

На правах рукописи



ШАФЕРОВ

Александр Викторович

**СИНТЕЗ НОВЫХ ЭНЕРГОЁМКИХ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ**

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., в.н.с. Л. Л. Ферштат

Москва, 2023

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	3
1. Введение	5
2. Обзор литературы	9
Методы синтеза энергоёмких производных 1,2,4-оксадиазола	9
2.1. Энергоёмкие структуры на основе моно- и би-1,2,4-оксадиазолов	9
2.2. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4-оксадиазольного и пиразольного циклов	27
2.3. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4- и 1,2,5-оксадиазольных циклов	31
2.4. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольных циклов	51
2.5. Энергоёмкие структуры на основе 1,2,4-оксадиазолов и 1,2,3-/1,2,4-триазолов.....	54
2.6. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4-оксадиазольного и тетразольного циклов	57
2.7. Прочие энергоёмкие структуры на основе 1,2,4-оксадиазолов.....	61
3. Обсуждение результатов ¹	63
3.1. Энергоёмкие структуры на основе бифуроксанов.....	63
3.2. Энергоёмкие структуры на основе азосочленённых фуроксанилазолов	76
3.3. Синтез фармакологически ориентированных производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих тетразольный цикл	83
3.4. Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазолов	94
4. Экспериментальная часть.....	101
4.1. Энергоёмкие структуры на основе бифуроксанов.....	102
4.2. Энергоёмкие структуры на основе азосочленённых фуроксанилазолов	105
4.3. Синтез фармакологически ориентированных производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих тетразольный цикл	107
4.4. Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазолов	123
5. Выводы.....	126
6. Список литературы	127
Благодарности	141

Список сокращений и условных обозначений

Ac	ацетил
n-Bu	<i>n</i> -бутил
BTF	бензотрифуроксан
Cat	катион
CL-20	2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан
DFT	теория функционала плотности
DMF	диметилформаид
DMSO	диметилсульфоксид
HMX	октоген (циклотетраметилентетранитрамин)
HRMS	масс-спектрометрия высокого разрешения
MW	молекулярная масса
NG	нитроглицерин
Oxone®	пероксимоносульфат калия
PETN	тетранитрат пентаэритрита
Ph	фенил
PIDA	диацетоксиодбензол
Pu	пиридин
RDX	гексоген (циклотриметилентринитрамин)
SDIC	дихлоризоцианурат натрия
Selectfluor®	дитетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-дiazониабицикло[2.2.2]октана
TCA	трихлоруксусная кислота
TCAA	трихлоруксусный ангидрид
TEA	триэтиламин
Tf	трифлат
TFA	трифторуксусная кислота
TFAA	трифторуксусный ангидрид
THF	тетрагидрофуран
TNT	тринитротолуол
Ts	тозил
АУЭ	ацетоуксусный эфир

ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ИК	инфракрасная спектроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТСХ	тонкослойная хроматография
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

1. Введение

Актуальность работы. Одним из ведущих направлений современной органической химии является химия гетероциклических соединений. Среди разнообразных комбинаций гетероциклов уникальное место занимают полиазоткислородные системы, поскольку их свойства делают данный класс соединений перспективным для применения в различных областях науки и техники, таких как материаловедение, фармакология и т.д.

Основным объектом исследования в настоящей работе являются полигетероциклические производные 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и его *N*-оксида (фуроксана), которые являются высокоэнтальпийными и достаточно термически стабильными гетероциклами с повышенным содержанием азота и кислорода в структуре, что позволяет использовать их в качестве ценного структурного элемента для дизайна перспективных энергоёмких материалов нового поколения. Для улучшения функциональных свойств данных материалов зачастую необходима тонкая подстройка их молекулярной структуры. В случае фуроксанов, помимо введения в структуру гетероцикла разнообразных эксплозофорных групп, важным элементом является изомерия *N*-оксидного фрагмента, которая может оказывать влияние на свойства соединений. Более того, комбинация в одной структуре различных оксадиазольных каркасов является мощным инструментом для получения оптимального баланса между термической стабильностью полученного соединения, его энергетическими характеристиками и чувствительностью к механическому воздействию, определяющими возможности практического применения материала.

Кроме того, благодаря наличию экзоциклического атома кислорода в структуре фуроксаны дополнительно являются экзогенными донорами оксида азота (II) — универсального регулятора клеточного метаболизма, что делает их важными структурными единицами при конструировании новых типов гибридных фармакологически ориентированных гетероциклических структур. Таким образом, разработка новых методов направленной функционализации 1,2,5-оксадиазольного цикла является **актуальной** проблемой.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является разработка методов направленного получения новых энергоёмких и фармакологически ориентированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл.

В процессе исследования необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Разработать новые эффективные методы построения гибридных энергоёмких структур на основе фуроксанового цикла, содержащих эксплозофорные заместители и/или дополнительные азольные фрагменты.

2. Создать метод конструирования гибридных фармакологически ориентированных структур на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного гетероциклов, а также изучить границы применимости метода.
3. Исследовать возможность получения нового структурного класса энергоёмких соединений — ионных жидкостей, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл в своей структуре.
4. Определить ключевые физико-химические свойства полученных в ходе исследования энергоёмких структур.

Научная новизна работы.

В ходе выполнения работы были разработаны новые методы синтеза гибридных энергоёмких структур на основе 1,2,5-оксадиазольного цикла. В частности, реализован метод синтеза ряда энергоёмких структур на основе сочленённых С—С связью фуроксановых циклов, содержащих дополнительные эксплозифорные группы.

Предложен метод синтеза гибридных тетрациклических энергоёмких структур на основе комбинации фуроксанового и 1,2,4-оксадиазольного/1,2,4-триазольного гетероциклов, сочленённых азогруппой и содержащих эксплозифорные заместители.

Разработан метод конструирования *N*-(гетарил)- и *N*-(арил)аминотетразолов на основе тандема реакций электроциклизации/гидролиза азидогидразонов. На основе данного метода были получены новые гибридные фармакологически ориентированные структуры, содержащие 1,2,5-оксадиазольный и тетразольный фрагменты.

Впервые получены ионные жидкости на основе комбинации 1,2,5-оксадиазольного и *N*-метилимидазольного гетероциклов, содержащие эксплозифорные анионы.

Практическая значимость.

Проведено определение ключевых физико-химических и специальных свойств всех полученных в работе энергоёмких структур, в результате чего выявлены наиболее перспективные соединения для дальнейшего изучения в качестве потенциальных взрывчатых веществ.

Созданы и успешно реализованы удобные и эффективные синтетические стратегии конструирования гибридных фармакологически ориентированных *N*-(1,2,5-оксадиазолил)аминотетразолов.

Определены ключевые физико-химические характеристики впервые полученных в работе ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола и *N*-метилимидазола, что позволяет рекомендовать данные соединения для дальнейшего изучения в качестве перспективных компонентов топлив.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка методов конструирования новых энергоёмких структур на основе бифуроксанов, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.
2. Синтез энергоёмких тетрациклических структур на основе фуроксанилазолов, сочленённых азомостиком, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.
3. Разработка метода синтеза фармакологически ориентированных *N*-(гетероарил)аминотетразолов на основе тандема реакций электроциклизации/гидролиза *N*-(гетероарил)азидогидразонов.
4. Синтез ранее неизвестных ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола, определение их ключевых физико-химических и специальных свойств.

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

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Pardubice, Czech Republic, 2020), 6th International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems» (Saint-Petersburg, 2021), IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021), Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, 2021), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2022), The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Moscow, 2022), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Домбай, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20074) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-03-00069).

Структура и объём работы. Представленная работа состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей, списка литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 141 страницах машинописного текста, включает в себя 20 рисунков, 69 схем, 39 таблиц. Библиографический список включает в себя 165 наименований.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным способам построения и функционализации 1,2,5-оксадиазольного цикла с привлечением современных систем сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей, монографий и книг. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно проводил выделение и очистку конечных продуктов реакций. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. ЯМР-исследования синтезированных соединений проводились лично соискателем, а также сотрудниками Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ФГБУН ИОХ РАН Е. Д. Даевой и А. Н. Фахрутдиновым. Рентгеноструктурный анализ некоторых синтезированных соединений проводился в ФГБУН ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН (к.х.н. И. В. Ананьев, к.х.н. А. О. Дмитриенко), а также в Отделе структурных исследований ФГБУН ИОХ РАН. Порошковые рентгеноструктурные исследования некоторых синтезированных соединений были выполнены в Институте физики твёрдого тела им. Ю. А. Осипяна РАН. Определение термической стабильности ряда синтезированных соединений методом дифференциально-сканирующей калориметрии и их чувствительности к механическим воздействиям проводилось коллективом лаборатории энергетических материалов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

2. Обзор литературы

Методы синтеза энергоёмких производных 1,2,4-оксадиазола

В ряду изомерных оксадиазольных структур наиболее высокую энтальпию образования имеют 1,2,5-оксадиазол (фуразан) и его *N*-оксид (фуроксан), что объясняет широкое исследование их производных в качестве энергоёмких материалов нового поколения. Показано, что комбинация различных азольных фрагментов в структуре соединения позволяет достичь сбалансированных характеристик. В случае введения в структуру 1,2,4-оксадиазольного фрагмента стоит ожидать повышения термостабильности соединения, а также снижения чувствительности к механическим воздействиям, т.е. достигается баланс между безопасностью и эффективностью использования. Поэтому одним из наиболее эффективных путей дизайна энергоёмких материалов является комбинирование 1,2,4-оксадиазольного цикла с другими азолами и различными эксплозифорными заместителями ($-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{N}-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})$, $-\text{N}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$). В настоящее время опубликован ряд обзоров [1, 2], содержащих систематизированные сведения о методах синтеза различных производных 1,2,5-оксадиазола, в том числе энергоёмких. Поскольку обширной систематизации данных о синтезе и свойствах энергоёмких производных 1,2,4-оксадиазола не проводилось, литературный обзор настоящей диссертационной работы обобщает сведения о синтезе и свойствах высокоэнергетических соединений, содержащих в структуре 1,2,4-оксадиазольный цикл. Рассмотрены как соединения на основе моно- и би-1,2,4-оксадиазолов, так и структуры, содержащие в своём составе другие азолы, в частности пиразол, 1,2,5-оксадиазол, 1,3,4-оксадиазол, 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол и тетразол. Также в обзоре систематизированы физико-химические и специальные характеристики приведённых соединений.

2.1. Энергоёмкие структуры на основе моно- и би-1,2,4-оксадиазолов

Энергоёмкие структуры на основе 1,2,4-оксадиазола в целом менее распространены по сравнению с соединениями на основе 1,2,5-оксадиазольного цикла, поскольку 1,2,4-оксадиазол имеет сравнительно низкую энтальпию образования (100 кДж/моль) [3] в ряду изомерных азотсодержащих гетероциклов, в то время как энтальпии образования 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и его *N*-оксида (фуроксана) составляют 216 кДж/моль и 226 кДж/моль, соответственно [3]. Тем не менее, в литературе описаны примеры энергоёмких соединений, содержащих в своём составе исключительно 1,2,4-оксадиазол в качестве гетероциклического ядра. Так, в 2012 году из диаминогликольурила был синтезирован 3-нитро-5-гуанидино-1,2,4-оксадиазол **2**, из которого далее был получен ряд энергоёмких структур (схема 1) [4]. Нитрование соединения **2** нитрующей смесью приводит к 3-нитро-5-амино-1,2,4-оксадиазолу **4**,

а при действии $\text{HNO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ получено 5-нитраминопроизводное **5**, выделенное как в свободном виде, так и в виде соли **6**. Кроме того, реакцией Манниха с *tert*-бутиламином получена структура **7**, являющаяся прекурсором для нитраминопроизводного **8**, полученного как напрямую, так и через нитрозопроизводное **9**. В системе $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ структура **9** подвергается расщеплению с образованием оксадиазола **4** с низким выходом. В ряду полученных соединений 3-нитро-5-нитрамино-1,2,4-оксадиазол **5** демонстрирует сравнимую с гексогеном (RDX) эффективность детонации при сравнительно более низкой чувствительности к механическим воздействиям. Авторами работы [4] было выдвинуто предположение, что включение нитро-1,2,4-оксадиазольного фрагмента в структуру соединения позволяет повысить его термическую стабильность и одновременно снизить чувствительность.

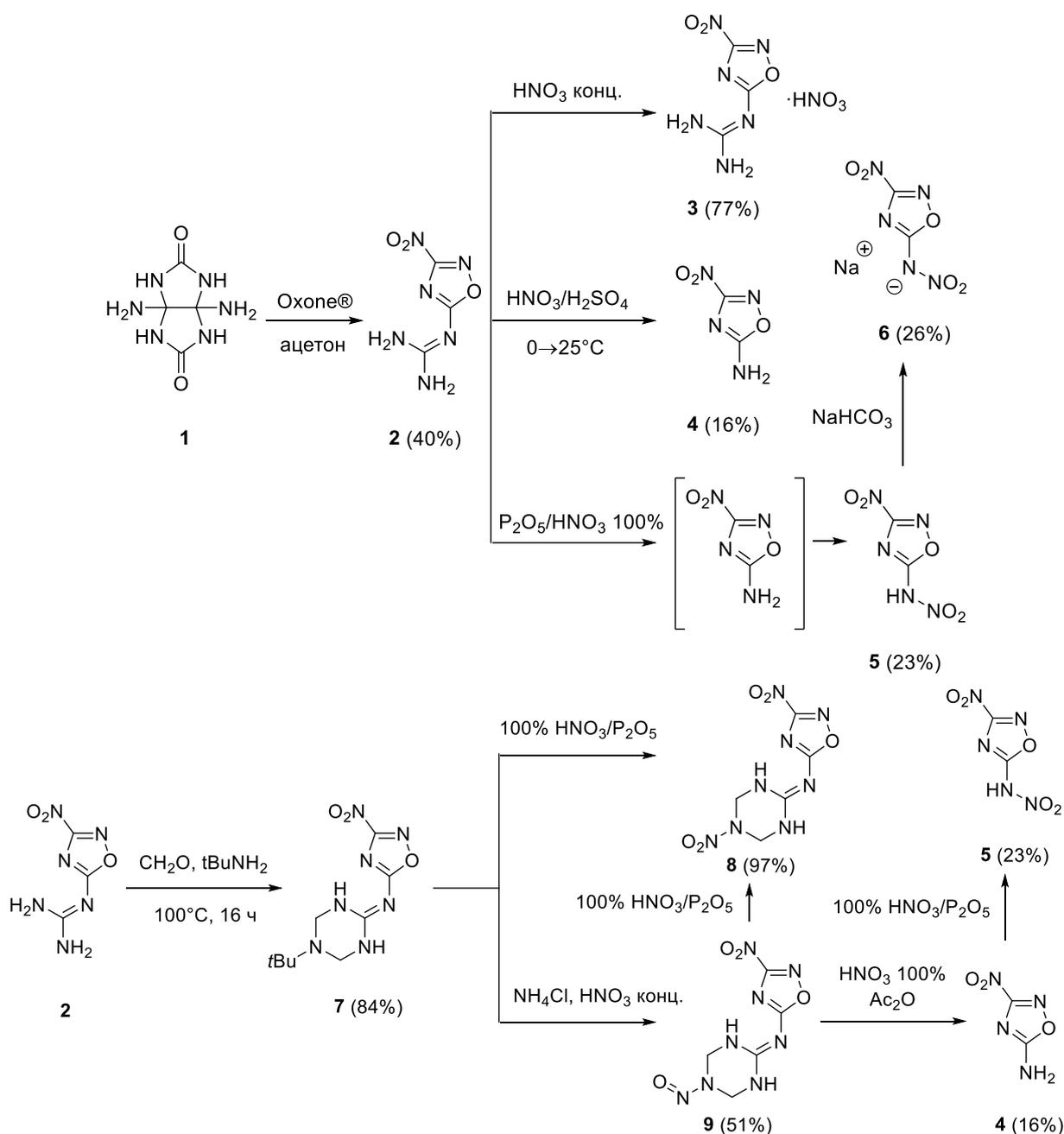


Схема 1

На основе 3-нитро-5-нитрамино-1,2,4-оксадиазола также была синтезирована серия гуанидиниевых энергоёмких солей (схема 2), среди которых соль **5a** обладает наилучшими детонационными характеристиками (таблица 1) [5].

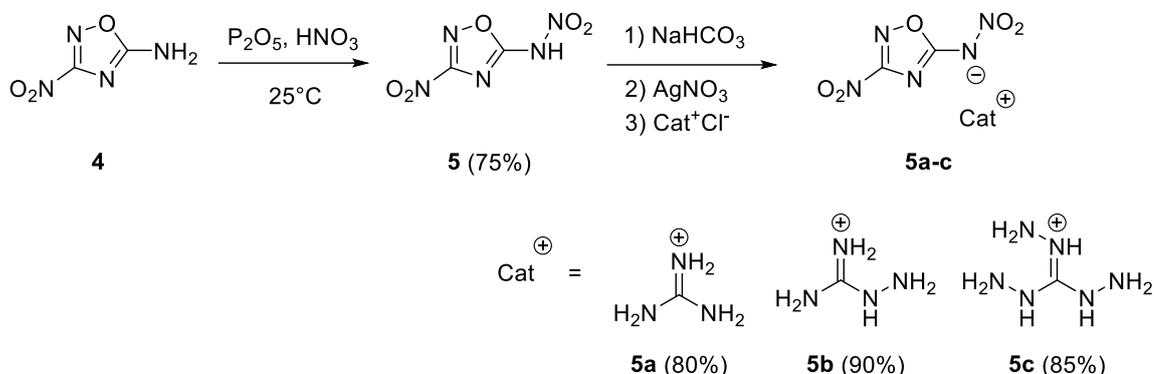


Схема 2

Таблица 1. Энергетические и физико-химические свойства соединений **2, 4, 5, 5a-c, 8 и 9**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f ^o [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	Источник
2	290	1.77	235.1	28.2	8013	>40	[4]
4	265	1.72	177.0	30.3	8316	—	[4]
5	219	1.88	227.7	37.7	9095	15	[4]
5a	258	1.89	226.0	37.6	9319	>40	[5]
5b	205, 227	1.66	341.4	28.7	8526	>40	[5]
5c	155	1.77	554.1	35.0	9354	6	[5]
8	269	1.78	298.2	28.2	8013	10	[4]
9	252	1.77	354.5	26.4	7760	18	[4]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	[6]

Ацилирование 3,5-диамино-1,2,4-оксадиазола **10** этилхлорформиатом приводит к продукту **11**, последующее нитрование которого даёт соединение **12** в виде единственного таутомера, причём образуется исключительно продукт мононитрования. Дальнейшая реакция с гидразингидратом позволяет получить соль **13a**, подкисление которой даёт 3-амино-5-нитрамино-1,2,4-оксадиазол (схема 3). Аммониевая и гидроксиламмониевая соли были синтезированы реакцией с раствором соответствующего основания в метаноле. В ряду полученных структур наиболее перспективной является гидразиниевая соль **13a**, обладающая сравнимыми с гексогеном детонационными параметрами и при этом меньшей чувствительностью (таблица 2) [7].

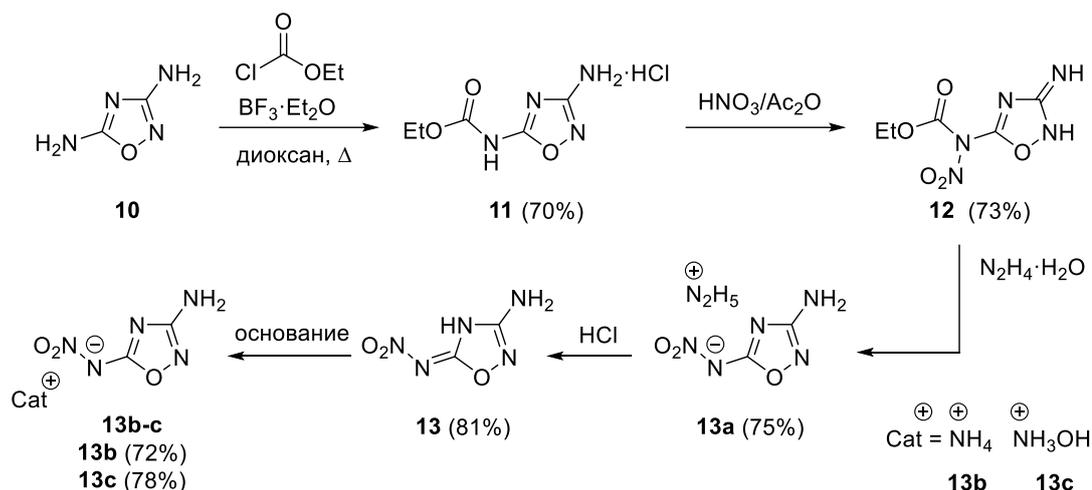
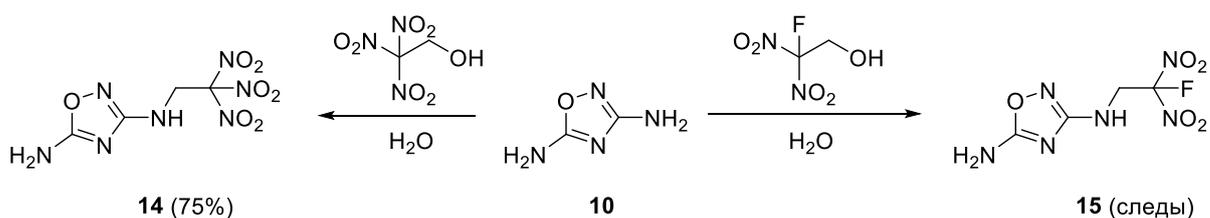


Таблица 2. Энергетические и физико-химические свойства соединений **13**, **13a-c**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
13a	152	1.70	271.2	30.6	8897	20	240	[7]
13*H₂O	168	1.70	-196.3	25.6	8033	40	360	[7]
13b	214	1.68	116.7	27.5	8493	28	360	[7]
13c	144	1.73	179.0	32.5	8854	16	240	[7]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

В работе [8] была изучена реакционная способность 3,5-диамино-1,2,4-оксадиазола в конденсации Манниха с тринитроэтанолом, поскольку тринитроэтильный фрагмент позволяет существенно увеличить кислородный баланс. Было установлено, что в данную реакцию вступает исключительно аминогруппа в третьем положении с образованием структуры **14**. Попытка провести данную реакцию с 2-фтор-2,2-динитроэтанолом, однако, не увенчалась успехом, продукт реакции **15** был получен лишь в следовых количествах (схема 4). Полная характеристика свойств полученного продукта **14** позволяет сравнить их с таковыми у гексогена, при этом соединение **14** имеет чуть более высокий кислородный баланс (-21.3% в сравнении с -21.6% у гексогена).



Доступным способом введения *гем*-динитрометильного фрагмента в структуру энергоёмкого соединения является нитрование хлороксимной группы, связанной с гетероциклическим ядром. Последующее восстановление хлординитрометильного производного **19** иодидом калия приводит к соответствующей соли **20a**; нейтральное соединение **20** образуется после её подкисления. Дальнейший метатезис с азотсодержащими основаниями открывает возможность синтеза ряда энергоёмких солей (схема 5). Полученные соли демонстрируют хорошую термостабильность, удовлетворительную чувствительность к удару и трению в сравнении с металлическими солями *гем*-динитропроизводных и хорошие параметры детонации, сравнимые с тротилом (таблица 3) [9].

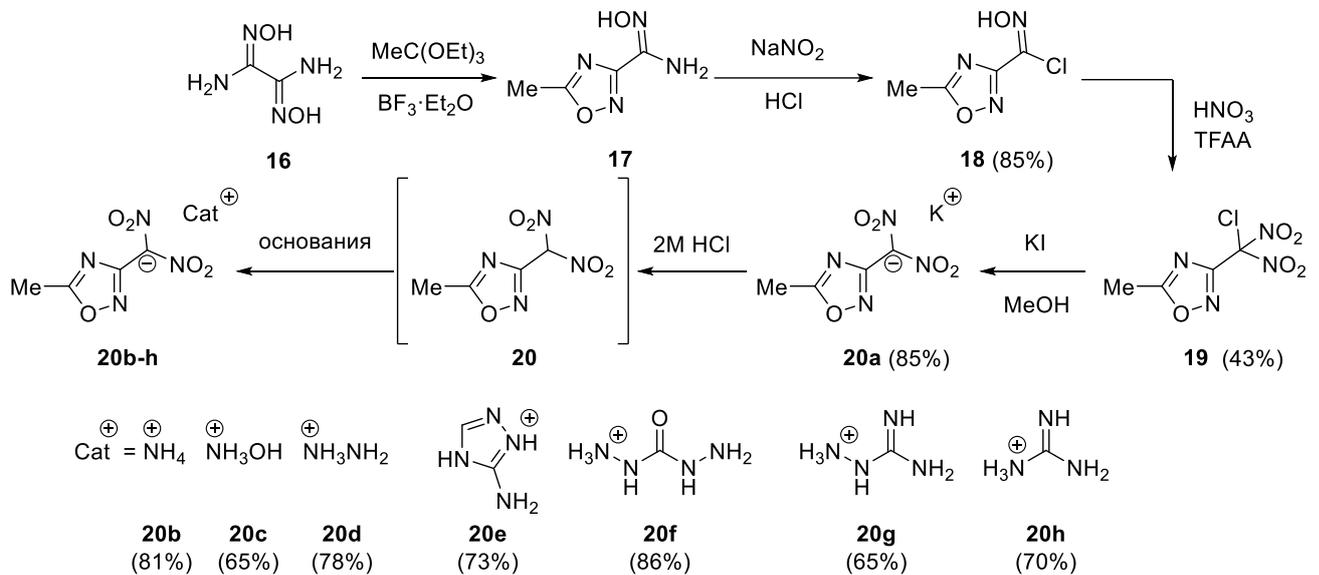


Таблица 3. Энергетические и физико-химические свойства соединений **19**, **20a-h**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
19	—	1.80	—	—	—	—	—	[9]
20a	178	1.86	-198.6	21.2	7125	>40	160	[9]
20b	161	1.67	-71.9	25.2	8002	>40	240	[9]
20c	146	1.70	-25.8	28.4	8239	>40	160	[9]
20d	166	1.67	81.2	26.6	8245	>40	144	[9]
20e	108	1.68	163.3	23.3	7845	>40	324	[9]
20f	137	1.67	4.0	24.8	8084	>40	240	[9]
20g	147	1.65	1.9	23.1	7920	>40	160	[9]
20h	185	1.68	-98.8	22.9	7861	>40	144	[9]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Синтезирована серия тринитрометильных производных 1,2,4-оксадиазола, исходя из амидоксима **21** (схема 6). Реакция с соответствующими хлорангидридами и последующее нагревание реакционной смеси приводит к образованию оксадиазольного цикла, тогда как реакция с дифосгеном даёт оксадиазолоновый фрагмент. Дальнейший щелочной гидролиз и нитрование получаемых кислот приводят к тринитрометильным продуктам **24** и **28**, в то время как попытки нитрования дикислоты **31** приводят к разложению исходного соединения [10].

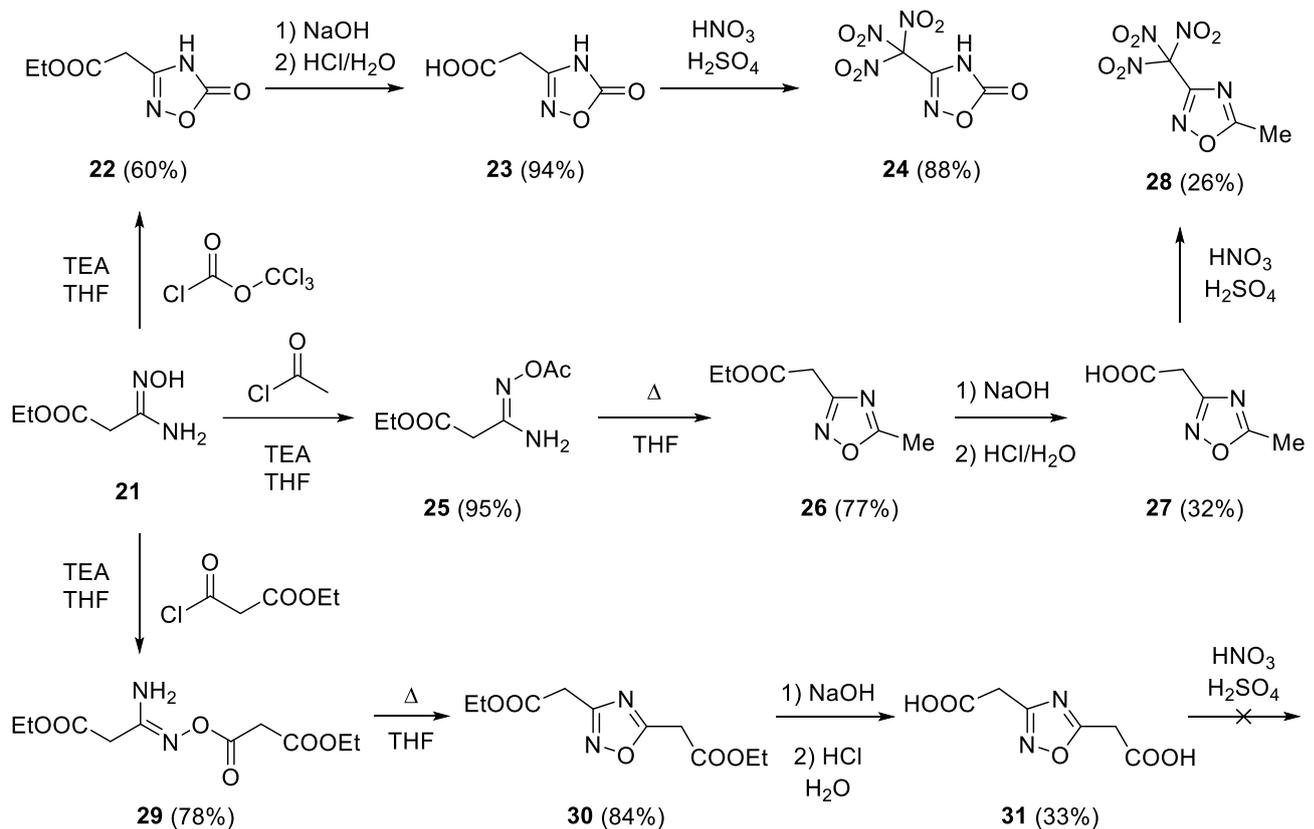


Схема 6

Оксадиазолоновое производное дополнительно подвергли алкилированию диметилсульфатом и этилбромацетатом с последующим получением структур **32** и **34**, которые были подвергнуты гидролизу для образования соответствующих кислот [10]. Нитрование кислоты **35** позволяет получить тринитрометильное производное **36**, тогда как дикислота **33** разлагается в этих условиях. При нитровании эфиров **22**, **26** и **30** удаётся дополнительно получить соответствующие карбоксиэтилдинитропроизводные, которые переводятся в солевую форму реакцией с гидроксидом калия или бария, а соединение **39** — с раствором аммиака (схема 7). Полученные структуры имеют высокий положительный кислородный баланс и детонационные параметры, сравнимые с PETN (таблица 4).

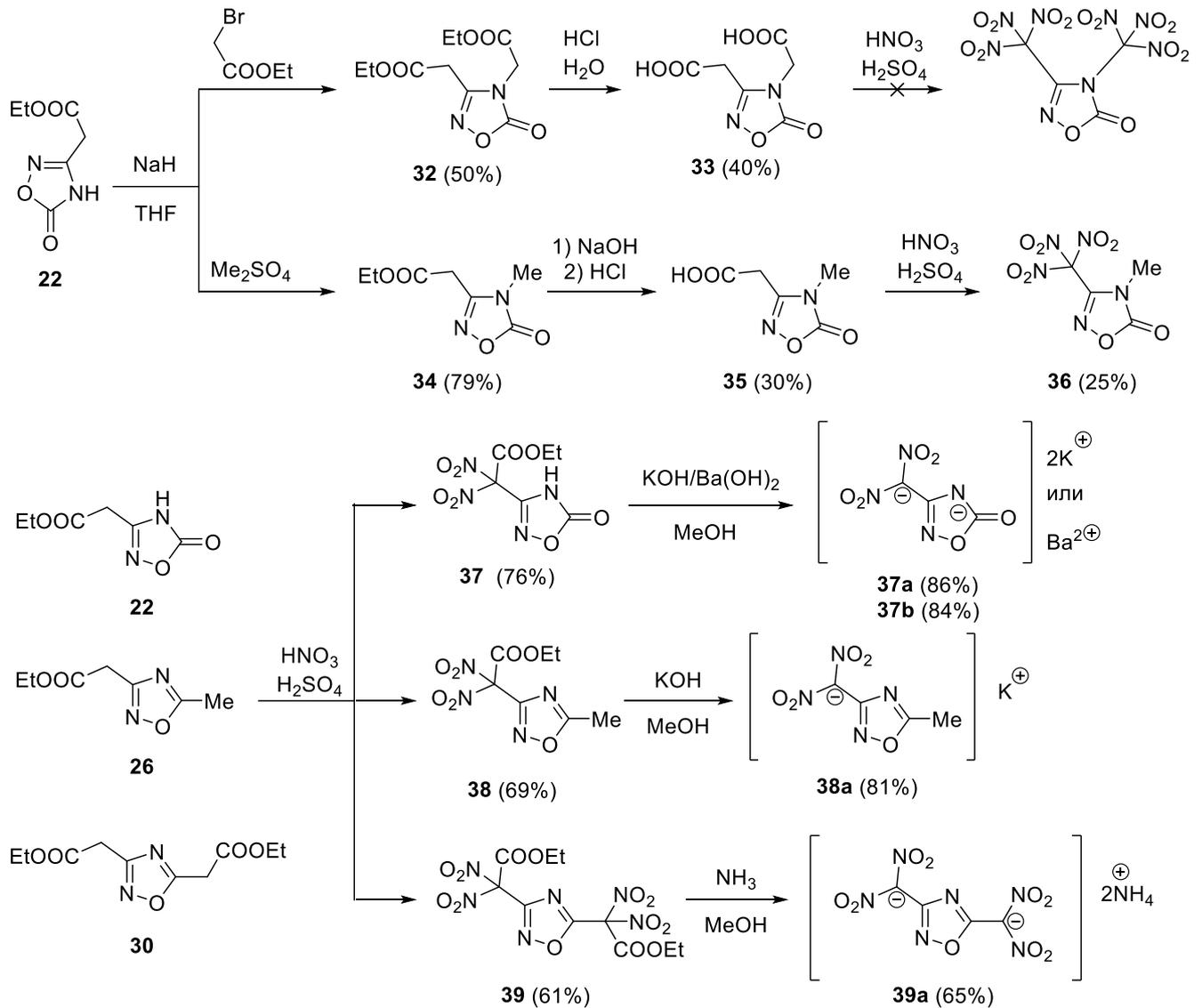


Схема 7

Схожим образом из *N*-цианоимидата **41** удалось получить этиловый эфир amino-(1,2,4-оксадиазолил)уксусной кислоты, причём в зависимости от порядка смешения реагентов образуется либо 5-аминоизомер **42**, либо 3-аминоизомер **43**. Последующее окислительное сочетание с использованием перманганата калия в кислой среде приводит к соответствующим азопроизводным, которые подвергаются дальнейшему нитрованию (схема 8). Последующее нитрование соединения **44** приводит к разрыву C—N связи с образованием 3-(динитрометил)-1,2,4-оксадиазол-5-она, тогда как структура **46** сохраняется в данных условиях. Гидразиниевая соль **47b** имеет достаточно высокую плотность и обладает сравнимыми с гексогеном детонационными параметрами (таблица 4) [11]. Выходы соединений **42**, **43**, **46**, **47** и **47b** в первоисточнике, однако, не были приведены.

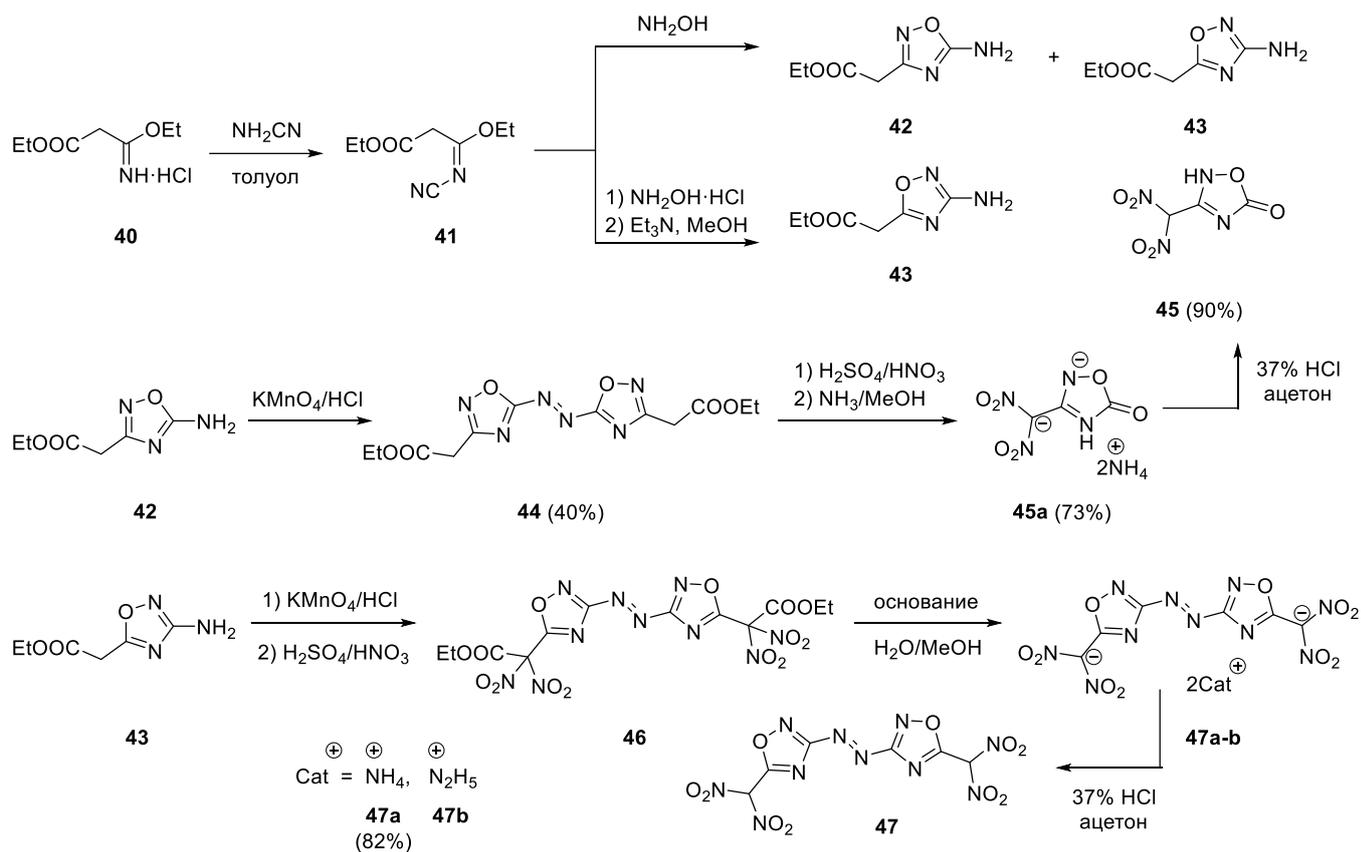


Таблица 4. Энергетические и физико-химические свойства соединений **24, 28, 36, 37a-b, 38a, 39a, 45, 45a, 47, 47a-b**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
24	112	1.95	142.0	33.1	8798	25	324	[10]
28	148	1.84	43.0	34.6	8779	30	324	[10]
36	119	1.80	133.0	34.6	8804	30	324	[10]
37a	219	2.16	—	—	—	3	120	[10]
37b	145	2.07	—	—	—	10	160	[10]
38a	165	1.92	—	—	—	4	120	[10]
39a	130	1.75	—	—	—	3	120	[10]
45	76	1.85	-236.9	31.3	8454	6	40	[11]
45a	114	1.71	-477.3	24.5	7937	13	240	[11]
47	123	1.81	332.9	33.2	8764	6	120	[11]
47a	173	1.74	126.0	29.8	8348	12	240	[11]
47b	166	1.78	434.9	33.2	8724	10	240	[11]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]
PETN	202	1.75	480.0	31.6	8525	3	60	[10]

Важным исходным соединением для синтеза энергоёмких структур на основе 1,2,4-оксадиазола является диаминоглиоксим, циклизация которого позволяет получать как моно-, так и биоксадиазольные структуры. Так, его конденсация с диэтилмалонатом и последующее нитрование смесью азотной и серной кислот приводят к би-1,2,4-оксадиазольному производному **48**. Дальнейшее действие нитрующей смесью и последующая реакция продукта **49** с азотсодержащими основаниями открывает возможность синтеза энергоёмких динитрометил-1,2,4-оксадиазольных солей (схема **9**) [12].

