. К полученной смеси при 0-5 °С медленно по каплям прибавляли раствор соединения **29** (1,4 г, 6 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (6 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0-5 °С 3 часа, прибавляли ледяной сухой гексан (20 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали сухим гексаном (20x3 мл), объединенный фильтрат пропускали через слой ваты, упаривали досуха при пониженном давлении при 25-30 °С. Выход 1,14 г (88%), белый порошок. 1H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц), δ м.д.: 7.97 (д, 2Н, $^3J = 9.1$ Гц, ArH), 7.09 (д, 2Н, $^3J = 9.1$ Гц, ArH), 3.90 (с, 6Н, OMe).



3-(4-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол-4-ил амидоксим 2-оксид 28

К раствору соединения **27** (651 мг, 3 ммоль) в метаноле (30 мл) при 0-5 °С по каплям прибавляли смесь 50% водного раствора гидроксиламина (0,3 мл, 5,1 ммоль) и метанола (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 3 часа, упаривали досуха при пониженном давлении при 30-35 °С. Остаток после упаривания растворяли в изопропиловом спирте (3 мл), прибавляли гексан (30 мл), полученный раствор перемешивали при 0-5 °С 30 мин. Выпавший осадок фильтровали, промывали гексаном и сушили на воздухе. Выход 709 мг (95%), белый порошок.

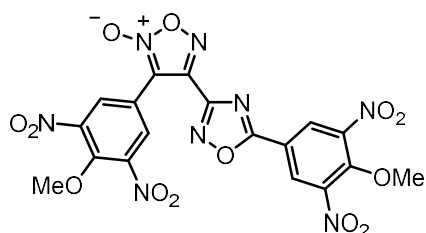
1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 10.27 (с, 1Н, NOH), 7.70 (д, 2Н, $^3J = 9.0$ Гц, ArH), 7.10 (д, 2Н, $^3J = 9.0$ Гц, ArH), 6.24 (с, 2Н, NH_2), 3.82 (с, 3Н, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 160.8, 151.2, 142.2, 130.0, 114.4, 114.1, 113.5, 55.4. Элементный анализ: рассчитано для $C_{18}H_{14}N_4O_5H^+$: 367.1037, найдено 367.1049 $[M+H]^+$. ИК (KBr): 3465, 3415, 3369, 1654, 1578, 1516, 1454, 1300, 1250, 1180, 1120, 1014, 878, 941, 836 cm^{-1} .



3-(4-Метоксифенил)-4-(5-(4-метоксифенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид **29**

К суспензии 4-метоксибензойной кислоты (312 мг, 2,05 ммоль) в сухом ацетонитриле (10 мл) прибавляли CDI (332 мг, 2,05 ммоль). Смесь перемешивали 1 час, прибавляли соединение **28** (500 мг, 2 ммоль). Полученную суспензию перемешивали при 20-25 °С 12 часов, прибавляли карбонат цезия (652 мг, 2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 48 часов, выливали в воду (30 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 575 мг (79%), белый порошок.

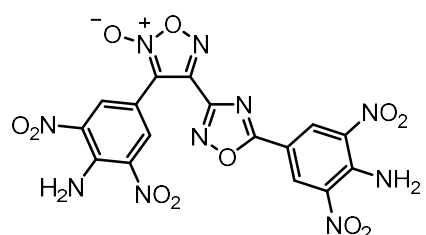
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.11 (д, 2H, ³*J* = 8.8 Гц, ArH), 7.73 (д, ³*J* = 8.8 Гц, ArH), 7.21 (д, 2H, ³*J* = 8.8 Гц, ArH), 7.12 (д, 2H, ³*J* = 8.8 Гц, ArH), 3.89 (с, 3H, OMe), 3.84 (с, 3H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 151 МГц), δ м.д.: 175.9, 163.5, 161.0, 159.7, 146.6, 130.9, 130.0, 115.0, 114.7, 114.0, 113.9, 113.0, 55.6, 55.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), *m/z*: Рассчитано для C₁₈H₁₄N₄O₅H⁺: 367.1037, найдено 367.1049 [M+H]⁺. ИК (KBr): 2988, 2946, 2845, 1604, 1585, 1506, 1466, 1426, 1263, 1172, 1119, 1013, 834 см⁻¹.



3-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)-4-(5-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид **30**

К суспензии соединения **20** (550 мг, 1,5 ммоль) в трифторуксусном ангидриде (13 мл) по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (13 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 48 часов, выливали в примерно 150 г льда. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 804 мг (98%), белый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.97 (с, 2H, ArH), 8.84 (с, 2H, ArH), 4.07 (с, 3H, OMe), 4.06 (с, 3H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 173.2, 159.8, 149.7, 148.2, 146.2, 144.8, 144.1, 131.3, 128.8, 118.3, 118.0, 112.3, 64.7, 64.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), *m/z*: Рассчитано для C₁₈H₁₀N₈O₁₃NH₄⁺: 564.0706, найдено 564.0700 [M+NH₄]⁺. ИК (KBr): 3088, 3958, 2884, 1628, 1607, 1543, 1470, 1348, 1249, 1111, 978, 963, 718 см⁻¹.

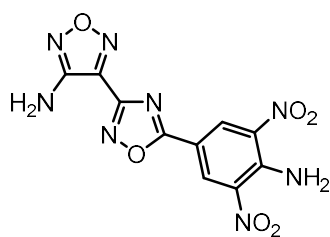


3-(4-Амино-3,5-динитрофенил)-4-(5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид **31**

К раствору соединения **30** (546 мг, 1 ммоль) в смеси диметилформамида (10 мл) и метанола (5 мл) прибавляли

гидрокарбонат аммония (204 мг, 2,6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 30-35 °С 4 часа, выливали в воду (40 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 475 мг (92%), желтый порошок.

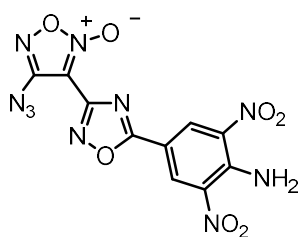
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 9.04 (с, 2H, ArH), 8.97 (с, 2H, ArH), 8.87 (уш с, 2H, NH₂), 8.76 (уш с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 173.7, 159.9, 146.5, 142.9, 141.7, 135.4, 135.0, 134.6, 132.2, 112.7, 107.0, 106.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₆H₈N₁₀O₁₁Na⁺: 539.0266, найдено 539.0260 [M+Na]⁺. ИК (KBr): 3467, 3443, 3352, 3334, 3084, 1649, 1549, 1531, 1289, 1265, 1244, 899 см⁻¹.



3-Амино-4-(5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 32

К суспензии 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты (25 мг, 0,1 ммоль) в смеси сухого ацетонитрила (1 мл) и сухого тетрагидрофурана (1 мл) прибавляли триэтиламин (28 мкл, 0,2 ммоль), ТВТУ (34 мг, 0,1 ммоль). Смесь перемешивали 2 часа при 20-25 °С, прибавляли соединение **21** (14 мг, 0,1 ммоль), перемешивали еще 12 часов и прибавляли DABCO (21 мг, 0,5 ммоль). Полученную суспензию интенсивно перемешивали 72 часа, выливали в воду (15 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой (1x2 мл), сушили на воздухе. Выход 23 мг (69%), желтый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 9.08 (с, 2H, ArH), 8.72 (шс, 2H, NH₂), 6.51 (уш с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 176.3, 161.8, 157.6, 142.6, 138.0, 135.3, 131.9, 107.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₀H₆N₈O₆Na⁺: 357.0303, найдено 357.0296 [M+Na]⁺.

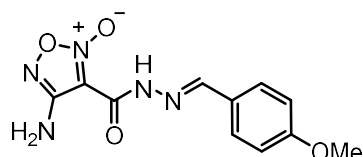


4-Азидо-3-(5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 34

К суспензии 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты (1,43 г, 6,3 ммоль) в смеси сухого ацетонитрила (60 мл) и сухого тетрагидрофурана (60 мл) прибавляли триэтиламин (1,67 мл, 12 ммоль), ТВТУ (2,02 г, 6,3 ммоль). Смесь перемешивали 2 часа при 20-25 °С, прибавляли соединение **33** (1,1 г, 6 ммоль), перемешивали еще 12 часов и прибавляли DABCO (3,45 г, 30 ммоль). Полученную суспензию интенсивно перемешивали 72 часа, выливали в воду (200 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 1,41 г (62%), желтый порошок.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.96 (с, 2H, ArH), 8.88 (уш с, 2H, NH₂). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 173.5, 157.0, 152.5, 142.8, 135.4, 132.1, 107.0, 103.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7\text{H}^+$: 377.0337, найдено 377.0335 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК (KBr): 3456, 3344, 3088, 2165, 1647, 1631, 1528, 1506, 1465, 1421, 1287, 1267, 1212, 901 cm^{-1} .

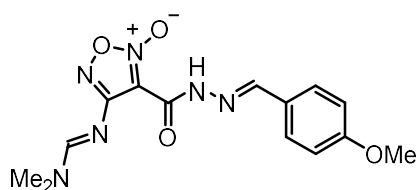
3.3 Синтез соединений 1,2,5-оксадиазола, содержащих арильные заместители и фрагмент 1,3,4-оксадиазола



N'-4-метоксибензилиден-(4-амино-1,2,5-оксадиазол-3-ил 2-оксид)
карбогидразид **39**

К раствору ацетата натрия (1,97 г, 24 ммоль), уксусной кислоты (460 мкл, 8 ммоль) и 4-метоксибензальдегида (1 мл, 4 ммоль) в смеси этанола (12 мл) и воды (14 мл) при 55-60 °С по каплям прибавляли горячий раствор соединения **38** (636 мг, 4 ммоль) в диметилформамиде (18 мл). Реакционную смесь перемешивали при 55-60 °С 3 часа и охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой (10 мл), этанолом (3 мл), сушили на воздухе. Выход 773 мг (70%), бледно-желтый порошок.

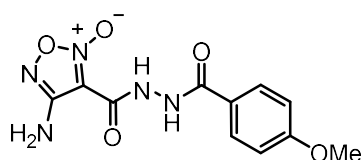
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 11.38 (уш с, 1H, NH), 8.43 (с, 1H, CH), 7.69 (д, 2H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH), 7.04 (д, 2H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH), 6.61 (уш с, 2H, NH₂), 3.81 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 161.4, 157.0, 152.0, 150.9, 129.3, 126.1, 114.4, 104.8, 55.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4\text{SH}^+$: 278.0884, найдено 278.0881 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



N'-4-метоксибензилиден-(4-((диметиламино)-
метилен)амино)-1,2,5-оксадиазол-3-ил 2-оксид)
карбогидразид **39'**

К суспензии соединения **39** (194 мг, 0,7 ммоль) в сухом ацетонитриле (10 мл) прибавляли ДМФ-ДМА (133 мкл, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 12 часов, упаривали досуха при пониженном давлении при 30-50 °С. Сухой остаток суспендировали в гексане, осадок фильтровали, сушили на воздухе. Выход 227 мг (98%), бледно-желтый порошок.

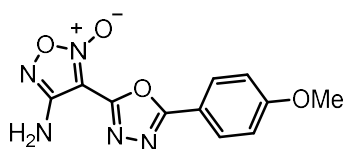
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.47 (с, 1H, CH), 8.19 (с, 1H, CH), 7.71 (д, 2H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH), 7.03 (д, 2H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH), 3.82 (с, 3H, OMe), 3.21 (с, 3H, NMe), 3.14 (с, 3H, NMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 162.1, 160.5, 157.3, 151.8, 150.4, 129.2, 126.4, 114.3, 104.5, 56.1, 40.9, 34.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{H}^+$: 333.1306, найдено 333.1297 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



4-Амино-3-(2-(4-метоксибензоил)гидразин-1-карбонил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 41

К суспензии соединения **37** (680 мг, 4 ммоль) в диоксане (2 мл) при 15-20 °С по каплям прибавляли раствор 4-метоксибензогидразида (922 мг, 5,5 ммоль) в воде (20 мл). Смесь перемешивали при 20-25 °С 12 часов, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 1,07 г (91%), бледно-коричневый порошок.

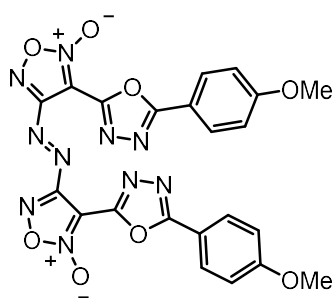
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 10.61 (с, 1H, NH), 10.22 (уш с, 1H, NH), 7.88 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, ArH), 7.05 (д, 2H, ³J = 8.8 Гц, ArH), 6.59 (уш с, 2H, NH₂), 3.83 (с, 3H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 164.8, 162.2, 157.0, 155.1, 129.5, 124.1, 113.8, 104.1, 55.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₁H₁₁N₅O₅H⁺ 294.0833, найдено 294.0830 [M+H]⁺. ИК (KBr): 3429, 3315, 2116, 2999, 1681, 1647, 1610, 1591, 1304, 1257, 1183, 1026, 845 см⁻¹.



4-Амино-3-(5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 40

К раствору соединения **41** (586 мг, 2 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (30 мл) прибавляли триэтиламин (1,11 мл, 8 ммоль), *пара*-толуолсульфонилхлорид (1,15 г, 6 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 72 часа и упаривали при пониженном давлении при 20-25 °С. Остаток после упаривания суспендировали в 3М водном растворе аммиака (15 мл), полученную суспензию перемешивали при 20-25 °С 4 часа. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и гексаном, сушили на воздухе. Выход 477 мг (87%), бежевый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.05 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц, ArH), 7.20 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц, ArH), 6.75 (уш с, 2H, NH₂), 3.87 (с, 3H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 164.0, 162.6, 155.2, 152.7, 128.9, 115.0, 114.6, 100.6, 55.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₁H₉N₅O₄H⁺ 276.0727, найдено 276.0730 [M+H]⁺. ИК (KBr): 3418, 3322, 1640, 1607, 1567, 1551, 1496, 1428, 1260, 1176, 1021, 945, 844, 745 см⁻¹.

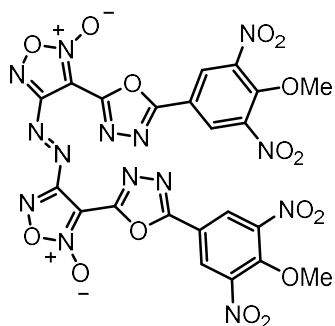


4,4'-Диазен-(1,2-бис(3-(5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил))-1,2,5-оксадиазол 2-оксид) 42

К суспензии соединения **40** (688 мг, 2,5 ммоль) в ацетонитриле (60 мл) прибавляли дигидрат дихлороизоцианурата натрия (3,2 г, 12,5 ммоль). Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 20-25 °С 72 ч, упаривали досуха при пониженном давлении при 30 °С. Сухой

остаток после упаривания суспендировали в воде (30 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой, метанолом и сушили на воздухе. Выход 534 мг (78%), оранжевый порошок.

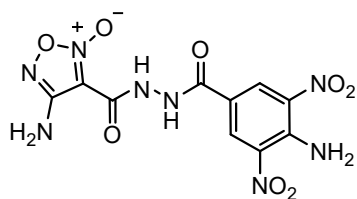
^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 7.80 (д, 4H, $^3J = 8.7$ Гц, ArH), 7.04 (д, 4H, $^3J = 8.6$ Гц, ArH), 3.80 (с, 6H, OMe). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 126 МГц), δ м.д.: 189.9, 164.9, 162.5, 160.7, 150.9, 128.6, 114.7, 114.1, 100.9, 55.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Na}^+$ 569.0888, найдено 569.0881 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК (KBr): 2959, 2943, 2840, 1662, 1636, 1610, 1496, 1461, 1267, 1174, 1022, 843 cm^{-1} .



4,4'-Диазен-(1,2-бис(3-(5-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид) 43

К раствору соединения **42** (546 мг, 1 ммоль) в серной кислоте (10 мл) по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (3 мл). Смесь перемешивали при 20-25 °С 48 часов, выливали в примерно 50 г льда, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 610 мг (84%), белый порошок.

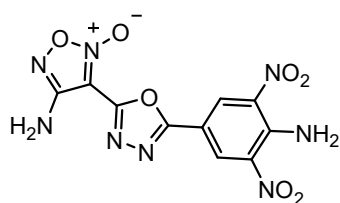
^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.73 (с, 4H, ArH), 3.98 (с, 6H, OMe). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 126 МГц), δ м.д.: 161.9, 160.6, 152.5, 148.7, 144.7, 127.0, 118.0, 100.6, 64.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_{16}\text{H}^+$ 727.0472, найдено 727.0469 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК (KBr): 3435, 3084, 1635, 1541, 1483, 1349, 1272, 970, 718 cm^{-1} .



4-Амино-3-(2-(4-амино-3,5-динитробензоил)гидразин-1-карбонил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 44

К раствору 4-амино-3,5-динитробензойной кислоты (749 мг, 3,3 ммоль) в смеси сухого тетрагидрофурана (20 мл) и сухого ацетонитрила (20 мл) прибавляли триэтиламин (835 мкл, 6 ммоль) и ТВТУ (1,06 г, 3,3 ммоль). Полученный раствор перемешивали при 20-25 °С 2 часа и порциями прибавляли соединение **38** (477 мг, 3 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 24 часа, выливали в воду (200 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 1,03 г (93%), желто-зеленый порошок.

^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 11.16 (уш с, 1H, NH), 10.36 (уш с, 1H, NH), 9.00 (с, 2H, ArH), 8.73 (уш с, 2H, NH₂), 6.59 (уш с, 2H, NH₂). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 161.9, 156.9, 155.0, 142.5, 134.8, 132.4, 116.3, 104.1, 39.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_8\text{O}_8^-$ 367.0392, найдено 367.0395 $[\text{M}-\text{H}]^-$. ИК (KBr): 3453, 3436, 3340, 1690, 1644, 1592, 1534, 1271, 1203, 901 cm^{-1} .

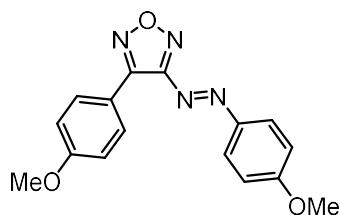


4-Амино-3-(5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид **45**

К раствору соединения **44** (368 мг, 1 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (15 мл) прибавляли триэтиламин (295 мкл, 4 ммоль), *para*-толуолсульфонилхлорид (573 мг, 3 ммоль). Смесь перемешивали при 20-25 °С 48 часов, упаривали при пониженном давлении при 20-25 °С. Сухой остаток после упаривания суспендировали в 3М водном растворе аммиака (15 мл), смесь перемешивали при 20-25 °С 4 часа. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили при пониженном давлении над P₂O₅. Выход 259 мг (74%), коричневый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.97 (с, 2H, ArH), 8.78 (уш с, 2H, NH₂), 6.85 (уш с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 161.7, 155.2, 153.3, 142.2, 135.5, 131.1, 107.3, 100.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₀H₅N₈O₇⁻ 349.0287, найдено 349.0285 [M-H]⁻. ИК (KBr): 3444, 3333, 1633, 1566, 1514, 1265, 1218, 898 см⁻¹.

3.3 Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов



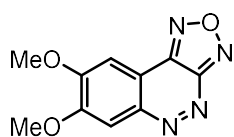
3-(4-Метоксифенил)-4-((4-метоксифенил)дiazенил)-1,2,5-оксадиазол **46**

К раствору соединения **8** (95,5 мг, 0,5 ммоль) в трифторуксусной кислоте (1 мл) при 0-5 °С медленно порциями прибавляли нитрит натрия (35 мг, 0,51 ммоль). Смесь перемешивали при 0-5 °С 30 минут, прибавляли анизол (55 мкл, 0,5 ммоль) и перемешивали смесь при 15-20 °С 30 минут. Реакционную смесь выливали в 40 мл воды, выпавший осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 136 мг (88%), оранжевый порошок.

¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, 300 МГц), δ м.д.: 8.02 (д, 2H, ³J = 9.0 Гц, ArH), 7.91 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц, ArH), 7.22 (д, 2H, ³J = 9.0 Гц, ArH), 7.15 (д, 2H, ³J = 8.9 Гц, ArH), 3.92 (с, 3H, OMe), 3.85 (с, 3H, OMe). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆, 75,5 МГц), δ м.д.: 164.6, 161.3, 150.4, 146.8, 130.4, 126.3, 116.6, 115.2, 114.7, 114.5, 56.0, 55.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z: Рассчитано для C₁₆H₁₄N₄O₃H⁺: 311.1139, найдено 311.1142 [M+H]⁺.