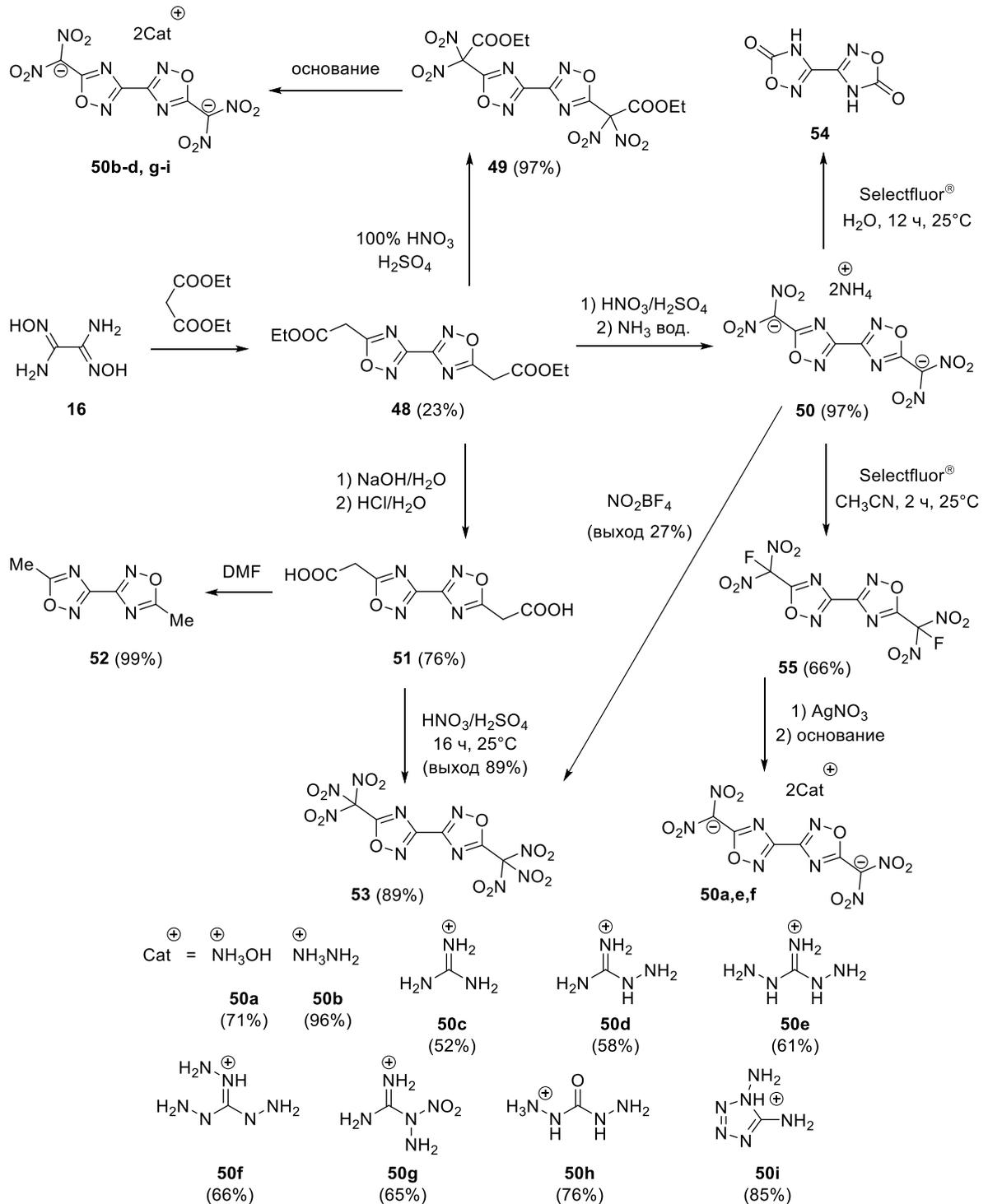


Схема 9

Среди полученных структур гидроксиламмониевая соль **50a** имеет очень высокую плотность (1.95 г/см³) (таблица 5). Кроме того, аммониевую соль **50** далее использовали для синтеза безводородных структур **53** [13] и **55** [14], которые также имеют крайне высокие плотности и детонационные параметры, соизмеримые с таковыми у гексогена (таблица 5). Поскольку нитрование соли **50** приводило к низкому выходу соединения **53** — был разработан более эффективный метод синтеза, заключающийся в нитровании кислоты **51** нитрующей смесью [14]. Стоит отметить, что введение атома фтора вместо одной из нитрогрупп существенно повышает термостабильность соединения и понижает его чувствительность к трению.

Таблица 5. Энергетические и физико-химические свойства соединений **50**, **50a-i**, **53**, **55**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
50	223	1.90	-91.6	35.0	8618	6	252	[12]
50a	156	1.95	41.1	39.4	8935	4	108	[12]
50b	135	1.76	—	—	—	40	288	[12]
50c	239	1.75	-73.4	27.0	8038	35	360	[12]
50d	141	1.70	148.6	26.6	8078	6	360	[12]
50e	197	1.66	386.3	26.3	8108	20	288	[12]
50f	204	1.73	595.1	29.8	8513	2	216	[12]
50g	149	1.85	593.1	36.6	8872	7	120	[12]
50h	197	1.79	188.5	31.6	8508	5	252	[12]
50i	178	1.84	920.5	34.3	8744	2	108	[12]
53	124	1.94	61.9	34.5	8814	10	80	[14]
55	151	1.96	-362.4	30.1	8367	10	192	[14]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

На основе циклизации диаминоглиоксима с хлороксоэтилацетатом был разработан метод синтеза би(1,2,4-оксадиазол)бисметилендинитрата **53** (схема 10), в ходе оптимизации условий которого удалось увеличить выход целевого соединения более чем в пять раз [15]. Полученный материал предлагается как в качестве потенциального плавкого взрывчатого вещества, так и энергоёмкого пластификатора.

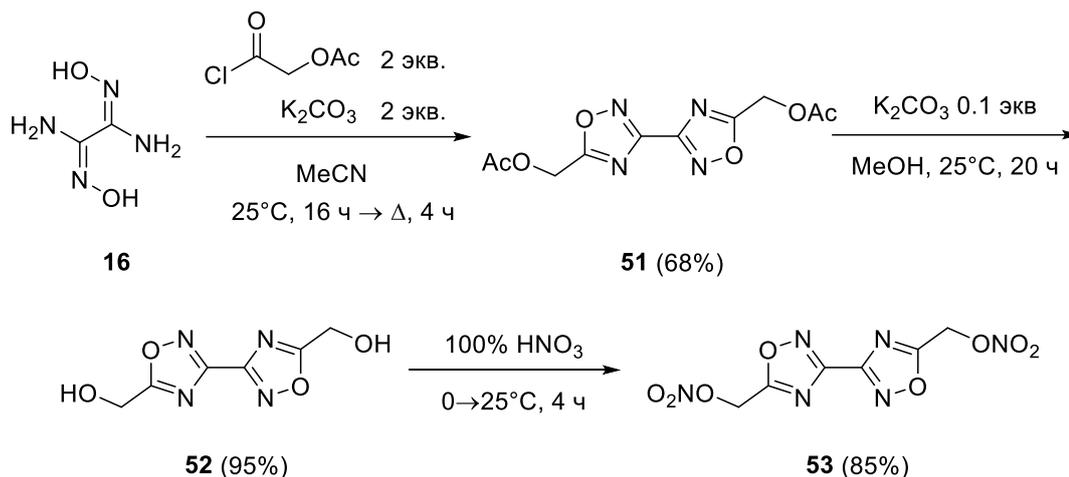


Схема 10

Данная методология синтеза также была использована при получении ряда азидометильных энергоёмких структур на основе как 1,2,4-оксадиазола, так и его комбинации с 1,2,5-оксадиазольным циклом. Для циклизации использовался хлорацетилхлорид, после чего атомы хлора в продукте реакции успешно замещались на азидогруппу (схема 11) [16]. Полученные соединения являются жидкими при комнатной температуре, имеют высокую энтальпию образования, а также менее чувствительны к удару в сравнении с тринитротолуолом, обладая при этом сравнимыми с ним характеристиками детонации (таблица 6).

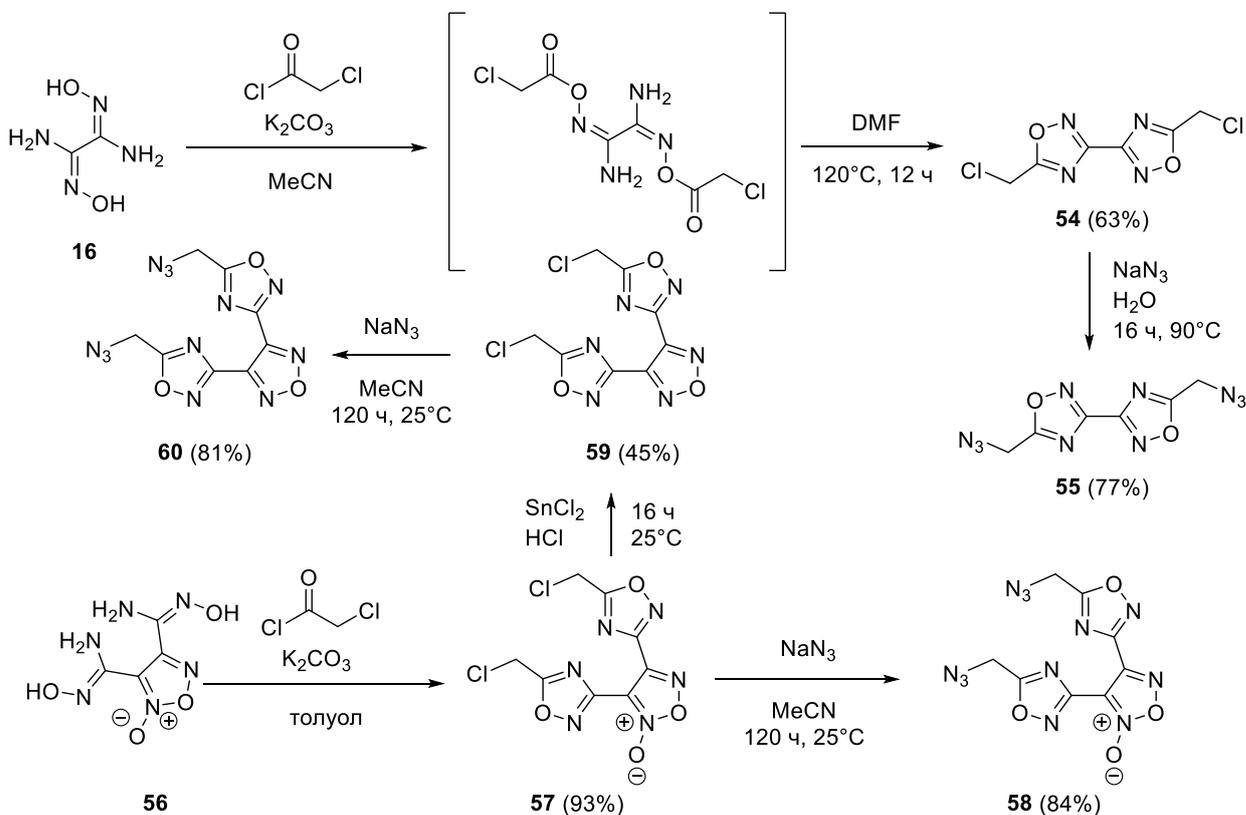
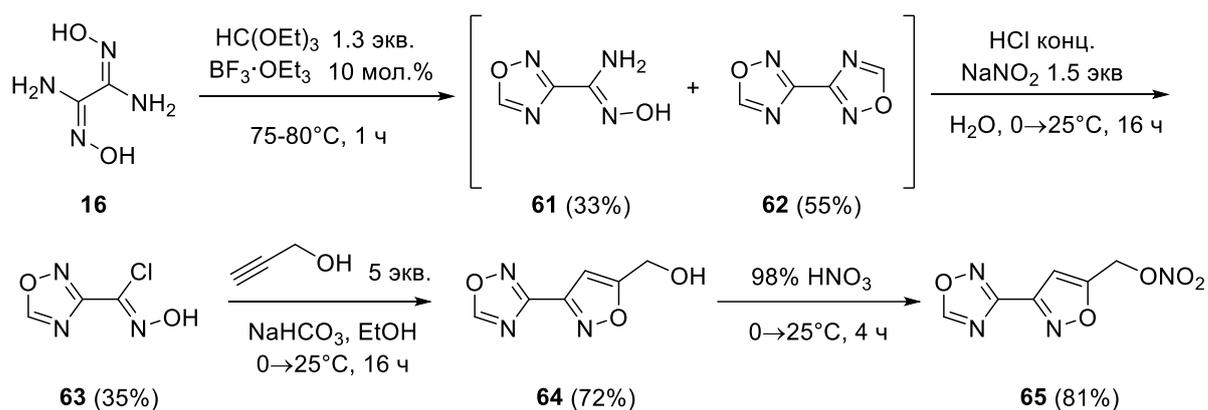


Схема 11

Таблица 6. Энергетические и физико-химические свойства соединений **53**, **55**, **58**, **60**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
53	183.4	1.83	-79.4	29.4	8180	8.7	282	[15]
55	209	1.65	781.5	19.2	7221	>40	>360	[16]
58	210	1.80	1079.9	26.1	8071	20	—	[16]
60	193	1.75	1072.9	22.7	7672	40	—	[16]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

В работе [17] было осуществлено объединение в структуре 1,2,4-оксадиазольного цикла и изоксазольного фрагмента, содержащего нитратометильный заместитель. При попытке получить исходное соединение **61** циклизацией диаминоглиоксима с триэтилортоформиатом образуется смесь продуктов моно- и бисциклизации в виде сокристалла. Действие на полученный сокристалл нитритом натрия в концентрированной HCl, однако, приводит к выпадению аналитически чистого гидроксимоилхлорида **63**. Образование изоксазольного цикла в структуре **64** достигается за счёт [3+2]-циклоприсоединения пропаргилового спирта к гидроксимоилхлориду **63** (схема 12). Дальнейшее нитрование приводит к конечному продукту **65**, который обладает сравнимыми с тринитротолуолом детонационными параметрами, а также плавится без разложения при температуре 76.6 °C (T_{разл.} = 184.5 °C) (таблица 7), что позволяет потенциально использовать его как плавкое взрывчатое вещество.



Авторами работы [18] был предложен удобный метод синтеза 5,5'-диамино-3,3'-би(1,2,4-оксадиазола), заключающийся в циклизации диаминоглиоксима с использованием трихлоруксусного ангидрида и замене трихлорметильной группы на аминогруппу с использованием метанольного раствора аммиака. Последующее нитрование с образованием

динитраминопроизводного **68** и реакция с основаниями позволяют получить ряд энергоёмких солей (схема **13**). Среди полученных соединений гидроксиламмониевая соль **68b** обладает наилучшими детонационными параметрами, превышающими таковые у гексогена (таблица **7**).

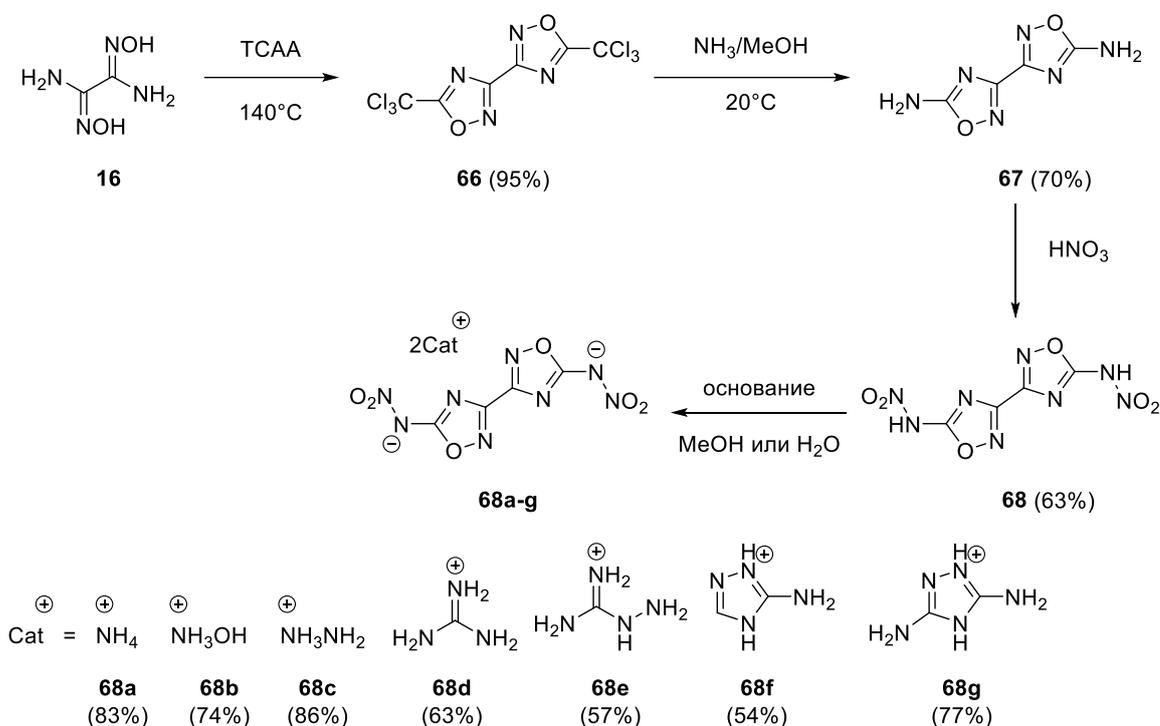


Таблица 7. Энергетические и физико-химические свойства соединений **65**, **68**, **68a-g**

Соединение	$T_{\text{разл.}}$ [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
65	185	1.64	-5.8	21.0	7087	>15	>360	[17]
68	137	1.86	175.8	31.8	8388	8	128	[18]
68a	245	1.73	-3.0	26.9	7881	44	240	[18]
68b	190	1.88	110.0	36.2	8916	4	192	[18]
68c	223	1.79	304.6	31.4	8421	3	160	[18]
68d	317	1.65	-3.4	21.5	7154	10	>360	[18]
68e	237	1.63	230.6	22.6	7369	13	>360	[18]
68f	248	1.76	508.8	25.1	7562	5	240	[18]
68g	195	1.80	410.0	25.3	7553	5	252	[18]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Похожая синтетическая схема была реализована при получении нового типа энергоёмких структур, представляющих собой производные би-1,2,4-оксадиазола, сочленённые метиленовым фрагментом для снижения чувствительности целевого соединения (схема **14**).

При нитровании азотной кислотой продукт **71** не удаётся извлечь из водной фракции, поэтому решено было использовать N_2O_5 в качестве нитрующего агента, что позволяет сильно упростить процесс выделения и очистки продукта реакции [19]. Полученные соединения обладают хорошей термостабильностью и умеренной чувствительностью к механическому воздействию. В ряду солей гидразиниевая соль **71b** имеет наиболее высокие детонационные параметры (таблица 8).

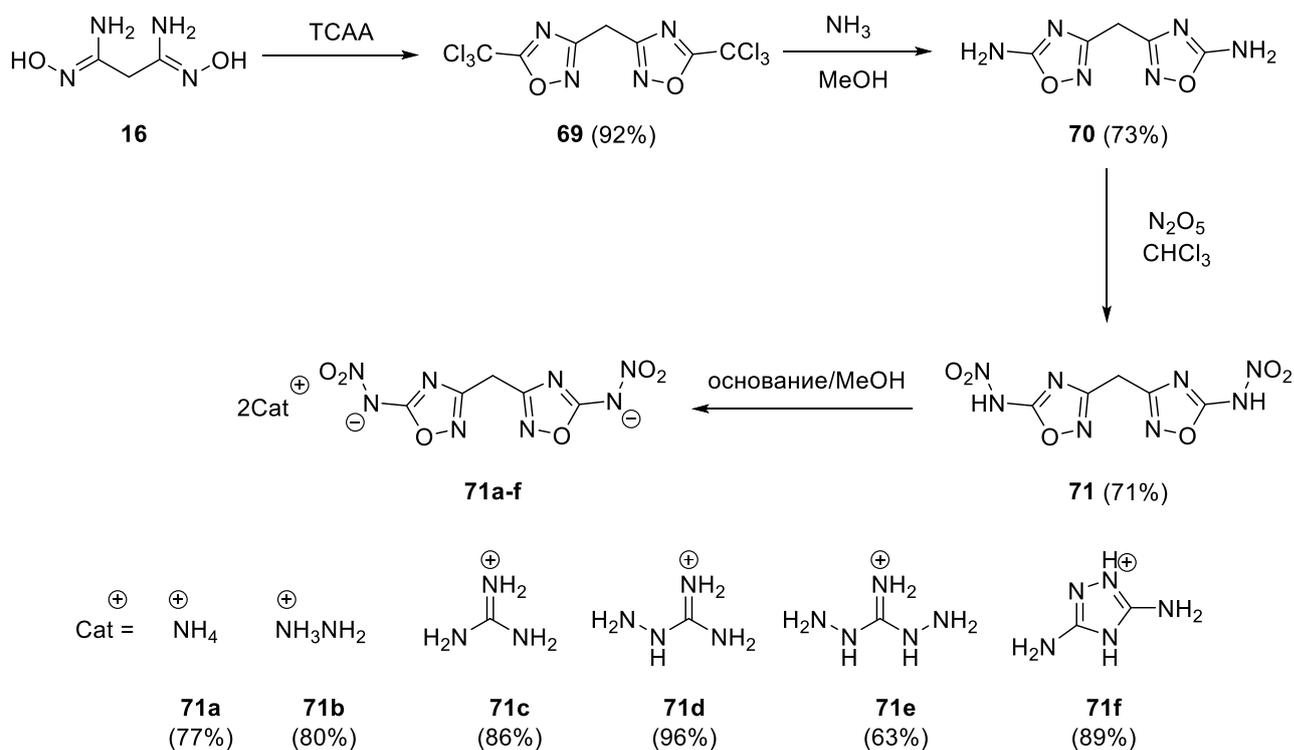


Таблица 8. Энергетические и физико-химические свойства соединений **71**, **71a-f**

Соединение	$T_{\text{разл.}}$ [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
71	152	1.74	115.9	26.4	7787	5	160	[19]
71a	209	1.76	-39.1	26.5	7775	8	324	[19]
71b	148	1.69	300.5	27.1	7962	3	96	[19]
71c	195	1.57	-14.8	19.1	6845	11	>360	[19]
71d	199	1.61	198.9	23.4	7511	9	192	[19]
71e	183	1.68	429.3	24.9	7661	7.5	128	[19]
71f	192	1.73	389.1	23.0	7291	14	168	[19]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

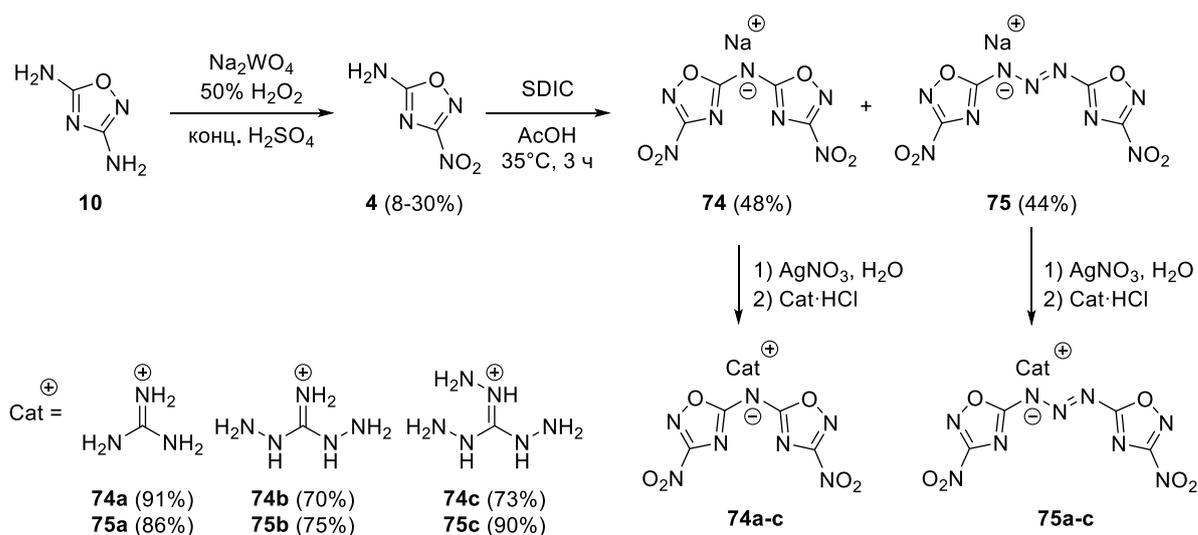


Схема 16

Таблица 9. Энергетические и физико-химические свойства соединений **72**, **73**, **73a-c**, **74**, **74a-c**, **75**, **75a-c**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	Источник
72	355	1.73	334.3	23.4	7980	>40	[20]
73	123	1.70	-80.8	20.7	7363	>40	[20]
73a	237	1.68	-463.9	16.7	7006	>40	[20]
73b	140	1.69	-115.4	22.1	7875	>40	[20]
73c	112	1.67	-306.3	22.7	7222	>40	[20]
74	249	1.80	126.0	25.0	7701	20	[21]
74a	241	1.80	124.0	29.0	8351	>40	[21]
74b	197	1.69	347.3	26.5	8205	>40	[21]
74c	171	1.74	470.7	29.4	8542	30	[21]
75	227	1.85	405.2	29.0	8180	>40	[21]
75a	206	1.62	416.1	24.2	7894	>40	[21]
75b	189	1.62	628.2	25.4	8084	>40	[21]
75c	166	1.60	758.4	25.3	8118	25	[21]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	[6]

Аналогичным методом получен продукт нитрования обеих аминогрупп в структуре азопроизводного **42**, и последующий метатезис с азотсодержащими основаниями позволяет синтезировать ряд энергоёмких солей (схема **17**), среди которых гидросиламмониевая соль является наиболее перспективным энергоёмким соединением, сочетающим в себе высокую эффективность детонации в сочетании с приемлемой термической стабильностью и чувствительностью (таблица **10**) [22].

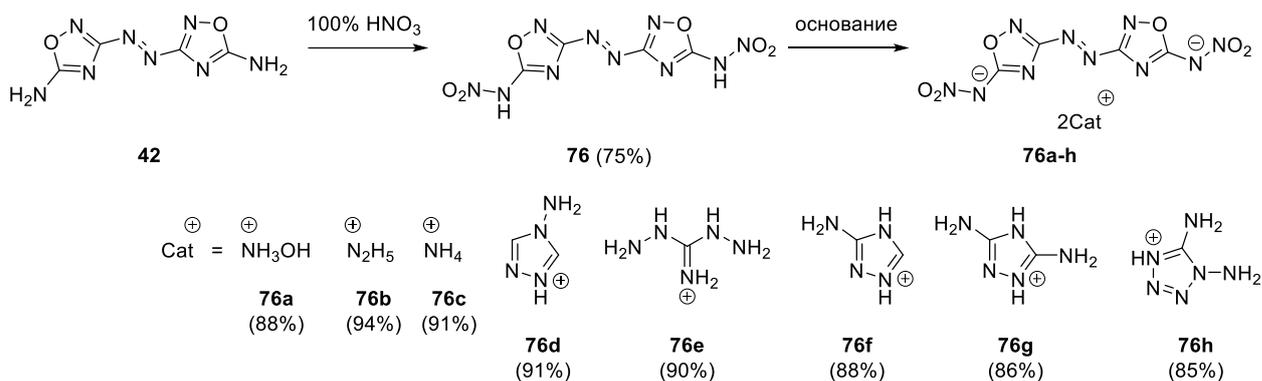


Таблица 10. Энергетические и физико-химические свойства соединений **76**, **76a-h**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
76	140	1.90	487.2	37.5	9190	2	10	[22]
76a	169	1.86	514.2	39.2	9243	10	160	[22]
76b	175	1.81	726.5	35.8	9240	8	120	[22]
76c	261	1.75	411.8	31.1	8670	12	240	[22]
76d	213	1.74	1220.0	29.2	8557	20	240	[22]
76e	160	1.71	711.5	27.6	8570	17	160	[22]
76f	241	1.74	938.6	27.5	8381	18	160	[22]
76g	183	1.76	904.8	27.7	8466	16	160	[22]
76h	188	1.74	1685.6	32.8	8955	12	120	[22]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

В качестве линкера между азотсодержащими гетероциклами, помимо азогрупп и метиленовых мостиков, возможно использование этенового фрагмента [23], поскольку общая планарная структура целевого соединения позволяет понизить чувствительность в сравнении с аналогичными структурами, содержащими азолинкер, а также повысить плотность соединения. Исходное соединение **8** было получено присоединением гидроксилamina к фумаронитрилу, далее циклизация с трифтор- и трихлоруксусным ангидридом даёт соответственно продукты **79** и **80**. Замена CCl₃-группы на амин реакцией с газообразным NH₃ даёт продукт **81**, а дальнейшее нитрование и метатезис с основаниями приводят к динитраминопроизводному **82** и его энергоёмким солям (схема **18**). Среди полученных структур соли **82c** и **82d** обладают приемлемой чувствительностью и хорошими детонационными характеристиками (таблица **11**), которые позволяют потенциально использовать их в качестве энергоёмких материалов [24].

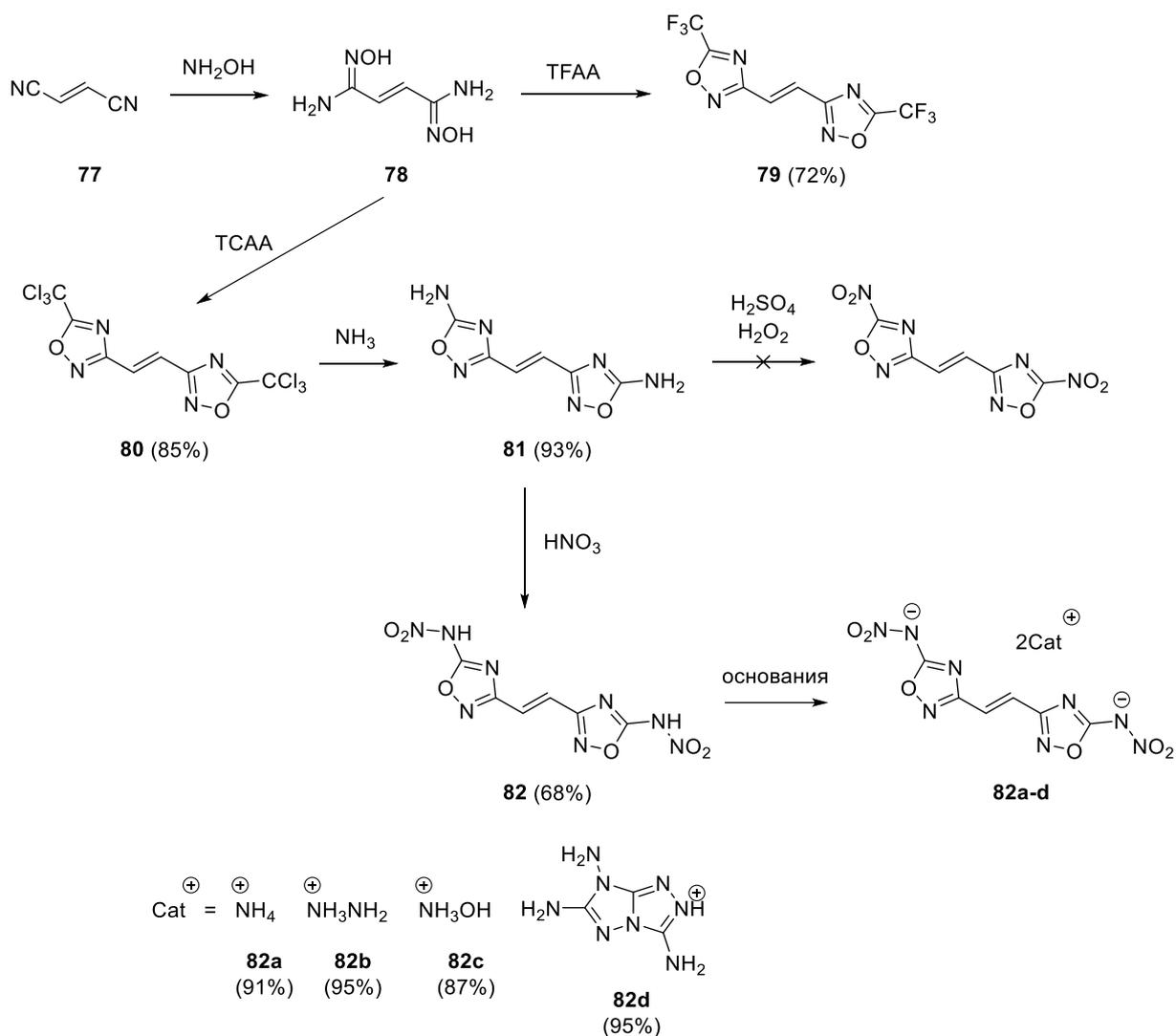


Схема 18

Таблица 11. Энергетические и физико-химические свойства соединений **79**, **82**, **82a-d**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
79	143	1.83	-1041.7	11.5	5535	40	360	[24]
82	153	1.81	482.4	29.9	8382	13	240	[24]
82a	249	1.70	260.1	24.7	8037	18	360	[24]
82b	204	1.72	585.0	28.3	8548	18	360	[24]
82c	195	1.81	365.0	32.2	8778	15	360	[24]
82d	267	1.78	1444.9	33.4	9305	20	360	[24]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

2.2. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4-оксадиазольного и пиразольного циклов

Пиразольный цикл долгое время привлекает внимание исследователей благодаря своей высокой термической стабильности, а также возможности химической модификации и введения в кольцо необходимых функциональных групп, в частности амино-, нитрамино- и нитрогрупп [25, 26]. В частности, из коммерчески доступной 1*H*-пиразол-3-карбоновой кислоты синтезирован ряд энергоёмких структур, содержащих пиразольный и 1,2,4-оксадиазольный гетероциклы. Для синтеза полициклических предшественников **85** и **86** проводили реакцию циклизации хлорангида **84** с пиразолиламидоксимом и диаминоглиоксимом, соответственно. Дальнейшее нитрование пиразольного цикла в положения С3 и С4 осуществляется в различных условиях: использование нитрующей смеси азотной и серной кислот приводит к 4-нитропроизводному, в то время как 3-нитропроизводное образуется при действии избытка смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида (схема **19**) [27]. Среди полученных соединений продукты **89** и **90** имеют сравнимые с гексогеном скорость и давление детонации, при этом будучи менее чувствительными (таблица **12**), а структуры **93** и **94** обладают наилучшими детонационными параметрами.

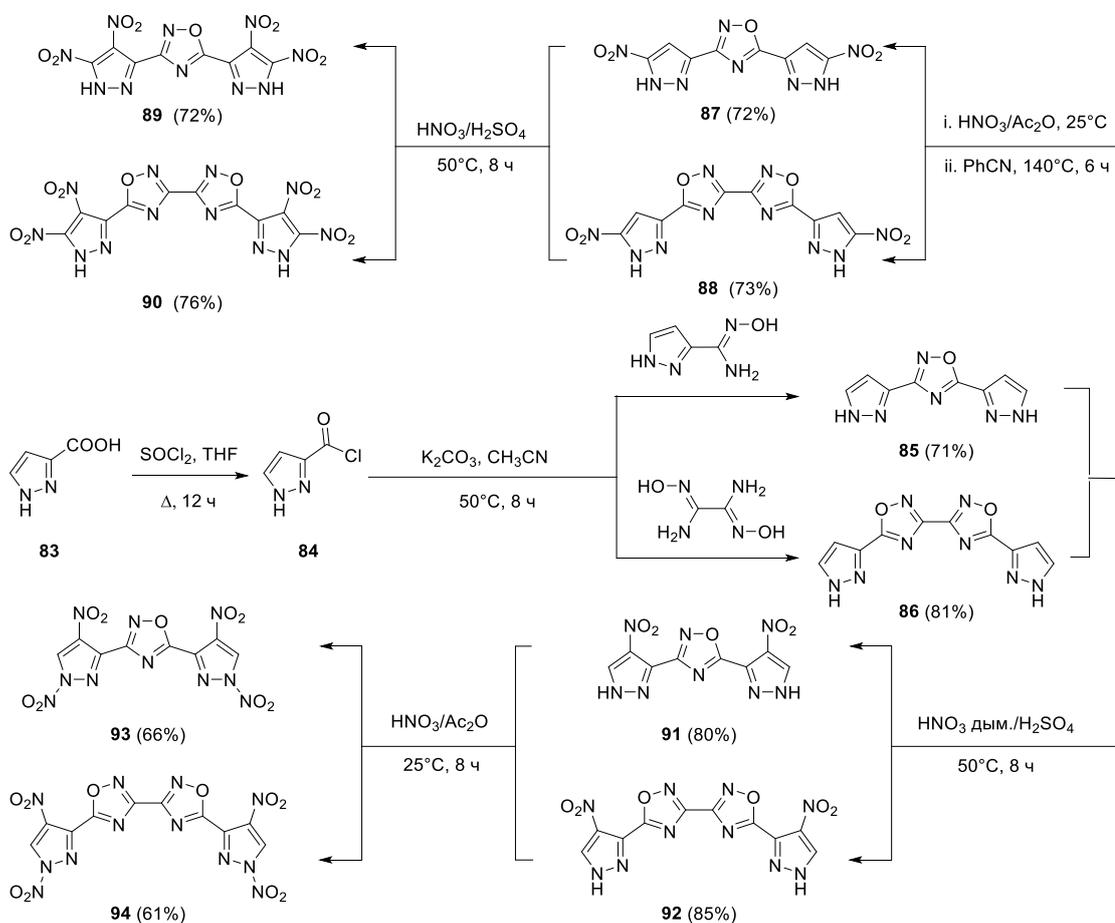


Схема 19

Таблица 12. Энергетические и физико-химические свойства соединений 89-94

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
89	274	1.84	659.8	34.0	8741	33	>360	[27]
90	272	1.86	789.3	33.4	8685	31	>360	[27]
91	314	1.77	548.5	26.4	8027	>40	>360	[27]
92	317	1.78	676.9	25.2	7991	>40	>360	[27]
93	156	1.82	825.4	35.1	8904	17	250	[27]
94	172	1.83	992.5	34.5	8867	8	160	[27]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

В 2022 г. был осуществлён синтез высокоэнергетических молекул, содержащих три различных азота в своём составе: пиразол, фуразан и 1,2,4-оксадиазол. Циклизация амидоксима **95** с 1*H*-пиразол-3-карбонилхлоридом приводит к трициклическому производному **96**. Его окисление смесью 98%-й серной кислоты и 30%-й перекиси водорода приводит к продукту **97** с выходом 68%. Затем происходит введение нитрогруппы в пиразольный цикл с использованием различных синтетических стратегий с образованием структур **99** и **101** (схема 20) [28]. Структура **101** имеет высокую плотность (1.876 г/см³), хорошие скорость и давление детонации, превышающие таковые у гексогена, приемлемые значения чувствительности и удовлетворительную термическую стабильность (таблица 13).