*Общий метод синтеза ди- и триметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолинов*

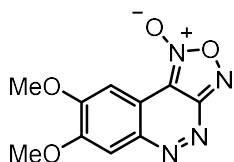
К раствору amino-1,2,5-оксадиазола (5 ммоль) в трифторуксусной кислоте (5 мл) при 0-5 °С медленно порциями прибавляли нитрит натрия (380 мг, 5,5 ммоль), смесь перемешивали при 0-5 °С 1 час, выливали в воду (15 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и ледяным этилацетатом, сушили на воздухе.



7,8-Диметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин 47

Выход 73%, желто-коричневый порошок.

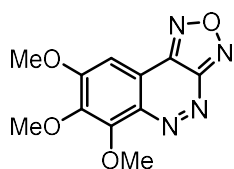
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.35 (с, 1H, ArH), 8.00 (с, 1H, ArH), 4.12 (с, 3H, OMe), 4.10 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 156.7, 155.0, 153.0, 142.6, 138.40, 112.9, 105.8, 104.0, 57.1, 56.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{H}^+$: 233.0669, найдено 233.0671 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



7,8-Диметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин 1-оксид 49

Выход 70%, темно-оранжевый порошок.

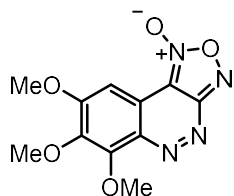
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.94 (с, 1H, ArH), 8.84 (с, 1H, ArH), 4.68 (с, 3H, OMe), 4.67 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 161.6, 157.3, 152.2, 141.1, 117.6, 115.4, 111.3, 109.7, 60.8, 59.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4\text{H}^+$: 249.0618, найдено 249.0617 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



6,7,8-Триметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин 52

Выход 90%, темно-красный порошок.

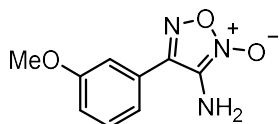
^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 7.86 (с, 1H, ArH), 4.26 (с, 3H, OMe), 4.14 (с, 3H, OMe), 3.98 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 155.5, 149.0, 148.3, 136.8, 132.6, 131.1, 104.9, 94.0, 64.2, 61.5, 59.1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}^+$: 285.0594, найдено 285.0591 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



6,7,8-Триметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин 1-оксид 53

Выход 74%, красный порошок.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 7.49 (с, 1H, ArH), 4.25 (с, 3H, OMe), 4.13 (с, 3H, OMe), 3.97 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 156.2, 150.7, 149.7, 136.8, 130.4, 104.3, 99.2, 93.4, 66.4, 63.1, 59.5. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5\text{H}^+$: 279.0724, найдено 279.0728 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

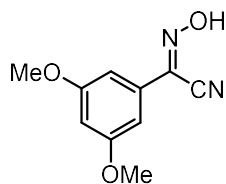


3-Амино-4-(3-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 57

К суспензии соединения 56 (388 мг, 2 ммоль) в смеси гидрата аммиака (18 мл) и воды (18 мл) при 0-5 °С медленно по каплям прибавляли раствор гексацианоферрата(III) калия (2,6 г, 8 ммоль) в воде (100 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0-5 °С 30 минут, выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 195 мг (47%), бежевый порошок.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 7.54 – 7.44 (м, 1H, ArH), 7.40 – 7.34 (м, 1H, ArH), 7.33 – 7.28 (м, 1H, ArH), 7.20 – 7.13 (м, 1H, ArH), 6.07 (с, 2H, NH_2), 3.84 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 159.6, 150.5, 130.4, 127.2, 122.8, 119.3, 117.0, 112.2, 55.3. Масс-

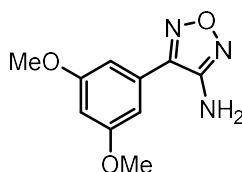
спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $C_9H_9N_3O_3H^+$: 208.0717, найдено 208.0721 $[M+H]^+$.



N-Гидрокси-3,5-диметоксибензимидаил цианид **60**

К раствору цианида калия (572 мг, 8,8 ммоль) в смеси воды (12 мл) и этилацетата (20 мл) при 0-5 °С медленно по каплям прибавляли раствор соединения **59** (862 мг, 4 ммоль) в этилацетате (3 мл). Реакционную смесь перемешивали при 0-5 °С 30 минут, водный слой отделяли, доводили pH до 2-3 прикапыванием 10% серной кислоты, экстрагировали этилацетатом. Объединенный органический экстракт промывали рассолом, сушили над $MgSO_4$, упаривали при пониженном давлении при 30 °С досуха. Выход 215 мг (26%), бежевый порошок.

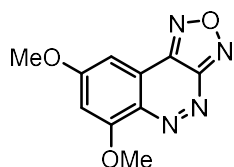
1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 13.87 (уш с, 1H, NOH), 6.81 (д, 2H, $^4J = 2.2$ Гц, ArH), 6.67 (т, 1H, $^4J = 2.2$ Гц, ArH), 3.80 (с, 6H, OMe).



3-Амино-4-(3,5-диметоксифенил)-1,2,5-оксадиазол **61**

К раствору соединения **60** (309 мг, 1,5 ммоль) в метаноле (7,5 мл) прибавили 50% водный раствор гидроксилamina (135 мкл, 2,3 ммоль). Смесь кипятили 5 часов, упаривали досуха при пониженном давлении при 35 °С. Сухой остаток растворяли в 15 мл 2М раствора гидроксида натрия, раствор кипятили 12 часов, охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 186 мг (56%), бежевый порошок.

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 6.86 (д, 2H, $^4J = 2.3$ Гц, ArH), 6.68 (т, 1H, $^4J = 2.3$ Гц, ArH), 6.19 (уш с, 2H, NH_2), 3.82 (с, 6H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 160.8, 155.3, 146.8, 127.2, 105.6, 102.3, 55.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $C_{10}H_{11}N_3O_3H^+$: 222.0873, найдено 222.0865 $[M+H]^+$.

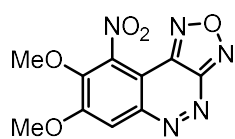


6,8-Диметокси-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин **62**

К раствору соединения **61** (66 мг, 0,3 ммоль) в трифторуксунной кислоте (3 мл) при 0-5 °С медленно порциями прибавляли нитрит натрия (23 мг, 0,33 ммоль). Смесь перемешивали при 0-5 °С 1 час, выливали в воду (15 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали водой (1x2 мл) и сушили на воздухе. Выход 57 мг (82%).

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 7.54 (д, 1H, $^4J = 2.4$ Гц, ArH), 7.25 (д, 1H, $^4J = 2.4$ Гц, ArH), 4.15 (с, 3H, OMe), 4.10 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 159.9, 171.6, 165.8,

147.9, 143.2, 123.0, 111.5, 101.8, 60.3, 59.2. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $C_{10}H_8N_4O_3Na^+$: 255.0489, найдено 255.0494 $[M+Na]^+$.

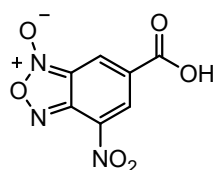


7,8-Диметокси-9-нитро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин **63**

К суспензии соединения **47** (297 мг, 1,3 ммоль) в трифторуксусном ангидриде (10 мл) при 20-25 °С по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (3 мл). Реакционную смесь перемешивали 12 часов, выливали в примерно 50 г льда, выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой. Выход 247 мг (70%), светло-коричневый порошок.

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 8.36 (с, 1H, ArH), 4.29 (с, 3H, OMe), 4.11 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 159.3, 158.0, 144.1, 143.7, 138.2, 132.5, 110.4, 108.0, 63.2, 57.0. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $C_{10}H_7N_5O_5Na^+$: 300.0339, найдено 300.0331 $[M+Na]^+$.

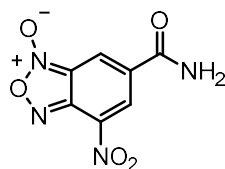
3.4 Синтез бензофуроксанов и их соединений-предшественников



6-Карбокси-4-нитробензо[с][1,2,5]оксадиазол 1-оксид **66**

Суспензию 4-азидо-3,5-динитробензойной кислоты **65** (2,02 г, 8 ммоль) в толуоле (40 мл) кипятили 1,5 часа. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и упаривали досуха при пониженном давлении при 60 °С. Выход 1,79 г (99%), желтый порошок.

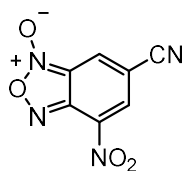
1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц), δ м.д.: 14.31 (с, 1H, COOH), 8.72 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц, ArH), 8.54 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц, ArH). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 75,5 МГц), δ м.д.: 163.6, 145.5, 136.7, 131.4, 129.8, 124.1, 117.1. Рассчитано для $C_7H_2N_3O_6^-$: 223.9949, найдено 223.9957 $[M-H]^-$.



6-Карбамоил-4-нитробензо[с][1,2,5]оксадиазол 1-оксид **67**

К раствору соединения **56** (1,12 г, 4,6 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (18 мл) прибавляли пиридин (220 мкл, 2,8 ммоль), Woc_2O (1,37 мл, 5,98 ммоль), гидрокарбонат аммония (472 мг, 5,98 ммоль). Смесь перемешивали при 20-25 °С 12 часов, разбавляли водой (25 мл), экстрагировали этилацетатом (3x25 мл). Объединенный органический экстракт промывали 3М соляной кислотой, сушили над $MgSO_4$, упаривали досуха при пониженном давлении при 30-35 °С. Сухой остаток суспендировали в хлороформе (10 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали хлороформом (5x2 мл), сушили на воздухе. Выход 528 мг (51%), коричневый порошок.

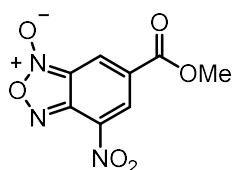
^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.86 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц, ArH), 8.65 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц, ArH), 8.50 (уш с, 1H, NH), 8.00 (уш с, 1H, NH). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 163.4, 145.6, 136.6, 132.5, 131.6, 121.1, 117.3. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_5\text{H}^+$: 225.0254, найдено 225.0260 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



6-Циано-4-нитробензо[с][1,2,5]оксадиазол 1-оксид 68

К раствору соединения **67** (224 мг, 1 ммоль) в сухом ацетонитриле (20 мл) при 0-5 °С прибавляли пиридин (165 мкл, 2 ммоль), трифторуксусный ангидрид (300 мкл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 12 часов, разбавляли водой (10 мл), экстрагировали хлористым метиленом (10x3 мл). Объединенный органический экстракт промывали 3М соляной кислотой и водой, сушили над MgSO_4 , упаривали досуха при пониженном давлении. Выход 148 мг (72%), темно-коричневый порошок.

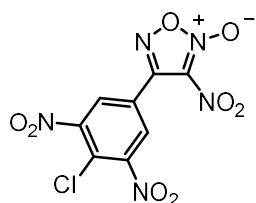
^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ м.д.: 8.48 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц), 8.25 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 75,5 МГц), δ м.д.: 143.0, 131.3, 127.9, 126.8, 114.7, 110.7, 105.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}^+$: 228.9968, найдено 228.9954 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



6-(Метоксикарбонил)-4-нитробензо[с][1,2,5]оксадиазол 1-оксид 69

К суспензии соединения **66** (225 мг, 1 ммоль) в метаноле (15 мл) при 0-5 °С по каплям прибавляли хлористый тионил (300 мкл, 4,13 ммоль). Смесь кипятили 4 часа, охлаждали до комнатной температуры, выливали в примерно 40 г льда. Раствор после таяния льда экстрагировали хлористым метиленом (30x3 мл), объединенный органический экстракт промывали водой, сушили над MgSO_4 , упаривали досуха при пониженном давлении при 25-30 °С. Выход 179 мг (75%), бледно-желтый порошок.

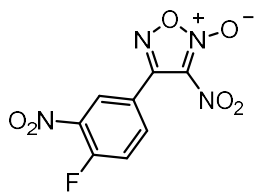
^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.72 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц, ArH), 8.63 (д, 1H, $^4J = 1.3$ Гц, ArH), 3.96 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 162.9, 145.5, 136.8, 131.1, 128.4, 124.8, 117.2, 53.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6\text{H}^+$: 240.0251, найдено 240.0244 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



4-(4-Хлоро-3,5-динитрофенил)-3-нитро-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 71

К суспензии соединения **70** (242 мг, 1 ммоль) в серной кислоте (10 мл) прибавляли нитрат натрия (1,02 г, 12 ммоль). Смесь перемешивали при 65-70 °С 24 часа, выливали в примерно 15 г льда. Выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой (1x2 мл). Выход 194 мг (59%), белый порошок.

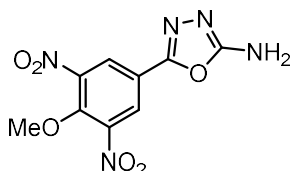
^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ м.д.: 8.45 (с, 2H, ArH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 75,5 МГц), δ м.д.: 151.6, 150.1, 147.1, 128.7, 128.5, 124.9.



4-(4-Хлоро-3,5-динитрофенил)-3-нитро-1,2,5-оксадиазол 2-оксид 73

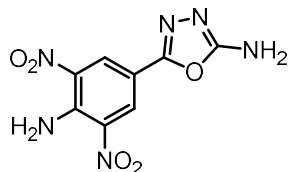
К раствору соединения **72** (225 мг, 1 ммоль) в серной кислоте (8 мл) прибавляли дымящую азотную кислоту (3 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 12 часов, выливали в примерно 50 г льда. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой (2x2 мл). Выход 224 мг (83%), белый порошок.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц), δ м.д.: 8.58 – 8.48 (м, 1H, ArH), 8.09 – 7.98 (м, 1H, ArH), 7.63 – 7.47 (м, 1H, ArH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 75,5 МГц), δ м.д.: 157.7 (д, $J = 272.8$ Гц), 148.7, 137.8, 136.3 (д, $J = 9.5$ Гц), 127.8 (д, $J = 2.2$ Гц), , 121.2 (д, $J = 4.3$ Гц), 120.0, 119.8. ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 282 МГц) , δ м.д.: -110.4.



2-Амино-5-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,3,4-оксадиазол 76

К раствору соединения **75** (1,91 г, 10 ммоль) в серной кислоте (30 мл) по каплям прибавляли дымящую азотную кислоту (950 мкл). Реакционную смесь перемешивали при 20-25 °С 48 часов, охлаждали до 0-5 °С и медленно по каплям прибавляли ледяную воду (30 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой (15x3 мл), сушили на воздухе. Выход 1,94 г (69%), бледно-желтый порошок. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.55 (с, 2H, ArH), 7.55 (с, 2H, NH_2) 3.99 (с, 3H, OMe). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 164.4, 154.3, 147.2, 144.9, 125.5, 120.4, 64.6. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_6\text{H}^+$ 282.0469, найдено 282.0477 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК (KBr): 3372, 3267, 3157, 3082, 2959, 1684, 1630, 1534, 1543, 1347, 1319, 1269, 1104, 969 cm^{-1} .

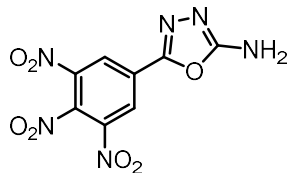


2-Амино-5-(4-амино-3,5-динитрофенил)-1,3,4-оксадиазол 77

К раствору соединения **76** (562 мг, 2 ммоль) в смеси диметилформамида (6 мл) и метанола (3 мл) прибавляли гидрокарбонат аммония (252 мг, 3,2 ммоль). Смесь перемешивали при 30-35 °С 2 часа, охлаждали до комнатной температуры, прибавляли воду (3 мл) и метанол (3 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали смесь воды и метанола (1 : 1 по объему), сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 449 мг (84%), красно-оранжевый порошок.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.68 (с, 2H, ArH), 8.59 (уш с, 2H, Ar NH_2), 7.35 (уш с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 163.8, 154.6, 141.1, 135.1, 129.2, 109.8. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_5\text{H}^+$ 267.0472, найдено 267.0471

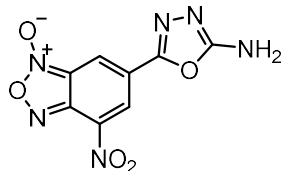
$[M+H]^+$. ИК (KBr): 3418, 3299, 3171, 3111, 1647, 1594, 1546, 1518, 1355, 1439, 1274, 1245, 1097, 906 cm^{-1} .



2-Амино-5-(3,4,5-тринитрофенил)-1,3,4-оксадиазол 78

К 75% H_2O_2 (5,5 мл) при 0-5 °С прибавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (588 мг, 2,6 ммоль), медленно по каплям прибавляли серную кислоту (8 мл), порциями прибавляли соединение **77** (532 мг, 2,6 ммоль). Реакционную смесь медленно нагревали до 15-20 °С и перемешивали при этой температуре 12 часов. Смесь выливали в примерно 50 г льда, раствор после таяния льда экстрагировали этилацетатом (15x3 мл). Объединенный органический экстракт промывали холодной водой, сушили над MgSO_4 , упаривали досуха при пониженном давлении при 30-35 °С. Сухой остаток суспендировали в гексане (15 мл), выпавший осадок фильтровали, промывали гексаном, сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 443 мг (74%), Желто-зеленый порошок.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.80 (с, 2H, ArH), 7.82 (с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 165.2, 153.8, 141.3, 135.9, 127.8, 126.7. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_7\text{H}^+$ 292.0214, найдено 297.0203 $[M+H]^+$. ИК (KBr): 3445, 3088, 1656, 1565, 1547, 1367, 1343, 1300 cm^{-1} .



6-(5-Амино-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-4-нитробензо[с][1,2,5]оксадиазол 1-оксид 79

К суспензии соединения **78** (592 мг, 2 ммоль) в диоксане (5 мл) по каплям прибавляли раствор азидата натрия (650 мг, 10 ммоль) в воде (2,5 мл). Смесь перемешивали при 20-25 °С 4 часа и прибавляли воду (10 мл). Выпавший осадок фильтровали, промывали водой (4x2 мл) и сушили на воздухе 30 минут. Осадок суспендировали в смеси толуола (10 мл) и ледяной уксусной кислоты (2 мл), полученную суспензию кипятили 2 часа и упаривали досуха при пониженном давлении при 60 °С. Выход 505 мг (91%), оранжевый порошок.

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ м.д.: 8.77 (с, 1H, ArH), 8.10 (с, 1H, ArH), 7.74 (уш с, 2H, NH_2). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 МГц), δ м.д.: 164.9, 154.8, 145.1, 137.4, 129.7, 122.5, 117.1, 115.4. Масс-спектр высокого разрешения (ESI), m/z : Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{H}^+$: 265.0316, найдено 265.0309 $[M+H]^+$. ИК (KBr): 3450, 3096, 3072, 1659, 1633, 1598, 1530, 1460, 1343, 1298 cm^{-1} .