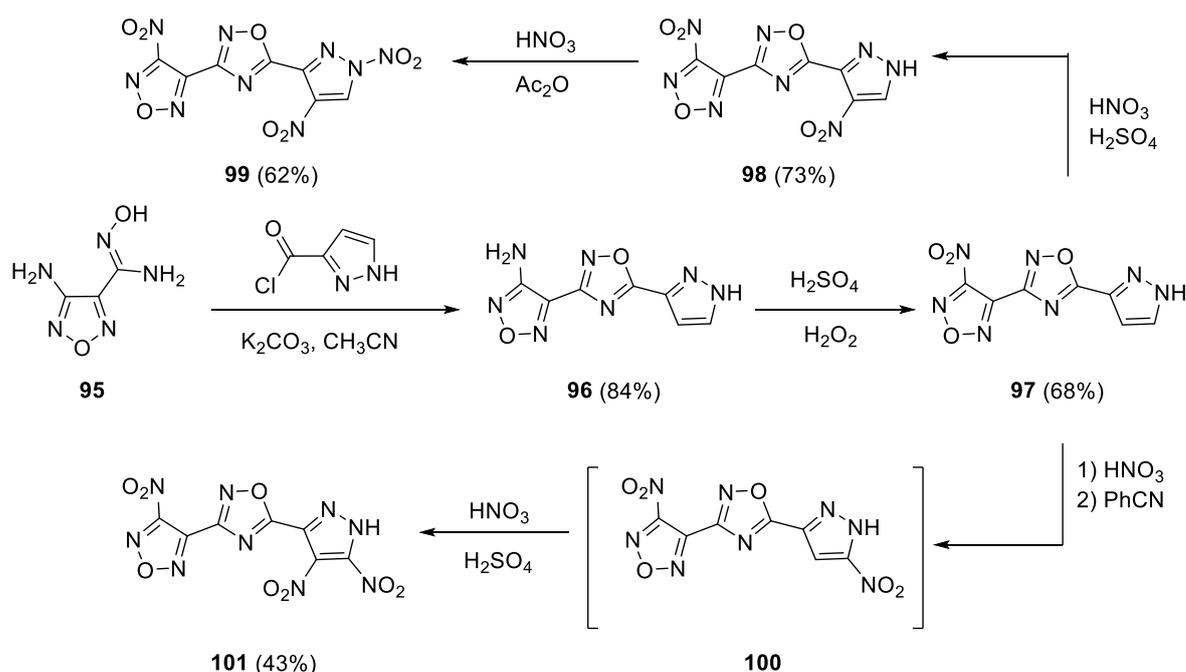


Схема 20

Поскольку атом водорода в структуре **101** обладает высокой кислотностью ввиду присутствия в цикле двух электроноакцепторных нитрогрупп, была попытка перевести данное соединение в форму соли, действуя слабым основанием (водным раствором аммиака). Вместо этого, однако, наблюдается замещение нитрогруппы на аминогруппу, а энергоёмкие соли удаётся получить после нитрования продукта **102** дымящей азотной кислотой и последующего действия водным раствором аммиака, гидразин-гидрата или гидроксиламина (схема **21**). Полученные соли имеют соизмеримые с нейтральным соединением физико-химические и энергетические характеристики.

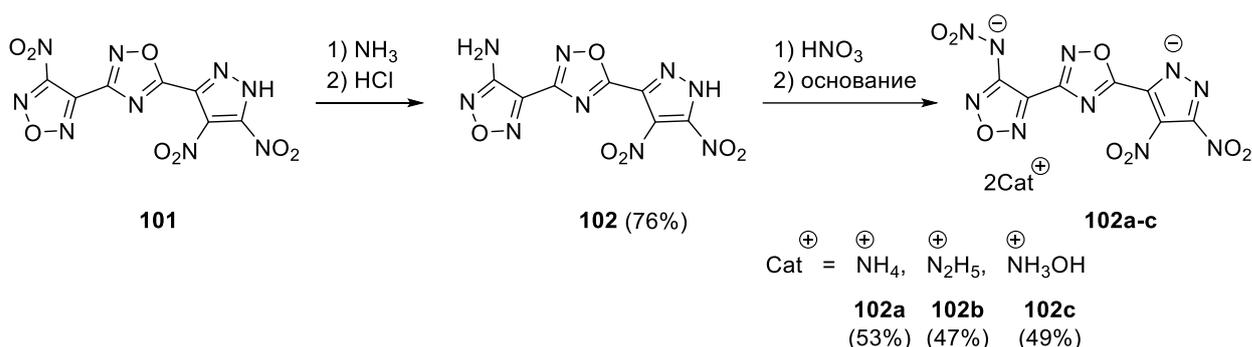


Схема 21

Таблица 13. Энергетические и физико-химические свойства соединений **98-99, 101-102, 102a-c**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
98	172	1.85	773.0	36.4	9067	18	200	[28]
99	272	1.85	648.0	32.5	8665	35	>360	[28]
101	265	1.88	707.0	36.7	9094	24	300	[28]
102	215	1.84	636.0	32.2	8609	28	320	[28]
102a	197	1.79	563.0	32.0	8618	30	360	[28]
102b	181	1.83	841.0	35.0	8996	22	240	[28]
102c	182	1.83	699.0	36.3	8942	26	300	[28]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Группа Ming при конструировании энергоёмких структур, объединяющих в своём составе 5-нитрамино-3,4-динитропиразол и 5-нитрозамино-1,2,4-оксадиазол, сочленённые метиленовым мостиком, применила схожую схему синтеза (схема **22**) [29]. При изучении их энергоёмких параметров выяснилось, что соединение **107** крайне чувствительно ввиду наличия большого числа энергоёмких заместителей и при этом обладает хорошими характеристиками детонации (таблица **14**), что позволяет рассматривать его в качестве инициирующего взрывчатого вещества.

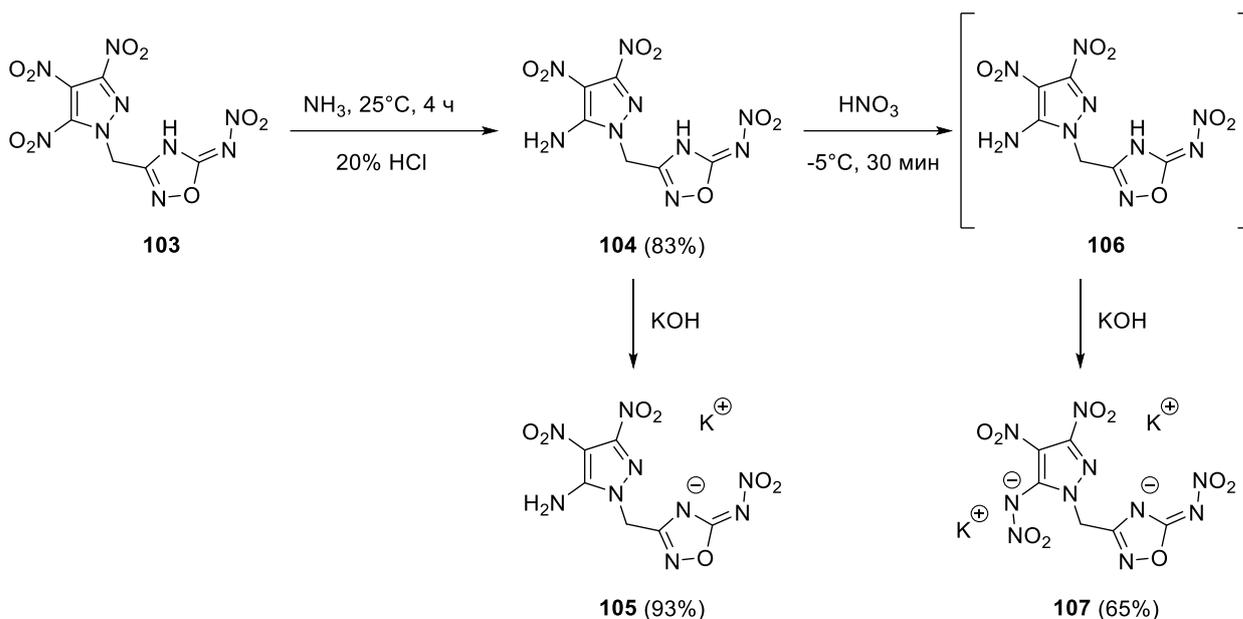


Таблица 14. Энергетические и физико-химические свойства соединений **104**, **105**, **107**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
104	201.0	1.80	502.9	32.0	8402	12	200	[29]
105	199.7	1.93	252.1	26.9	7704	6	100	[29]
107	230.8	2.04	685.6	30.9	8059	1.2	40	[29]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Позднее, в 2021 г., той же группой были синтезированы аналогичные энергоёмкие структуры, отличающиеся набором заместителей у полинитропиразольного цикла (схема **23**) [30]. Среди полученных структур азосоединение **112** обладает лучшей термической стабильностью, хорошими детонационными параметрами и средней чувствительностью к механическому воздействию (таблица **15**). Структура **114** по своим детонационным характеристикам сравнима с гексогеном, но при этом крайне чувствительна к удару.

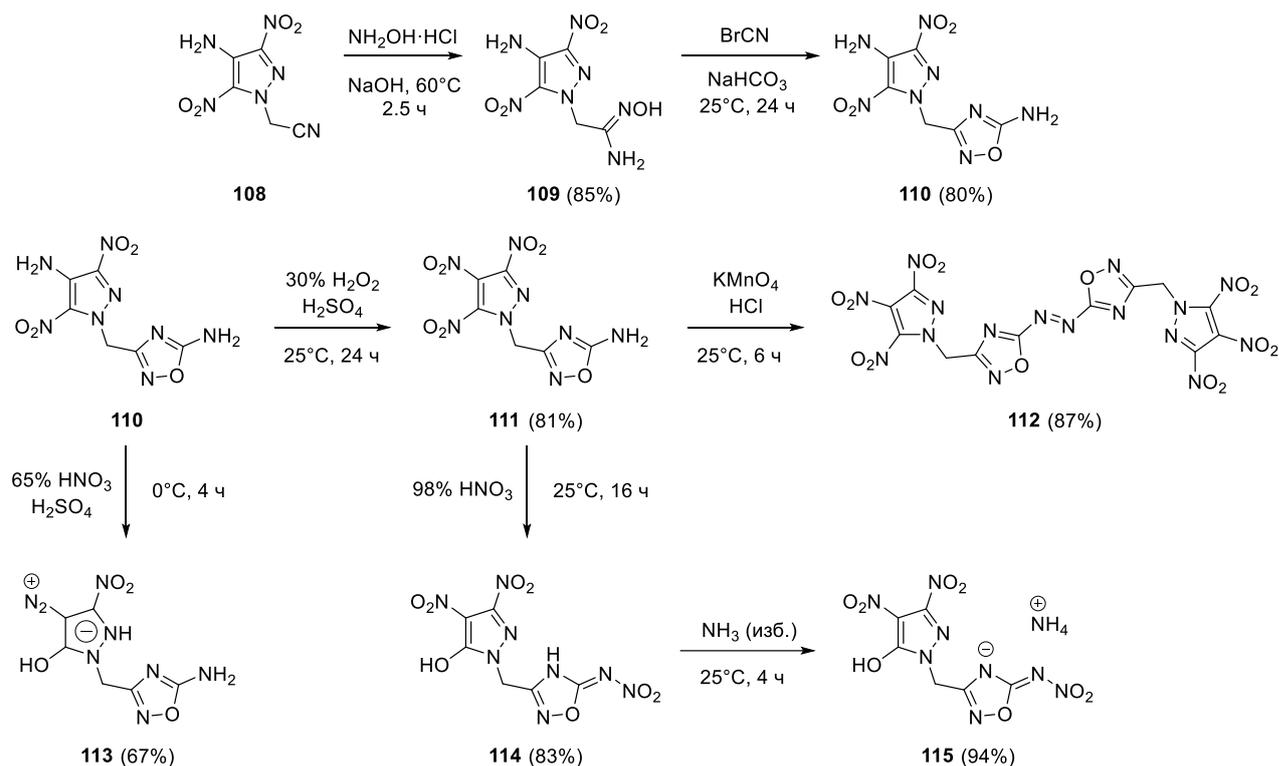


Схема 23

Таблица 15. Энергетические и физико-химические свойства соединений 110-115

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
110	211	1.75	378.5	27.5	8027	22	240	[30]
111	202	1.76	417.0	30.6	8375	16	200	[30]
112	250	1.64	1090.7	35.2	8897	10	120	[30]
113	121	1.76	380.7	28.1	8016	9.8	120	[30]
114	170	1.84	480.3	36.7	9014	1.5	80	[30]
115	174	1.74	448.5	31.2	8392	22	260	[30]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

2.3. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4- и 1,2,5-оксадиазольных циклов

Энергоёмкие соединения на основе комбинации 1,2,4- и 1,2,5-оксадиазольных циклов достаточно хорошо изучены. Внедрение в структуру 1,2,5-оксадиазольного фрагмента позволяет существенно повысить его энтальпию образования, скорость детонации и плотность [31], поэтому их сочетание с понижающим чувствительность 1,2,4-оксадиазольным циклом является многообещающим подходом к конструированию новых высокоэнергетических материалов.

Крайне ценным и распространённым исходным соединением для конструирования энергоёмких материалов является 4-амино-3-фуразанкарбоксамидоксим, легко синтезируемый из коммерчески доступного малонитрила. Его конденсация с диэтилоксалатом позволяет получить 3,3'-бис(4-аминофуразан-3-ил)-5,5'-би(1,2,4-оксадиазол) **117**, окисление аминогрупп в котором приводит к динитропроизводному **118** (схема **24**) [32]. Схожим образом циклизация с бромцианом приводит к 3-(4-аминофуразан-3-ил)-5-амино-1,2,4-оксадиазолу, дальнейшее окисление которого приводит к соединению **120**, а нитрование — к производному **124a** (схема **25**).

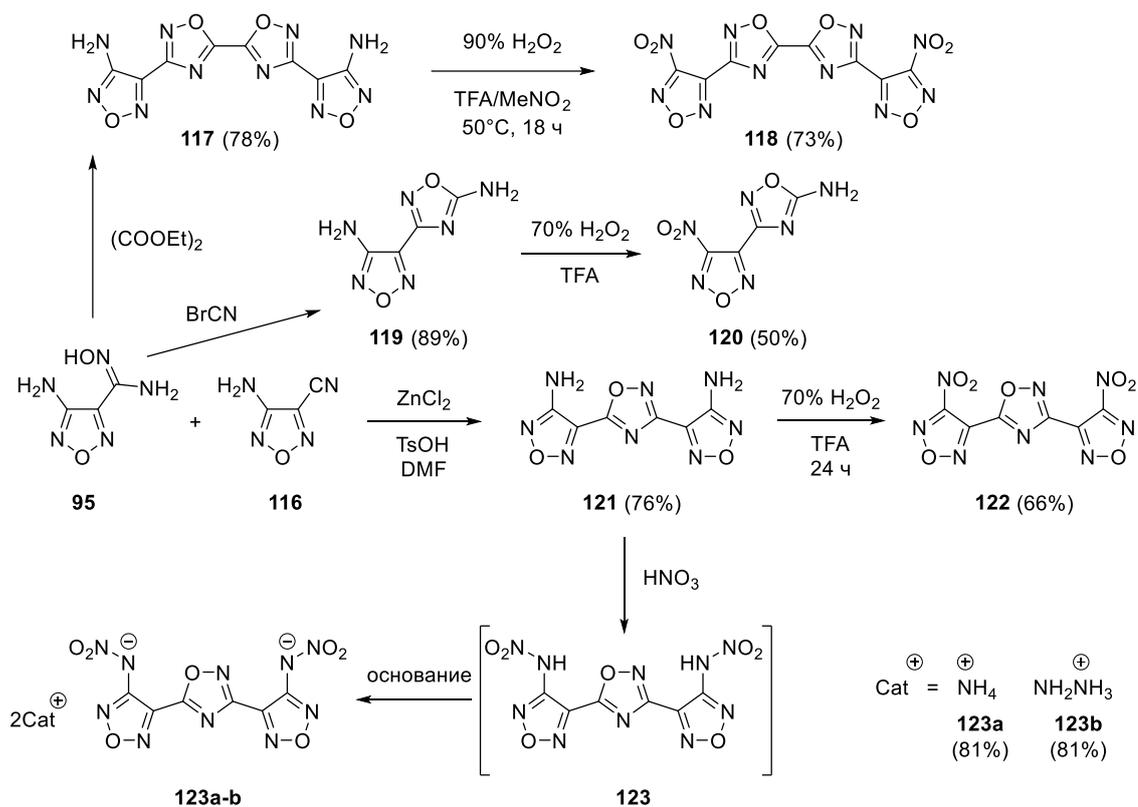


Схема 24

Соединения **123** и **124** были выделены в виде соответствующих солей [33, 34], которые проявляют хорошую термостабильность, имеют высокую энтальпию образования (таблица **16**) и приемлемую плотность. При этом соли имеют меньшую в сравнении с гексогеном чувствительность к удару и трению, а соль **124c** — наилучшие детонационные параметры в данном ряду.

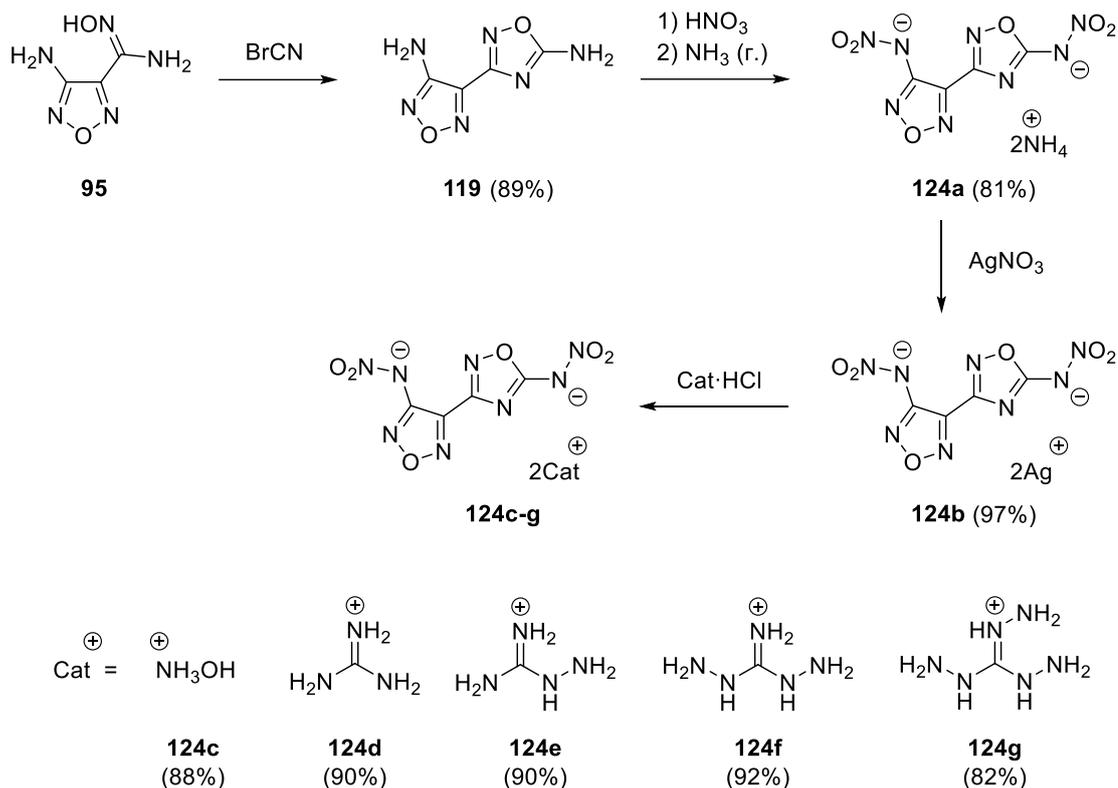


Таблица 16. Энергетические и физико-химические свойства соединений **118, 120, 122, 123a-b, 124a, 124c-g**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
118	295	1.94	891.0	—	—	15	250	[32]
120	289	1.74	190.0	—	—	36	360	[32]
122	261	1.91	687.0	—	—	10	148	[33]
123a	231	1.71	425.1	27.9	8271	16	120	[34]
123b	234	1.71	752.1	30.1	8603	19	240	[34]
124a	218	1.70	154.9	27.6	8102	14	120	[34]
124c	193	1.85	250.8	37.4	9046	16	160	[34]
124d	269	1.71	172.9	25.0	8147	26	240	[34]
124e	208	1.71	425.1	26.6	8426	21	160	[34]
124f	172	1.74	618.3	29.3	8764	15	120	[34]
124g	210	1.67	894.3	28.0	8563	14	160	[34]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Аминофуразаниламидоксим также использован в качестве исходного соединения для синтеза ряда тетрациклических азопроизводных, объединяющих 1,2,4-оксадиазольный и фуразановый структурные фрагменты. Азосоединения были синтезированы окислением

соответствующих оксадиазолиламинофурананов KMnO_4 в соляной кислоте, а последующее нитрование структуры **127** в уксусной кислоте позволяет получить динитраминовое производное **128** (схема 26) [35]. Все полученные структуры разлагаются при температуре выше 240°C (таблица 17). Стоит отметить, что структура **128** имеет высокие плотность и энтальпию образования, а также выдающиеся детонационные параметры, превышающие таковые у CL-20 и октогена, но при этом чувствительность соединения немногим ниже, чем у CL-20.

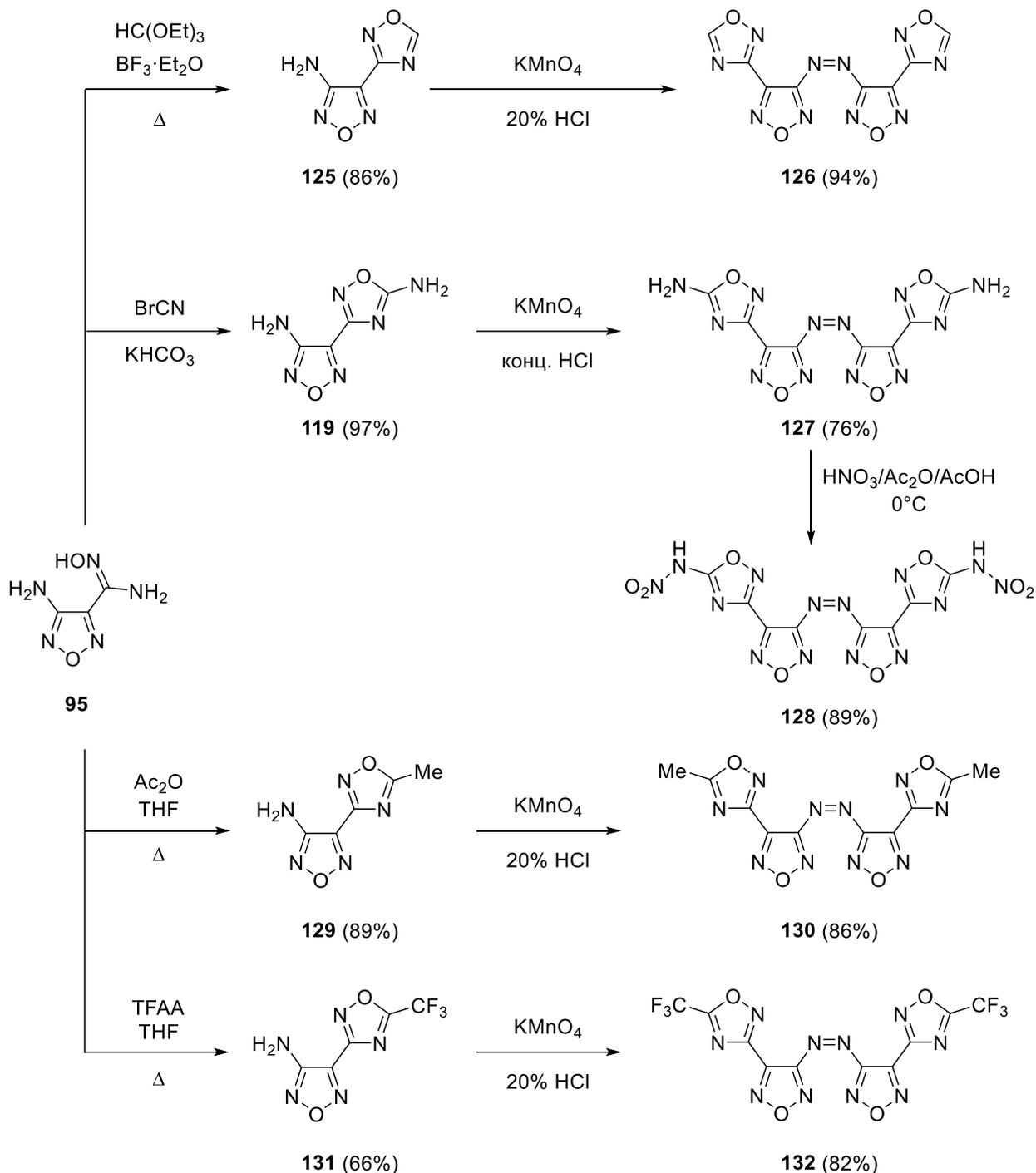


Схема 26

Таблица 17. Энергетические и физико-химические свойства соединений **126-128, 130, 132**

Соединение	$T_{\text{разл.}}$ [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
126	259	1.79	832.9	22.7	7685	12.5	≥ 360	[35]
127	267	1.85	711.2	28.3	8445	≥ 80	≥ 360	[35]
128	317	2.12	1038.0	46.1	10114	6.0	80	[35]
130	271	1.75	696.5	22.6	7781	≥ 80	80	[35]
132	240	1.94	-488.6	24.3	6602	≥ 80	≥ 360	[35]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Азогруппа может быть дополнительно восстановлена или окислена для расширения ряда возможных энергоёмких структур. Для изучения влияния азогруппы на эффективность энергоёмких материалов был синтезирован ряд молекул на основе 1,2,4-оксадиазола и фуразана, содержащих различные линкерные группы (схема **27**) [36]. На основе полученных соединений были синтезированы энергоёмкие соли, и детально изучены их энергетические характеристики. Библиотека энергоёмких солей дополнительно была расширена авторами патента [37], однако выходы соединений **134e-k** не были приведены. Все полученные соединения имеют высокую плотность и энтальпию образования, хорошие параметры детонации, кроме того, они термически стабильны ($T_{\text{разл.}} = 204\text{--}322^\circ\text{C}$) и нечувствительны к трению и удару (таблица **18**). В ряду нейтральных соединений азопроизводное **134** разлагается при 322°C , что существенно выше, чем у гидразопроизводного **135** (271°C) и азоксипроизводного **137** (307°C). Та же закономерность прослеживается в ряду соответствующих солей, что показывает выгоду наличия азогруппы в энергоёмком соединении с точки зрения термической стабильности. На основе соединения **134** был дополнительно синтезирован ряд нечувствительных энергоёмких солей. При этом азоксипроизводное **137** проявляет лучшие детонационные характеристики, нежели азо- или гидразосоединение, то же наблюдается при сравнении солей с соответствующими катионами.

Таблица 18. Энергетические и физико-химические свойства соединений **133-137, 134a-d, 135a, 137a-d**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
133	270	1.80	942.6	29.6	8419	26	240	[36]
134	322	1.89	529.7	30.7	8507	16	160	[36]
134a	318	1.71	1111.9	29.4	8464	>40	>360	[36]
134b	239	1.71	1181.2	24.5	8013	>40	>360	[36]
134c	262	1.83	1112.8	31.4	8853	>40	>360	[36]
134d	219	1.77	1201.2	32.0	8914	>40	>360	[37]
135	271	1.86	289.3	27.9	8209	30	240	[36]
135a	219	1.76	1201.2	32.0	8914	>40	>360	[36]
136	264	1.80	1108.1	30.8	8568	24	220	[36]
137	307	1.95	493.4	34.4	8844	13	160	[36]
137a	207	1.74	1078.3	31.1	8604	>40	>360	[36]
137b	204	1.73	1129.9	25.5	8125	>40	>360	[36]
137c	227	1.84	1067.1	32.5	8892	>40	>360	[36]
137d	215	1.79	1378.9	35.0	9042	>40	>360	[36]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

В качестве линкерных групп также могут использоваться различные *N*-алкильные фрагменты. Так, взаимодействие аминогруппы соединения **125** с формальдегидом приводит к структуре **138**. Окисление субстрата **125** до нитропроизводного и последующее нуклеофильное замещение нитрогруппы на этилендиамин позволяет получить мостиковое производное **142** (схема **28**). Полученные соединения были подвергнуты нитрованию смесью уксусного ангидрида и 100% азотной кислоты с образованием динитраминных производных, дальнейшая их реакция с гидразин-гидратом приводит к раскрытию оксадиазольного цикла и образованию соответствующих продуктов **140** и **144** [38].

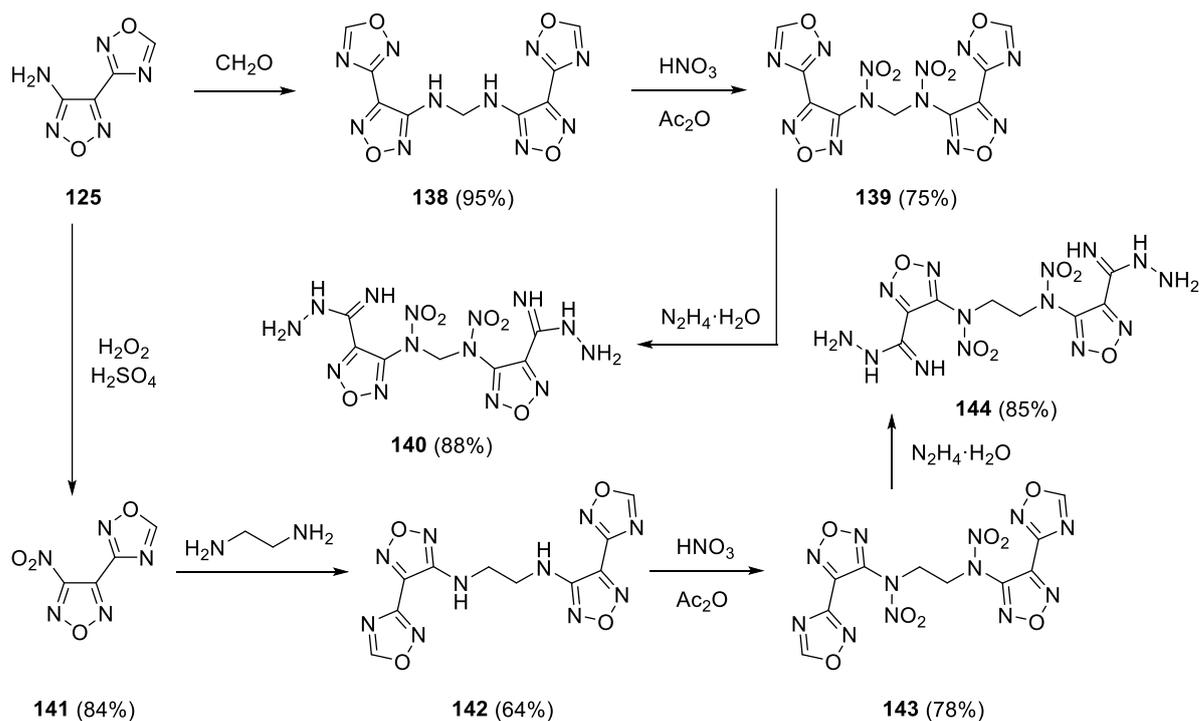


Схема 28

Полученные соединения имеют умеренную термостабильность, приемлемую плотность, высокие энтальпию образования и скорость детонации, а также низкую чувствительность к механическим воздействиям. Стоит отметить, что для соединений **140** и **144**, не содержащих 1,2,4-оксадиазольного цикла, существенно снижены плотность и термостабильность (таблица 19).

Таблица 19. Энергетические и физикохимические свойства соединений **139-140**, **143-144**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
139	149	1.77	586.2	27.7	8182	27	240	[38]
140	138	1.64	810.7	25.3	8126	>40	>360	[38]
143	175	1.75	785.8	27.9	8185	31	240	[38]
144	145	1.60	797.6	23.3	7914	>40	>360	[38]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Амидоксим **95** реагирует с ацетамидом при высокой температуре с образованием 3-амино-4-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фураза **129**. Его введение в реакцию с тринитроэтанолом приводит к продукту **145**, который далее подвергается нитрованию смесью 100% HNO₃/Ac₂O с образованием структуры **146**. Соединение **129** также подвергается нитрованию дымящей азотной кислотой, и дальнейшая реакция с рядом оснований приводит к

серии солей **147a-i** (схема **29**). Стоит отметить, что при промывании эфирного раствора соединения **147** рассолом в процессе очистки образуется натриевая соль **147d**, свойства которой также были изучены наряду с органическими солями. Полученные соединения нечувствительны к удару и трению (за исключением **146**), а гидроксиламмониевая соль **147a** имеет наилучшие в данном ряду соединений детонационные параметры, сравнимые с таковыми у гексогена (таблица **20**) [39].

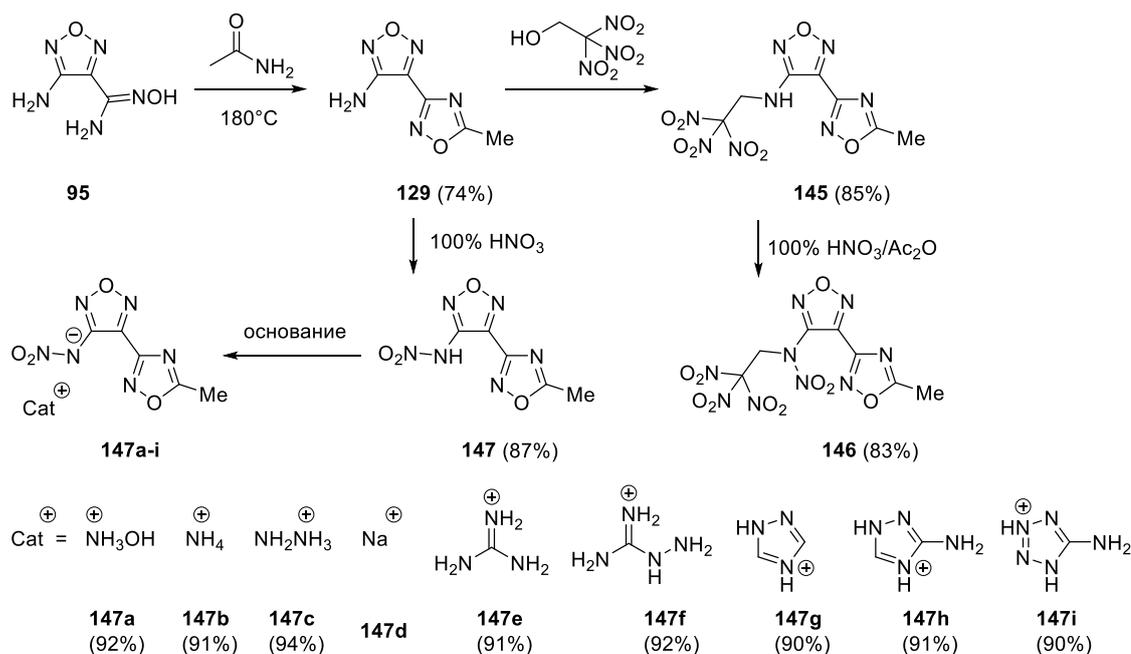


Таблица 20. Энергетические и физико-химические свойства соединений **145-147, 147a-i**

Соединение	$T_{\text{разл.}}$ [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
145	200	1.71	295.1	27.7	8118	>40	>360	[39]
146	172	1.78	412.7	32.8	8602	—	—	[39]
147	159	1.65	355.8	24.1	7810	37.8	360	[39]
147a	255	1.75	370.3	30.2	8545	>40	>360	[39]
147b	203	1.73	310.2	27.0	8317	>40	>360	[39]
147c	215	1.72	444.6	28.0	8495	>40	>360	[39]
147d	246	1.77	258.3	20.8	7143	>40	>360	[39]
147e	224	1.67	478.0	22.8	7885	>40	>360	[39]
147f	200	1.63	456.1	23.2	7968	>40	>360	[39]
147g	208	1.72	523.0	24.8	8024	>40	>360	[39]
147h	219	1.74	552.8	25.9	8204	>40	>360	[39]
147i	212	1.73	686.9	27.3	8350	>40	>360	[39]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Нитрование аминогрупп в структуре **117** позволяет получить динитраминное производное **150**, последующий метатезис с основаниями приводит к серии энергоёмких солей **150a-q** [40, 41]. Кроме того, соединение **117** вступает в реакцию Манниха с тринитроэтанолом, и далее NH-группы могут быть подвергнуты нитрованию с образованием структуры **149** (схема **30**). Соли **150a-q** являются термостабильными (таблица **21**) в отличие от предшественника, чья температура разложения составляет всего 84 °С.

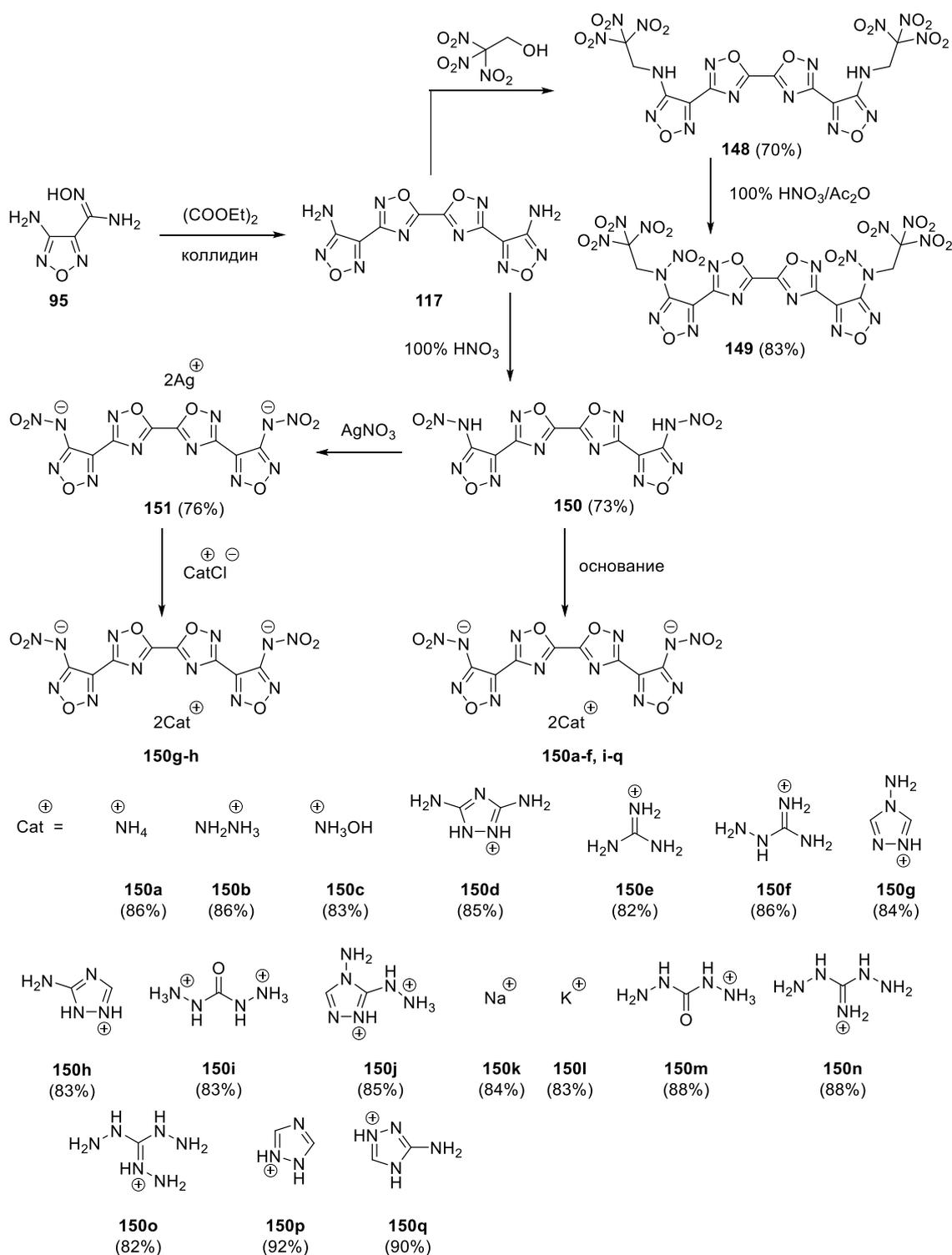


Схема 30

В работе [42] исследованы оптимальные условия реакции циклоконденсации для получения структуры **152**, нитрование которой и реакция с основаниями приводят к энергоёмким солям **153a-c** (схема **31**). Плотности полученных соединений превышают таковую у гексогена, а детонационные характеристики сравнимы с таковыми у октогена (таблица **21**). Стоит отметить, что соли демонстрируют относительно низкую чувствительность к механическим воздействиям, что делает их потенциальными бризантными взрывчатыми веществами.