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 эксплозофора 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДМФ	<i>N,N</i> -Диметилформамид
ДМФ-ДМА	<i>N,N</i> -Диметилформамид диметилацеталь
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
пТСК	<i>Пара</i> -толуолсульфокислота
ПФК	Полифосфорная кислота
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ТГФ	Тетрагидрофуран
ТФА	Ангидрид трифторуксусной кислоты
ТФК	Трифторуксусная кислота
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
Ас	Ацетил
Вос ₂ O	<i>Ди-трет</i> -бутилдикарбонат
CBS	Complete basis set (полный базисный набор)
CDI	1,1'-Карбонилдиимидазол
CL-20	2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан
DABCO	1,4-Диазабицикло[2.2.2]октан
DBI	Диброизоциануровая кислота
DCE	1,2-Дихлорэтан
DDQ	2,3-Дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон
DFT	Density functional theory (теория функционала плотности)
DNDF	3,4-Бис(нитрофуразанил)фуроксан
HEHN	Нитрат гидроксиэтилгидразиния
HMI-NO ₃	Нитрат <i>N</i> -метилимидазолия
HMX	1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоцин
IBX	2-Иодоксибензойная кислота
ICM-101	2,2'-Би(1,3,4-оксадиазол)]-5,5'-динитроамид
NaDCC	Дихлороизоцианурат натрия
NCS	<i>N</i> -Хлорсукцинимид
ONC	Октанитрокубан
PETN	Нитрат пентаэритрита
PIDA	(Диацетокси)йодбензол
Pу	Пиридин
RDX	1,3,5-Тринитро-1,3,5-триазинан

TBTU	2-(1 <i>H</i> -Бензотриазол-1-ил)-1,1,3,3-тетраметиламиний тетрафторборат
TMSN ₃	Триметилсилилазид
TNT	2,4,6-Тринитротолуол
TsCl	<i>Пара</i> -толуолсульфонилхлорид
XPN	Нитрат ксилита

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gale, R. Explosives: their History, Manufacture, Properties and Tests / R. Gale // *Nature*. – 1933. – Т. 131. – С. 452–454. DOI: 10.1038/131452a0.
2. Kumar, D. The Explosive Chemistry of Nitrogen / D. Kumar, A. J. Elias // *Reson.* – 2019. – Т. 24. – С. 1253–1271. DOI: 10.1007/s12045-019-0893-2.
3. Meyers, S. Industrial explosives – a brief history of their development and use / S. Meyers, E. S. Shanley // *J. Hazard. Mat.*. – 1990. – Т. 23. – №2. – С. 183–201. DOI: 10.1016/0304-3894(90)85027-Z.
4. Zukas, J. A. Explosive Effects and Applications / J. A. Zukas, W. C. Walters. – New York : Springer, 1997. ISBN 978-0-387-98201-4. DOI: 10.1007/978-1-4612-0589-0.
5. Klapötke, T. M. Chemistry of High-Energy Materials: Explosives, Propellants, Pyrotechnics / T. M. Klapötke. – 7th rev. and ext. ed. – Berlin : De Gruyter, 2025.
6. Qu, Y. Azo-linked high-nitrogen energetic materials / Y. Qu, S. C. Babailov // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – Т. 6. – С. 1915–1940. DOI: 10.1039/C7TA09593G.
7. Zhang, M. X. Hepta- and Octanitrocubanes / M. X. Zhang, C. E. Eaton, R. Gilardi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Т. 39. – С. 401–404. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000117)39:2<401::AID-ANIE401>3.0.CO;2-C.
8. Simson, R. L. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate / R. L. Simpson, C. A. Urtiew, D. L. Ornellas [et al.] // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 1997. – Т. 22. – С. 249–255. DOI: 10.1002/preC.19970220502.
9. Bolton, O. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal / O. Bolton, A. J. Matzger // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Т. 50. – С. 8960–8963. DOI: 10.1002/anie.201104164.
10. He, X. Crystal packing of cubane and its nitril-derivatives: a case of the discrete dependence of packing densities on substituent quantities / X. He, X. Wei, Y. Ma [et al.] // *CrystEngComm*. – 2017. – Т. 19. – С. 2644–2652. DOI: 10.1039/C7CE00489C.
11. Muravyev, N. V. Synthesis, design and development of energetic materials: Quo Vadis? / N. V. Muravyev, L. Fershtat, Q. Zhang // *Chem. Eng. J.* – 2024. – Т. 486. – С. 150410. DOI: 10.1016/j.cej.2024.150410.
12. Nitrogen-Rich Azoles as High Density Energy Materials: Reviewing the Energetic Footprints of Heterocycles / C. Yin, J. M. Shreeve // *Heterocyclic Chemistry in the 21st Century* / eds. E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden. – [S. l.] : Academic Press, 2017. DOI: 10.1016/bs.aihch.2016.04.004.
13. Tang, J. Nitrogen-rich tricyclic-based energetic materials / J. Tang, H. Yang, Y. Cui, G. Cheng // *Mater. Chem. Front.* – 2021. – Т. 5. – С. 7108–7118. DOI: 10.1039/d1qm00916h.

14. Tang, J. Nitrogen-rich tetracyclic-based heterocyclic energetic materials / J. Tang, H. Yang, G. Cheng // *Energ. Mater. Front.* – 2023. – Т. 4. – С. 110–122. DOI: 10.1016/j.enmf.2023.05.003.
15. Fershtat, L. L. 1,2,5-Oxadiazole-based high-energy-density materials: synthesis and performance / L. L. Fershtat, N. N. Makhova // *ChemPlusChem.* – 2020. – Т. 85. – С. 13–42. DOI: 10.1002/cplu.201900542.
16. Шаферов, А. В. Энергоёмкие производные 1,2,4-оксадиазола: синтез и свойства / А. В. Шаферов, Л. Л. Ферштат // *Усп. хим.* – 2024. – Т. 93. – № 2. – С. RCR5109. DOI: 10.59761/RCR5109.
17. Du, Y. Review on the synthesis and performance for 1,3,4-oxadiazole-based energetic materials / Y. Du, Z. Qu, H. Wang [et al.] // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2021. – Т. 46. – С. 860–874. DOI: 10.1002/preC.202000318.
18. Zhang, W. A promising high-energy-density material / W. Zhang, J. Zhang, M. Deng [et al.] // *Nat. Commun.* – 2017. – Т. 8. – С. 181. DOI: 10.1038/s41467-017-00286-0.
19. Larin, A. A. Pushing the energy-sensitivity balance with high-performance bifuroxans / A. A. Larin, A. V. Shaferov, M. A. Epishina [et al.] // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – Т. 3. – С. 7764–7771. DOI: 10.1021/acsaem.0c01162.
20. Fischer, D. Synthesis and characterization of diaminobisfuroxane / D. Fischer, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – Т. 34. – С. 5808–5811. DOI: 10.1002/ejic.201402960.
21. Wang, J. A Novel Insensitive High Explosive 3,4-Bis(Aminofurazano)Furoxan / J. Wang, J. Li, Q. Liang [et al.] // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2008. – Т. 33. – С. 347–352. DOI: 10.1002/preC.200800225.
22. Lim, C. H. Synthesis and characterization of bisnitrofurazanofuroxan / C. H. Lim, T. K. Kim, K. H. Kim [et al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2010. – Т. 31. – С. 1400–1402. DOI: 10.5012/bkcs.2010.31.5.1400.
23. Tsyshevsky, R. Searching for Low-Sensitivity Cast-Melt High-Energy-Density Materials: Synthesis, Characterization, and Decomposition Kinetics of 3,4-Bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide / R. Tsyshevsky, C. Pagoria, M. Zhang [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Т. 119. – С. 3509–3521. DOI: 10.1021/jp5118008.
24. Zhang, G. Thermal stability assessment of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNFTF) by accelerating rate calorimeter (ARC) / G. Zhang, S. Jin, L. Li [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – Т. 126. – С. 1185–1190. DOI: 10.1007/s10973-016-5666-5.
25. Duddu, R. Synthesis of Nitro, Dinitro, and Polynitroalkylamino Derivatives of Trifurazanoxide / R. Duddu, J. Hoare, C. Sanchez [et al.] // *J. Heterocycl. Chem.* – 2017. – Т. 54. – С. 3087–3092. DOI: 10.1002/jhet.2920.

26. Makhova, N. N. Recent advances in the synthesis and functionalization of 1,2,5-oxadiazole 2-oxides / N. N. Makhova, L. L. Fershtat // *Tetrahedron Lett.* – 2018. – T. 59. – C. 2317–2326. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.04.070.
27. Klapötke, T. M. Nitrogen-Rich Energetic 1,2,5-Oxadiazole-Tetrazole – Based Energetic Materials / T. M. Klapötke, T. G. Witkowski // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2015. – T. 40. – C. 366–373. DOI: 10.1002/preC.201400294.
28. Cao, W. L. Recent advances on the nitrogen-rich 1,2,4-oxadiazole-azoles-based energetic materials / W. L. Cao, Q. N. Tariq, Z. M. Li [et al.] // *Def. Technol.* – 2022. – T. 18. – C. 344–367. DOI: 10.1016/j.dt.2021.12.002.
29. Larin, A. A. Linear furoxan assemblies incorporating nitrobifuroxan scaffold: En route to new high-performance energetic materials / A. A. Larin, D. D. Degtyarev, I. V. Ananyev [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2023. – T. 470. – C. 144144. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144144.
30. Larin, A. A. Novel energetic oxadiazole assemblies / A. A. Larin, A. V. Shaferov, K. A. Monogarov [et al.] // *Mendeleev Commun.* – 2022. – T. 32. – C. 111–113. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.036.
31. Larin, A. A. Advanced Assembly of 1,2,5-Oxadiazole Units for the Construction of Thermally Stable High-Performance Organic Energetic Materials / A. A. Larin, E. V. Dubasova, I. V. Ananyev [et al.] // *Org. Lett.* – 2025. – T. 27. – C. 10314–10319. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c03058.
32. Fershtat L. L. Regioselective synthesis of bifuroxanyl systems with the 3-nitrobifuroxanyl core via a one-pot acylation/nitrosation/cyclization cascade / L. L. Fershtat, A. A. Larin, M. A. Epishina [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – T. 57. – C. 4268–4272. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.08.011.
33. Larin, A. A. Simple and energetic: Novel combination of furoxan and 1,2,4-triazole rings in the synthesis of energetic materials / A. A. Larin, I. V. Ananyev, E. V. Dubasova [et al.] // *Energ. Mater. Front.* – 2022. – T. 3. – C. 146–153. DOI: 10.1016/j.enmf.2022.08.002.
34. Larin, A. A. Design and Synthesis of Nitrogen-Rich Azo-Bridged Furoxanylazoles as High-Performance Energetic Materials / A. A. Larin, A. V. Shaferov, A. S. Kulikov [et al.] // *Chem. – Eur. J.* – 2021. – T. 27. – C. 14628–14637. DOI: 10.1002/chem.202101987.
35. Xue, C. Synthesis and Characterization of 1,2,4-Triazole–Furazan Compounds as High-Performance Heat-Resistant Energetic Materials / C. Xue, J. Tang, C. Lei [et al.] // *Org. Lett.* – 2025. – T. 27. – C. 6279–6283. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c01296.
36. Chen, C. Unraveling the reactivity of the azo bridge in 3,3'-(5-dinitromethyl-1,2,4-oxadiazolyl)-4,4'-azofurazanate in the synthesis of energetic compounds / C. Chen, L. Qiu, C. Yin [et al.] // *Chem. Commun.* – 2022. – T. 58. – C. 2874–2877. DOI: 10.1039/d2cc00215a.

37. Chen, C. Boosting the energetic performance of trinitromethyl-1,2,4-oxadiazole moiety by increasing nitrogen-oxygen in the bridge / C. Chen, H. Dou, C. He, S. Pang // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – T. 23. – C. 10002. DOI: 10.3390/ijms231710002.
38. Sun, Q. Assembly of three oxadiazole isomers toward versatile energetics / Q. Sun, Z. Jiang, N. Ding [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2023. – T. 11. – C. 23228–23232. DOI: 10.1039/D3TA04193J.
39. Liu, Y. Achieving Good Molecular Stability in Nitrogen-rich Salts Based on Polyamino Substituted Furazan-triazole / Y. Liu, Y. Xu, F. Yang [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – T. 20. – C. 6084–6092. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00795.
40. Liu, Y. Tailoring energy performance and stability by self-assembly of explosive and oxidants: Facile synthesis, self-assembled structures and energetic properties / Y. Liu, Q. Guo, X. Yuan [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2023. – T. 1288. – C. 135767. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135767.
41. Liu, Y. Noncovalent modification induced 2D planar stacking: A promising strategy for high-energy insensitive materials / Y. Liu, B. Yang, J. Men [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2024. – T. 1297. – C. 136959. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136959.
42. Chen, B. Recent Progress on Nitrogen-Rich Energetic Materials Based on Tetrazole Skeleton / B. Chen, H. Lu, J. Chen [et al.] // *Top. Curr. Chem.* – 2023. – T. 381. – C. 25. DOI: 10.1007/s41061-023-00435-8.
43. Nitrogen-Rich Energetic Materials / eds. M. Gozin, L. L. Fershtat. – Weinheim : Wiley-VCH, 2022. ISBN 978-3-527-34929-6. DOI: 10.1002/9783527832644.
44. Saini, C. Strategies for balancing safety in oxadiazole tetrazole derivatives: the role of the oxime group / C. Saini, J. Singh, V. Thaltiri [et al.] // *Mater. Adv.* – 2025. – T. 6. – C. 3338–3343. DOI: 10.1039/d5ma00150a.
45. Sereda, V. A. Exploring the energetic potential of 2,5-disubstituted tetrazoles: a case of 2,5-bis(oxadiazolyl)tetrazoles / V. A. Sereda, E. V. Dubasova, I. V. Ananyev [et al.] // *Dalton Trans.* – 2025. – T. 54. – C. 8870–8880. DOI: 10.1039/d5dt00685f.
46. Zhang, S. Recent advances in synthesis and properties of nitrated-pyrazoles based energetic compounds / S. Zhang, Z. Gao, D. Lan [et al.] // *Molecules.* – 2020. – T. 25. – C. 3475. DOI: 10.3390/molecules25153475.
47. Portilla, J. Current Advances in Synthesis of Pyrazole Derivatives: An Approach Toward Energetic Materials / J. Portilla // *J. Heterocycl. Chem.* – 2024. – T. 61. – C. 2026–2039. DOI: 10.1002/jhet.4904.
48. Khoranyan, T. E. First Alliance of Pyrazole and Furoxan Leading to High-Performance Energetic Materials / T. E. Khoranyan, A. A. Larin, K. Y. Suponitsky [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2024. – T. 16. – C. 53972–53979. DOI: 10.1021/acsami.4c12242.

49. Huang, H. A One-Step Approach to N-(Hetero)aryl-3,5-dinitropyrazoles from (Hetero)aryl Amines / H. Huang, Y. Shi, H. Li [et al.] // *Org. Lett.* – 2020. – T. 22. – C. 5866–5869. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c01960.
50. Konnov, A. A. Novel energetic furazans containing isomeric N-(azoxy)-dinitropyrazole moieties: Synthesis, characterization and comparison of properties / A. A. Konnov, M. S. Klenov, A. M. Churakov [et al.] // *Energ. Mater. Front.* – 2023. – T. 4. – C. 1–9. DOI: 10.1016/j.enmf.2022.10.001.
51. Yan, T. Intramolecular integration of multiple heterocyclic skeletons for energetic materials with enhanced energy & safety / T. Yan, C. Yang, J. Ma [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2022. – T. 428. – C. 131400. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131400.
52. Dalinger, I. L. Energetic nitrated azole assemblies: linear alliance of isomeric furazan-1,2,4-triazole-pyrazole combinations / I. L. Dalinger, T. E. Khoranyan, K. Y. Suponitsky [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2024. – T. 24. – C. 10021–10031. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c01237.
53. Klapötke, T. M. Polyfunctional Energetic Nitrates Derived from Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris) / T. M. Klapötke, B. Krumm, T. Reith // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – T. 2017. – C. 3666–3673. DOI: 10.1002/ejoc.201700434.
54. Stark, K.-A. S. Crystal Structure, Sensitiveness and Theoretical Explosive Performance of Xylitol Pentanitrate (XPN) / K.-A. S. Stark, J. F. Alvino, K. C. Kirkbride [et al.] // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2019. – T. 44. – C. 541–549. DOI: 10.1002/preC.201800337.
55. Manner, V. W. Chemical Evaluation and Performance Characterization of Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) under Melt Conditions / V. W. Manner, L. Smilowitz, C. E. Freye [et al.] // *ACS Mater. Au.* – 2022. – T. 2. – № 4. – C. 464–473. DOI: 10.1021/acsmaterialsau.2c00022.
56. Oxley, J. C. Characterization and Analysis of Tetranitrate Esters / J. C. Oxley, J. L. Smith, J. E. IV Brady, A. C. Brown // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2012. – T. 37. – C. 24–39. DOI: 10.1002/preC.201100059.
57. Xue, Q. Synthesis and characterization of two 1,2,4-oxadiazole-furazan-based nitrate ester compounds as potential energetic plasticizers / Q. Xue, F. Bi, J. Zhang [et al.] // *FirePhysChem.* – 2023. – T. 3. – C. 16–22. DOI: 10.1016/j.fpc.2021.11.005.
58. Xue, Q. A family of energetic materials based on 1,2,4-oxadiazole and 1,2,5-oxadiazole backbones with low insensitivity and good detonation performance / Q. Xue, F. Bi, J. Zhang [et al.] // *Front. Chem.* – 2020. – T. 7. – C. 942. DOI: 10.3389/fchem.2019.00942.
59. Xue, Q. Methyl nitrate energetic compounds based on bicyclic scaffolds of furazan–isofurazan (isoxazole): syntheses, crystal structures and detonation performances / Q. Xue, F. Bi, Y. Luo [et al.] // *RSC Adv.* – 2022. – T. 12. – C. 7712–7719. DOI: 10.1039/d2ra00215a.

60. Yang, R. Construction of new framework of 1,3,4-oxadiazole energetic compounds using 1,1-dichloro-2-nitroethylene: design of high-performance molten-cast explosives / R. Yang, Z. Dong, Y. Liu [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2022. – T. 429. – C. 132503. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132503.
61. Bhatia, C. N-Methylene-C Linked 4-Hydroxy-3,5-dinitropyrazole and N-Hydroxytetrazole: Insensitive Energetic Materials Enlivened by N-Hydroxyl Group / C. Bhatia, C. Das, A. Bijlwan, D. Kumar // *Org. Lett.* – 2025. – T. 27. – № 43. – C. 12059–12063. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c03763.
62. Das, C. Extensive Evaluation of Dinitropyrazole and Tetrazole-Based Energetic Compounds: Role of Isomerism and Oxygen Balance on the Overall Performance / C. Das, C. Bhatia, S. Verma [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2025. – T. 90. – № 41. – C. 14683–14694. DOI: 10.1021/acs.joc.5c01729.
63. Bhatia, C. Engaging Two Anions with Single Cation in Energetic Salts: Approach for Optimization of Oxygen Balance in Energetic Materials / C. Bhatia, C. Das, D. Kumar // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2024. – T. 16. – № 47. – C. 64846–64857. DOI: 10.1021/acsami.4c15237.
64. Shaferov A. V. First Example of 1,2,5-Oxadiazole-Based Hypergolic Ionic Liquids: A New Class of Potential Energetic Fuels / A. V. Shaferov, S. T. Arakelov, F. E. Teslenko [et al.] // *Chem. – Eur. J.* – 2023. – T. 29. – C. e202300948. DOI: 10.1002/chem.202300948.
65. Emel'yanenko, V. N. Imidazolium-based ionic liquids. 1-Methyl imidazolium nitrate: Thermochemical measurements and Ab initio calculations / V. N. Emel'yanenko, S. C. Verevkin, A. Heintz [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – T. 113. – C. 9871–9876. DOI: 10.1021/jp901272k.
66. Shamshina, J. L. Catalytic ignition of ionic liquids for propellant applications / J. L. Shamshina, M. Smiglak, D. M. Drab [et al.] // *Chem. Commun.* – 2010. – T. 46. – C. 8965–8967. DOI: 10.1039/C0CC02162H.
67. Esparza, A. A. Two-stage decomposition of 2-hydroxyethylhydrazinium nitrate (HEHN) / A. A. Esparza, S. D. Chambreau, G. L. Vaghjiani, E. Shafirovich // *Combust. Flame.* – 2020. – T. 220. – C. 1–6. DOI: 10.1016/j.combustflame.2020.06.028.
68. Shaferov, A. V. Energetic Methylene-Bridged Furoxan-Triazole/Tetrazole Hybrids / A. V. Shaferov, I. V. Ananyev, K. A. Monogarov [et al.] // *ChemPlusChem.* – 2024. – T. 89. – C. e202400496. DOI: 10.1002/cplu.202400496.
69. Long, Y. A High-Density, Thermally Stable Energetic Compound: Strategic Integration of Furazan and Triazole Rings via a C–N Methylene Bridge / Y. Long, M. Xu, Q. Lai [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2026. – T. 91. – № 12. – C. 4163–4169. DOI: 10.1021/acs.joc.5c02905.