Таблица 21. Энергетические и физико-химические свойства соединений **148-150, 150a-q, 153a-c**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
148	188	1.90	897.9	37.2	9062	10.5	240	[41]
149	152	1.93	1369.4	41.9	9550	4.5	120	[41]
150	84	1.85	786.3	33.3	8793	16	180	[40]
150a	215	1.76	614.9	28.8	8343	20	240	[40]
150b	225	1.82	910.5	33.0	8836	12	160	[40]
150c	187	1.87	699.8	36.0	9030	12	180	[40]
150d	225	1.79	1014.6	27.2	8315	>40	>360	[40]
150e	263	1.67	607.5	23.2	7838	36	360	[40]
150f	228	1.70	804.9	25.5	8151	40	>360	[40]
150g	221	1.76	1345.2	27.9	8325	14	160	[40]
150h	218	1.73	1087.9	25.7	8078	22	220	[40]
150i	191	1.80	487.3	29.2	8339	20	180	[40]
150j	198	1.77	553.0	26.0	8080	18	180	[40]
150k	303	1.89	511.1	—	—	20	280	[40]
150l	274	1.97	355.2	—	—	36	>360	[40]
150m	209	1.81	1083.4	32.6	8831	>40	>360	[41]
150n	205	1.73	1178.1	28.1	8515	>40	>360	[41]
150o	183	1.72	1401.0	29.3	8688	>40	>360	[41]
150p	176	1.75	1363.5	28.1	8287	>40	>360	[41]
150q	211	1.75	1332.6	28.2	8343	>40	>360	[41]
153a	161	1.80	145.0	32.8	8652	23	>360	[42]
153b	190	1.86	259.9	38.0	9028	22	>360	[42]
153c	210	1.83	466.9	36.0	9064	19	>360	[42]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

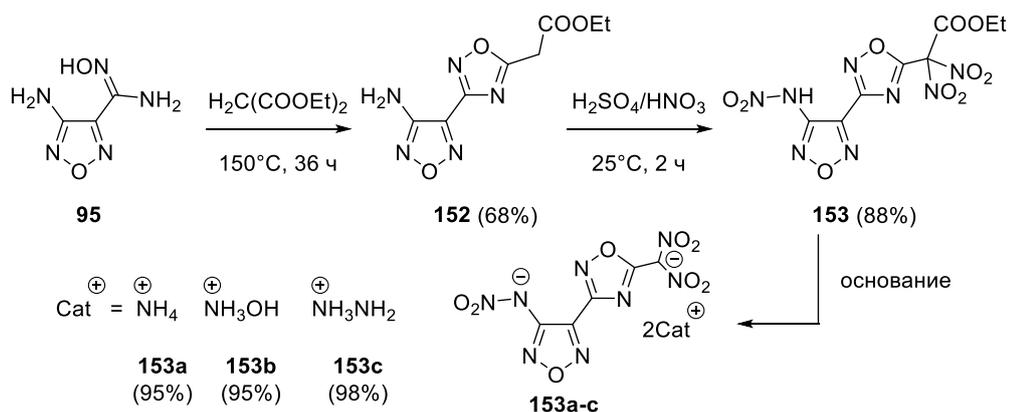


Схема 31

Для конструирования 1,2,4-оксадиазольного цикла был разработан новый эффективный подход, где использовались ацетамид, KMnO_4 и поташ, что позволило синтезировать оксадиазолоновое производное **154** (схема 32), которое далее подвергнули нитрованию, азосочетанию и окислению с последующим метатезисом и образованием энергоёмких солей **155a-c** и **154a-c** [43]. В ряду полученных соединений плотность нейтральных структур выше, чем у соответствующих солей (таблица 22), а наиболее близкое к практическому использованию в качестве альтернативы гексогену — соединение **41**, обладающее приемлемой чувствительностью при хороших детонационных параметрах.

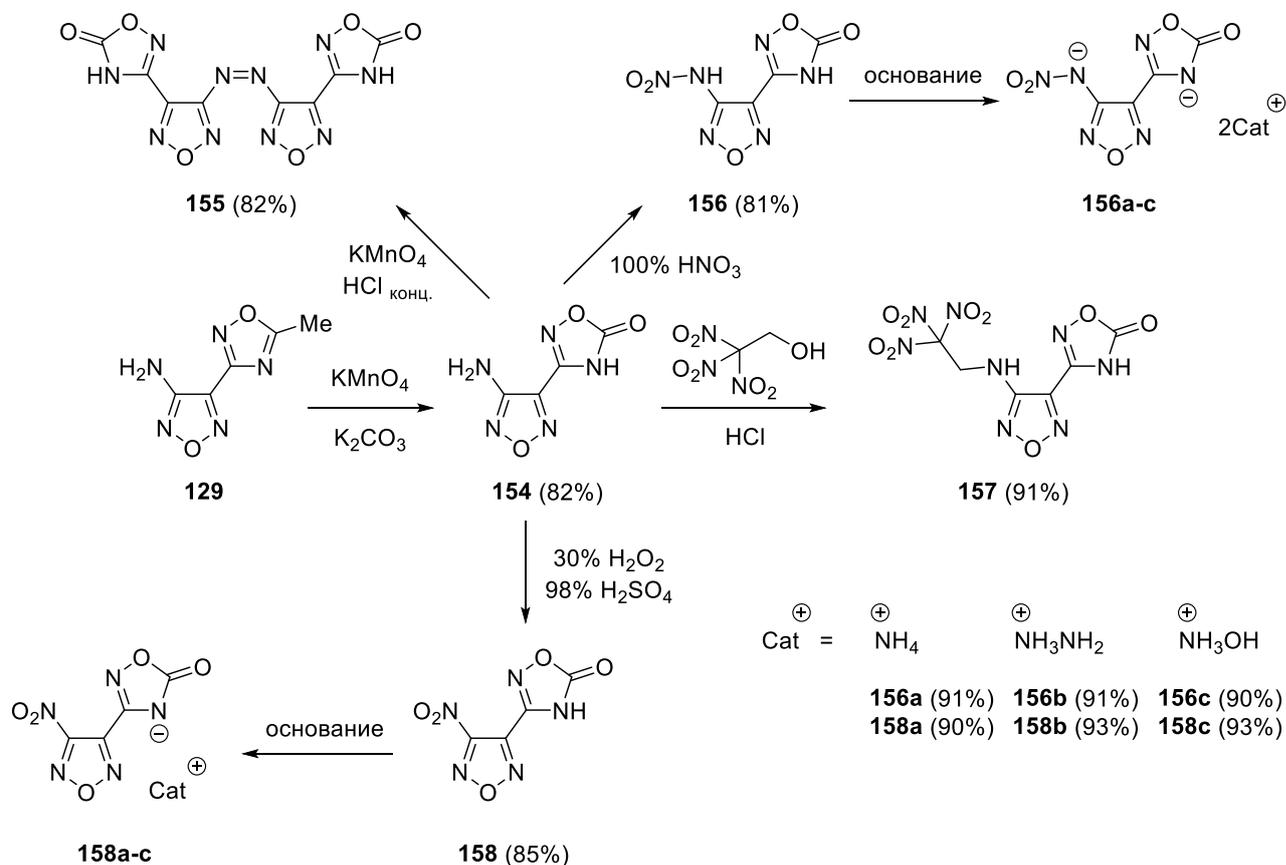


Схема 32

Таблица 22. Энергетические и физико-химические свойства соединений **156-158**, **156a-c**, **158a-c**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
156	127	1.83	245.2	32.5	8644	15	240	[43]
156a	212	1.64	-94.1	22.3	7749	>40	>360	[43]
156b	190	1.61	284.2	26.1	8067	>40	>360	[43]
156c	184	1.68	51.6	28.3	8283	>40	>360	[43]
157	222	1.80	222.8	32.2	8637	16	240	[43]
158	162	1.89	218.4	35.8	8892	8	240	[43]
158a	202	1.68	152.4	26.7	8031	>40	>360	[43]
158b	192	1.71	300.9	29.1	8352	>40	>360	[43]
158c	230	1.76	192.6	31.7	8494	>40	>360	[43]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Согласно литературным данным, энергоёмкие соли гетероциклических азотсодержащих структур, как правило, имеют более высокую термическую стабильность и эффективность детонации в сравнении с их нейтральными предшественниками [44-46]. Исходя из этих соображений, были изучены характеристики ряда высокоазотных энергоёмких солей **159a-f**, полученных хемоселективным нитрованием соединения **119** с последующим метатезисом (схема **33**) [47]. Нитруется лишь одна аминогруппа при фуразановом гетероцикле, поскольку за счёт сильного индуктивного эффекта атома кислорода 1,2,4-оксадиазольного цикла реакционная способность второй аминогруппы в структуре очень сильно снижена. Соли имеют существенно более высокую температуру разложения (175–235 °C) в сравнении с нейтральным соединением (111 °C), а также отличные детонационные характеристики (таблица **23**).

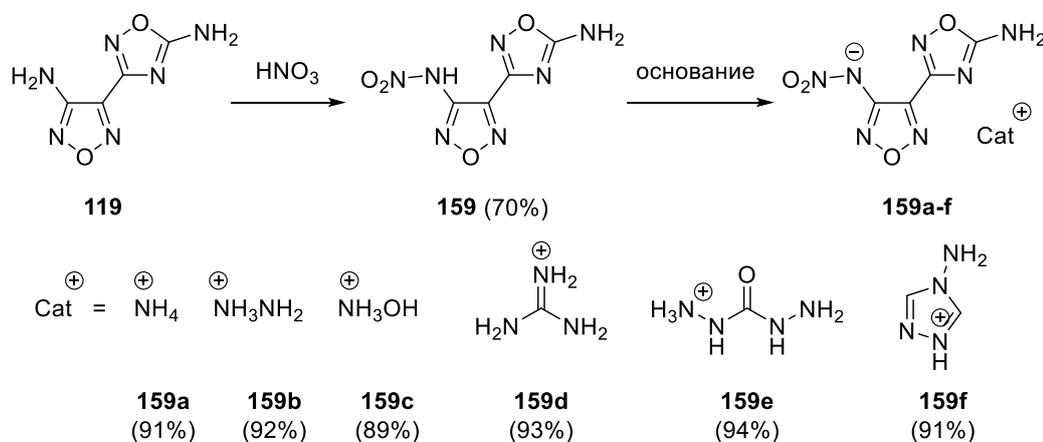
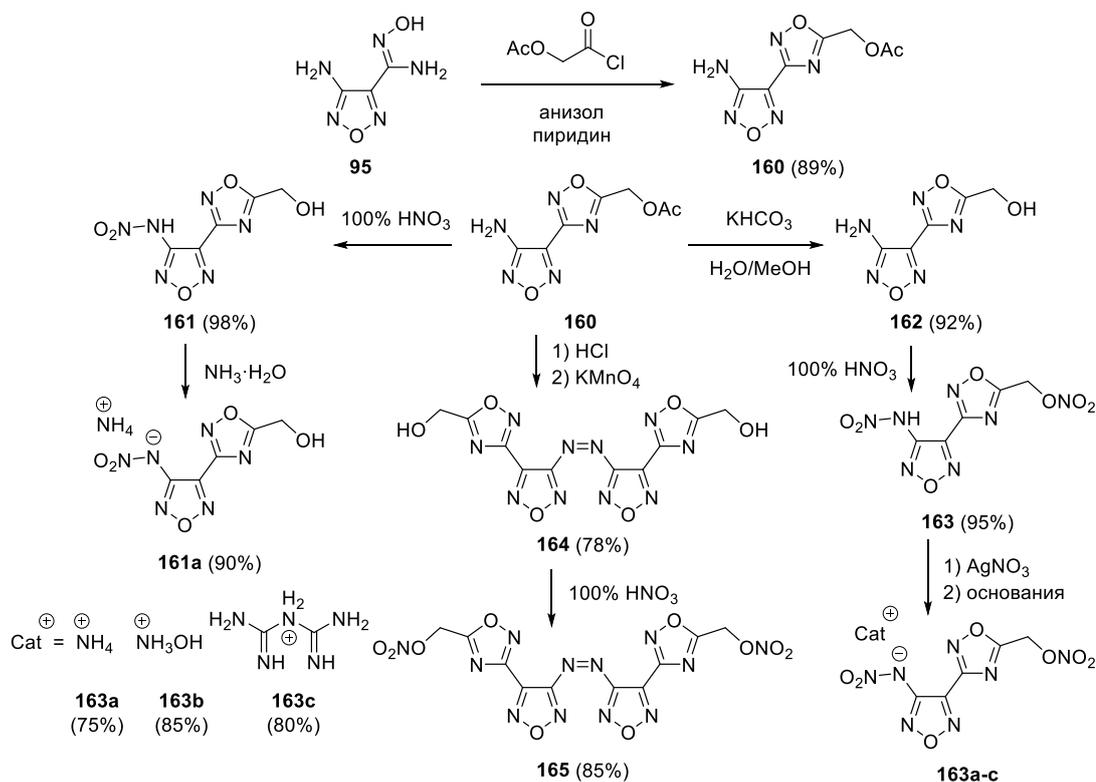


Схема 33

Таблица 23. Энергетические и физико-химические свойства соединений **159**, **159a-f**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
159	111	1.82	226.0	29.7	8398	25	240	[47]
159a	206	1.78	307.0	30.1	8602	>40	>360	[47]
159b	192	1.78	461.6	31.7	8838	>40	>360	[47]
159c	175	1.80	363.3	33.3	8807	>40	>360	[47]
159d	235	1.76	273.9	26.6	8357	>40	>360	[47]
159e	190	1.78	381.5	30.0	8687	>40	>360	[47]
159f	191	1.70	657.4	26.0	8191	>40	>360	[47]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Одним из вариантов повышения кислородного баланса в целевых энергоёмких структурах является введение нитраминового или нитроэфирного фрагмента в обогащённые азотом гетероциклические каркасы. Данный подход был опробован на примере структуры **160** [48]. Прямое нитрование соединения **160** приводит лишь к производному **161**, которое было переведено в аммонийную соль **161a**, а предварительный гидролиз до соединения **162** с последующим нитрованием позволяет получить нитроэфир **163** (схема 34). Полученные соединения демонстрируют хорошую термостабильность (за исключением нейтральной структуры **163**), а также хорошие детонационные характеристики (таблица 24).



Схожим образом из аминифуразаниламидоксима было получено азидопроизводное **166**, подвергнутое далее окислению либо нитрованию с последующим метатезисом и образованием ряда солей (схема **35**) [49]. Продукт реакции окисления **167** является жидкостью при комнатной температуре, при этом обладая приемлемыми характеристиками детонации (таблица **24**).

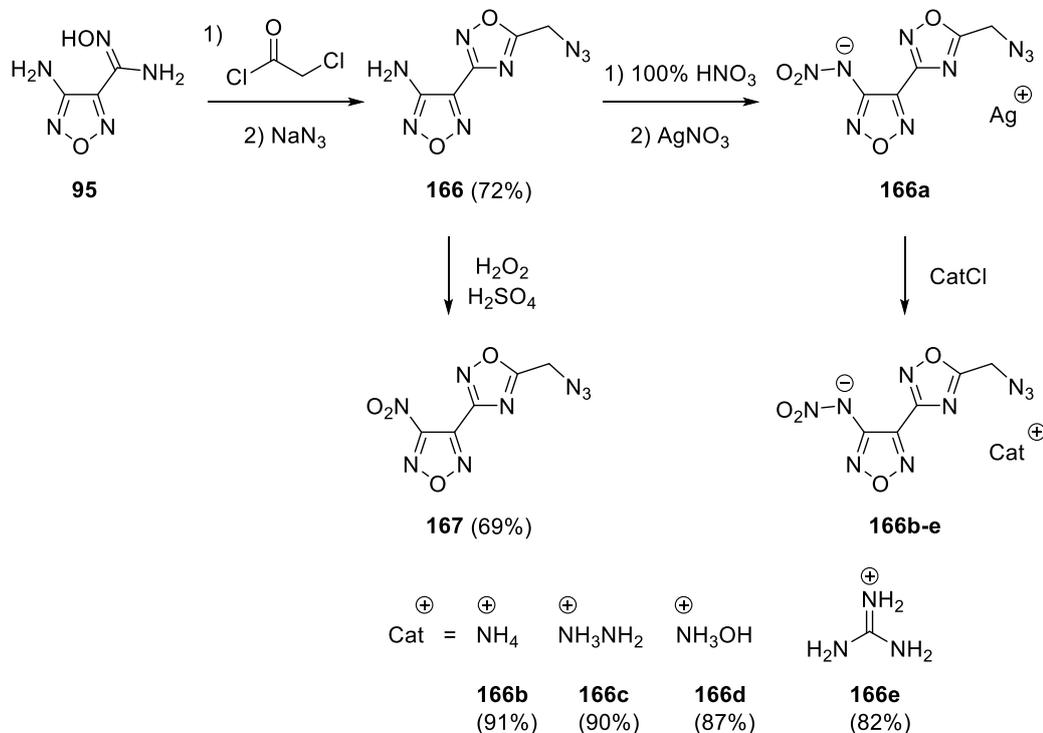


Схема 35

Таблица 24. Энергетические и физико-химические свойства соединений **163**, **163a-c**, **165-167**, **166b-e**

Соединение	$T_{\text{разл.}}$ [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
163	60	1.83	237.8	31.1	8451	10	—	[48]
163a	135	1.79	253.5	32.0	8428	35	>360	[48]
163b	148	1.82	309.1	35.2	8822	40	>360	[48]
163c	135	1.75	263.1	27.2	7809	>40	>360	[48]
165	200	1.78	650.7	27.4	8081	35	>360	[48]
166	183	1.66	651.3	21.0	7471	20	160	[49]
166b	122	1.64	1070.4	28.7	8416	25	360	[49]
166c	159	1.72	1192.0	32.3	8888	15	160	[49]
166d	159	1.79	1112.1	35.8	9090	15	120	[49]
166e	167	1.71	1007.9	27.7	8399	25	240	[49]
167	158	1.75	705.2	28.6	8290	20	360	[49]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Крайне ценным для дизайна энергоёмких материалов структурным фрагментом является *N*-оксид 1,2,5-оксадиазола — фуроксан, содержащий в своём строении «скрытую нитрогруппу» за счёт наличия двух активных атомов кислорода, что позволяет увеличить кислородный баланс соединений и повысить плотность и эффективность детонации материала [31, 50].

В 2015 году были оптимизированы условия для образования 1,2,4-оксадиазольного кольца, сочленённого с фуроксановым циклом. 3-Метил-4-цианофуроксан **168** был трансформирован в соответствующий амидоксим **169**, который далее был введён в конденсацию с избытком триметилортоформиата в присутствии трифлата скандия (10 мол. %) в качестве кислоты Льюиса (схема **36**) [51]. Реакция протекает за 1 минуту с достаточно высоким выходом (86%). Исходя из дицианофуроксана **171**, по той же методике был получен 3,4-бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксан **173** с выходом в 82%. Данный метод синтеза был оптимизирован и масштабирован в 2019 году с заменой кислоты Льюиса на $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и увеличением суммарного выхода [52]. Соединение **173** обладает высокой плотностью (1.79 г/см^3), высокой энтальпией образования (357 кДж/моль), хорошими детонационными характеристиками ($P = 24.1 \text{ ГПа}$, $D = 7577 \text{ м/с}$) и низкой чувствительностью к механическому ($IS > 34.7 \text{ Дж}$, $FS > 360 \text{ Н}$) и электростатическому ($ESD > 0.25 \text{ Дж}$) воздействиям.

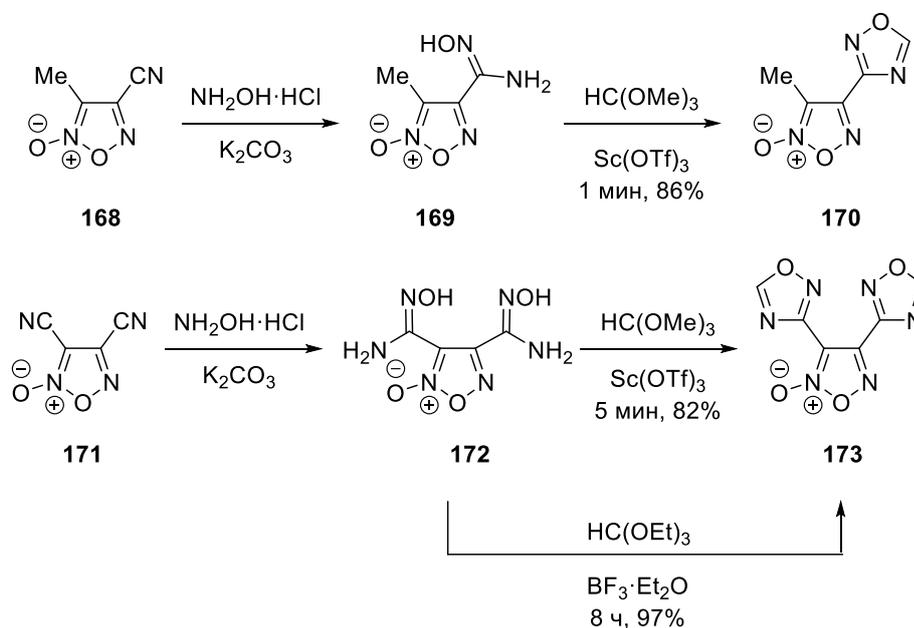


Схема 36

Хемоселективное присоединение гидросиламина к дицианофуроксану и последующая циклизация с бромцианом приводят к 4-(5-амино-1,2,4-оксадиазол-3-ил)-3-цианофуроксану **174**, из которого далее были получены два типа энергоёмких соединений (схема **37**), содержащих тетразольный цикл, динитрометильную и нитраминогруппы, а также получены их

соответствующие энергоёмкие соли [53]. Стоит отметить, что метатезис калиевой соли **179a** приводит к двойной соли, где замещается лишь один эквивалент калия.

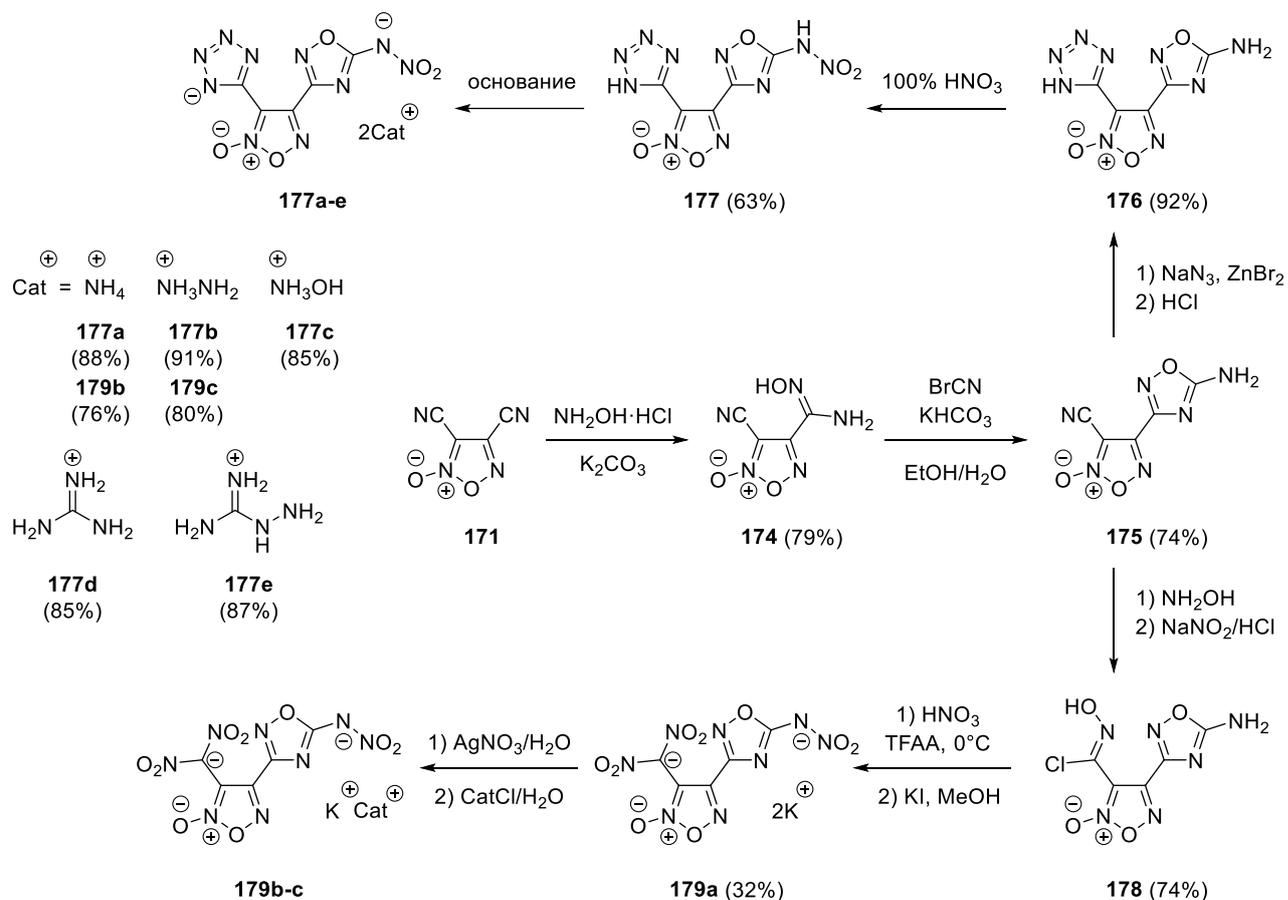


Схема 37

Таблица 25. Энергетические и физико-химические свойства соединений **173**, **177**, **177a-e**, **179a**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
173	227	1.79	357.0	24.1	7577	>34.7	>360	[52]
177	121	1.86	441.3	31.8	8639	11	160	[53]
177a	234	1.75	369.1	27.5	8373	32	>360	[53]
177b	205	1.74	702.9	29.7	8713	15	280	[53]
177c	179	1.84	475.8	35.3	8977	13	>360	[53]
177e	197	1.66	650.7	24.2	8131	>40	>360	[53]
179a	186	2.14	-376.9	29.8	8076	3	60	[53]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Соли **177a-e** имеют сравнительно более высокую термическую стабильность (152—234 °C) в сравнении с нейтральным соединением **177**, которое разлагается уже при 121.2 °C (таблица 25). В ряду соединений наиболее высокая плотность наблюдается у соединений **177**

и **177с**, а гидразиниевая соль **177b**, несмотря на сравнительно невысокую плотность, имеет крайне высокую энтальпию образования, и как следствие, скорость детонации, сравнимую с таковой у гексогена. Соль **179a** обладает детонационными характеристиками, превышающими таковые у азид свинца $Pb(N_3)_2$, при этом она крайне чувствительна к удару ($IS = 3$ Дж), но не к трению ($FS = 60$ Н). Это позволяет рассматривать структуру **179a** как потенциальную «зелёную» замену токсичным иницирующим взрывчатым составам на основе азид свинца.

Как уже упоминалось выше, реакционная способность аминогруппы при 1,2,4-оксадиазольном цикле зачастую сильно снижена из-за недостатка электронной плотности ввиду сильного электроноакцепторного эффекта внутрициклического атома кислорода [54]. Исходя из этих данных, был разработан метод синтеза тетрациклических энергоёмких молекул, содержащих в своём составе 1,2,5- и 1,2,4-оксадиазольный циклы. Исходя из аминифуроксаниламидоксима **180**, циклизацией с бромцианом и последующим селективным окислением аминогруппы при фуроксановом цикле был получен продукт **182**. Дальнейшее окислительное сочетание под действием $KMnO_4/HCl$ приводит к тетрациклическому азопроизводному **183** (схема **38**). Аналогичным образом были получены соединения **184** и **185**, содержащие фуразановый цикл [55, 56]. При сравнении энергетических характеристик полученных структур обнаружено, что плотность, энтальпия образования и детонационные параметры азопроизводных существенно выше, чем у структур-предшественников. При сравнении фуразановых и фуроксановых производных, последние имеют более высокую плотность, энтальпию образования и характеристики детонации по сравнению с фуразановыми производными, не содержащими *N*-оксидного фрагмента. Все полученные структуры имеют приемлемую чувствительность к удару и трению. Соединение **183** менее чувствительно, чем гексоген, и при этом его характеристики детонации сравнимы с таковыми у CL-20, что позволяет рекомендовать его как перспективное взрывчатое вещество (таблица **26**).

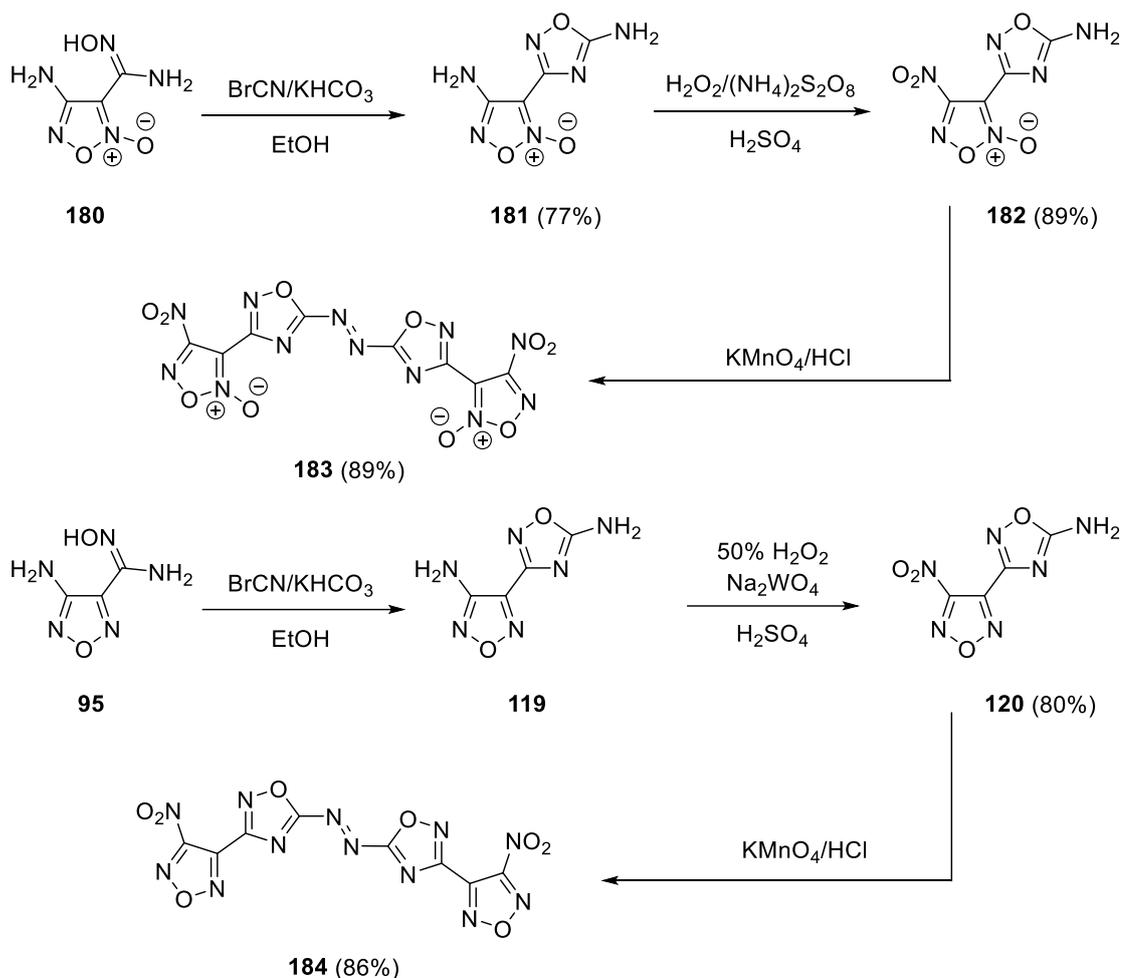


Схема 38

Аминогруппа соединения **181** при фуроксановом цикле также может быть введена в азосочетание с образованием азопроизводного **185**, которое далее нитруется различными реагентами до соответственно оксадиазолонового или нитраминооксадиазольного производных (схема **39**) [57]. Метатезисом с различными азотсодержащими аминами были получены два ряда энергоёмких солей. Среди полученных соединений структура **187** имеет наивысшую плотность (1.92 г/см^3), и высокие детонационные параметры, обладая при этом сравнимой с таковой у CL-20 чувствительностью (таблица **26**).

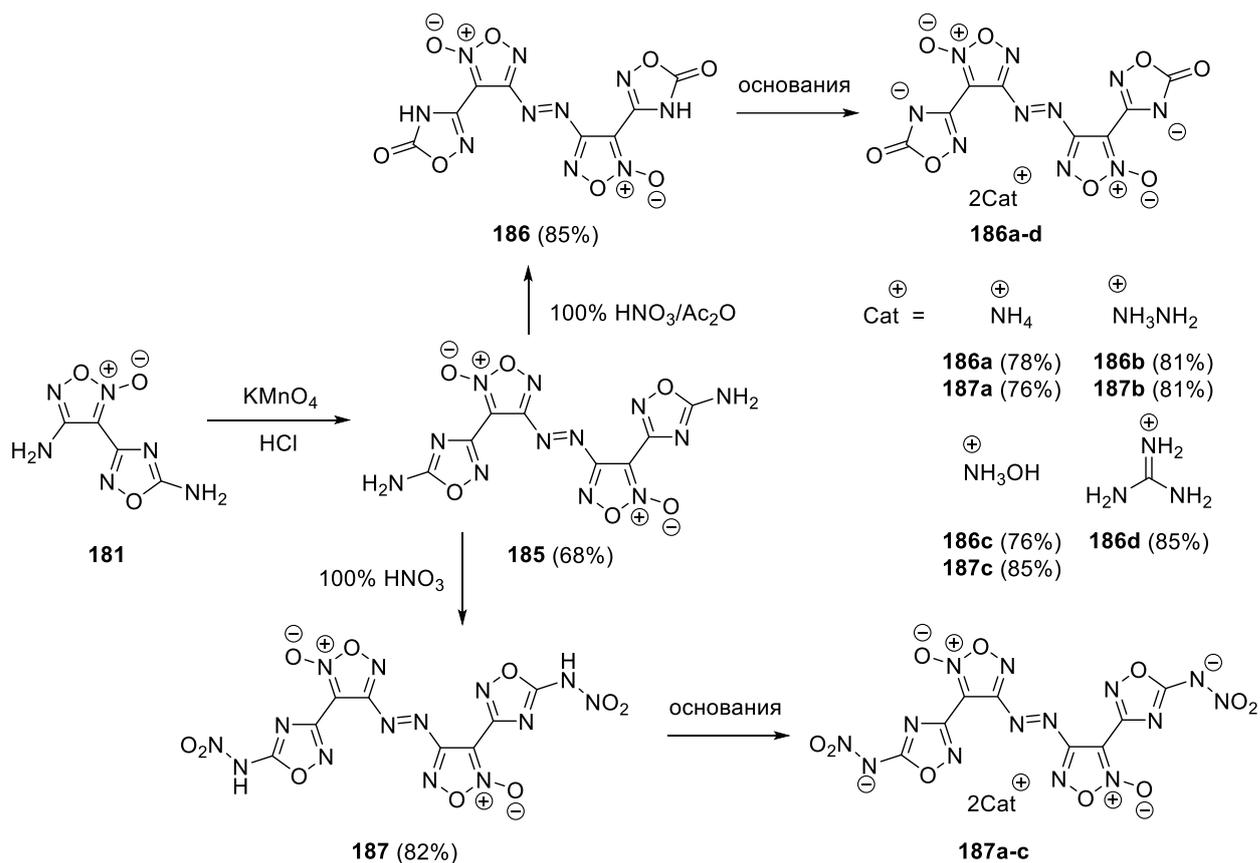


Схема 39

Таблица 26. Энергетические и физико-химические свойства соединений **120, 182-184, 186-187, 186a-d, 187a-c**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
120	89	1.74	269.8	27.3	8155	35	360	[55, 56]
182	176	1.85	411.7	33.7	8651	20	240	[55, 56]
183	180	1.92	1188.8	42.8	9666	12	180	[55, 56]
184	256	1.92	962.4	37.5	9240	18	220	[55, 56]
186	189	1.90	633.4	34.7	8891	10	120	[57]
186a	180	1.65	534.9	273.	8234	18	180	[57]
186b	174	1.71	887.2	29.3	8453	15	120	[57]
186c	161	1.72	666.6	30.7	8445	17	120	[57]
186d	168	1.65	504.8	26.7	8150	22	180	[57]
187	126	1.92	1241.1	41.3	9505	4	80	[57]
187a	180	1.66	1060.9	28.9	8357	14	120	[57]
187b	165	1.74	1187.5	31.9	8860	10	120	[57]
187c	168	1.72	1405.6	34.3	8846	12	120	[57]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Был разработан метод синтеза бициклических производных 3-амино-1,2,4-оксадиазола, исходя из различных *N*-карбамоилзамещённых 1,2,5-оксадиазолов, где ключевой стадией является окислительная циклизация, инициируемая $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (схема 40). Полученные соединения образуют различные продукты реакции с гидразингидратом в зависимости от строения. Детонационные параметры полученных структур превышают таковые у тринитротолуола (таблица 27) [58].

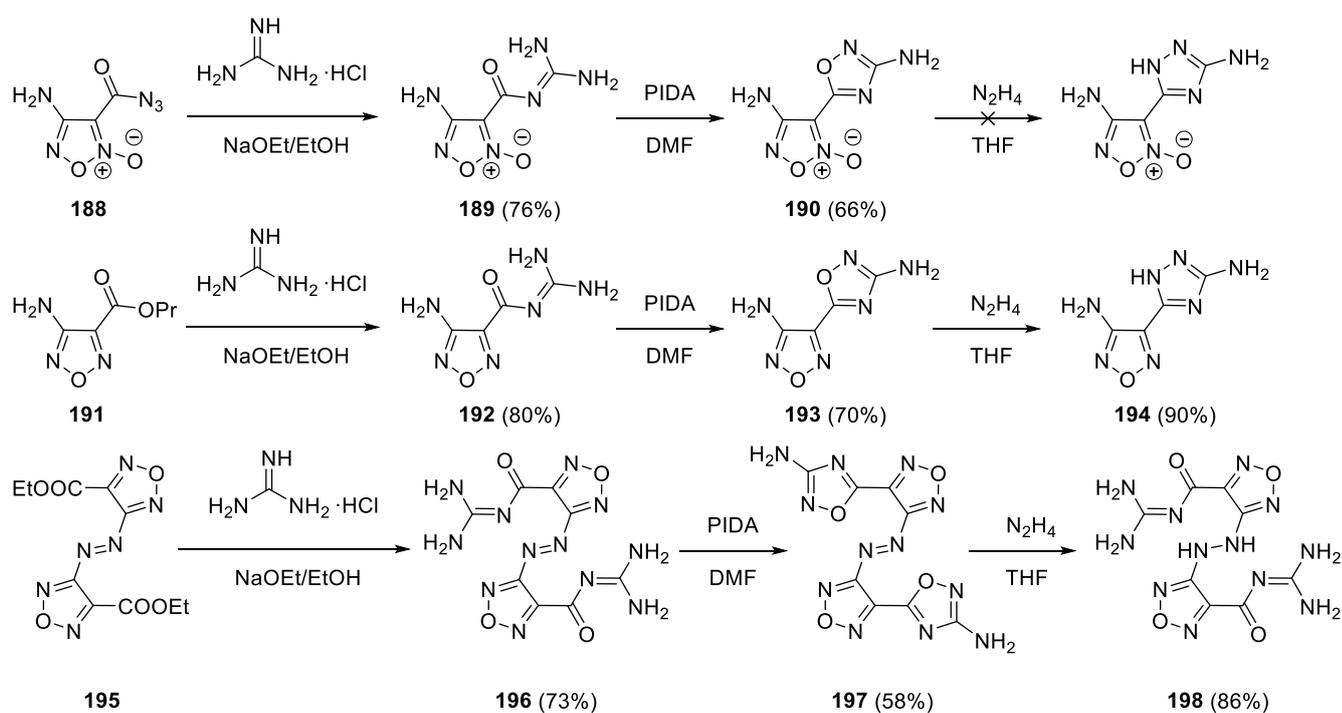


Схема 40

Таблица 27. Энергетические и физико-химические свойства соединений 190, 193, 194, 197

Соединение	$T_{\text{разл.}} [^{\circ}\text{C}]$	$\rho [\text{г/см}^3]$	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
190	219	1.79	186.0	26.8	8193	>40	>360	[58]
193	249	1.68	186.6	20.4	7495	>40	>360	[58]
194	245	1.72	289.1	21.5	7798	>40	>360	[58]
197	213	1.65	780.7	21.6	7547	>40	>360	[58]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

2.4. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольных циклов

В ряду изомерных азолов, содержащих азот и кислород, 1,3,4-оксадиазол имеет наименьшую энтальпию образования, а химическая модификация атомов углерода в цикле

достаточно затруднительна и требует жёстких условий. Тем не менее, известен ряд энергоёмких соединений на основе 1,3,4-оксадиазола, сочетающих низкую чувствительность и повышенную термостабильность, например, ТКХ-55, имеющий температуру разложения более 335 °С [59]. Использование расчётов методом DFT [60] позволило предположить потенциальные свойства соединений, содержащих в своём составе 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольные циклы. Расчётные детонационные параметры превышают таковые у гексогена, поэтому включение в структуру энергоёмкого соединения 1,3,4-оксадиазольного цикла может способствовать достижению баланса между стабильностью соединения и его эффективностью детонации.

К текущему моменту экспериментально синтезировано очень мало энергоёмких соединений, содержащих в своём составе 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолы и обладающих хорошими детонационными характеристиками. Циклизация диаминоглиоксима с этилхлороксоацетатом приводит к би(1,2,4-оксадиазолу) **199**, который затем последовательно вводится в реакцию с гидразином и бромцианом, образуя тетрациклическую структуру **201**. Дальнейшее нитрование и реакция с основаниями приводят к соединению **202** и его солям **202a-c** (схема 41). В ряду полученных соединений структура **202** имеет наибольшую плотность, сравнимую с плотностью гексогена. Среди солей гидразиниевая соль имеет наибольшую скорость детонации, а гидроксиламмониевая — наибольшее давление детонации (таблица 28). Полученные структуры демонстрируют приемлемую чувствительность к механическому воздействию, которые в сочетании с высокой термической стабильностью и высокими детонационными параметрами могут рассматриваться в качестве энергоёмких материалов нового поколения [61].

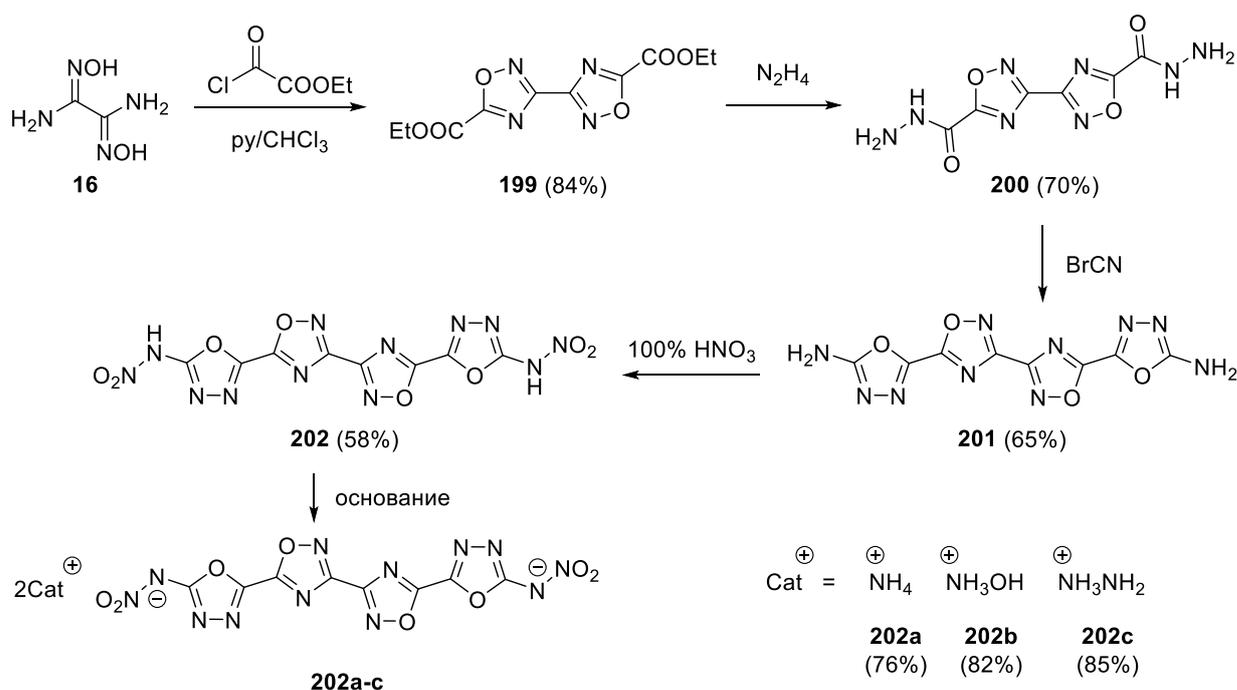


Схема 41

Таблица 28. Энергетические и физико-химические свойства соединений **202**, **202a-c**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [H]	Источник
202	215	1.90	418.9	32.7	8789	10	110	[61]
202a	212	1.81	185.4	27.8	8340	>20	220	[61]
202b	169	1.84	302.0	31.7	8644	>20	200	[61]
202c	203	1.79	514.5	30.6	8648	>20	240	[61]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Схожим способом, исходя из этилцианоформата, удаётся осуществить последовательное построение изомерных оксадиазольных циклов с образованием диаминопроизводного **207**, которое затем нитруется, и реакция метатезиса приводит к ряду энергоёмких солей (схема **42**). Изучение энергетических свойств полученных соединений показало, что продукт **208** и его неметаллические соли существенно менее чувствительны к механическим воздействиям, чем гексоген, при соизмеримых параметрах детонации (таблица **29**) [62].

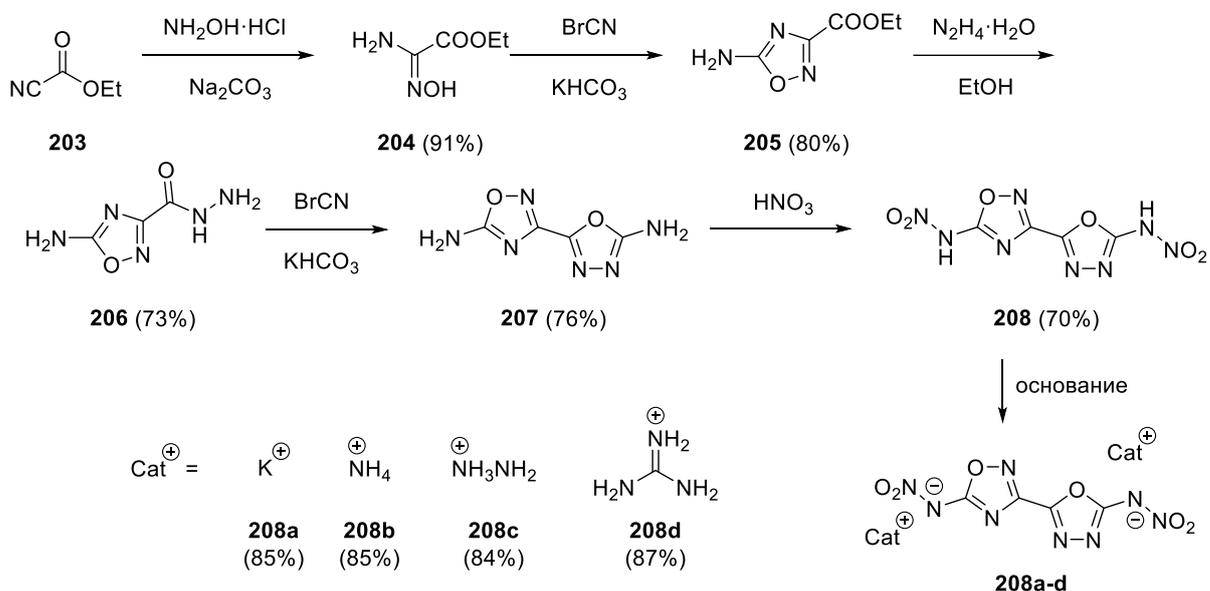


Таблица 29. Энергетические и физико-химические свойства соединений **208, 208a-d**

Соединение	Т _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
208	176	1.86	267.7	34.1	8888	10	108	[62]
208a	267	2.04	-285.7	27.3	8637	2	40	[62]
208b	207	1.75	-25.3	27.0	8318	18	160	[62]
208c	170	1.70	324.9	29.2	8663	14	120	[62]
208d	292	1.71	7.4	23.6	8080	25	240	[62]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

2.5. Энергоёмкие структуры на основе 1,2,4-оксадиазолов и 1,2,3-/1,2,4-триазолов

Комбинация 1,2,4-оксадиазольного и триазольного гетероциклов среди энергоёмких материалов встречается достаточно редко. В 2020 г. был синтезирован ряд структур на основе объединения 1,2,3-триазола и 1,2,4-оксадиазола. Из 5-амино-1*H*-1,2,3-триазола тандемной реакцией присоединения-циклизации был получен предшественник **211**, дальнейший аммонолиз которого приводит к 3-(5-амино-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)-5-амино-1,2,4-оксадиазолу **212** (схема 43). Далее нитрование различными методами даёт продукты моно- и динитрования **213** и **215**, выделяемые в виде соответствующих энергоёмких солей [63]. Все полученные соли имеют высокую энтальпию образования и приемлемую чувствительность к механическим воздействиям (таблица 30). Показано, что соли с одной нитраминогруппой термически более стабильны, но имеют более низкие детонационные параметры в сравнении с соответствующими аналогами, содержащими две нитраминогруппы.

Схожая стратегия синтеза была использована при получении 3-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)-5-амино-1,2,4-оксадиазола **219**, который использовали для получения широкого ряда энергоёмких азотсодержащих солей (выходы солей в источнике не указаны) (схема 44) [64]. В данной серии соединений продукты **221** и **221c** демонстрируют сравнимую с гексогеном эффективность детонации (таблица 30) и более низкую чувствительность, что потенциально делает их более безопасными заменителями гексогена и октогена.

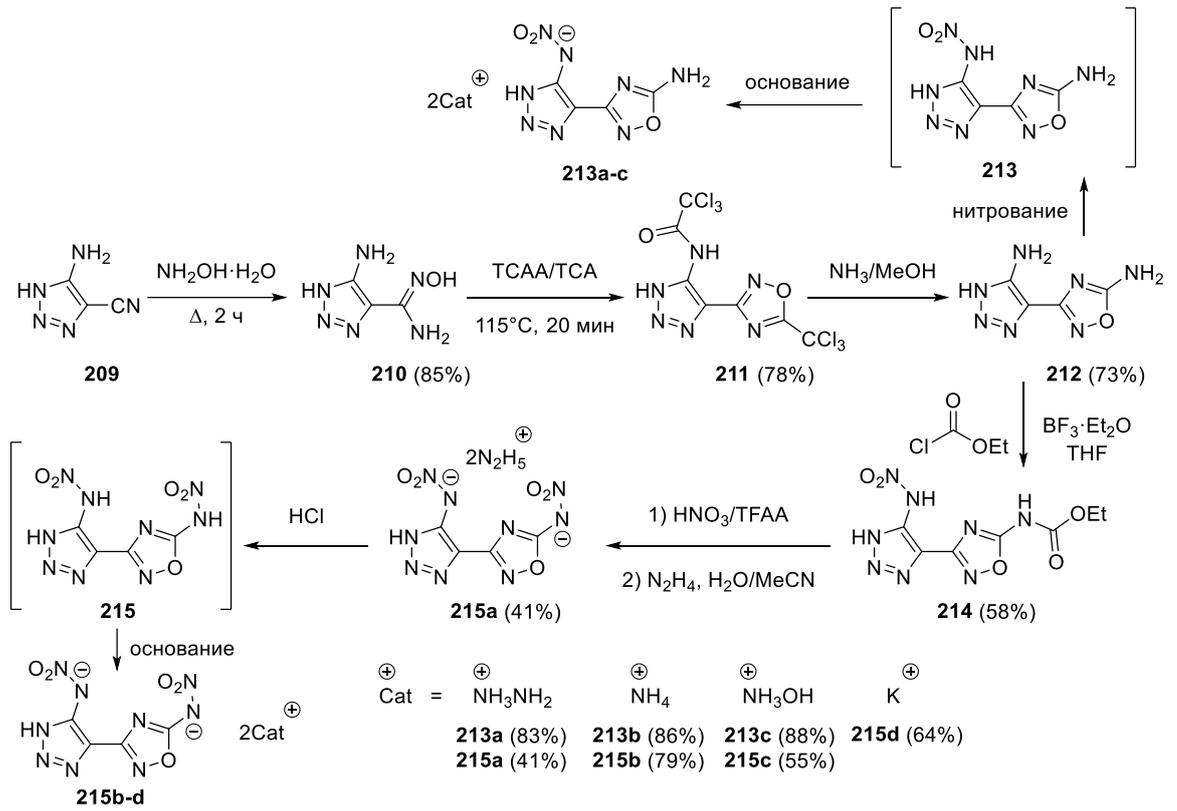


Схема 43

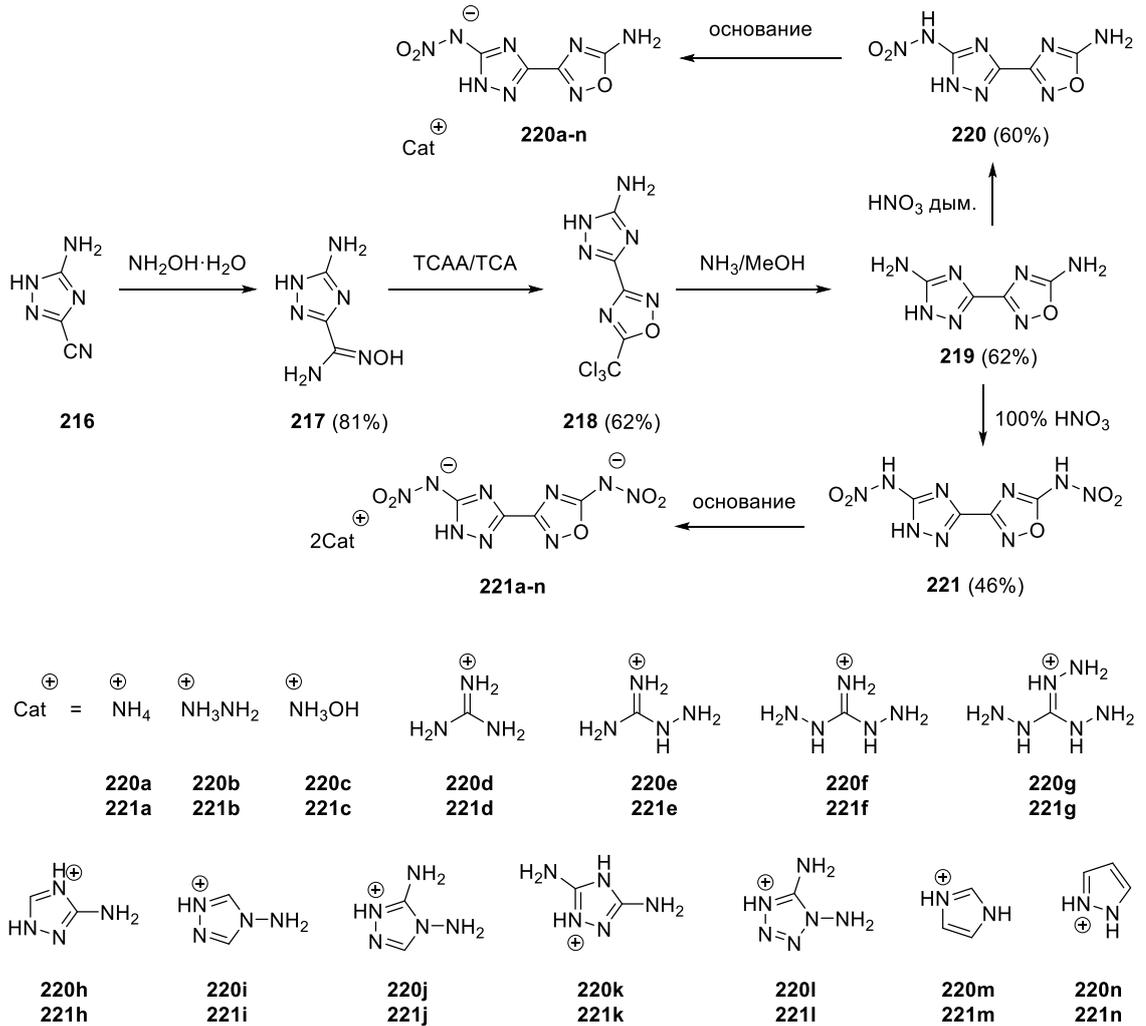


Схема 44

Таблица 30. Энергетические и физико-химические свойства соединений 213а-с, 215а-с, 220-221, 220а-н, 221а-н

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
213a	186	1.73	430.7	27.0	7892	7	254	[63]
213b	213	1.70	286.6	24.3	7529	22	324	[63]
213c	166	1.72	345.1	26.8	7889	10	216	[63]
215a	203	1.66	505.0	30.5	8493	14	160	[63]
215b	190	1.68	174.3	25.4	7721	18	192	[63]
215c	165	1.81	291.9	33.6	8682	6	120	[63]
220	200	1.88	325.7	28.6	8484	28	280	[64]
220a	209	1.77	261.9	25.8	8324	28	>360	[64]
220b	243	1.78	407.9	28.6	8715	24	324	[64]
220c	218	1.84	317.3	30.5	8787	18	324	[64]
220d	268	1.72	227.1	22.6	7953	>40	>360	[64]
220e	249	1.70	326.1	23.6	8136	>40	>360	[64]
220f	250	1.69	441.5	24.5	8298	>40	>360	[64]
220g	223	1.68	566.2	26.0	8498	>40	>360	[64]
220h	253	1.74	467.2	22.5	7880	>40	>360	[64]
220i	250	1.74	607.2	23.8	8032	>40	>360	[64]
220j	254	1.73	542.8	23.4	8032	>40	>360	[64]
220k	242	1.73	430.6	22.6	7936	>40	>360	[64]
220l	264	1.76	684.0	26.8	8471	>40	>360	[64]
220m	279	1.72	366.5	19.8	7428	>40	>360	[64]
220n	248	1.72	474.3	20.7	7548	>40	>360	[64]
221	150	1.92	435.5	35.9	9087	20	252	[64]
221a	200	1.77	108.3	27.0	8433	24	>360	[64]
221b	232	1.78	429.1	31.5	9018	20	324	[64]
221c	191	1.87	235.7	35.3	9135	16	288	[64]
221d	274	1.71	126.0	23.3	8050	>40	>360	[64]
221e	231	1.70	348.0	25.0	8342	>40	>360	[64]
221g	216	1.68	868.6	28.3	8835	>40	>360	[64]
221h	222	1.76	634.5	24.2	8052	>40	>360	[64]
221i	174	1.75	915.4	25.9	8257	>40	>360	[64]
221k	247	1.75	581.3	23.9	8100	>40	>360	[64]
221l	176	1.79	1083.1	30.0	8822	>40	>360	[64]
221m	214	1.72	417.0	19.7	7344	>40	>360	[64]
221n	180	1.71	633.9	20.9	7516	>40	>360	[64]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Более глубоких исследований энергоёмких структур на основе комбинации триазольного и 1,2,4-оксадиазольного гетероциклов не проводилось. Тем не менее, известен ряд энергоёмких структур, сочетающих в своём составе триазольный и фуразановый циклы, а также эксплозифорные группы: в частности нитрогруппу [65] и нитраминогруппу [66-69]. Данный подход к конструированию азотсодержащих высокоэнергетических структур является более распространённым и эффективным.

2.6. Энергоёмкие структуры на основе комбинации 1,2,4-оксадиазольного и тетразольного циклов

Тетразол выделяется среди энергоёмких структурных фрагментов высоким содержанием азота и высокой энтальпией образования (237 кДж/моль) [70]. Объединение в структуре 1*H*-тетразола и 1,2,4-оксадиазола позволяет существенно увеличить энтальпию образования энергоёмкого материала, а дополнительное введение гидроксильной группы в тетразольный цикл — повысить плотность соединения и улучшить детонационные характеристики [71]. Кроме того, депротонирование гидрокситетразола или тетразола открывает пути к получению энергоёмких солей. В настоящее время в литературе описаны лишь отдельные немногочисленные примеры энергоёмких соединений, объединяющих в себе 1,2,4-оксадиазольный и тетразольный циклы. Первые примеры подобных структур были описаны в 1989 году, когда было обнаружено, что нагревание азидоксимов в эфирном растворе приводит к замыканию тетразольного цикла вместо ожидаемого продукта азол-азольной перегруппировки (схема 45) [72].

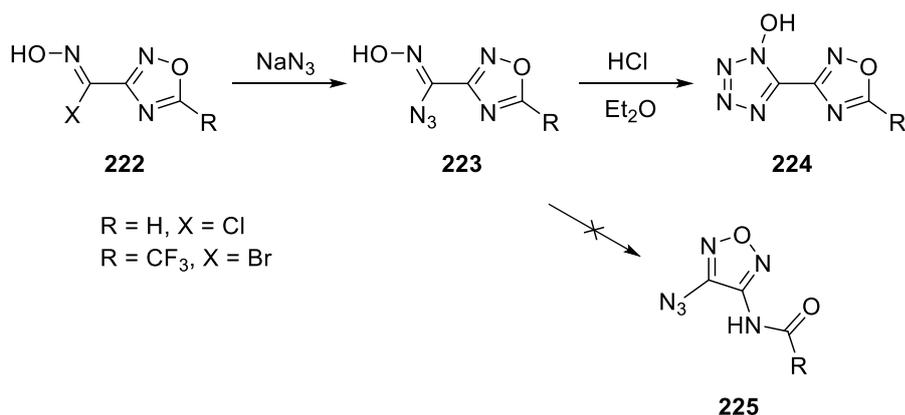


Схема 45

В работе [73] впервые получены примеры плавких энергоёмких структур, объединяющих в себе 5-нитротетразольный и 1,2,4-оксадиазольный циклы, связанные метиленовым линкером. Исходный 5-нитро-2*H*-тетразол-2-ацетонитрил реагирует с гидроклоридом гидросиламина в присутствии соды с образованием соединения **227**, и далее в

зависимости от используемого реагента реакция замыкания 1,2,4-оксадиазольного цикла приводит к производным **228-230** (схема 46). Полученные соединения демонстрируют хорошую термостабильность и детонационные характеристики, превышающие таковые у тринитротолуола (таблица 31).

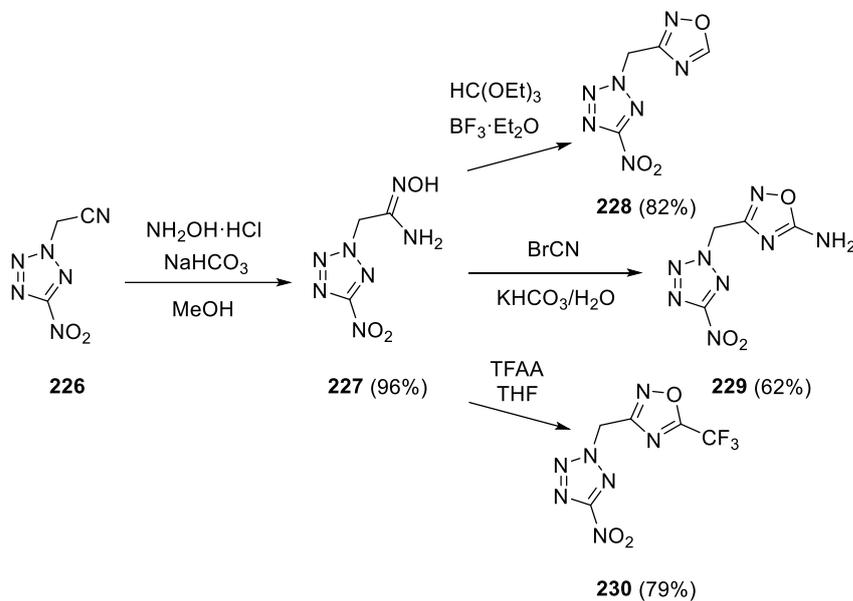


Схема 46

Таблица 31. Энергетические и физико-химические свойства соединений **228-230**

Соединение	$T_{\text{разл.}} [^{\circ}\text{C}]$	$\rho [\text{г/см}^3]$	ΔH_f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
228	241.1	1.76	344.9	24.8	7909	>40	>360	[73]
229	256.6	1.66	275.8	20.9	7451	>40	>360	[73]
230	261.6	1.87	-328.8	23.7	7271	>40	>360	[73]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

В 2017 году авторами работы [32] был разработан метод создания энергоёмких производных 1,2,4-оксадиазола, содержащих напрямую сочленённый с ним гидрокситетразольный цикл. Из би(1,2,4-оксадиазола) **99** в две стадии получен 3,3'-би(5-циано-1,2,4-оксадиазол) **231**. Дальнейшее присоединение гидроксилamina и последующее диазотирование продукта в соляной кислоте приводят к бисхлороксиму **232**. Завершающей стадией является замена атома хлора на азидную группу с последующей циклизацией в солянокислом диоксане с образованием 5,5'-((3,3'-бис(1,2,4-оксадиазол))-5,5'-диил)бис(1H-тетразол-1-ола) **233** (схема 47). Аналогичная синтетическая схема была использована для получения 5,5'-(1,2,4-оксадиазол)-3,5-диил)бис(1H-тетразол-1-ола) **238** из этилцианоформиата.

Полученные соединения были также превращены в соответствующие соли. Соединения **233**, **233a**, **238a** нечувствительны к удару, трению и электростатическому воздействию, а температура разложения всех соединений, согласно данным ДСК, превышает таковую у гексогена [32].

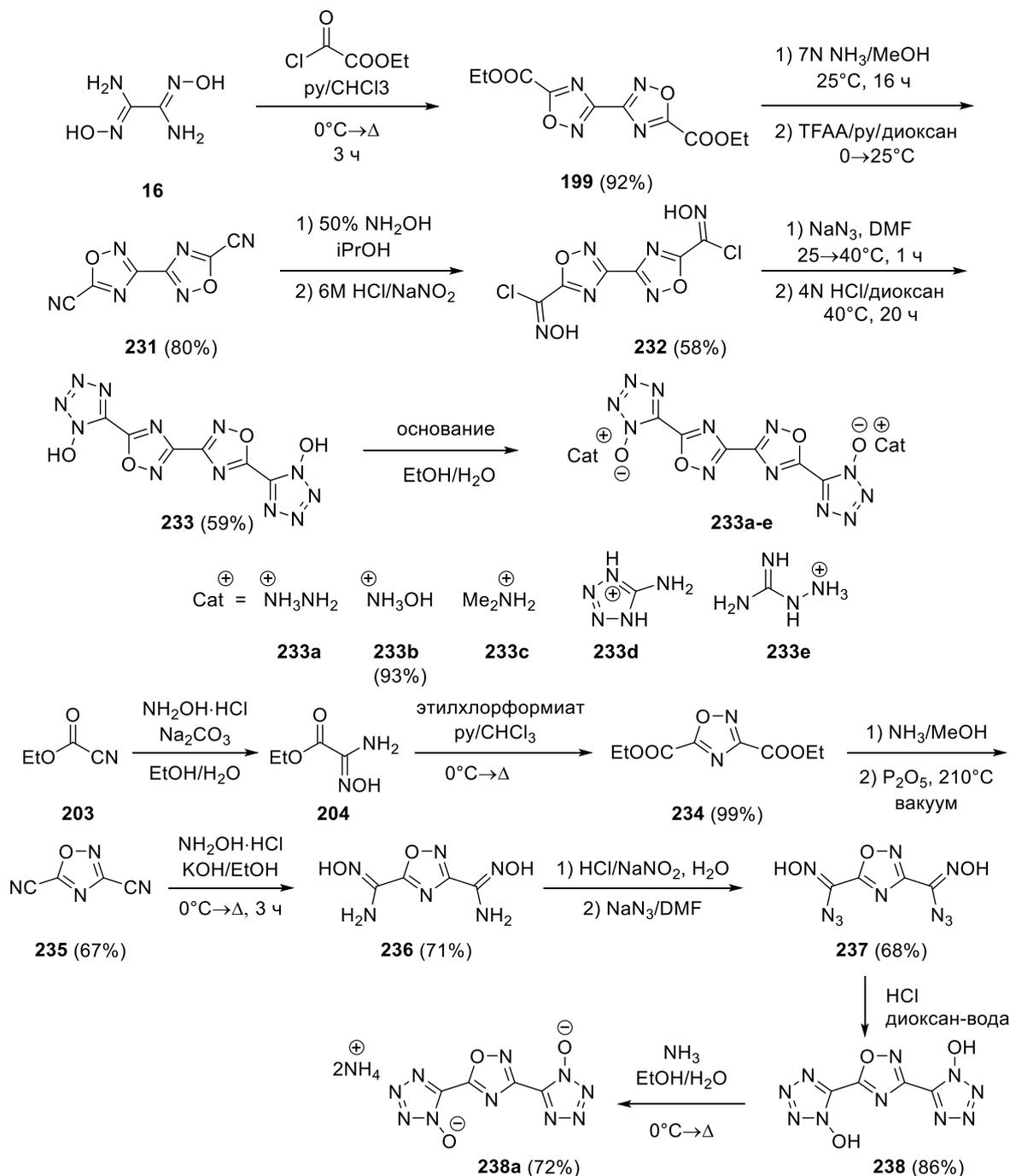


Схема 47

Из соединения **233** также были синтезированы ряд обогащённых азотом солей для исследования влияния противоиона на плотность структуры и кристаллическую упаковку [74]. Плотность полученных солей варьируется от 1.54 г/см^3 до 1.87 г/см^3 , однако детонационные свойства соединений не были изучены (выходы соединений также не указаны).

Данная методология синтеза получила развитие в работе [75], где был синтезирован ряд энергоёмких соединений на основе 1,2,4-оксадиазола, содержащих различные энергоёмкие заместители, в том числе и 1-гидрокситетразольный фрагмент. Реакция хлороксима **63** с азидом натрия и последующая циклизация в кислой среде приводят к целевому 5-(1,2,4-оксадиазол-3-ил)-1-гидрокситетразолу **242** (схема 48). Реакция с основаниями в спирте позволяет получить ряд энергоёмких солей **243a-c**. Кроме того, нитрованием соединения **63** в смеси TFAA/CHCl₃ с последующей обработкой иодидом калия и подкислением был получен 3-динитрометил-1,2,4-оксадиазол **241**, а также его соли **241b-d**, а одностадийная циклизация хлороксима в эфире в присутствии K₂CO₃ позволяет получить 3,4-бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксан **244**.

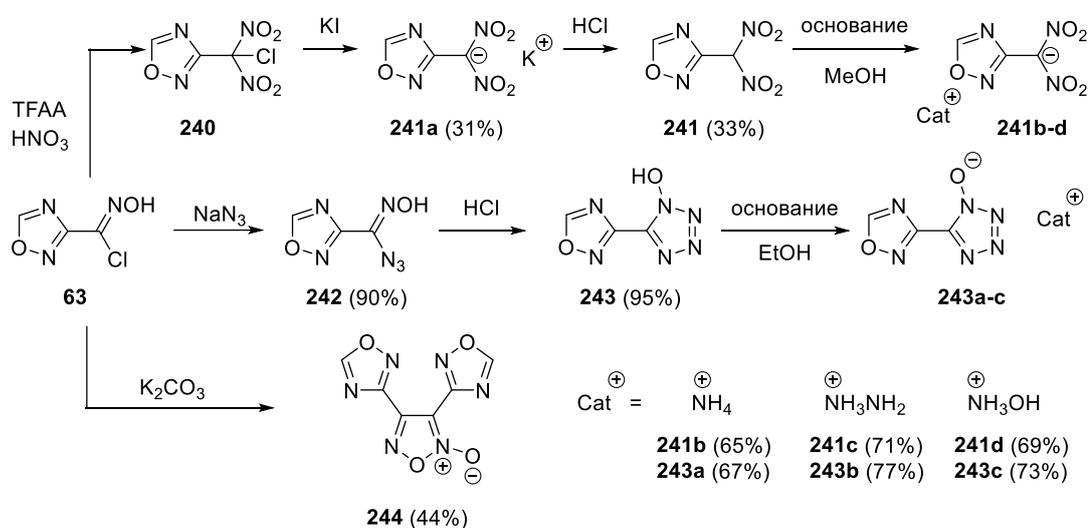


Схема 48

Таблица 32. Энергетические и физико-химические свойства соединений **241**, **243**, **241a-d**, **243a-c**, **244**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	FS [Н]	Источник
241	165	1.85	-20.6	32.3	8527	4	84	[75]
241a	176	2.07	-164.4	33.4	8880	0.6	36	[75]
241b	140	1.74	-29.7	29.4	8301	9	120	[75]
241c	132	1.81	118.8	34.3	8843	6	144	[75]
241d	156	1.84	16.7	35.5	8793	6	128	[75]
243	143	1.69	363.0	25.0	8037	6	72	[75]
243a	174	1.72	322.0	28.0	8576	10	120	[75]
243b	152	1.71	478.0	30.4	8929	8	108	[75]
243c	141	1.79	372.0	32.7	8913	8	96	[75]
244	208	1.82	326.0	26.8	8043	18	120	[75]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	120	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	[6]

Соединение **243** плавится при температуре 133 °С, а уже при 143 °С разлагается, в то время как его соли разлагаются без плавления в интервале от 141 °С до 174 °С. Соли также показывают эффективность детонации выше, чем у гексогена, что позволяет предложить их в качестве потенциальных взрывчатых веществ. Стоит отметить, что нейтральное соединение **243** является самым чувствительным к механическим воздействиям в данном ряду (таблица **32**).

2.7. Прочие энергоёмкие структуры на основе 1,2,4-оксадиазолов

Библиотека гетероциклов, используемых при дизайне новых энергоёмких материалов нового поколения, не ограничивается азолами. Так, в работах [76, 77] показана возможность получения гибридных структур, содержащих в своём составе наряду с 1,2,4-оксадиазолами тетразин — шестичленный обогащённый азотом гетероцикл (схема **49**).

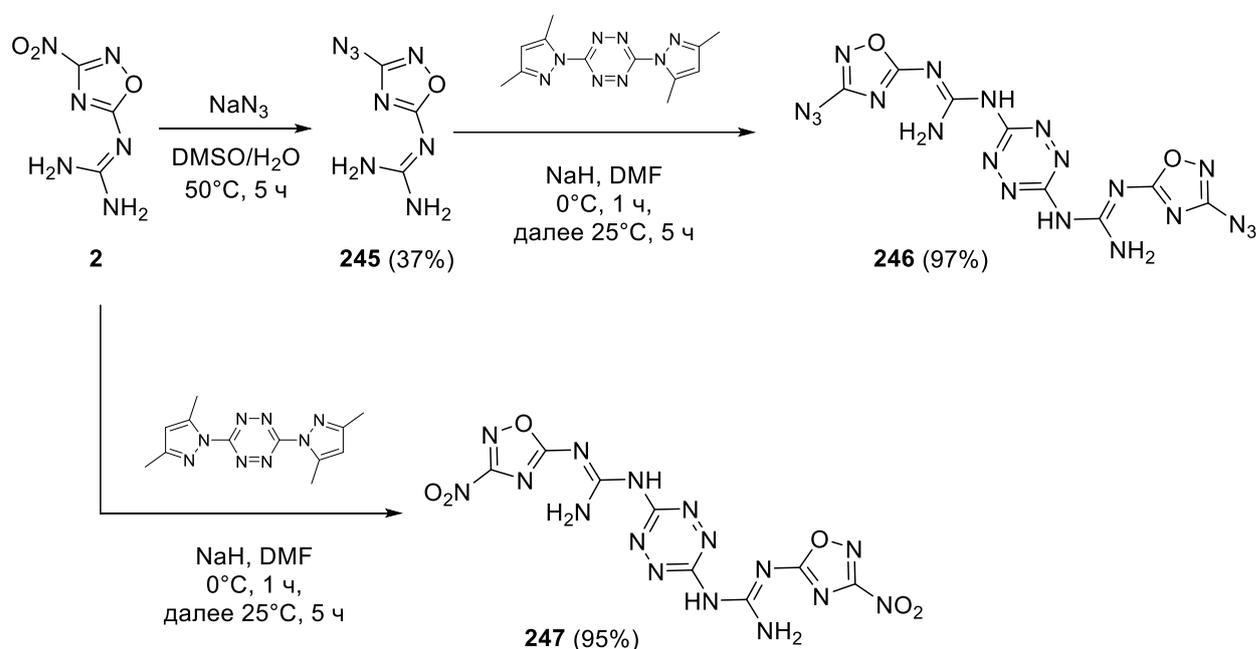


Схема 49

Таблица 33. Энергетические и физико-химические свойства соединений **245-247**

Соединение	T _{разл.} [°C]	ρ [г/см ³]	ΔH _f [кДж/моль]	P [ГПа]	D [м/с]	IS [Дж]	Источник
245	196	1.69	535.0	24.9	7630	20	[76]
246	210	1.73	1564.0	25.0	7592	30	[76]
247	328	1.81	957.0	28.5	8002	>70	[77]
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	[6]
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	[6]
RDX	210	1.80	70.7	34.9	8795	7.4	[6]
TNT	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	[6]

Полученный продукт **247** обладает выдающейся термической стабильностью (температура разложения 328 °С) и высокой чувствительностью к удару, а его скорость и

давление детонации превышают таковые у тринитротолуола и лишь незначительно уступают таковым у гексогена (таблица 33).

Для дизайна энергоёмких материалов допускается также присутствие ароматических заместителей в структуре соединения. Описаны примеры получения обширной серии полинитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов, а также оценено влияние нитрогрупп в ароматическом кольце на энергетические параметры ряда полученных соединений (схема 50) [78]. Взаимодействие моно- или динитрозамещённых арилцианидов **248** с гидроклоридом гидросиламина в водном этаноле даёт соответствующие амидоксимы **249**, после чего смесь соответствующего амидоксима и *N*-ацилбензотриазола кипятят в диметилформамиде или этаноле в присутствии триэтиламина с образованием полинитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов **250**. Установлено, что плотность полученных структур напрямую коррелирует с количеством нитрогрупп, и сделано предположение, что 3,5-бис(2,4,6-тринитрофенил)-1,2,4-оксадиазол будет иметь схожие с гексогеном плотность и детонационные характеристики. Свойства синтезированных структур, однако, изучены не были.

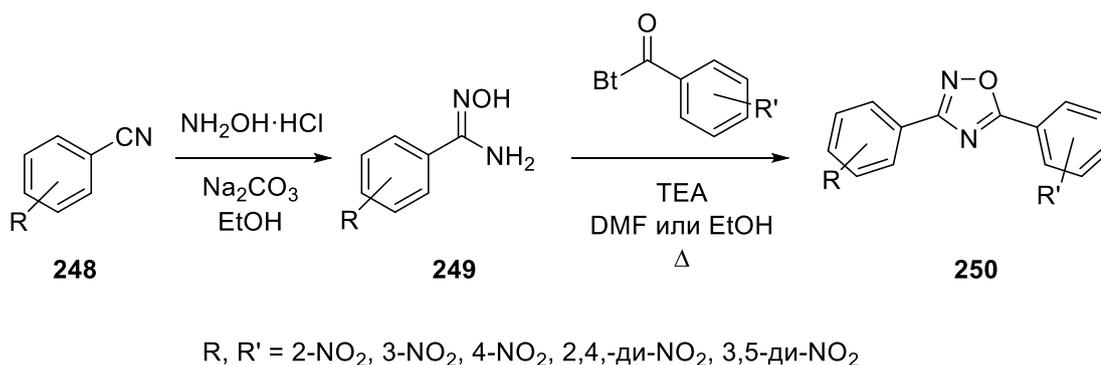


Схема 50

Таким образом, проведённый анализ литературных данных демонстрирует широкое разнообразие типов энергоёмких структур на основе пятичленных азотсодержащих гетероциклов. Наиболее изученным и перспективным направлением для получения новых высокоэнергетических производных является комбинация 1,2,5-оксадиазольного цикла с другими гетероциклическими каркасами, в том числе с 1,2,4-оксадиазольным циклом, в структуре молекулы. В связи с этим, целью настоящей диссертационной работы является разработка новых эффективных подходов к функционализации 1,2,5-оксадиазольного цикла с целью получения новых типов высокоэнергетических структур и изучения их характеристик.

3. Обсуждение результатов¹

Рассмотрение методов синтеза полигетероциклических ансамблей, содержащих изомерные оксадиазольные фрагменты, а также детальное сравнение физико-химических и специальных свойств полученных соединений свидетельствует о возможности дальнейшего развития методологии получения новых энергоёмких материалов, основанной на объединении в структуре молекулы изомерных азольных фрагментов с эксплозифорными заместителями, такими, как нитро- ($-\text{NO}_2$), азидная ($-\text{N}_3$), азо- ($-\text{N}=\text{N}-$), а также циано- ($-\text{CN}$) и амино- ($-\text{NH}_2$) группа. Благодаря наиболее высокому значению энтальпии образования (226 кДж/моль) фуроксан (1,2,5-оксадиазол-2-оксид) является одним из наиболее перспективных азолов для создания новых энергоёмких соединений, в то время как введение в структуру комбинации изомерных азольных гетероциклов позволяет управлять эксплуатационными характеристиками полученных структур, в частности чувствительностью к механическим воздействиям и термической стабильностью соединения. В соответствии с этим, в настоящей диссертационной работе исследованы методы конструирования новых гибридных энергоёмких структур на основе комбинации фуроксанового цикла с изомерными оксадиазольными фрагментами и дополнительными эксплозифорными группами, в частности производные бифуроксанов и фуроксанилазолы, сочленённые азомостиком. Кроме того, были исследованы методы получения широкого ряда бигетероциклических фармакологически ориентированных структур на основе 1,2,5-оксадиазольного и тетразольного фрагментов, а также впервые получены энергоёмкие ионные жидкости, содержащие в своём составе 1,2,5-оксадиазольный цикл. Для всех полученных энергоёмких соединений детально исследованы их физико-химические и специальные свойства.