70. Gao, H. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) / H. Gao, Q. Zhang, J. M. Shreeve // *J. Mater. Chem. A*. – 2020. – T. 8. – C. 4193–4216. DOI: 10.1039/C9TA12704F.
71. Dou, H. Synthesis and characterization of oxygen-containing imidazo[1,2-d][1,2,4]oxadiazole fused-ring energetic compounds / H. Dou, C. Chen, C. He, S. Pang // *Energ. Mater. Front.* – 2022. – T. 3. – C. 154–160. DOI: 10.1016/j.enmf.2022.07.002.
72. Chen, C. Synthesis and characterization of imidazo[1,2-d][1,2,4]oxadiazole-functionalized furazan energetic compounds / C. Chen, H. Dou, S. Liu, C. He // *J. Heterocycl. Chem.* – 2023. – T. 60. – C. 2046–2052. DOI: 10.1002/jhet.4741.
73. Zhang, Q. Enhanced Energetic Performance via the Combination of Furoxan and Oxa-[5,5]bicyclic Structures / Q. Zhang, X. Zhang, S. Pang, C. He // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – T. 24. – C. 8846. DOI: 10.3390/ijms24108846.
74. Dou, H. [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]oxadiazole ring system – A novel building block for creating energetic compounds / H. Dou, C. Chen, L. Hu [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2022. – T. 444. – C. 136708. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136708.
75. Sharma, K. Tuning the fused [1,2,4]triazolo-triazine core: enhancing detonation performance and safety through strategic functionalization / K. Sharma, H. B. Deore, V. D. Ghule, S. Dharavath // *Comput. Theor. Chem.* – 2025. – T. 1254. – C. 115530. DOI: 10.1016/j.comptc.2025.115530.
76. Piercey, D. G. An Energetic Triazolo-1,2,4-Triazine and its N-Oxide / D. G. Piercey, D. E. Chavez, B. L. Scott [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – T. 55. – C. 15315–15318. DOI: 10.1002/anie.201608723.
77. Liu, Y. Multi-energetic group synergy driven design and synthesis of [1,2,4]triazolo-[5,1-c][1,2,4]triazine-fused energetic compounds / Y. Liu, J. Li, X. Zhang [et al.] // *Mater. Chem. Front.* – 2023. – T. 7. – C. 1046–1057. DOI: 10.1039/D2QM01321E.
78. Yang, C. Construction of heterocycle-triazolotriazine framework energetic compounds: towards novel high-performance explosives / C. Yang, X. Zheng, G. Zhang [et al.] // *Chem. Commun.* – 2024. – T. 60. – C. 10588–10591. DOI: 10.1039/D4CC03260H.
79. Чугунова, Е. А. Бензофуроксаны: синтез, свойства и биологическая активность / Е. А. Чугунова, А. С. Газизов, А. Р. Бурилов, [et al.] // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2019. – Т. 68. – № 5. – С. 887–910.
80. Chugunova E. Diverse Biological Activity of Benzofuroxan/Sterically Hindered Phenols Hybrids / E. Chugunova, E. Gibadullina, K. Matylitsky [et al.] // *Pharmaceuticals*, – 2023, – T. 16, – № 4, – С. 499. DOI: 10.3390/ph16040499.
81. Jovene C. The Properties and the Use of Substituted Benzofuroxans in Pharmaceutical and Medicinal Chemistry: A Comprehensive Review / C. Jovene, E.A. Chugunova, R. Goumont //

- Mini-Rev. Med. Chem. – 2013, – T. 13, – № 8, – C. 1089-1136. DOI: 10.2174/1389557511313080001.
82. Sikder, A. K. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications / A. K. Sikder, N. Sikder // J. Hazard. Mater. – 2004. – T. 112. – C. 1–15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.003.
 83. Mehilal. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14) and its evaluation in plastic bonded explosives / Mehilal, A. K. Sikder, R. K. Sinha, B. R. Gandhe // J. Hazard. Mater. – 2003. – T. 102. – C. 137–145. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00172-9.
 84. Bailey, A. S. 4,6-Dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: A new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons / A. S. Bailey, J. R. Case // Tetrahedron. – 1958. – T. 3. – C. 113–131. DOI: 10.1016/0040-4020(58)80003-4.
 85. Tiwari, A. Benzofuroxan-Based Energetic Materials with Alternating Nitro and Hydroxyl Groups: Synthesis, Characterization, and Energetic Properties / A. Tiwari, K. Pandey, C. Das [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2024. – T. 27. – C. e202400794. DOI: 10.1002/ejoc.202400794.
 86. Pandey, K. Pushing the Limit of Oxygen Balance on a Benzofuroxan Framework: K₂DNDP as an Extremely Dense and Thermally Stable Material as a Substitute for Lead Azide / K. Pandey, A. Tiwari, J. Singh [et al.] // Org. Lett. – 2024. – T. 26. – C. 1952–1958. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c00398.
 87. Liu, N. Highly thermostable insensitive energetic polynitrophenyl-substituted furazan (furoxan)-annelated azepines / N. Liu, C. Xiao, B. Duan [et al.] // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – T. 3. – C. 7129–7137. DOI: 10.1021/acsaem.0c01181.
 88. Portnov, S. V. Fused Tricyclic Furazano[3,4-e][1,2,4]triazolo[4,3-a]Pyrazines as Heat-Resistant Insensitive Energetic Materials / S. V. Portnov, A. D. Shuvaev, I. N. Melnikov [et al.] // Org. Lett. – 2025. – T. 27. – C. 9522–9526. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c03057.
 89. Zhu, T. [5,6,5]-Tricyclic Energetic Compounds with Piperazine, Triazole, and 1,2,5-Oxadiazole Rings in Framework / T. Zhu, C. Li, J. Tang [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2024. – T. 24. – C. 8847–8854. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00821.
 90. Zhu, T. High-Energy and Thermally Stable Energetic Materials Based on an Azo-Fused Dinitramino Compound / T. Zhu, C. Li, J. Tang [et al.] // Org. Lett. – 2024. – T. 26. – C. 8430–8434. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c03345.
 91. Oruc, E. E. 1,3,4-Thiadiazole Derivatives. Synthesis, Structure Elucidation, and Structure–Antituberculosis Activity Relationship Investigation / E. E. Oruc, S. Rollas, F. Kandemirli [et al.] // J. Med. Chem. – 2004. – T. 47. – №27. – C. 6760–6767. DOI: 10.1021/jm0495632.

92. Jain, A. K. 1,3,4-Thiadiazole and its Derivatives: A Review on Recent Progress in Biological Activities / A. K. Jain, S. Sharma, A. Vaidya [et al.] // *Chem. Biol. Drug Des.* – 2013. – T. 81. – №5. – С. 557–576. DOI: 10.1111/cbdd.12125.
93. Das, J. Power of sulfur – Chemistry, properties, laser ignition and theoretical studies of energetic perchlorate-free 1,3,4-thiadiazole nitramines / J. Das, D. Shem-Tov, S. Zhang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2022. – T. 443. – С. 136246.
94. Kumar, C. Advancing energetic chemistry: the first synthesis of sulfur-based C–C bonded thiadiazole-pyrazine compounds with a nitrimino moiety / C. Kumar, V. D. Ghule, S. Dharavath // *Dalton Trans.* – 2024. – T. 53. – №48. – С. 19112–19115. DOI: 10.1039/d4dt02919d.
95. Kumar, C. Exploring new frontiers: alliance of pyrazole and thiadiazole in energetic materials / C. Kumar, V. D. Ghule, S. Dharavath // *Dalton Trans.* – 2025. – T. 54. – №18. – С. 7194–7197. DOI: 10.1039/d5dt00730e.
96. Giri, T. Sulfur in motion: bridging chemistry and performance in next-generation energetic materials / T. Giri, C. Kumar, S. Dharavath // *J. Mater. Chem. A.* – 2026. – T. 14. – №17. – С. 9882–9894. DOI: 10.1039/d5ta10033j.
97. Андрианов, В. Г. Синтез и свойства 4-амино-3-цианофуразана / В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев // *Химия гетероцикл. соединений.* – 1994. – № 5. – С. 693–696.
98. Yuting, L. Synthesis and Antibacterial Activities of Thiadiazole Maneb / L. Yuting, L. Gangtao, Y. Dawei // *J. Chem. Soc. Pak.* – 2015. – T. 37. – С. 115–121.
99. Chen, Y. C. Synthesis of 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-(trinitromethyl)-1,3,4-oxadiazole / Y. C. Chen, Q. Yu, N. Liu [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2024. – T. 89. – С. 17475–17481. DOI: 10.1021/acs.joc.4c02212.
100. Yu, Q. Energetic derivatives substituted with trinitrophenyl: improving the sensitivity of explosives / Q. Yu, Y. Chen, Z. Guo [et al.] // *Dalton Trans.* – 2024. – T. 53. – С. 18467–18472. DOI: 10.1039/d4dt02070g.
101. Klapötke, T. M. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally Stable Explosive with Outstanding Properties / T. M. Klapötke, T. G. Witkowski // *ChemPlusChem.* – 2016. – T. 81. – С. 357–360. DOI: 10.1002/cplu.201600078.
102. Vangara, S. Polynitro-N-aryl-C-nitro-pyrazole/imidazole Derivatives: Thermally Stable-Insensitive Energetic Materials / S. Vangara, N. Kommu, V. Thaltiri [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2022. – T. 87. – №11. – С. 7202–7212. DOI: 10.1021/acs.joc.2c00410.
103. Pandey, K. Connecting Energetic Nitropyrazole and Nitrobenzene Moieties with C–C Bonds using Suzuki Cross-Coupling Reaction: A Novel Route to Thermally Stable Energetic Materials / K. Pandey, C. Bhatia, C. Dolui [et al.] // *Asian J. Org. Chem.* – 2022. – T. 11. – №11. – С. e202200543. DOI: 10.1002/ajoc.202200543.