3.1. Энергоёмкие структуры на основе бифуроксанов

В последние годы активно развивается методология синтеза структур, содержащих напрямую сочленённые С—С связью 1,2,5-оксадиазольные циклы. Так, были разработаны методы создания новых энергоёмких структур, содержащих в своём составе три 1,2,5-оксадиазольных фрагмента (как фуразан, так и фуроксан) [79-82]. В то же время, ковалентные производные би-1,2,5-оксадиазола изучены существенно хуже, при этом за счёт более высокой плотности, а также повышенного содержания азота и кислорода в структуре данный класс соединений потенциально является ещё более высокоэнергетическим [83]. К примеру, 4,4'-динитро-3,3'-бифуразан является термостабильной структурой с высокой скоростью детонации (8.8 км/с) [84]. Ранее нашей научной группой были синтезированы региоизомерные

¹В данном разделе использована независимая нумерация схем, таблиц и рисунков.

динитрофуразанилфуроксаны (DNFF-1, DNFF-2, рис. 1) [85], плотность которых была выше, чем у динитробифуразана (1.92 г/см³ и 1.93 г/см³, соответственно).

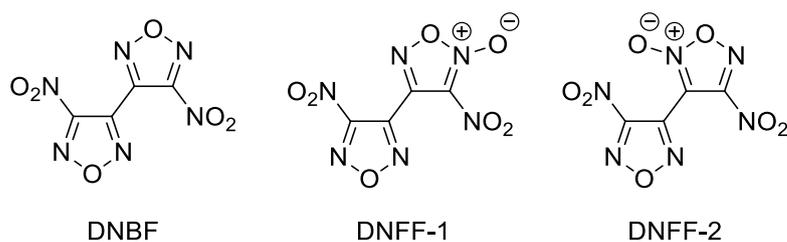


Рис. 1. Энергоёмкие производные 1,2,5-оксадиазола

Целью первого этапа диссертационного исследования являлась разработка метода синтеза энергоёмких производных бифуроксана, содержащих эксплозифорные заместители ($-\text{NO}_2$ и $-\text{N}_3$), а также определение их физико-химических и специальных свойств. Поскольку, как правило, термическая стабильность и плотность региоизомерных нитрофуроксанов отличаются [80, 85], региоизомерия *N*-оксидного фрагмента может оказывать существенное влияние на свойства энергоёмких материалов на основе фуроксана.

Ранее группой проф. Klapötke было проведено окисление 4,4'-диамино-3,3'-бифуроксана, однако целевое динитропроизводное было получено в следовых количествах и охарактеризовано исключительно методом PCA [50]. Для разработки надёжного и воспроизводимого метода синтеза целевого энергоёмкого соединения была проведена оптимизация условий окисления. Исходный диаминобифуроксан **3** был получен окислением диаминотетраоксима **1** бромом в соляной кислоте с последующей термической изомеризацией фуроксановых фрагментов в соединении **2** в диоксане (схема 1).

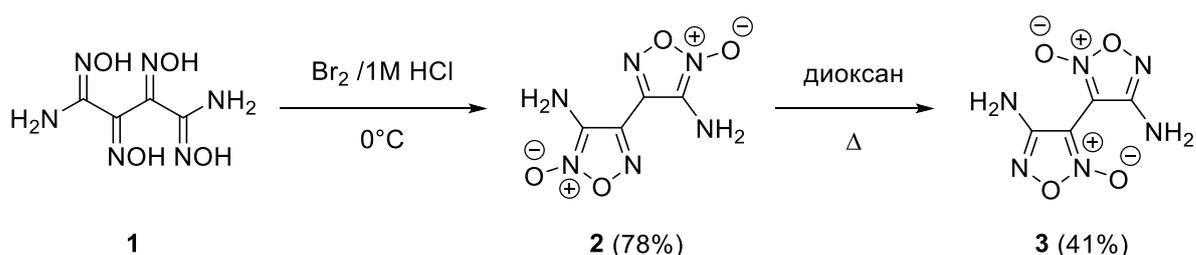


Схема 1

При попытке воспроизвести известные условия окисления аминогрупп при фуроксановом цикле удалось получить целевой продукт **4** в следовых количествах. Предположительно, результат реакции объясняется крайне низкой реакционной способностью аминогрупп ввиду сильного электроноакцепторного эффекта двух фуроксановых циклов. В связи с этим, для окисления было решено использовать высококонцентрированную перекись водорода (93%) и пониженное содержание окислительной добавки (персульфата аммония или

вольфрамата натрия (1 экв.)), что позволило увеличить выход целевого соединения до 35–38%. Замена серной кислоты на метансульфовую привела к гомогенизации реакционной смеси и позволила значительно увеличить выход продукта реакции, а наибольший выход (64%) был достигнут при использовании в качестве добавки двух эквивалентов Na_2WO_4 . (таблица 1)

Таблица 1. Оптимизация условий реакции для синтеза соединения **4**^[a].



Опыт	Концентрация H_2O_2 , %	Кислота	Добавка (экв.)	Время, ч	Выход, % ^[б]
1 ^[в]	50	98% H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (12)	5	Следы ^[г]
2	93	98% H_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1)	4	38
3	93	98% H_2SO_4	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	4	35
4	93	MeSO_3H	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	4	58
5	93	MeSO_3H	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	4	64
6	93	MeSO_3H	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	4	55
7	93	MeSO_3H	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2)	4	41

^[a]Условия реакции: конц. H_2O_2 (10 мл), кислота (3 мл), добавка, 5–10 °С, далее диамин **1** (1 ммоль), 20 °С. ^[б]Указаны выходы выделенных продуктов. ^[в]Условия реакции описаны в работе [86]. ^[г]Зафиксировано методами ТСХ и спектроскопии ЯМР ^{14}N .

Стратегия синтеза энергоёмких изомерных азидонитробифуроксанов основана на трансформации 4-аминофуроксан-3-карбоксамида **8**, легко получаемого из малонового эфира **5** в несколько стадий (схема 2). Нитрование в кислой среде моногидрида калиевой соли **6** позволяет получить ди(азидокарбонил)фуроксан, который крайне нестабилен и далее вводится в перегруппировку Курциуса с образованием 4-амино-3-азидокарбонилфуроксана **7**, а дальнейшая обработка водным аммиаком приводит к целевому соединению **8**.

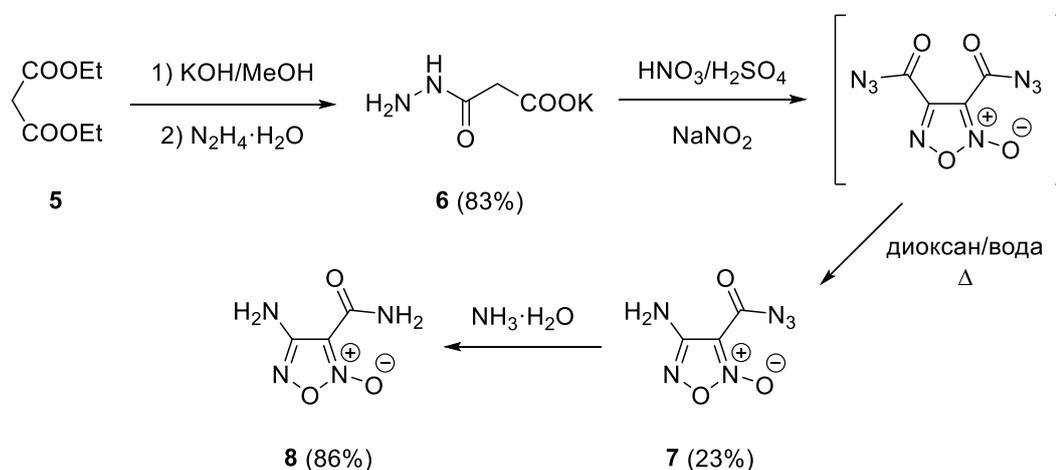


Схема 2

Реакция диазотирования и обработка полученной diaзониевой соли азидом натрия приводит к образованию азидофуроксана **9**, последующая дегидратация которого позволяет получить нитрил **10** [87]. После двухстадийной модификации нитрильной группы образуется (фуроксанил)хлороксим **11**, который подвергается одnoreакторному каскадному процессу ацилирования-нитрозирования-циклизации с образованием целевого 3-нитробифуроксана **12** (схема 3). Механизм данного процесса показан на схеме 4: при взаимодействии с одним эквивалентом натриевой соли динитрометана генерируется нитрилоксид, к которому присоединяется второй эквивалент соли с образованием динитрометильного аниона. Последующее нитрозирование интермедиата даёт нитрозодинитропроизводное, последующая внутримолекулярная циклизация которого даёт продукт **12**. Хотя энергоёмкое производное **12** ранее было описано [88], его физико-химические и специальные свойства не были изучены. Для оценки влияния положения *N*-оксидного фрагмента в паре региоизомеров на свойства, 3-нитрофуроксановый фрагмент в структуре **12** был термически изомеризован в соответствующий 4-нитробифуроксан **13**. Было найдено, что мономолекулярная реакция протекает практически количественно при кипячении в смеси $\text{MeNO}_2\text{-CCl}_4$ (бинарный азеотроп 34:66, мольное соотношение 1:1, $T_{\text{кип.}} = 71.3^\circ\text{C}$), в то время как кипячение в других растворителях (ТГФ, CCl_4 , бензол, диоксан) приводит к быстрому разложению исходного соединения.

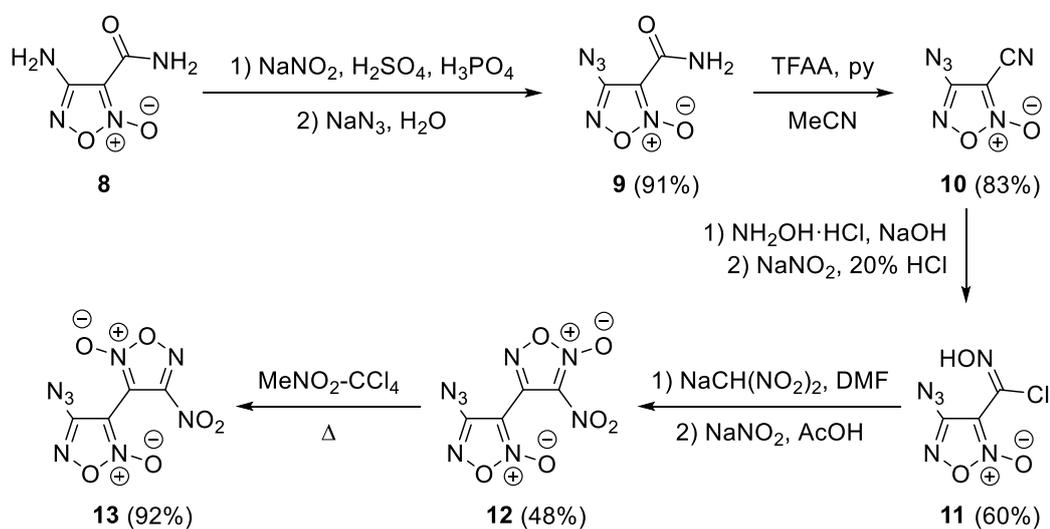


Схема 3

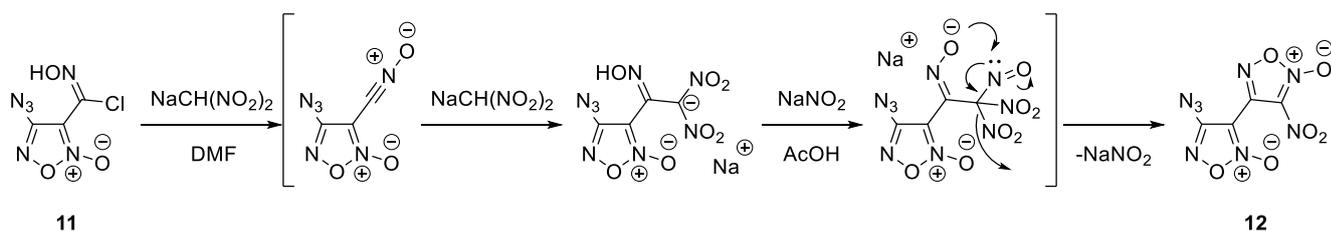


Схема 4

Все полученные безводородные структуры были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{14}N , а также элементного анализа. Поскольку молекула динитробифуроксана **4** симметрична, спектр ^{14}N содержит единственный пик в -37.0 м.д., соответствующий обеим нитрогруппам (рис. 2). Для изомерных структур **12** и **13** наблюдаются два сигнала, соответствующие нитро- (-42.7 и -38.7 м.д., соответственно) и азидо- (-149.6 и -148.3 м.д., соответственно) группам. Поскольку 3-нитрогруппа расположена в более сильном поле в сравнении с 4-нитрогруппой в региоизомерных фуруксанах [85, 89], спектроскопия ЯМР ^{14}N позволяет надёжно различить региоизомерные 3- и 4-нитрофуруксанные циклы.

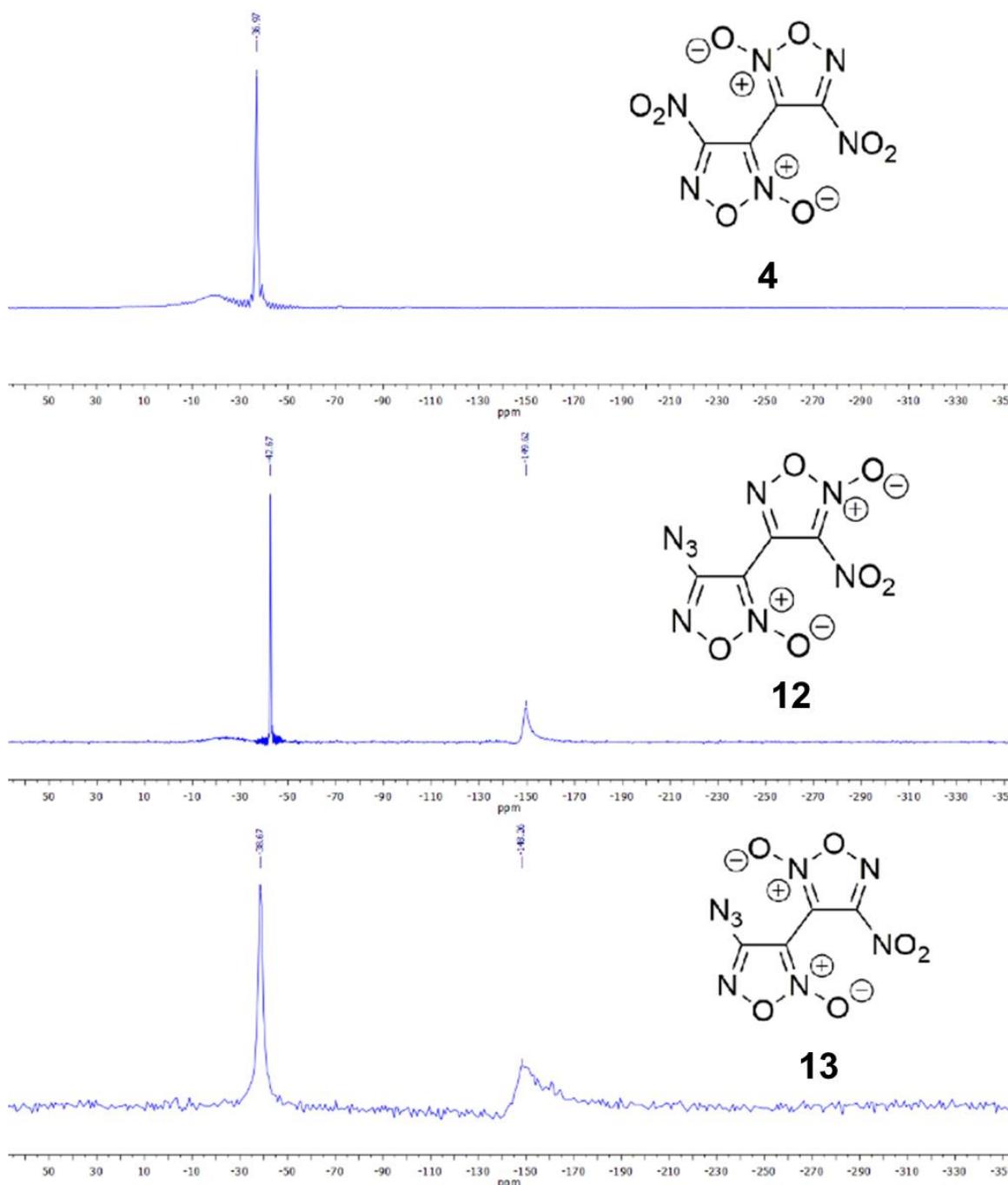


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{14}N для соединений **4**, **12**, **13**

4,4'-Динитро-3,3'-бифуроксан дополнительно был охарактеризован с помощью спектроскопии ЯМР ^{15}N (рис. 3). Химический сдвиг *N*-оксидного атома азота расположен в более сильном поле (-7.7 м.д.) в сравнении с атомами N(5) (-21.6 м.д.) фуруксанового цикла. Соотнесения были проведены согласно литературным значениям сдвигов в похожих структурах [90]. Нитрогруппам соответствует химический сдвиг в -37.4 м.д., что соотносится с данными спектроскопии ЯМР ^{14}N .

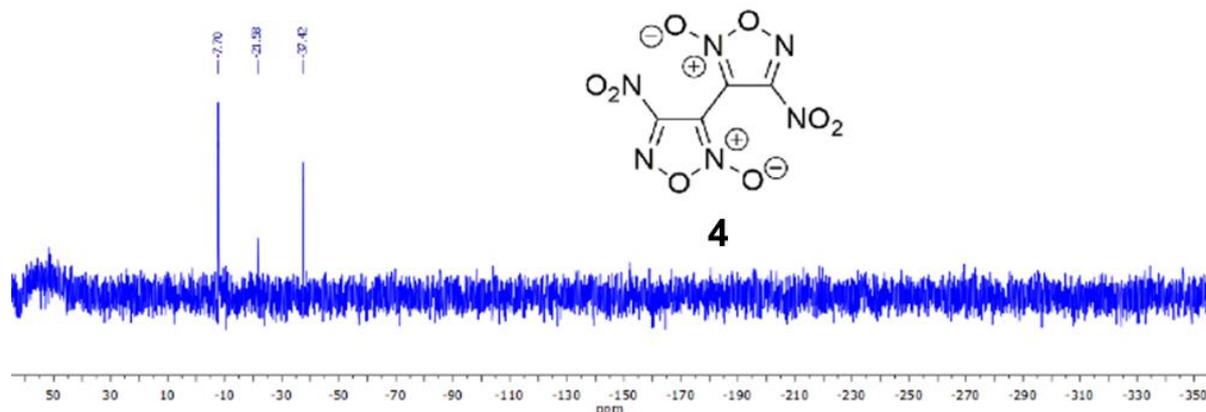


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{15}N для соединения **4**

Строение соединения **13** дополнительно было подтверждено методом РСА (рис. 4). Азидобифуроксан **13** кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа $P2_12_12_1$). Для изучения влияния заместителей при фуруксановом кольце на плотность и другие свойства кристалла было проведено сравнение с ранее опубликованной структурой **4**, кристаллизующейся в моноклинной сингонии (группа $P2_1/n$) [50]. Благодаря более компактной конфигурации **4** наблюдаются короткие внутримолекулярные контакты между нитрогруппами и *N*-оксидными фрагментами (расстояние между атомами кислорода $\text{O}\dots\text{O}$ составляет 3.001 и 2.951 Å, соответственно). Отсутствие нековалентных взаимодействий определяет различие в ориентации фуруксановых колец (торсионный угол $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ составляет 54° для **4** и 114.7° для **13**, соответственно).

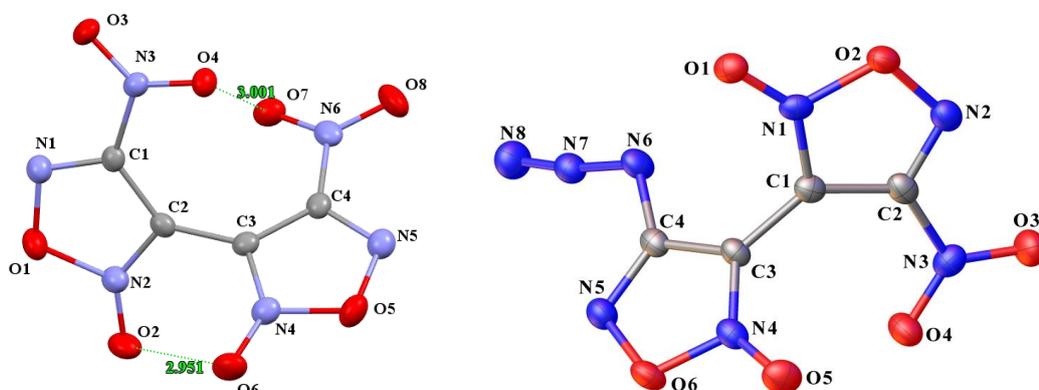


Рис. 4. Общий вид молекул **4** и **13**

Согласно квантовохимическим расчётам (B3LYP/aug-cc-PVDZ), структура **4** в изолированном состоянии практически не зависит от эффекта окружения: в газовой фазе соответствующий торсионный угол составляет 53° и среднеквадратичные отклонения между структурой в изолированном состоянии и в кристалле мало (около 0.07 \AA). Молекула **13**, напротив, является более гибкой и при переходе в газовую фазу торсионный угол в структуре увеличивается до 128° . С учётом поворота азидогруппы относительно плоскости фуросанового кольца (на 10°) наблюдается значительное (около 0.27 \AA) среднеквадратичное отклонение между положениями атомов структуры **13** в кристаллической и газовой фазах (рис. 5).

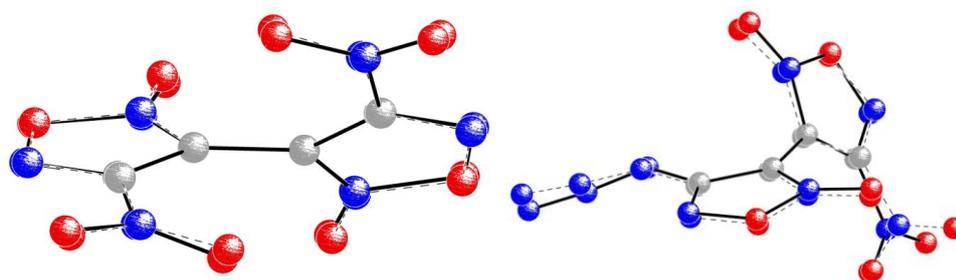


Рис. 5. Наилучшее среднеквадратичное наложение неводородных атомов структур **4** (слева) и **13** (справа) в кристаллической (сплошные линии) и газовой (пунктирные линии) фазе

Стоит отметить, что в отличие от структуры **4**, для азидобифуроксана **13** в кристалле почти не наблюдаются сильные межмолекулярные взаимодействия. Упаковка кристалла структуры **13** определяется только внутримолекулярными контактами между функциональными группами, в то время как наличие второй нитрогруппы в динитробифуроксане приводит к сильным межмолекулярным взаимодействиям, и как следствие, к увеличению плотности соединения (рис. 6).

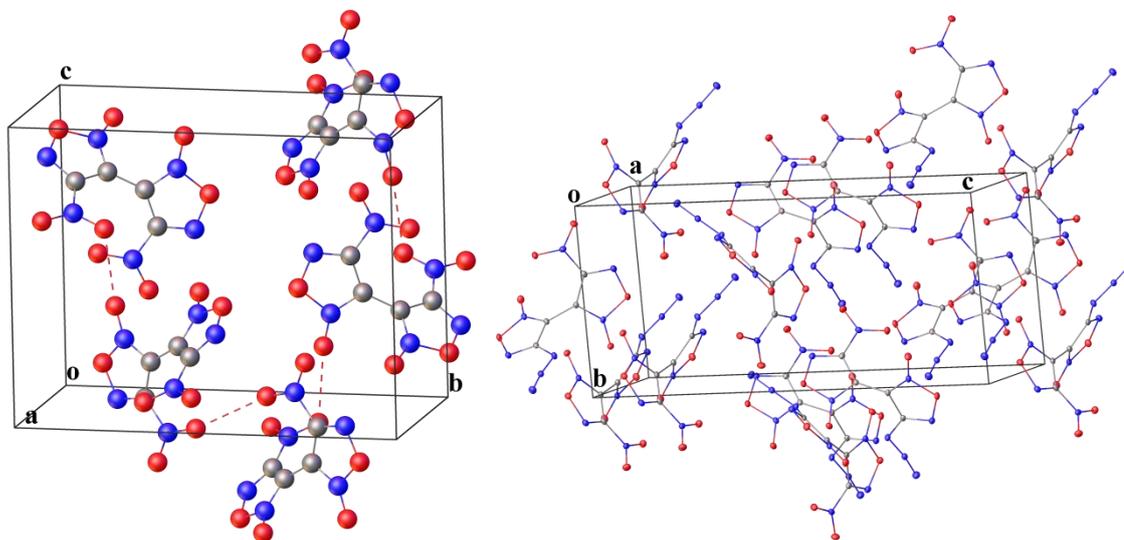


Рис. 6. Фрагмент упаковки соединений **4** (слева) и **13** (справа)

Плотность структур **4** и **13** при 173 К равна 2.007 г/см³ и 1.876 г/см³, соответственно, в то время как пикнометрически измеренная плотность азидобифуроксанов **12** и **13** (1.75–1.83 г/см³) ниже, чем у динитробифуроксана **4** (1.97 г/см³). Наличие азидной группы понижает плотность кристалла, поскольку в сравнении с фуроксановым циклом и нитрогруппой азид существенно менее склонен к супрамолекулярным взаимодействиям в кристаллической структуре соединения, в то же время присутствие большого числа *N*-оксидных фрагментов в кристаллической структуре динитробифуроксана **4** увеличивает плотность до величин, сопоставимых с аналогичными фуразанилфуроксановыми структурами (DNBF, DNFF-1, DNFF-2).

Для полученных соединений было изучена термическая стабильность методом ДСК (рис. 7). Два региоизомерных азидобифуроксана **12** и **13** разлагаются схожим образом, что проявляется в виде экзотермического пика, начинающегося от 110 °С и далее слабого подъёма около 200 °С. Для соединения **13** наблюдается пик плавления при 87 °С, отсутствующий у соединения **12**, представляющего собой вязкую жидкость. В ряду полученных бифуроксанов динитробифуроксан **4** является наиболее термостабильным соединением, разлагающимся при температуре 146 °С, практически сразу после плавления ($T_{пл.} = 135$ °С).

Для твёрдых структур **4** и **13** экспериментально были определены чувствительность к удару и трению по стандартным методикам [91, 92], в то время как для жидкого образца **12** чувствительность к удару определялась в соответствии с рекомендациями ООН по перевозке опасных грузов [93]. Бифуроксан **4** имеет такую же чувствительность к удару, как энергоёмкий СЛ-20, в то время как азидофуроксан **13** ещё более чувствителен. Жидкость **12** также имеет высокую чувствительность к удару, однако её использование более безопасно по сравнению с нитроглицерином. Чувствительность к трению для соединений **4** и **13** достигает почти 30 Н, что выше, чем у нитроэфиров (например, РЕТН).

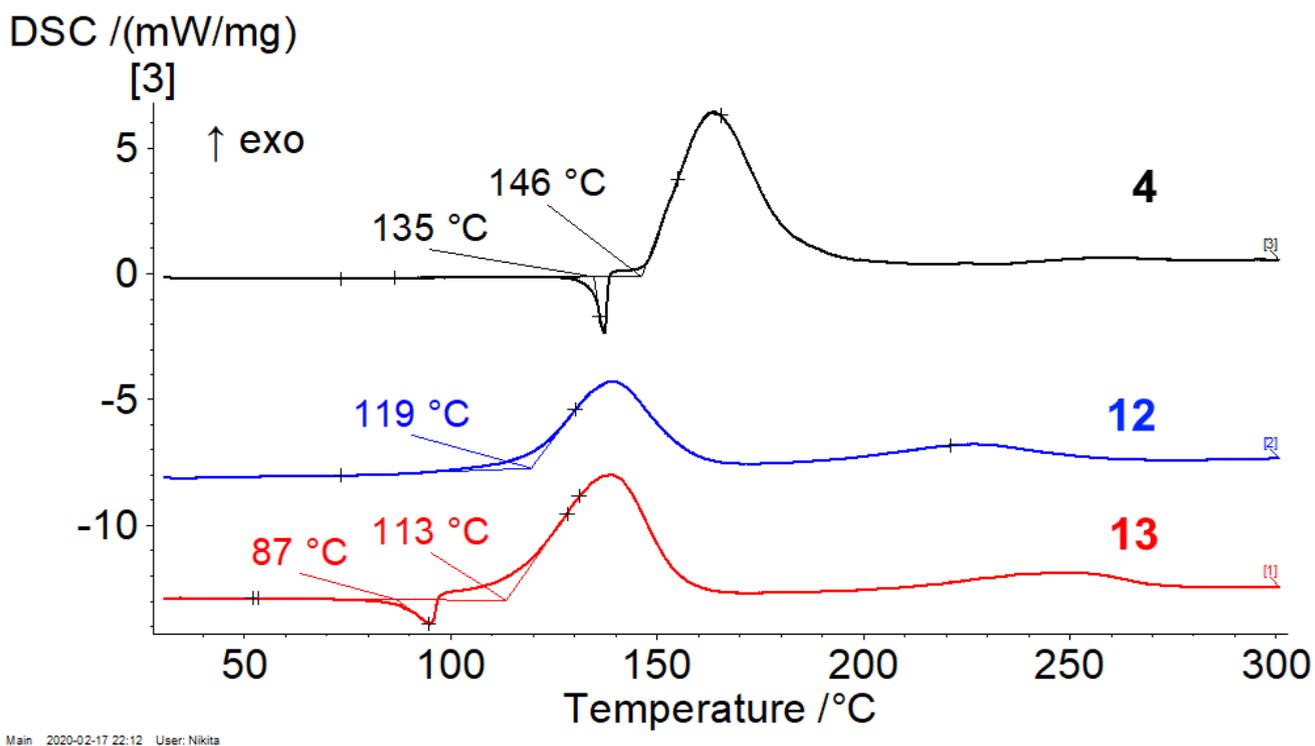


Рис. 7. Кривые ДСК для бифуроксанов **4**, **12** и **13**, скорость нагрева 5 К/мин

Синтезированные бифуроксаны имеют высокое содержание азота (32.3–43.8%) и кислородный баланс, близкий к нулю. Расчётные энтальпии образования соединений **4**, **12** и **13** превышают таковые у известных используемых в практике взрывчатых веществ. Региоизомеры **12** и **13** имеют более высокую энтальпию образования (762–777 кДж/моль) по сравнению с динитробифуроксаном **4** (449 кДж/моль) благодаря содержанию в структуре азидной группы.

С учётом экспериментальных значений плотности полученных соединений и расчётных данных по энтальпиям образования были определены значения скорости и давления детонации полученных бифуроксанильных структур по методу Пепекина-Лебедева [94] (таблица 2). Обнаружено, что жидкий 3-нитрофуроксан **12** обладает высокими детонационными характеристиками, которые сравнимы с таковыми у гексогена и превышают параметры нитроглицерина. Поскольку региоизомерный 4-нитрофуроксан **13** имеет более высокую плотность, его детонационные параметры ещё более высокие и сравнимы с таковыми у октогена. Детонационные характеристики структуры **4** достигают уровня CL-20, одного из самых мощных используемых на практике взрывчатых веществ. Ещё одним важным параметром для энергоёмких материалов является теплота взрыва, которая отражает возможность перевода энергии взрыва вещества в работу [95]. Теплота взрыва бифуроксана **4** составляет 15.3 кДж/см³, что существенно превышает аналогичное значение не только для

бензотрифуроксана (13.3 кДж/см³) и CL-20 (13.5 кДж/см³), но и для октанитрокубана (15.2 кДж/см³).

Таблица 2. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений **1-3**.

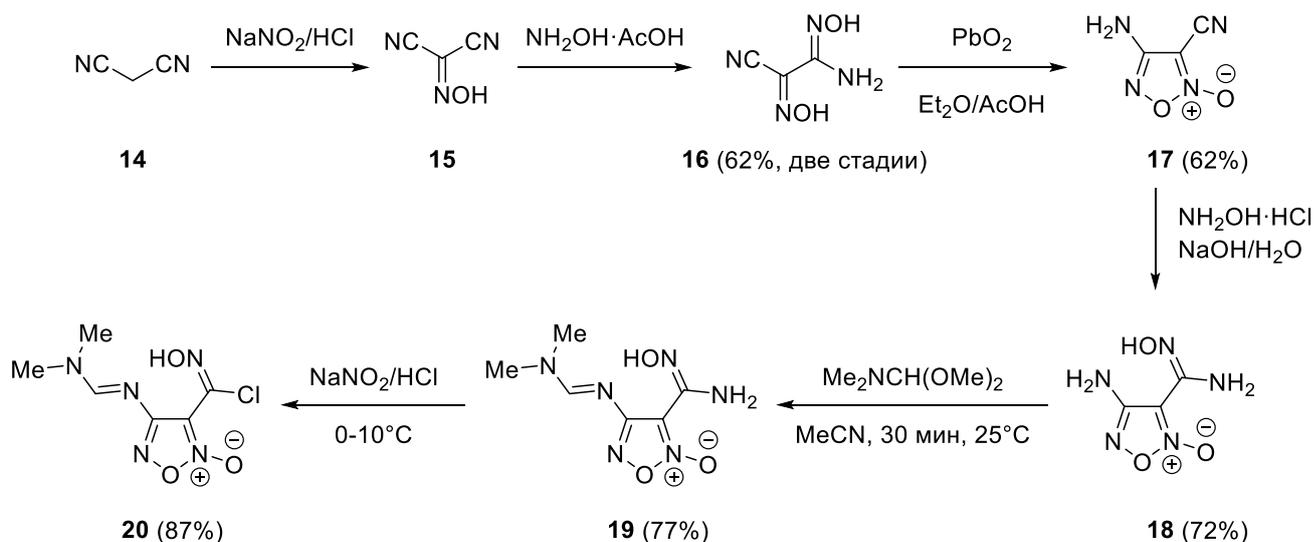
№	T _{разл.} ^[а] , °С	ρ ^[б] , г/см ³	Ω _{CO} ^[в] , %	Ω _{CO₂} ^[г] , %	N ^[д] , %	ΔH ⁰ _{f,solid} ^[е] , кДж/моль	IS ^[ж] , Дж	FS ^[з] , Н	D ^[и] , км/с	P ^[к] , ГПа	Q ^[л] , кДж/см ³
4	146	1.97 ^[м]	+24.6	0	32.3	449	3.9	26	9.75	45.0	15.3
12	119	1.75	+12.5	-12.5	43.8	777	0.7	—	8.95	35.2	13.9
13	113	1.83 ^[м]	+12.5	-12.5	43.8	762	2.0	32	9.28	38.1	13.9
RDX	204	1.80	0	-21.6	37.8	70.3	8	140	8.87	35.5	11.2
HMX	280	1.91	0	-21.6	37.8	75	7	150	9.31	40.6	11.8
CL-20	229	2.04	+11.0	-11.0	38.4	403	4	110	9.77	46.6	13.5
BTF	253	1.90	0	-38.1	33.3	581	3	140	8.77	36.6	13.3
NG	143	1.60	+24.7	+3.5	18.5	-380	<0.2	—	7.78	25.5	9.9

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Плотность измерена газовым пикнометром (298 К). [в] Кислородный баланс (до СО) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [г] Кислородный баланс (до СО₂) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-2a-b/2)/MW. [д] Содержание азота. [е] Расчётная энтальпия образования. [ж] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [з] Экспериментально определённая чувствительность к трению. [и] Скорость детонации. [к] Давление детонации. [л] Теплота взрыва. [м] Рентгеновская плотность.

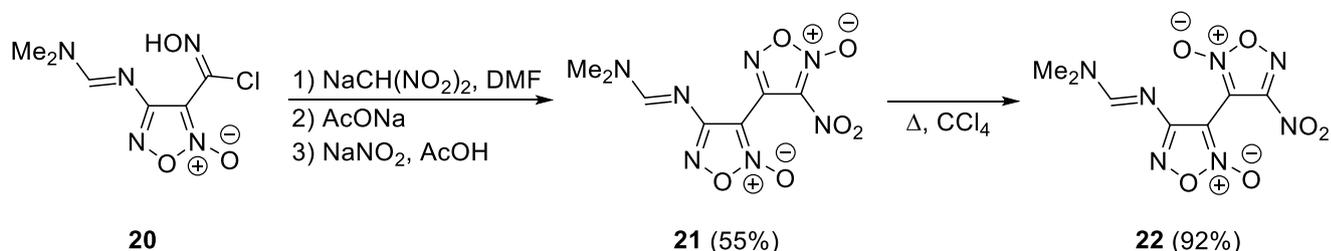
Поскольку 4-азидо-3'-нитро-3,4'-бифуроксан **12** имеет хороший кислородный баланс (+6.25% до СО) и детонационные параметры, превышающие таковые у нитроглицерина, обладая при этом более низкой чувствительностью к удару, это делает его потенциальным компонентом бездымных пороховых смесей. 4-Азидо-4'-нитро-3,3'-бифуроксан **13** имеет более низкую чувствительность к механическим воздействиям и более высокие детонационные параметры, что позволяет рекомендовать его как альтернативу тетранитратопентаэритриту. Динитробифуроксан **4** имеет детонационные параметры, сравнимые с CL-20, а также исключительно высокую теплоту взрыва среди синтезированных структур, что делает возможным его потенциальное применение в качестве компонента топливных смесей или окислителя.

В рамках дальнейшего поиска методов получения энергоёмких структур нового типа на основе сочленённых С—С связью оксадиазолов были предприняты попытки синтеза серии новых полигетероциклических ансамблей на основе изомерных аминоксадиазолов в качестве составных блоков. Для реализации этой задачи коммерчески доступный малондинитрил **14** был нитрозирован, а образующийся оксим **15** введен в реакцию с 1 эквивалентом ацетата гидроксилamina для получения аминоксианглиоксима **16**. Окисление соединения **16** под действием диоксида свинца приводит к образованию 4-амино-3-цианофуроксана **17**, присоединение к которому гидроксилamina даёт амидоксим **18**. Для успешной трансформации амидоксимного фрагмента в хлороксим предварительно необходимо было защитить аминогруппу при фуроксановом цикле, для чего был использован диметилацеталь

диметилформамида. Полученный защищенный амидоксим **19** далее был успешно трансформирован в соответствующий хлороксим **20** в стандартных условиях (схема 5).



3-Нитробифуроксан **21** был успешно синтезирован из фуроксанилхлороксима **20** по тому же приведённому ранее методу, что и структуры **12** и **13**. При дальнейшем кипячении соединения **21** в CCl_4 происходит хемоселективная термическая изомеризация 3-нитрофуроксанового цикла с миграцией *N*-оксидного фрагмента с образованием продукта **22**, содержащего 4-нитрофуроксановый цикл (схема 6).



Для синтеза аминонитрофуроксана **23** необходимо было удалить защитную формаминовую группу. Известно, что удаление данной группы происходит в кислых условиях [79]. При оптимизации условий реакции, однако, было обнаружено, что использование как сильных, так и слабых кислот Брёнстеда (AcOH , HCl , TFA , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) не только промотирует гидролиз формаминовой группы, но и приводит к существенному разложению исходного соединения. Для данной реакции наилучший результат был достигнут при использовании метансульфоной кислоты (MeSO_3H) в смеси ацетонитрил-вода, выход аминонитрофуроксана **23** составил 21% (схема 7).

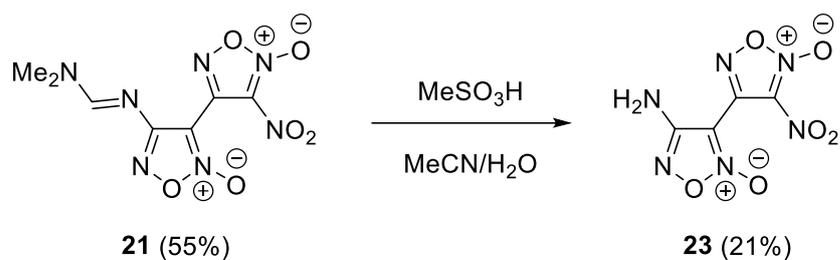


Схема 7

Поскольку наличие 5-амино-1,2,4-оксадиазольного фрагмента, как правило, существенно снижает чувствительность энергоёмкого материала и повышает его термическую стабильность, дополнительно для сравнения было синтезировано трициклическое производное фуроксана, содержащее напрямую сочленённые с ним 5-амино-1,2,4-оксадиазольные циклы. Синтез бис(1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксана **25** был осуществлён путём циклизации бис(амидоксима) **24** с бромцианом (схема 8). Хотя получение структуры **25** было известно [54], замена NaOH в качестве основания на KHCO_3 позволила увеличить выход целевого соединения.