104. Pandey, K. Polynitro-functionalized 4-phenyl-1H-pyrazoles as heat-resistant explosives / K. Pandey, C. Bhatia, K. Mohammad [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – Т. 21. – №32. – С. 6604–6616. DOI: 10.1039/d3ob00949a.
105. Kommu, N. Triazole-Substituted Nitroarene Derivatives: Synthesis, Characterization, and Energetic Studies / N. Kommu, V. D. Ghule, A. S. Kumar, A. K. Sahoo // *Chem. Asian J.* – 2014. – Т. 9. – №1. – С. 166–178. DOI: 10.1002/asia.201300969.
106. Kommu, N. Synthesis, Characterization, and Energetic Studies of Polynitro Aryl-1,2,3-2H-Triazoles / N. Kommu, A. S. Kumar, J. Raveendra [et al.] // *Asian J. Org. Chem.* – 2016. – Т. 5. – №1. – С. 138–146. DOI: 10.1002/ajoc.201500390.
107. Kommu, N. Synthetic manifestation of nitro substituted tetrazole-N-(hetero)aryl derivatives and energetic studies / N. Kommu, M. Balaraju, V. D. Ghule, A. K. Sahoo // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Т. 5. – №16. – С. 7366–7371. DOI: 10.1039/c6ta10621h.
108. Пепекин, В. И. Взрывчатые свойства фуроксанов / В. И. Пепекин, Б. Л. Корсунский, Ю. Н. Матюшин // *Физика горения и взрыва.* – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 123–128.
109. Овчинников, И. В. Нитрозирование солей 1-замещённых 1-гидроксиимино-2,2-динитроэтанов — новый метод получения изомерных 3(4)-нитро-4(3)-R-фуроксанов / И. В. Овчинников, А. О. Финогенов, М. А. Епишина [и др.] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2009. – № 10. – С. 2072–2081.
110. Sidunets, Y. A. Introduction of an Azoxy Moiety into Advanced Energetic Materials: A Case of Azoxyfuroxans / Y. A. Sidunets, M. Krykin, A. N. Pivkina, L. L. Fershtat // *Org. Lett.* – 2026. – Т. 28. – №1. – С. 152–156. DOI: 10.1021/acs.orglett.5c04534.
111. Fershtat, L. L. N-Oxide-Controlled Chemoselective Reduction of Nitrofuroxans / L. L. Fershtat, D. M. Bystrov, E. S. Zhilin, N. N. Makhova // *Synthesis.* – 2019. – Т. 51. – №3. – С. 747–756. DOI: 10.1055/s-0037-1611056.
112. Cao, W.-L. Recent advances on the nitrogen-rich 1,2,4-oxadiazole-azoles-based energetic materials / W.-L. Cao, Q. N. Tariq, Z.-M. Li [et al.] // *Def. Technol.* – 2022. – Т. 18. – №3. – С. 344–367.
113. Stebletsova, I. A. Exploring the Anticancer Potential of NO-Donor Oxadiazole Assemblies Against Malignant Pleural Mesothelioma / I. A. Stebletsova, A. A. Larin, E. M. Matnurov [et al.] // *Pharmaceutics.* – 2025. – Т. 17. – №2. – С. 230–246. DOI: 10.3390/pharmaceutics17020230.
114. Ichikawa, T. A new synthesis of adenine and 4-aminoimidazole-5-carboxamide / T. Ichikawa, T. Kato, T. Takenishi // *J. Heterocycl. Chem.* – 1965. – Т. 2. – №3. – С. 253–255. DOI: 10.1002/jhet.5570020307.

115. Matsubara, R. Synthesis of cyanofuroxans from 4-nitrofuroxans via C-C bond forming reactions / R. Matsubara, A. Ando, M. Hayashi // *Tetrahedron Lett.* – 2017. – Т. 58. – №34. – С. 3337–3340. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.07.015.
116. Елкин, В. В. Гидрирование на гранулированных палладийсодержащих катализаторах. Сообщение 3. Синтез аминобензимидазолов каталитическим гидрированием динитроанилинов / В. В. Елкин, Л. Н. Толкачева, Н. Б. Чернышева [и др.] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – № 6. – С. 1171–1181.
117. Fershtat, L. L. Efficient assembly of mono- and bis(1,2,4-oxadiazol-3-yl)furoxan scaffolds via tandem reactions of furoxanylamidoximes / L. L. Fershtat, I. V. Ananyev, N. N. Makhova // *RSC Adv.* – 2015. – Т. 5. – №58. – С. 47248–47260. DOI: 10.1039/c5ra07295f.
118. Du, Y. Review on the Synthesis and Performance for 1,3,4-Oxadiazole-Based Energetic Materials / Y. Du, Z. Qu, H. Wang [et al.] // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2021. – Т. 46. – №6. – С. 860–874. DOI: 10.1002/preC.202000318.
119. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Т. 143 / eds. E. F. V. Scriven, C. A. Ramsden. – [S. l.] : Academic Press, 2024. ISBN 978-0-443-29740-3.
120. Куликов, А. С. Синтез производных фуросана на основе азида 4-аминофуросан-3-карбоновой кислоты / А. С. Куликов, И. В. Овчинников, С. И. Молотов, Н. Н. Махова // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2003. – № 8. – С. 1727–1733.
121. Gupta, V. Synthesis and antimicrobial activity of some new 3-[5-(4-substituted)phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-yl]-2-styrylquinazoline-4(3H)-ones / V. Gupta, S. K. Kashaw, V. Jatav, C. Mishra // *Med. Chem. Res.* – 2008. – Т. 17. – С. 205–211. DOI: 10.1007/s00044-007-9054-3.
122. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 1. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин-5-оксидов / М. С. Кленов, М. О. Ратников, А. М. Чураков [и др.] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2011. – № 3. – С. 523–534.
123. Baraboshkin, N. M. What are the prospects of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]cinnoline 5-oxides, 1,5-dioxides and their nitro derivatives as high-energy-density materials? Synthesis, experimental and predicted crystal structures, and calculated explosive properties / N. M. Baraboshkin, V. C. Zelenov, I. V. Fedyanin // *CrystEngComm.* – 2023. – Т. 25. – №48. – С. 6719–6739. DOI: 10.1039/d3ce00964e.
124. Zelenov, V. C. R-Substituent vs. exocyclic oxygen: influence on synthesis and crystal packing of R-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]cinnoline mono- and dioxides / V. C. Zelenov, I. V. Fedyanin, A. I. Samigullina [et al.] // *CrystEngComm.* – 2025. – Т. 27. – №3. – С. 372–385. DOI: 10.1039/d4ce01068j.
125. Carvalho, D. B. Design, synthesis and antitrypanosomatid activity of 2-nitroimidazole-3,5-disubstituted isoxazole compounds based on benzimidazole / D. B. Carvalho, C. A. N. Costa, G.

- B. Portapilla [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2023. – T. 260. – C. 115451. DOI: 10.1016/j.ejmech.2023.115451.
126. Kurbatov, S. Superelectrophilic heterocycles: facile S_NAr – $SEAr$ couplings involving very weak carbon nucleophiles / S. Kurbatov, C. Rodriguez-Dafonte, R. Goumont, F. Terrier // *Chem. Commun.* – 2003. – T. 39. – №17. – C. 2150–2151. DOI: 10.1039/b307012c.
 127. Rodriguez-Dafonte, C. Carbon Nucleophilicities of Indoles in S_NAr Substitutions of Superelectrophilic 7-Chloro-4,6-dinitrobenzofuroxan and -benzofurazan / C. Rodriguez-Dafonte, F. Terrier, S. Lakhdar [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2009. – T. 74. – №9. – C. 3305–3315. DOI: 10.1021/jo900076r.
 128. Tatarov, A. $SEAr$ – S_NAr couplings of indolizines and related pyrrole derivatives with superelectrophilic nitrobenzoxadiazoles / A. Tatarov, S. Kurbatov, G. Borodkin [et al.] // *Tetrahedron*. – 2010. – T. 66. – №4. – C. 995–1006. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.071.
 129. Semenyuk, Y. C. Sequential S_NAr and Diels–Alder reactivity of superelectrophilic 10π heteroaromatic substrates / Y. C. Semenyuk, C. G. Morozov, O. N. Burov [et al.] // *Tetrahedron*. – 2016. – T. 72. – №18. – C. 2254–2264. DOI: 10.1016/j.tet.2016.03.024.
 130. Chugunova, E. On the Nucleophilic Reactivity of 4,6-Dichloro-5-nitrobenzofuroxan with Some Aliphatic and Aromatic Amines: Selective Nucleophilic Substitution / E. Chugunova, V. Frenna, G. Consiglio [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2020. – T. 85. – №21. – C. 13472–13480. DOI: 10.1021/acs.joc.0c01502.
 131. Suh, J. Catalysis by modified polyethylenimine of nucleophilic substitution reactions of azide ions / J. Suh, I. M. Klotz // *Bioorg. Chem.* – 1977. – T. 6. – №2. – C. 165–179. DOI: 10.1016/0045-2068(77)90018-9.
 132. Rajak, H. Novel limonene and citral based 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: A natural product coupled approach to semicarbazones for antiepileptic activity / H. Rajak, B. S. Thakur, A. Singh [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – T. 23. – №3. – C. 864–868. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.11.051.
 133. CrysAlisPro. Version 1.171.42. – [S. l.] : Rigaku Oxford Diffraction, 2022.
 134. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. A*. – 2015. – T. 71. – №1. – C. 3–8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
 135. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. C*. – 2015. – T. 71. – №1. – C. 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
 136. Dolomanov, O. V. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea [et al.] // *J. Appl. Crystallogr.* – 2009. – T. 42. – №2. – C. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

137. Gaussian 16. Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al.]. – Wallingford, CT : Gaussian, Inc., 2016.
138. Neese, F. Software update: the ORCA program system – Version 6.0 / F. Neese // Wiley InterdisciC. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2025. – Т. 15. – С. e70019. DOI: 10.1002/wcms.70019.
139. Pettersen, E. F. UCSF Chimera – a visualization system for exploratory research and analysis / E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang [et al.] // J. Comput. Chem. – 2004. – Т. 25. – С. 1605–1612. DOI: 10.1002/jcc.20084.
140. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // J. Chem. Phys. – 1999. – Т. 110. – №13. – С. 6158–6170. DOI: 10.1063/1.478522.
141. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – Т. 7. – №18. – С. 3297–3305. DOI: 10.1039/b508541a.
142. Muravyev, N. V. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds / N. V. Muravyev, D. B. Meerov, K. A. Monogarov [et al.] // Chem. Eng. J. – 2021. – Т. 421. – №Pt 1. – С. 129804. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129804.
143. Целинский И.В. Синтез 4-(5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-1,2,5-оксадиазол-3-амин / И. В. Целинский, С. Ф. Мельникова, С. В. Пирогов, А. В. Сергиевский // Химия гетероциклических соединений. – 1998. – № 10. – С. 1430–1431.
144. Андрианов, В. Г. Синтез и свойства производных 4-аминофуросан-3-карбоновой кислоты / В. Г. Андрианов // Химия гетероцикл. соединений. – 1997. – № 8. – С. 1115–1119.
145. Johnson E. C. Safer and Convenient Synthesis of 3,4-Dicyanofuroxan / E. C. Johnson, E. J. Bukowski, R. C. Sausa, J. J. Sabatini // Org. Process Res. Dev. – 2019. – Т. 23. – №6. – С. 1275–1279.