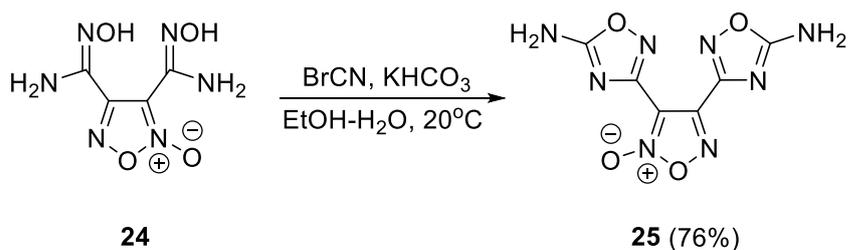
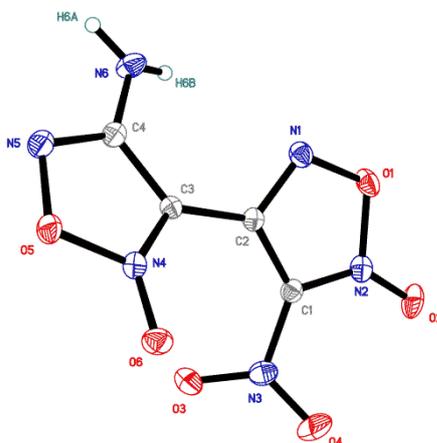


Схема 8

Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N и элементным анализом, а структура 4-амино-3'-нитро-3,4'-бифуроксана **23** была подтверждена методом РСА (рис. 8).

Рис. 8. Общий вид молекулы **23**

Экспериментальные значения плотности соединений **21**, **22** и **25** были определены с помощью газового пикнометра и находятся в интервале 1.54–1.71 г/см³. Все синтезированные структуры имеют большое процентное содержание азота и кислорода (>68%), а соединение **23** обладает положительным кислородным балансом по отношению к СО (таблица 3). Энтальпии образования полученных оксадиазольных структур были рассчитаны аддитивным методом [96, 97]. Исходя из экспериментальных значений плотности полученных соединений и расчётной энтальпии образования, был проведён расчёт энергетических параметров каждой из полученных структур [94, 98]. Наиболее высокие детонационные параметры в ряду полученных структур имеет соединение **23**, по своим характеристикам оно сравнимо с гексогеном и бензотрифуроксаном (ВТФ). Структуры **21**, **22** и **25** по своим детонационным параметрам можно сравнить с тринитротолуолом. В то же время, за исключением структуры **25**, термическая стабильность полученных веществ оставляет желать лучшего по сравнению со штатными взрывчатыми веществами. Соединения **21** и **22** плавятся при 127 °С и 133 °С, соответственно, с немедленным разложением после начала плавления. Термолиз аминонитробифуроксана **23** происходит настолько бурно, что в процессе измерения саморазогревание образца происходит даже при его массе в 0.13 мг. Соединение **25** имеет высокую термическую устойчивость, разлагаясь при 269 °С. Кроме того, за счёт наличия 5-амино-1,2,4-оксадиазольных заместителей при фуроксановом кольце — это соединение фактически нечувствительно к механическому воздействию. Чувствительность к трению у структуры **21** сравнима с таковой у нитраминов, а изомерная ей молекула **22** ещё более чувствительна.

Таблица 3. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений **21-25**

№	T _{разл.} ^[а] , °С	ρ ^[б] , г/см ³	Ω _{СО} ^[в] , %	N+O ^[г] , %	ΔH ⁰ _{ф.тв} ^[а] , кДж/моль	IS ^[е] , Дж	FS ^[ж] , Н	D ^[з] , км/с	P ^[и] , ГПа
21	127	1.55	-25.3	68.1	434	4	100	7.27	21.4
22	133	1.54	-25.3	68.1	434	3	85	7.24	21.5
23	125	1.81 ^[к]	+7.4	76.9	198	—	—	8.83	37.5
25	269	1.71	-25.4	69.8	178	> 100	> 360	7.28	23.7
TNT	275 ^[18]	1.64	-24.7	60.8	-62 ^[19]	30 ^[18]	>360 ^[18]	6.86	20.4
RDX	204 ^[18]	1.80	0	81.1	68 ^[19]	8 ^[18]	140 ^[18]	8.87	35.5
ВТФ	253 ^[18]	1.90	0	71.4	624 ^[19]	3 ^[18]	140 ^[18]	8.83	37.0

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Плотность измерена газовым пикнометром (298 К). [в] Кислородный баланс (до СО) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [г] Содержание азота+кислорода. [д] Расчётная энтальпия образования. [е] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [ж] Экспериментально определённая чувствительность к трению. [з] Скорость детонации. [и] Давление детонации. [к] Рентгеновская плотность.

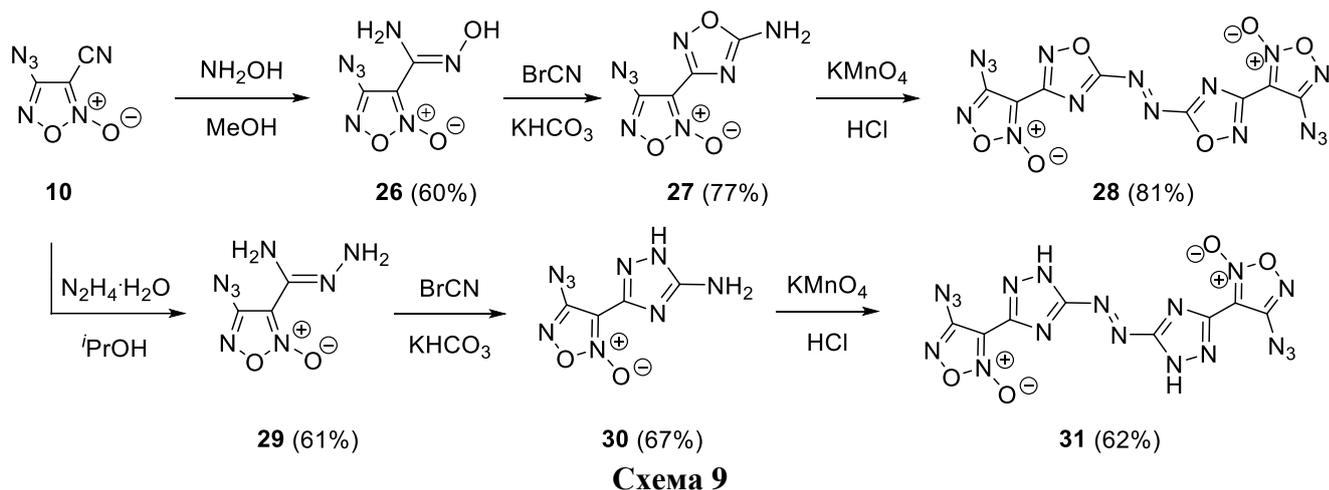
Таким образом, на первом этапе диссертационного исследования был синтезирован ряд новых энергоёмких структур на основе комбинации фуроксановых циклов, обогащённых

эксплозифорными заместителями. В серии полученных соединений динитробифуроксан **4** является наиболее мощным и перспективным для практического использования веществом по совокупности детонационных характеристик и восприимчивости к механическим воздействиям.

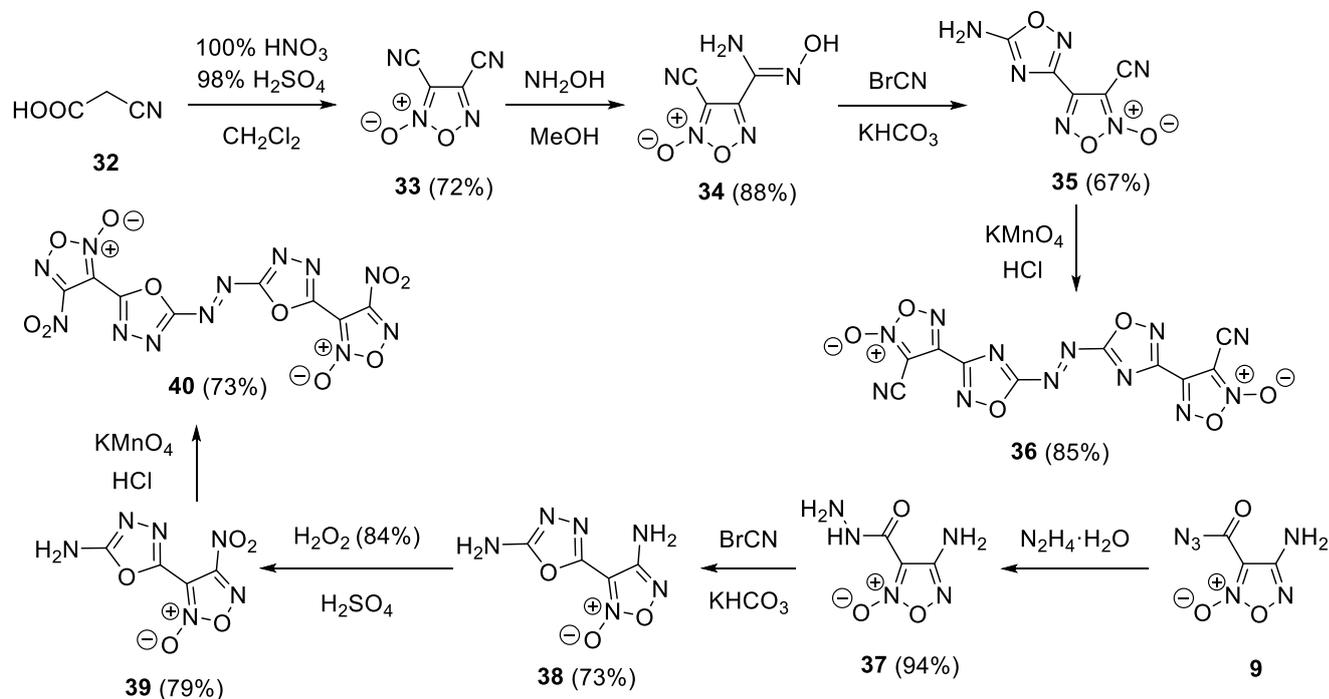
3.2. Энергоёмкие структуры на основе азосочленённых фуроксанилазолов

Значительный интерес в области энергоёмких органических материалов в настоящее время представляют функционализированные эксплозифорными заместителями гетероциклические структурные блоки. Недавно был получен ряд азосочленённых комбинированных структур, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл и дополнительные энергоёмкие заместители [99-103]. Эти соединения имеют высокие детонационные характеристики, однако они обладают достаточно высокой чувствительностью к механическим воздействиям и умеренной термостабильностью. Объединение нитро-1,2,5-оксадиазольного фрагмента С—С связью с 1,2,4- или 1,3,4-оксадиазольным циклом, сочленённых между собой азогруппой может способствовать улучшению данных параметров [55, 56, 104]. В соответствии с этим, в рамках настоящего исследования был получен ряд тетрациклических азосочленённых структур, содержащих фуроксановый и оксадиазольный (либо триазольный) цикл и дополнительные эксплозифорные группы, а также детально изучены их физико-химические и специальные свойства.

Синтез целевых азосочленённых структур основан на трансформации доступных замещённых фуроксанов, а именно 4-азидо-3-цианофуроксана **10** [105], дицианофуроксана **33** [106], а также гидразида 4-аминофуроксан-3-карбоновой кислоты **37** [87] (схема **9**, **10**). Дицианофуроксан доступен деструктивным нитрованием цианоуксусной кислоты, а при действии гидразингидрата на 4-амино-3-азидокарбонилфуроксан **7** можно получить структуру **37**. Присоединение к цианогруппе соединений **10** и **33** гидроксилamina с последующей конденсацией образующихся амидоксимов **26** и **34** с BrCN приводит к образованию 4-азидо-3-(5-амино-1,2,4-оксадиазолил)фуроксана **27** [88] и 4-(5-амино-1,2,4-оксадиазолил)-3-цианофуроксана **35** [53], соответственно. 4-Азидо-3-(5-амино-1,2,4-триазолил)фуроксан **30** был синтезирован в две стадии добавлением к азидоцианофуроксану **10** гидразин-гидрата и последующей конденсацией полученного амидразона **29** с BrCN.



Взаимодействие гидразида **37** с BrCN приводит к образованию диамина **38** [107, 108], и дальнейшее хемоселективное окисление аминогруппы при фуоксановом кольце даёт 3-(5-амино-1,3,4-оксадиазолил)-4-нитрофуоксан **39** [109]; хемоселективность данного процесса, предположительно, обусловлена дезактивацией аминогруппы при 1,3,4-оксадиазольном цикле за счёт сильного индуктивного эффекта электроотрицательного атома кислорода. Целевые азосочленённые тетрациклические энергоёмкие структуры были синтезированы окислительным сочетанием соединений **27**, **30**, **35** и **39** с использованием KMnO_4 в соляной кислоте.



Полученные структуры охарактеризованы совокупностью методов ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , а также масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ИК наблюдаются пики поглощения азидных групп (2171 и 2163 см^{-1}) для

соединений **28** и **31**, цианогруппы (2251 см^{-1}) для структуры **36** и нитрогрупп (1584 и 1372 см^{-1} , $\nu_{\text{асим.}}$ и $\nu_{\text{сим.}}$ соответственно) для соединения **40**. Поскольку полученные азосоединения симметричны, в спектрах ЯМР ^{14}N соединений **28** и **31** наблюдается только один сигнал для азидогруппы (-144.3 м.д. и -147.9 м.д.), так же, как и для азопроизводного **40** удаётся наблюдать лишь один сигнал нитрогруппы (-38.1 м.д.). Структура амина **27** была однозначно установлена методом РСА, а для соединений **28** и **40** структура была установлена методом порошковой рентгеновской дифракции (рис. 9).

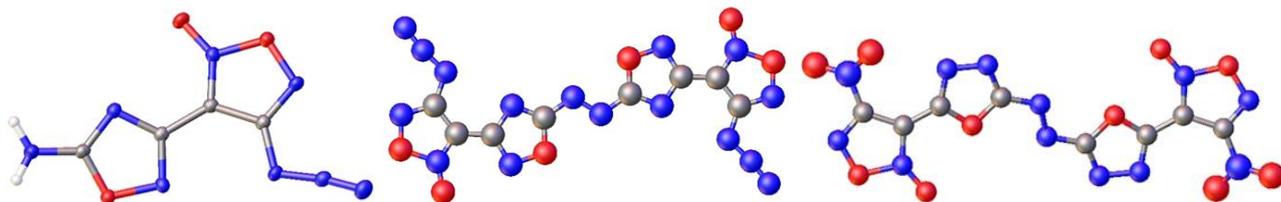


Рис. 9. Общий вид молекул **27** (слева), **28** (посередине) и **40** (справа)

Структуры **27**, **28**, и **40** кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$ для **27** и **40**, $C2/m$ для **28**). В структуре **27** фуроксановый цикл повёрнут по отношению к оксадиазольному фрагменту и азидогруппе на $15.5(1)^\circ$ и $6.4(1)^\circ$ соответственно. На сопоставимую величину отклоняется 1,3,4-оксадиазольный цикл в молекуле **40**: относительно фуроксанового кольца на $15.8(1)^\circ$ и на $15.0(1)^\circ$ по отношению к азидогруппе. Наиболее значительное нарушение планарности структуры наблюдается в случае нитрогрупп в азопроизводном **40**: отклонение от фуроксанового цикла составляет $23.9(1)^\circ$. Кроме того, структура **28** дополнительно располагается в плоскости отражения, что вносит основной стабилизирующий вклад, возникающий ввиду эффектов π -сопряжения. Соединения упакованы в бесконечные колонны, стабилизированные межмолекулярными стекинговыми взаимодействиями, характер которых различается в зависимости от конформации молекул (рис. 10).

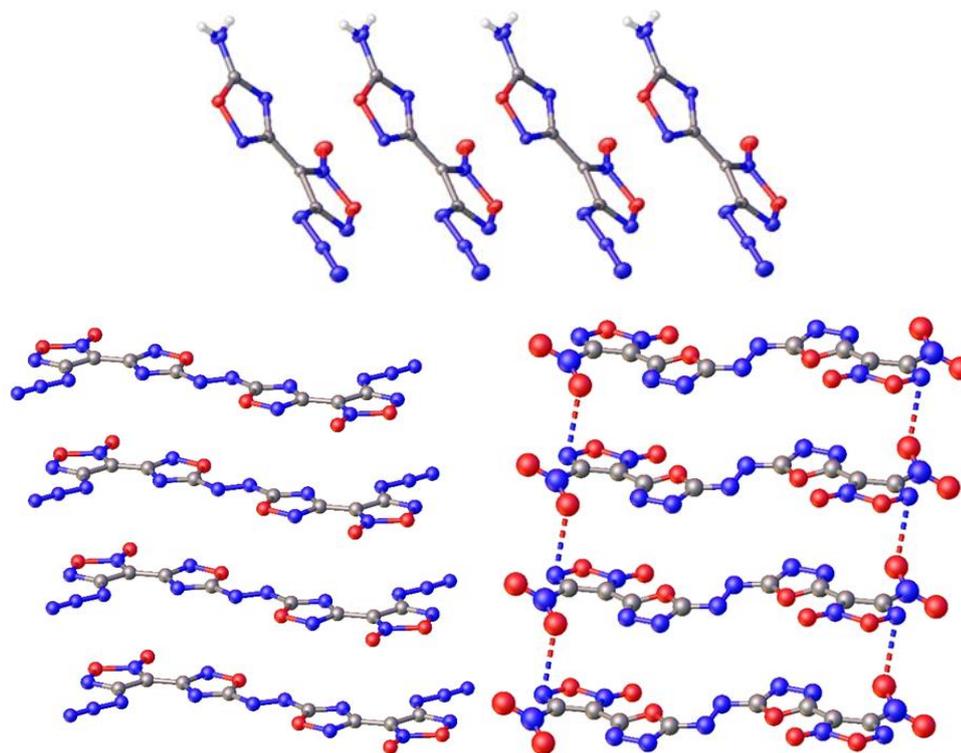


Рис. 10. Фрагменты стекинг-стабилизированных бесконечных колонн в кристаллах **27** (сверху), **28** (слева) и **40** (справа). Пунктиром обозначены $O \dots \pi$ -контакты для структуры **40**

Согласно квантовохимическим расчётам (B3LYP/aug-cc-PVDZ), конформации **28** в изолированном и кристаллическом состоянии практически не отличаются (среднеквадратичное отклонение составляет менее 0.09 \AA , рис. **11**). Это позволяет формировать очень сильные π — π стекинг-взаимодействия при упаковке (межплоскостное расстояние равно $3.03(5) \text{ \AA}$), при этом область перекрытия достаточно мала. Напротив, наиболее слабые стекинг-взаимодействия наблюдаются в кристалле соединения **27** ($3.410(1) \text{ \AA}$), что может объясняться изменением конформации при переходе из кристаллического в газовое состояние и соответствующее нарушение π -сопряжения: в изолированном состоянии азидная группа и 1,2,4-оксадиазольный цикл повернуты относительно фуросанового цикла на 0.2° и 8.2° , соответственно, среднеквадратичное отклонение составляет 0.27 \AA . Для структуры **40** конформации в кристаллическом и изолированном состояниях различаются очень сильно (среднеквадратичное отклонение более 0.54 \AA), наиболее значительные изменения наблюдаются для азомостика и нитрогрупп, которые повернуты на 44.1° относительно плоскости фуросана. Наблюдаемое в кристалле **40** нарушение π -сопряжения наряду с сильным поворотом нитрогрупп не допускает образования сильных стекинг-взаимодействий (межплоскостное расстояние равно $3.32(2) \text{ \AA}$, область перекрытия мала), однако способствует

формированию $O\dots\pi$ -контактов в колоннах между фуроксановыми фрагментами и нитрогруппами (расстояние $O\dots N$ равно 2.83 Å).

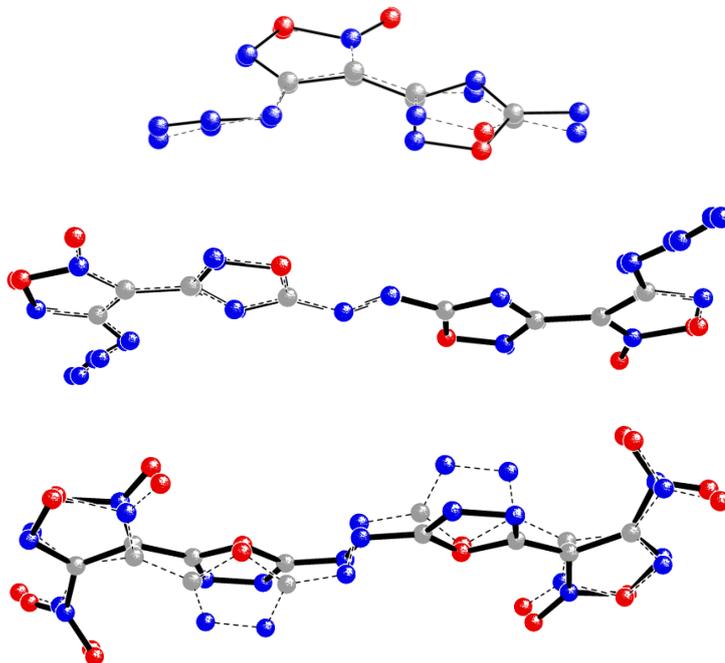


Рис. 11. Наилучшее среднеквадратичное наложение неводородных атомов для кристаллического (пунктирные линии) и изолированного (сплошные линии) состояния структур **27** (сверху), **28** (посередине) и **40** (внизу)

Помимо упомянутого различия в силе стекинг-взаимодействий, морфология кристаллической упаковки структур **27**, **28** и **40** также различается. Для амина **27** стекинг-стабилизированные колонны связаны водородными связями $NH\dots N$ средней силы (расстояние $N\dots N$ составляет 3.016(1) и 3.150(1) Å, углы NHN составляют $165.0(1)^\circ$ и $148.8(1)^\circ$) и относительно сильными $O\dots\pi$ взаимодействиями (расстояние $O\dots O$ равно 2.819(1) Å), которые образует аминоксадиазольный фрагмент. Эти взаимодействия подкреплены серией более длинных $O\dots\pi$ -контактов длиной 2.989(1)–3.038(1) Å. В структуре **28** колонны расположены слоями за счёт симметричных контактов $O\dots O$ между 1,2,4-оксадиазольными фрагментами (длина 2.88(5) Å), в свою очередь, слои собраны в трёхмерную структуру только за счёт слабых контактов $N\dots N$ (3.08(4) Å) между азидными группами. Хотя кристаллическая упаковка структуры **28** выглядит достаточно анизотропной, стоит иметь в виду, что стекинг-взаимодействия в кристалле обладают довольно маленькой областью перекрытия. Наконец, сеть межмолекулярных контактов для соединения **40** образована рядом коротких $O\dots\pi$ -взаимодействий, формируемых атомами кислорода в нитрогруппах и фуроксановом цикле (длина $O\dots N$ равна 2,83(2)–2.98(2) Å).

Геометрический анализ кристаллической упаковки указывает на отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий для азопроизводного **40**. Хотя анизотропия упаковки кристалла **40**, наличие которой требуется для снижения чувствительности материала, оставляет желать лучшего [110], сеть межмолекулярных контактов этого соединения наиболее сбалансирована по числу и силе взаимодействий для достижения наибольшей плотности окружения молекул. Действительно, относительно изотропное распределение межмолекулярных контактов в кристалле **40** согласуется с наибольшим значением плотности в данном кристалле (1.926 г/см^3). Наличие сильных взаимодействий, таких, как водородные связи для соединения **27** и стекинга для структуры **28** может подавлять эффекты близкого расположения молекул [111-114], что согласуется с более низкими значениями плотности в кристалле для данных соединений (1.794 г/см^3 для **27** и 1.853 г/см^3 для **28**).

Термическая стабильность аминов **27**, **30** и **35** и азосоединений **28**, **31**, **36** и **40** была изучена методом ДСК (рис. 12). Азидофуроксаны **27** и **35** демонстрируют достаточно умеренную термостабильность ($T_{\text{разл.}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ и $133 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно), как и азосоединение **28**, которое начинает разлагаться при $155 \text{ }^\circ\text{C}$. Тем не менее, азосочетание увеличивает термостабильность структуры **31** ($T_{\text{разл.}} = 197 \text{ }^\circ\text{C}$) в сравнении с исходным амином **35**. Интересно, что пара структур **31** и **35** имеют наименее и наиболее интенсивный профиль тепловыделения в ряду синтезированных молекул, что подчёркивает важность экспериментальной оценки и неаддитивности эффектов термической стабильности. Структуры **30** и **36**, содержащие цианофуроксановый фрагмент, претерпевают плавление перед началом экзотермического разложения. Кроме того, соединение **36** в ряду полученных энергоёмких структур является наиболее термостабильным, начиная разлагаться лишь при $227 \text{ }^\circ\text{C}$. Азопроизводное **40**, содержащее нитрогруппы при фуроксановом кольце, также достаточно термостабильно ($T_{\text{разл.}} = 194 \text{ }^\circ\text{C}$), причём его начало разложения выше, чем у структурно изомерного ему бис(4-нитрофуроксан-3-ил)-азо-1,2,4-оксадиазола (BNAFO). В целом, термическую стабильность азосоединений **31**, **36** и **40** можно сравнить с термостабильностью гексогена.

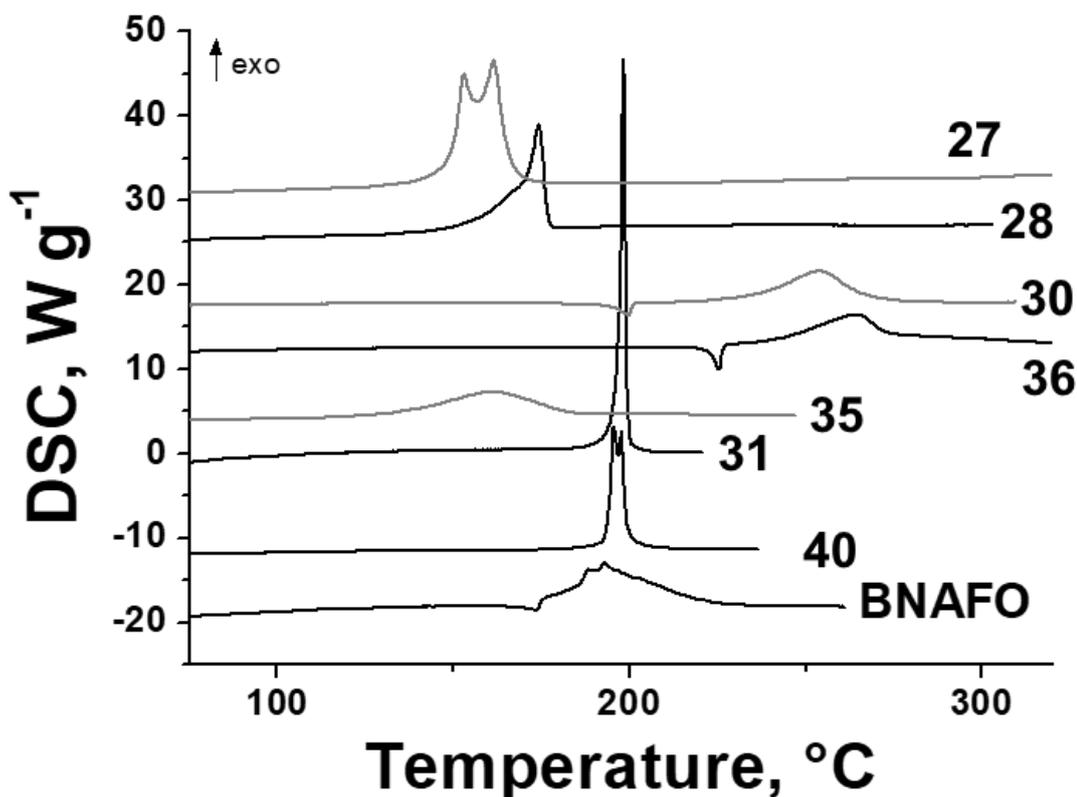


Рис. 12. Кривые ДСК соединений **27**, **28**, **30**, **31**, **35**, **36**, **40** и **BNAFO**, скорость нагрева 5 К/мин

Полученные энергоёмкие структуры имеют высокое содержание азота и кислорода (>68%), а динитропроизводное **40** обладает положительным кислородным балансом до СО ($\Omega_{CO} = +7.5\%$). Благодаря содержанию в своей структуре различных типов азольных циклов, азоструктуры **28**, **31**, **36** и **40** имеют высокие энтальпии образования, значительно превышающие таковые у гексогена и октогена (таблица 4). Азосоединения **28** и **40** более чувствительны, чем гексоген, и по своему уровню достигают нитроэфиров, например, PETN. Следует отметить, что для этих структур чувствительность также сопоставима с BNAFO. В то же время, азосоединения **31** и **36** так же чувствительны к удару, как и гексоген, в то время как их чувствительность к трению сильно понижена.

Детонационные характеристики соединений **28** и **40**, содержащих оксадиазольные гетероциклические ансамбли, превышают таковые у гексогена, а азо(1,2,4-триазоллилфуроксан) **31** по своим детонационным свойствам сопоставим с тетранитратопентаэритритом. Таким образом, данная структура является перспективной альтернативой для PETN, поскольку соединение **31** имеет приемлемую термостабильность и низкую чувствительность к трению.

Таблица 4. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений 27, 28, 30, 31, 35, 36 и 40

№	$T_{\text{разл.}}^{[a]}$, °C	$\rho^{[б]}$, г/см ³	$\Omega_{\text{CO}}^{[в]}$, %	$\Omega_{\text{CO}_2}^{[г]}$, %	$N^{[д]}$, %	$N+O^{[е]}$, %	$\Delta H_{\text{г.тв}}^{0[ж]}$, кДж/моль	$D^{[з]}$, км/с	$P^{[и]}$, ГПа	$IS^{[к]}$, Дж	$FS^{[л]}$, Н
27	150	1.79 ^[м]	-15.2	-45.7	53.3	76.2	536.2	7.98	28.0	3	110
28	155	1.82	-7.7	-38.5	53.8	76.9	1720.0	9.09	37.4	3	30
30	195 ^[и]	1.65	-26.8	-57.4	60.3	75.6	353.7	7.31	23.2	30	230
31	197	1.71	-19.3	-50.2	60.9	76.3	1662.1	8.34	30.6	6	300
35	133	1.66	-24.7	-66.0	43.3	68.0	638.6	7.90	27.0	5	260
36	223 ^[и]	1.62	-16.7	-58.3	43.8	68.8	1221.9	7.66	25.0	7	300
40	194	1.88	+7.5	-22.6	39.6	77.4	846.5	8.96	37.7	3	28
BNAFO [115]	179 ^[и]	1.92	+7.5	-22.6	39.6	77.4	1188.8	9.67	42.8	2	36
RDX [115]	204	1.806	0	-21.6	37.8	81.1	70.3	8.80	34.9	8	140
PETN [115]	165	1.78	+15.2	-10.1	17.7	78.5	-561	8.35	31.7	3.3	70

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Плотность измерена газовым пикнометром (298 К). [в] Кислородный баланс (до CO) $C_aH_bO_cN_d$, $1600(c-a-b/2)/MW$. [г] Кислородный баланс (до CO₂) $C_aH_bO_cN_d$, $1600(c-2a-b/2)/MW$. [д] Содержание азота. [е] Содержание азота+кислорода. [ж] Расчётная энтальпия образования. [з] Скорость детонации. [и] Давление детонации. [к] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [л] Экспериментально определённая чувствительность к трению. [м] Рентгеновская плотность. [н] Соединение плавится при разложении.

Подводя итоги, на данном этапе диссертационного исследования получена серия азомостиковых гетероциклических каркасов, содержащих фуроксановый, оксадиазольный и триазольный фрагменты. Благодаря крайне высоким энтальпиям образования и высокой плотности полученных соединений эти энергоёмкие материалы демонстрируют отличные детонационные параметры, делающие их перспективными кандидатами для практического применения в качестве взрывчатых веществ.

3.3. Синтез фармакологически ориентированных производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих тетразольный цикл

Тетразолы являются важным подклассом полиазотных гетероциклов, находящим множественное применение в медицинской химии и материаловедении [116-118]. Монозамещённые по атому углерода 1*H*-тетразолы, как правило, рассматриваются в качестве биоизостерных аналогов карбоновых кислот [119], тогда как 1,5- или 2,5-дизамещённые тетразолы используются как биоизостеры амидов [120]. Производные тетразола являются устойчивыми ко многим биохимическим трансформациям, которым подвержены при попадании в печень карбоксильные и амидные функции [121, 122]. Благодаря данным преимуществам, тетразольный цикл представлен в ряде лекарственных препаратов, одобренных FDA для широкого использования: например, антигипертензивные средства Лозартан и

Валсартан, а также цефалоспориновый антибиотик широкого спектра действия Цефамандол (рис. 13). Кроме того, тетразольное кольцо также является структурным блоком для конструирования энергоёмких органических материалов [90, 123-125].

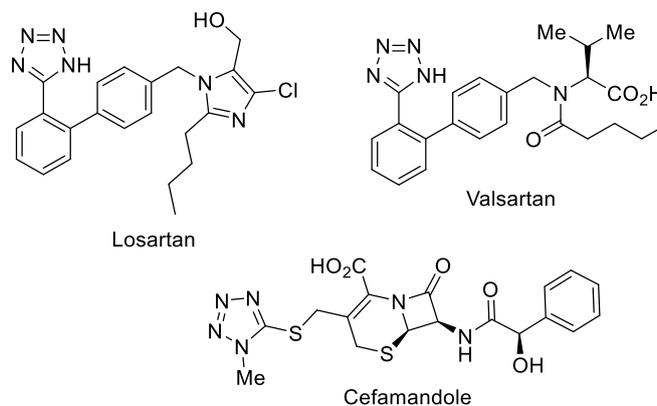


Рис. 13. Производные тетразола, клинически одобренные для применения в качестве медикаментов

Среди гетероциклических систем, обогащённых азотом, 1,2,5-оксадиазолы и их *N*-оксиды также являются фармакологически ориентированными блоками, сохраняющими свою стабильность в физиологических условиях [126, 127]. Важно отметить, что производные фуроксана обладают способностью к экзогенному высвобождению важной сигнальной молекулы — оксида азота (II) (NO), и это определяет их широкий диапазон биологической активности [128-133]. В этом отношении гибридные структуры на основе 1,2,5-оксадиазола и тетразола могут представлять интерес в качестве как энергоёмких материалов, так и фармакологически ориентированных пролекарств, дополнительно обладающих NO-донорной способностью при наличии фуроксанового цикла в структуре, поэтому в следующей части настоящего исследования была разработана синтетическая методология получения (1,2,5-оксадиазолил)аминотетразолов.

Типичным методом получения моно- и дизамещённых тетразолов является [3+2]-циклоприсоединение нитрилов к азидам [134, 135], однако для получения *N*-аминотетразольного структурного фрагмента, который является достаточно перспективной структурной единицей для создания новых энергоёмких материалов или фармакологически ориентированных структур [136-138], данная методика неприменима. Прямое аминирование *NH*-тетразолов протекает с низкими выходами, кроме того, образуется трудноразделимая смесь *N1* и *N2*-региоизомеров [139, 140]. Циклизация монозамещённых гидразинов с использованием N_3CN открывает путь к получению 1,5-диаминотетразолов [141-144], однако реагент является высокотоксичным и опасным даже в разбавленных растворах, что очень осложняет его масштабное применение в синтезе. Недавно был разработан новый метод получения функционализированных

тетразолов, заключающийся в радикальной циклизации гидразонов с TMSN_3 [145] с хорошими выходами, но существенными ограничениями данной методики является очень ограниченный круг субстратов (в основном, были получены *N*-морфолинотетразолы) и сложность как проведения синтеза, так и процесса очистки продуктов реакции. Для синтеза аминотетразолов, содержащих сложноэфирную группу, была использована SOCl_2 -индуцируемая циклизация соответствующих азидогидразонов в хлороформе [146], но методика была опробована лишь на восьми примерах с достаточно средними выходами. В свете вышесказанного, крайне желательным является разработка более удобного и простого метода синтеза *N*-аминотетразолов, позволяющего также объединить в одной структуре 1,2,5-оксадиазольный и тетразольный циклы. В данной части диссертационного исследования предложен подход, заключающийся в тандемном процессе циклизации азидогидразонов с последующим гидролизом ацетильного фрагмента и образованием незамещённых по атому углерода *N*-аминотетразолов.

Для синтеза широкого набора исходных азидогидразонов **44** использовался трёхстадийный метод модификации, исходя из аминопроизводных **41**. Ранее нашей научной группой был обнаружен простой способ получения различных амино-1,2,5-оксадиазолов (как фуроксанов, так и фуразанов) [147]. Для проверки общности синтетического протокола также в качестве исходных соединений была использована серия коммерчески доступных анилинов **41r-u**. Получение азидогидразонов **44** заключалось в диазотировании аминов **41** с последующим введением образующихся (гет)арендиазониевых солей в реакцию Яппа-Клингеманна [148, 149] с хлорацетилацетоном. Данный одnoreакторный метод позволяет легко получить функционализированные хлоргидразоны **43**, содержащие ацетильную группу. Обработка полученных структур азидом натрия в системе диоксан-вода приводит к серии азидогидразонов **44** (схема **11**).

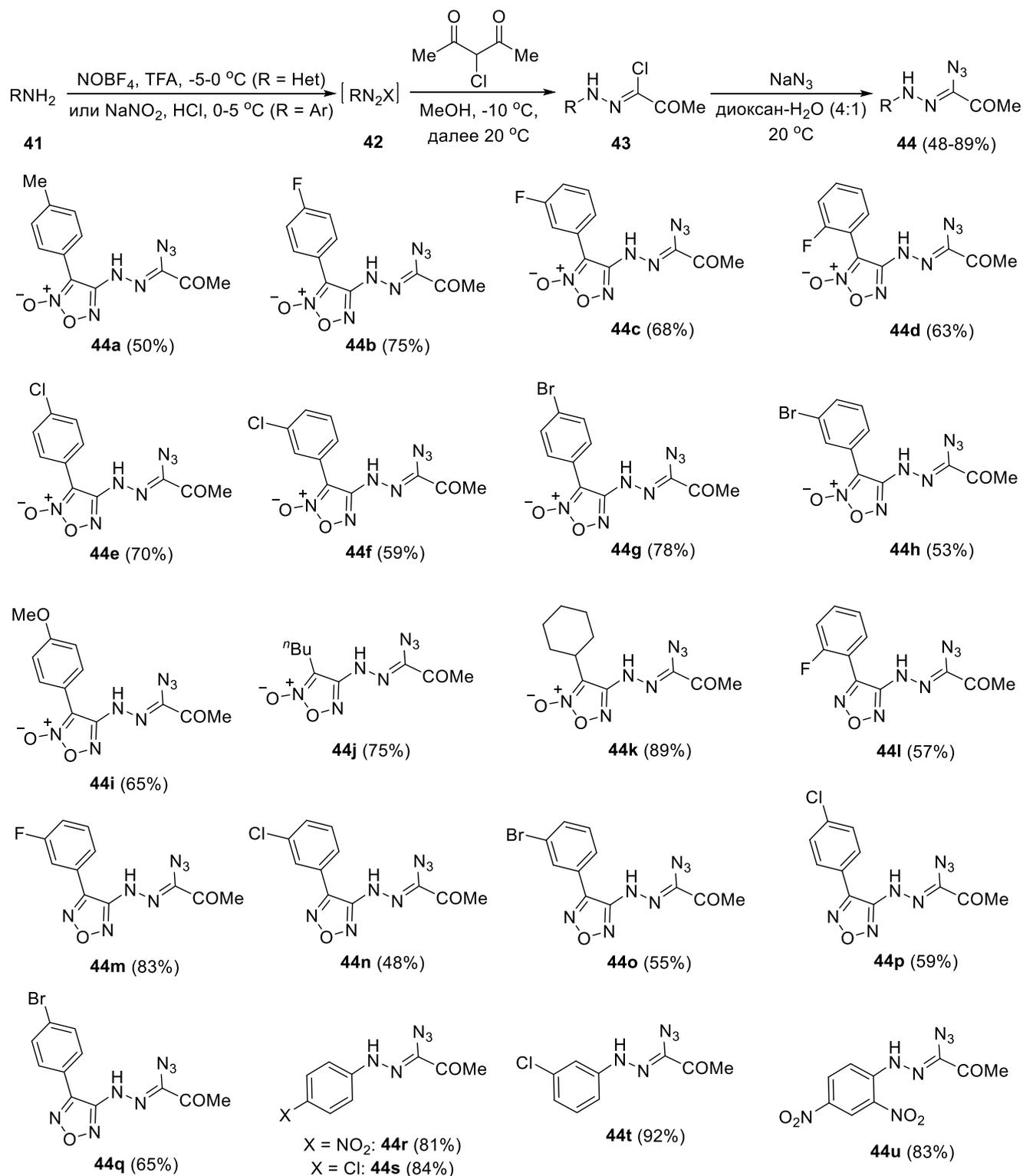
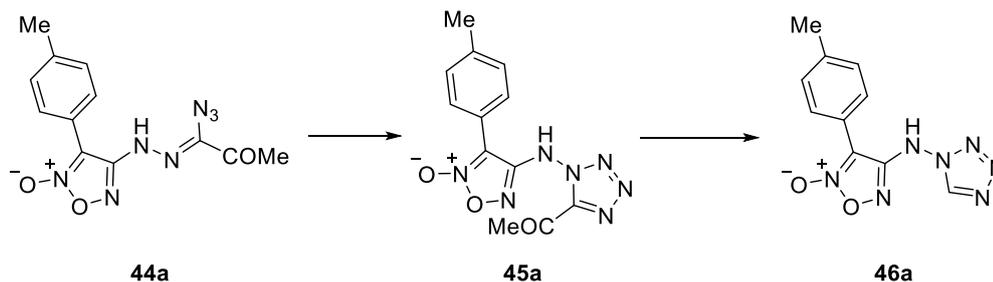


Схема 11

Для оптимизации условий реакции образования тетразольного цикла в качестве модельного субстрата был выбран азидогидразон **44a**. Проведена вариация различных кислотных реагентов, растворителей, а также температурного режима и времени протекания реакции (таблица 5). Было показано, что использование кислот Льюиса не приводит к образованию цикла даже при продолжительном нагревании. Ранее в литературе сообщалось,

что для реакций подобного типа подходящим катализатором является SOCl_2 , однако в нашем случае лишь большой избыток SOCl_2 приводил к образованию ацетилтетразола **45a** со средним выходом. Использование POCl_3 привело к ещё более худшему результату: выход тетразола **45a** составил всего 17%. При барботировании газообразного HCl через суспензию азидогидразона **44a** в диэтиловом эфире образуется смесь продукта **45a** и деацетилированного производного **46a**. Обработка **44a** солянокислым изопропанолом приводила к существенному разложению исходного соединения. При этом при использовании смеси солянокислого диоксана и воды в качестве растворителя были получены существенно более обнадеживающие результаты: в этих условиях азидогидразон **44a** превращался в ацетилтетразольное производное **45a** за 15 часов, а при увеличении времени выдержки до 36 часов единственным продуктом реакции оказывается тетразол **46a** с выходом в 90%. При увеличении температуры протекания реакции до 50°C за 12 часов образуется смесь тетразолов **45a** и **46a**. Таким образом, наиболее оптимальными условиями протекания синтеза целевого тетразола **46a** оказались использование смеси HCl -диоксан-вода в течение 36 часов при 20°C .

Таблица 5. Оптимизация условий реакции для синтеза тетразола **46a**



№ ^[a]	Реагент (экв.)	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход 45a , % ^[б]	Выход 46a , % ^[б]
1	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.2)	CHCl_3	60	24	— ^[в]	— ^[в]
2	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.2)	диоксан	100	24	— ^[в]	— ^[в]
3	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1)	диоксан	100	36	— ^[в]	— ^[в]
4	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.05)	CHCl_3	60	24	— ^[в]	— ^[в]
5	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.05)	MeCN	80	24	— ^[в]	— ^[в]
6	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.1)	MeCN	80	24	— ^[в]	— ^[в]
7	SOCl_2 (2)	CHCl_3	60	48	— ^[в]	— ^[в]
8	SOCl_2 (20)	—	75	48	32	—
9	POCl_3 (10)	—	105	48	17	—
10	HCl (10)	Et_2O	20	48	30	6
11	HCl (30)	$i\text{PrOH}$	20	24	— ^[г]	— ^[г]
12	HCl (30)	$i\text{PrOH}$	50	24	— ^[г]	— ^[г]
13	HCl (20)	диоксан- H_2O (4/1)	20	15	90	—
14	HCl (20)	диоксан- H_2O (4/1)	20	36	—	90
15	HCl (20)	диоксан- H_2O (4/1)	50	12	53	20

[a] Условия реакции: азидогидразон **44a** (1 ммоль), реагент, перемешивание в течение 12-48 ч при указанной температуре.

[б] Указаны выходы выделенных продуктов. [в] Реакция не протекает. [г] Наблюдается разложение **44a**.

После оптимизации условий реакции было рассмотрено влияние заместителей на получение различных *N*-фуроксаниламинотетразолов. Помимо полученного в ходе оптимизации аминотетразола **46a**, содержащего *p*-толильный заместитель при фуроксановом кольце, все три изомерных *para*-, *meta*- и *ortho*-фторфенилзамещённых *N*-фуроксаниламинотетразола **46b-d** были получены с хорошими или отличными выходами (схема **12**). Схожие результаты получены для других галогензамещённых арилфуроксанов **46e-h**, как и для соединения **46i**, содержащего электронодонорный *p*-метоксифенильный фрагмент. Стоит отметить, что алкилзамещённые при фуроксановом кольце тетразолы **44j,k** легко вступают в реакцию с образованием тетразолов **46j,k**.

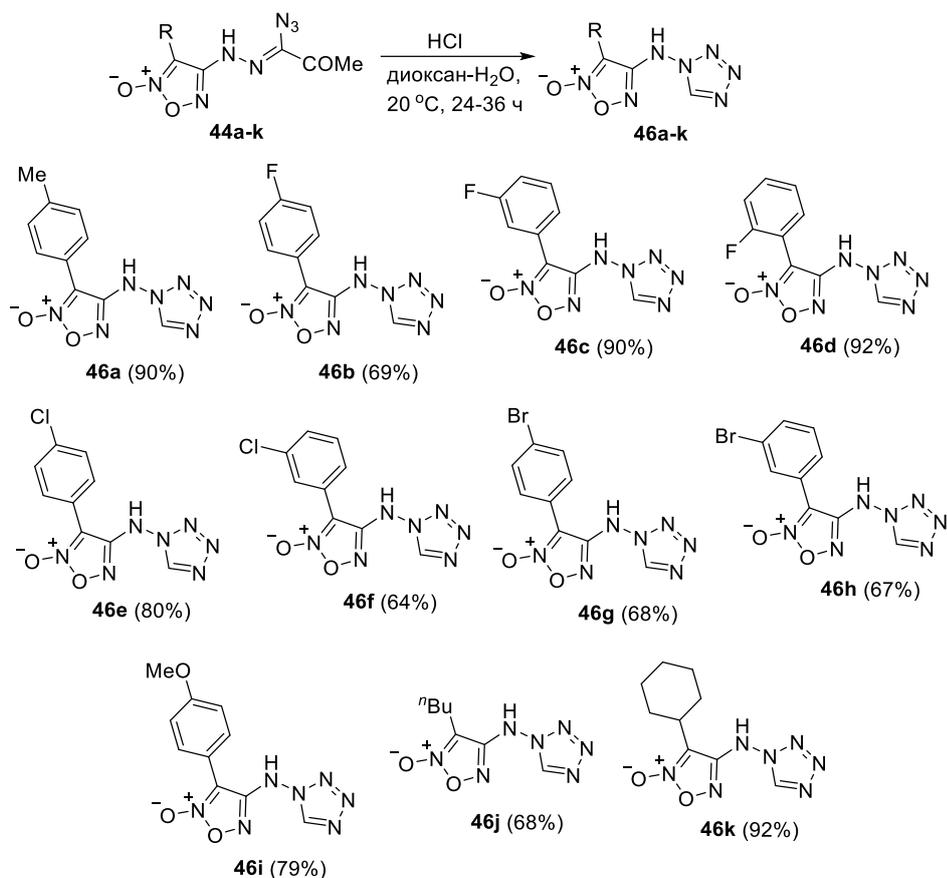


Схема 12

Следующим шагом было изучение возможности распространения данного подхода на синтез других аминотетразолов (схема **13**). Различные азидогидразоны **44l-q**, содержащие *ortho*-, *meta*- и *para*-(галогенфенил)фуразановый фрагмент вступают в тандемную реакцию циклизации/гидролиза достаточно мягко с образованием целевых аминотетразолов **46l-q** с высокими выходами. Данный подход оказался подходящим и для получения *N*-ариламинотетразолов **46r-u**. Стоит отметить, что выходы *N*-ариламинотетразолов **46r** и **46u**, содержащих 4-нитро- или 2,4-динитрофенильный заместитель были существенно выше в сравнении с *N*-(4-хлорфенил)аминотетразолом **46s**, что указывает на положительное влияние

электроакцепторных заместителей на образование тетразольного цикла. Реакция с азидогидразоном **44l** дополнительно была проведена в граммовом масштабе в стандартных условиях. Данный протокол показал хорошую масштабируемость, и целевое соединение **46l** было получено с выходом 86%.

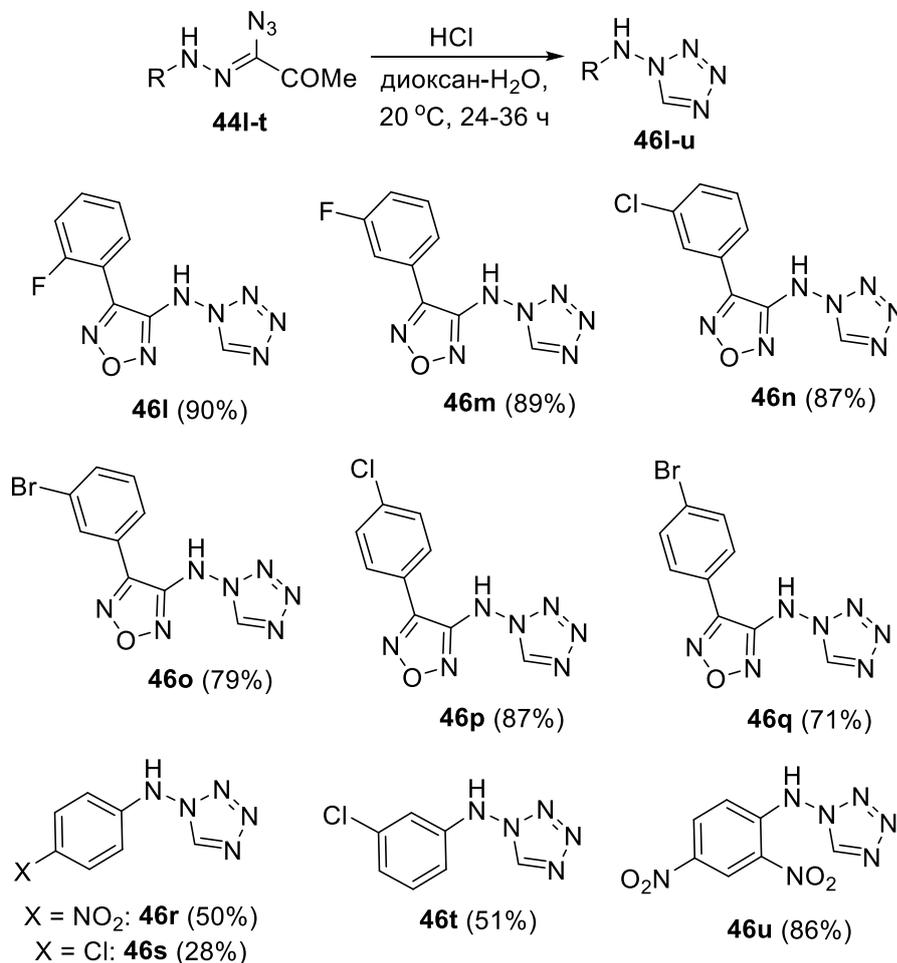


Схема 13

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁵N, а также масс-спектрометрией высокого разрешения и элементным анализом. Были проведены монокристалльные исследования азидогидразона **44a** и кристаллосольвата тетразола **46a** (здесь и далее, **46a 0.5diox**) для установления структуры соответствующих соединений (рис. 14).

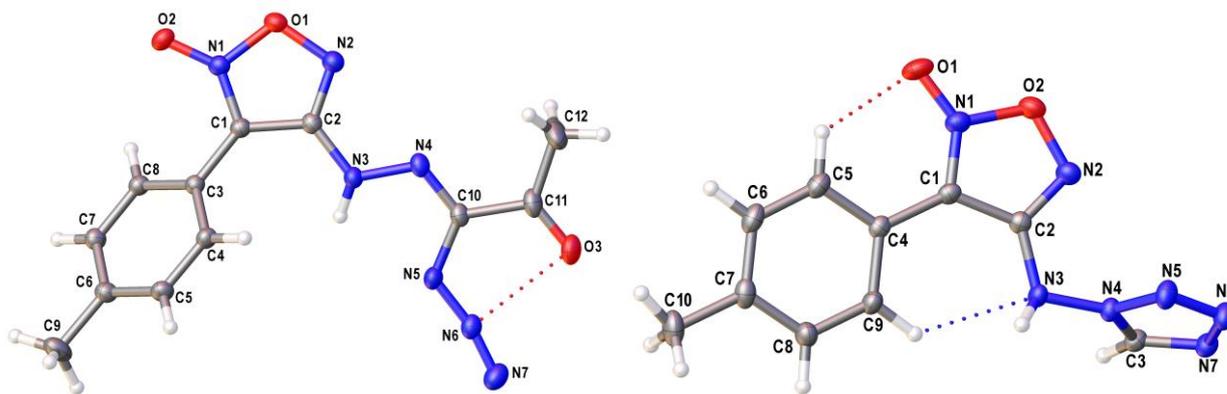


Рис. 14. Общий вид молекул **44a** (слева) и **46a** (справа).

Пунктирные линии отвечают коротким внутримолекулярным контактам

Для структуры **44a** практически плоская азидогруппа вовлечена в π -сопряжение с фуроксановым кольцом, что подтверждается малым значением торсионного угла $N2-C2-N3-N4$ ($1.6(1)^\circ$) и планарность фрагмента $C2-N3(H)-N4$ (сумма углов при атоме $N3$ равна 355.5°). В противоположность этому, поскольку фенильное кольцо повернуто относительно фуроксанового цикла достаточно сильно (торсионный угол $N1-C1-C3-C8$ равен $42.2(1)^\circ$), можно сказать, что фуроксановый цикл не способен одновременно образовывать сопряжённую систему с обоими электронодонорными заместителями одновременно, этому также препятствует стерическое отталкивание между атомами $N3$ и $C4$. Для кристалла **46a** наблюдается обратная картина, неподелённая пара на атоме $N3$ расположена практически перпендикулярно плоскости тетразола (торсионный угол $C3-N4-N3$ -н.п. равен 0.6°). Структурные особенности указывают на отсутствие π -сопряжения между аминогруппой и тетразольным кольцом, что согласно данным CSD типично для аминотетразолов. Для **46a** область π -делокализации существенно уменьшена и сопряжение между фуроксаном и аминогруппой нарушено (торсионный угол $C1-C2-N3-H$ равен 46.7°). Наряду с минимизацией стерического отталкивания водородных атомов, насыщенная делокализация фуроксана может являться причиной сильного π -сопряжения данного гетероцикла с фенильным кольцом **46a** (торсионный угол $N1-C1-C4-C5$ равен $7.0(1)^\circ$).

Тем не менее, квантовохимические расчёты изолированных структур с применением неспецифических эффектов сольватации позволяют также предположить, что кристаллическая упаковка является важным стабилизирующим фактором для конформации соединения **46a** в кристалле. В то время как оптимизация геометрии **44a** согласуется с экспериментально полученными данными о структуре (среднеквадратичное отклонение равно 0.17 \AA для наилучшего перекрытия неводородных атомов, угол $N1-C1-C3-C8$ равен 38.9° , угол $N2-C2-N3-N4$ равен 1.2° , сумма углов при атоме $N3$ равна 359.5), различия между расчётной и экспериментальной структурой для **46a** гораздо более существенны (рис. 15). Для соединения

46a, среднеквадратичное отклонение для неводородных атомов превышает 0.35 Å при том, что единственное значительное расхождение наблюдается для угла поворота фенильного кольца (сумма углов при N3 составляет 345.1°, углы C3–N4–N3–н.п., C1–C2–N3–H и N1–C1–C4–C5 равны 7.6°, 33.0° и 34.3° соответственно). Наблюдаемые структурные различия между изолированным и конденсированным состоянием согласуются с относительной стабильностью конформаций: для изолированного состояния конформация **46a** стабильнее на 17.7 ккал/моль, чем для кристаллического, тогда как энергия деформации для **44a** составляет 12.4 ккал/моль.

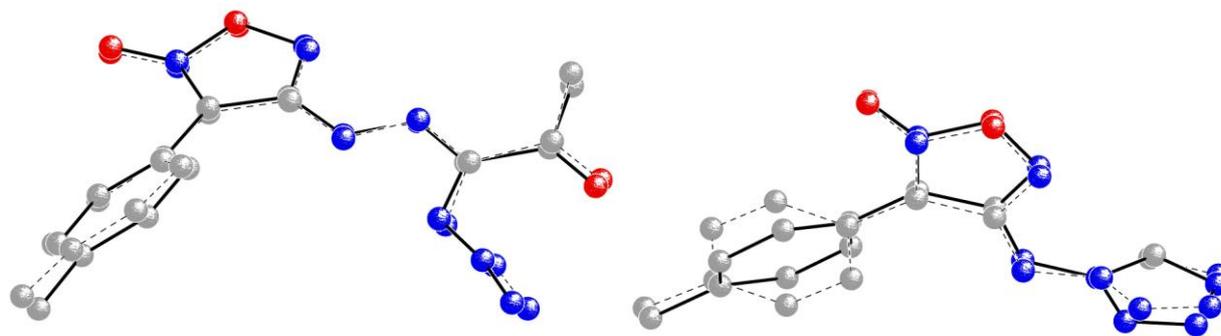


Рис. 15. Наилучшее среднеквадратичное наложение неводородных атомов для кристаллического (пунктирные линии) и изолированного (сплошные линии) состояния структур **44a** (слева) и **46a** (справа)

Анализ кристаллической упаковки показал, что молекулы как **44a**, так и **46a** в кристалле собраны в бесконечные цепи, связанные водородными связями (рис. 16, 17). Структура **44a** в этом отношении выделяется как относительно редкий пример водородных связей, вовлекающих экзоциклический фуросановый атом кислорода (угол N3—H...O2 составляет 158.6°, расстояние N3...O2 равно 3.055(2) Å). Эти водородные связи дополнительно подкреплены стекинговыми взаимодействиями между фенильным кольцом для одной молекулы и фуросановым циклом двух соседних молекул (самое короткое межатомное расстояние равно 3.22 Å, рис. 16). Интересно отметить, что конформация **44a** в изолированном состоянии, почти не отличающаяся от таковой в кристалле, достаточно хорошо подходит для упаковки по типу цепей, стабилизированных водородными связями и стекинговыми взаимодействиями. В противоположность этому, цепи для структуры **46a** стабилизированы относительно сильными водородными связями между аминогруппой и тетразольным фрагментом (угол N3—H...N7 равен 154.5°, расстояние N3...N7 составляет 2.826(2) Å, рис. 17). Среди множества взаимодействий внутри одной цепи следует отметить стекинг-взаимодействия по типу «голова-хвост» между плоскими фенилфуросановыми фрагментами с выраженным перекрытием (самое короткое межатомное расстояние равно 3.31 Å, рис. 18). Данное взаимодействие может выступать главным стабилизирующим фактором менее предпочтительной конформации **46a** в кристалле.

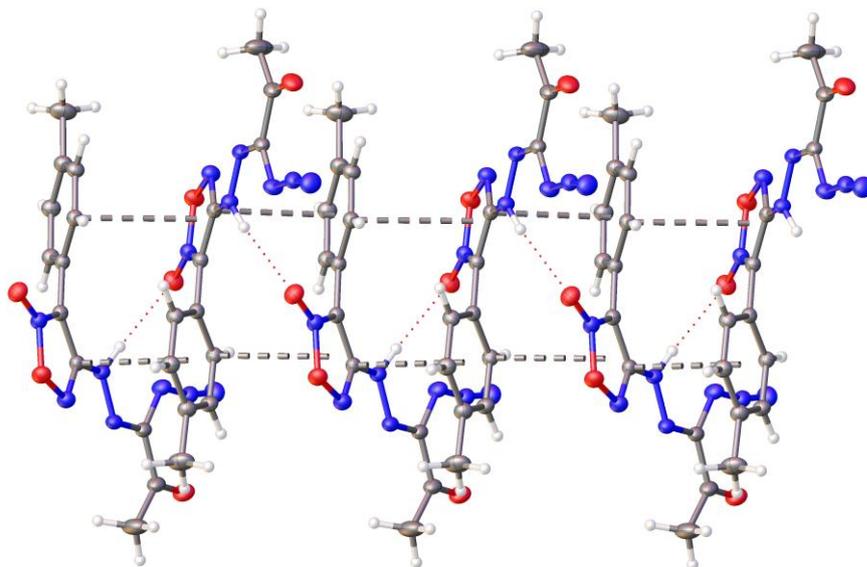


Рис. 16. Фрагмент бесконечной цепи в кристалле **44a**. Линии из точек соответствуют внутримолекулярным водородным связям, штриховые линии — стекинг-взаимодействиям

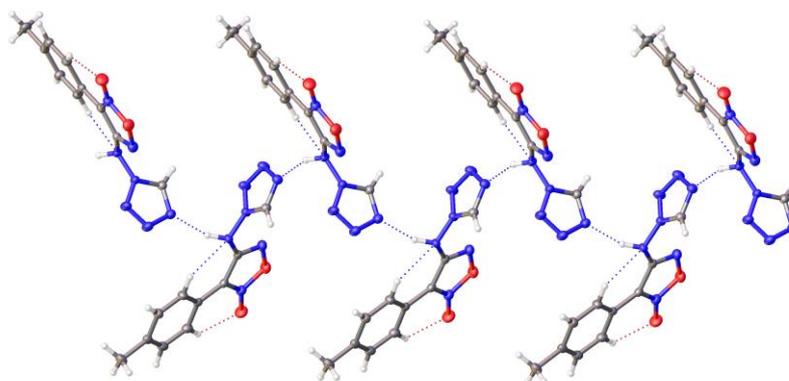


Рис. 17. Фрагмент бесконечной цепи **46a** в кристалле **46a·0.5diox**. Пунктирные линии соответствуют внутримолекулярным нековалентным взаимодействиям и межмолекулярным водородным связям

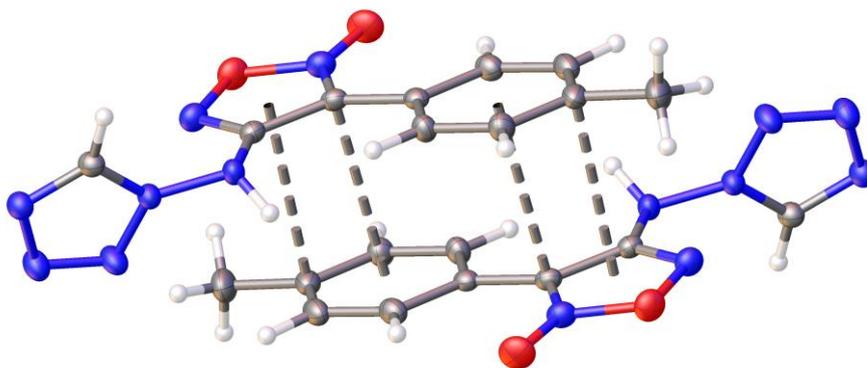


Рис. 18. Центросимметричные димеры **46a** в кристалле **46a·0.5diox**, стабилизированные межмолекулярными стекинг-взаимодействиями (пунктирные линии)

Для установления механизма реакции были проведены контрольные эксперименты. В процессе оптимизации условий было обнаружено, что синтез ацетилтетразола **45a** и тетразола **46a** может быть осуществлён в идентичных условиях в зависимости от времени выдержки. Чтобы подтвердить, является ли соединение **45a** интермедиатом в данной тандемной реакции, оно было выделено в индивидуальном виде и введено в ту же самую реакцию в тех же условиях (схема 14). После 20 часов выдержки тетразол **46a** был выделен в индивидуальном виде с высоким выходом, что может свидетельствовать о промежуточном образовании ацетилтетразола **45a** в процессе тандемной реакции. Более того, нами было проведено исследование природы атома N1 тетразольного цикла: на стадии диазотирования был использован $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ с образованием хлоргидразона **43v**. Затем ^{15}N -меченый тетразол **46v** был синтезирован в стандартных условиях реакции, и согласно данным спектра ^{15}N ЯМР, метка в тетразольном цикле содержится строго в одном положении (соотнесение химического сдвига ^{15}N было проведено согласно литературным данным по другим производным тетразола [90, 150, 151]).

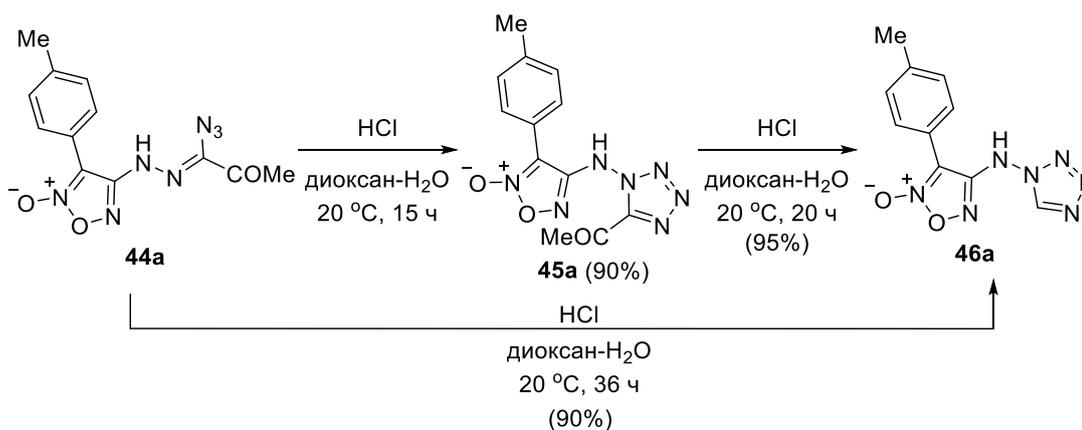
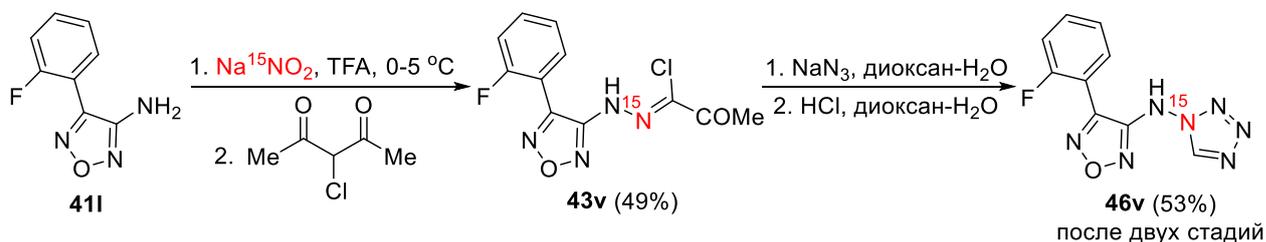
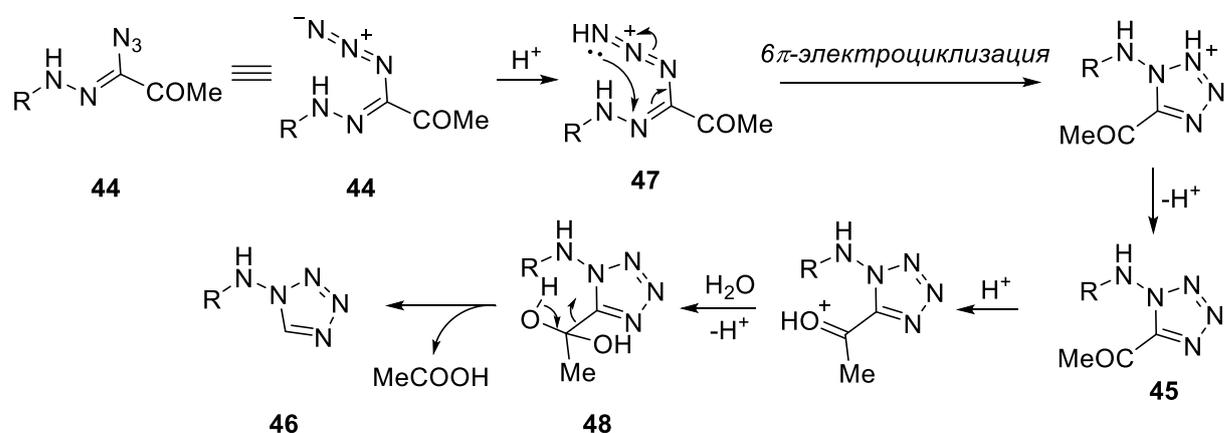
а) Выделение интермедиата **45a**б) Эксперимент с ^{15}N -меткой

Схема 14

На основании существующих литературных данных и контрольных экспериментов был предложен следующий механизм изучаемого тандемного процесса (схема 15). В кислых условиях азидогидразон **44** протонируется по концевому атому азота азидной группы. Далее интермедиат **47** претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием тетразольного

кольца, весь процесс рассматривается как 6π -электроциклизация. Это соотносится с нашими экспериментальными данными, согласно которым выходы аминотетразолов, содержащих электроноакцепторные группы, выше, что увеличивает электрофильность гидразониевого атома азота в интермедиате **47**. Важно отметить, что известной особенностью электроциклических реакций является поляризация сопряжённой системы при введении электроноакцепторных групп, которая способствует замыканию кольца [152, 153]. Последующее присоединение воды к ацетилтетразолу **45** приводит к интермедиату **48** и последующему разрыву C—C связи, которому способствует сильный электроноакцепторный эффект тетразольного кольца, с образованием конечного продукта **46**. Возможность гидролиза ацетилтетразолов до незамещённых тетразолов в кислых условиях была ранее описана в литературе [154].



Таким образом, в данной части диссертационного исследования был разработан прямой метод синтеза *N*-(гетероарил)- и *N*-(арил)аминотетразолов на основе тандемного процесса электроциклизации/гидролиза азидогидразонов. Особенно важно отметить, что данный протокол позволяет получать (1,2,5-оксадиазолил)замещённые аминотетразолы с хорошими выходами и может быть реализован в граммовом масштабе. В целом, сочетание простого синтеза и полезных свойств *N*-(гетероарил)- и *N*-(арил)аминотетразолов позволяет использовать полученные соединения в дальнейшем дизайне функциональных материалов и фармацевтических средств.

3.4. Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазолов

В последние несколько лет топливные составы на основе ионных жидкостей привлекают внимание исследователей в аэрокосмической отрасли [155-157]. Традиционное ракетное топливо состоит из двух компонентов: горючего и окислителя, которые при смешивании самовоспламеняются. В настоящее время в качестве горючего в основном используется 1,1-

диметилгидразин и его аналоги, а в качестве окислителей — дымящая азотная кислота, перекись водорода (H_2O_2) или оксид азота (IV) (N_2O_4) [158-160]. Использование гидразина, однако, осложняется его токсичностью и химической нестабильностью, что увеличивает стоимость его хранения и транспортировки, а также создаёт угрозу жизни и здоровью при использовании. В то же время, важными преимуществами ионных жидкостей являются крайне низкое давление насыщенного пара, высокая плотность, низкая токсичность, а также устойчивость к механическому и электростатическому воздействиям и удобство в использовании при сравнимых с гидразином энергетических характеристиках. В 2008 г. группа проф. Schneider впервые сообщила об использовании ионных жидкостей с дицианамид-анионом в качестве горючего [161].

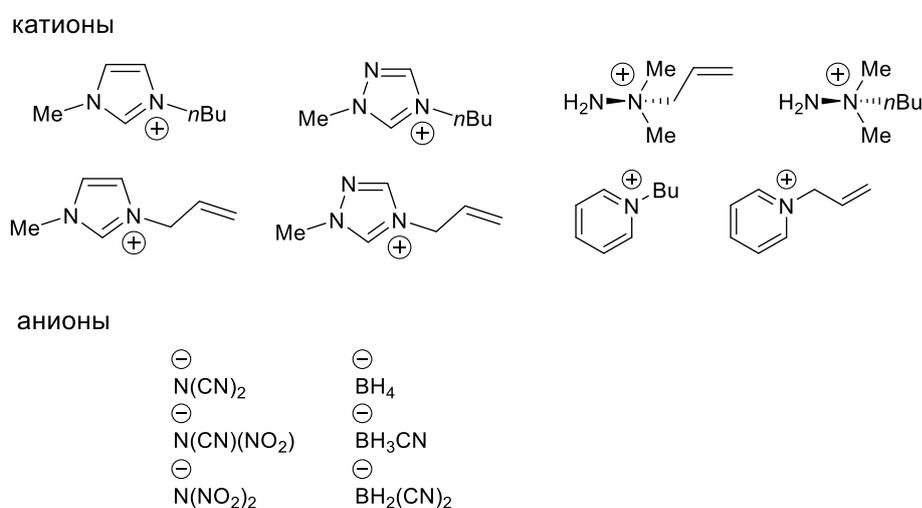


Рис. 19. Некоторые энергоёмкие ионные жидкости (отдельно показаны катионы и анионы)

Ионные жидкости состоят из катионной и анионной частей, обычно очень сильно отличающихся по своему строению (рис. 19). Анион оказывает небольшое влияние на физико-химические свойства, однако использование эксплозифорных анионов (нитрат, дицианамид, динитрамид и т.д.) может существенно улучшить энергетические характеристики полученных соединений. Напротив, катионная часть молекулы оказывает решающее влияние на такие физико-химические свойства, как плотность, вязкость, энтальпия образования и энергетические параметры. Как правило, катионы ионных жидкостей содержат способный к кватернизации азотсодержащий гетероцикл (как насыщенный, так и ароматический), при этом при более асимметричном окружении заряженного атома азота в гетероцикле повышается вероятность того, что соединение будет являться жидкостью при нормальных условиях. В настоящее время известно большое число азотсодержащих гетероциклов, входящих в состав ионных жидкостей [162], однако до сих пор в литературе отсутствуют данные об успешном включении в структуру ионных жидкостей 1,2,5-оксадиазольного цикла. Поскольку 1,2,5-оксадиазолы обладают высокими энтальпиями образования и высоким процентным содержанием азота и кислорода, а

их функционализация позволяет успешно улучшать энергетические параметры, получение ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазольного каркаса является перспективным направлением для создания нового класса топливных элементов. В связи с этим, на данном этапе настоящего исследования был предложен метод получения серии ионных жидкостей, содержащих в своём составе связанные метиленовым мостиком 1,2,5-оксадиазольный и имидазольный гетероциклы в качестве катиона, а также эксплозифорные анионы. Кроме того, проведена оценка их физико-химических и детонационных параметров.

Подход к синтезу заключается в использовании легкодоступных галогенметил-1,2,5-оксадиазолов **53** и **56**, получаемых в несколько стадий из ацетоуксусного эфира (схема **16**) или диметилглиоксима (схема **17**). Реакция нитрозирования ацетоуксусного эфира с последующим действием солянокислого гидроксилamina приводит к глиоксиму **50**, и дальнейшая окислительная циклизация позволяет получить эфир метилфуроксанкарбоновой кислоты **51**. 3-Метил-4-хлорметилфуроксан **53** получен восстановлением эфира **51** боргидридом натрия с последующей заменой гидроксильной группы на хлор в соединении **52**.

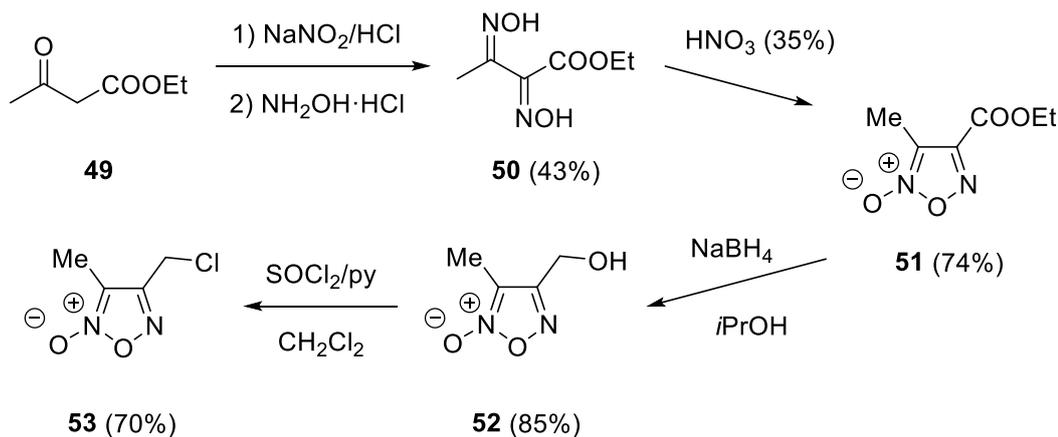


Схема 16

4-Бромметил-3-метил-фуразан **56** получен дегидратацией диметилглиоксима **54** в диметилфуразан **55** с использованием смеси KOH и карбоната цезия и последующим монобромированием *N*-бромсукцинимидом в четырёххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора.

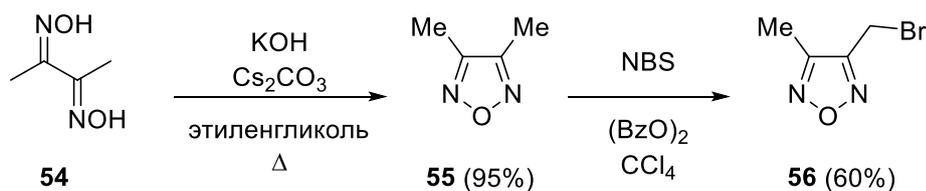


Схема 17

Синтез целевых ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазола показан на схеме 18. Полученные на предыдущей стадии галогенметильные производные **53** и **56** при обработке иодидом натрия в ацетоне переводятся в соответствующие иодметильные аналоги с дальнейшим *in situ* алкилированием коммерчески доступного *N*-метилимидазола. Данный процесс приводит к ионным жидкостям **57a-b**, содержащим иодид-анион. Получение промежуточного иодпроизводного является необходимой стадией синтеза, поскольку при использовании хлор- или бромметил-1,2,5-оксадиазола алкилирование *N*-метилимидазола не протекает совсем. Для получения энергоёмких ионных жидкостей с эксплозифорными анионами иодиды **57a,b** вводили в реакцию метатезиса с соответствующими серебряными солями. Предложенный метод синтеза является достаточно удобным, а также может быть реализован в граммовом масштабе. Все полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа.

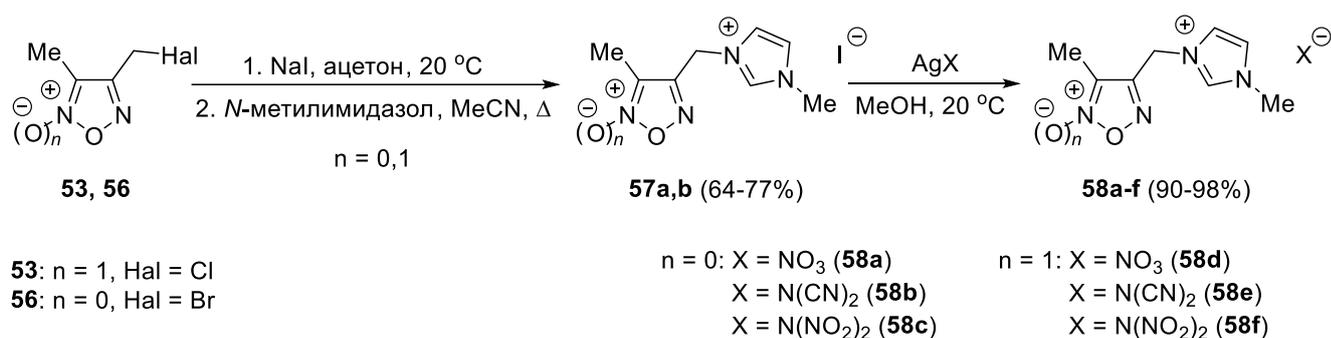
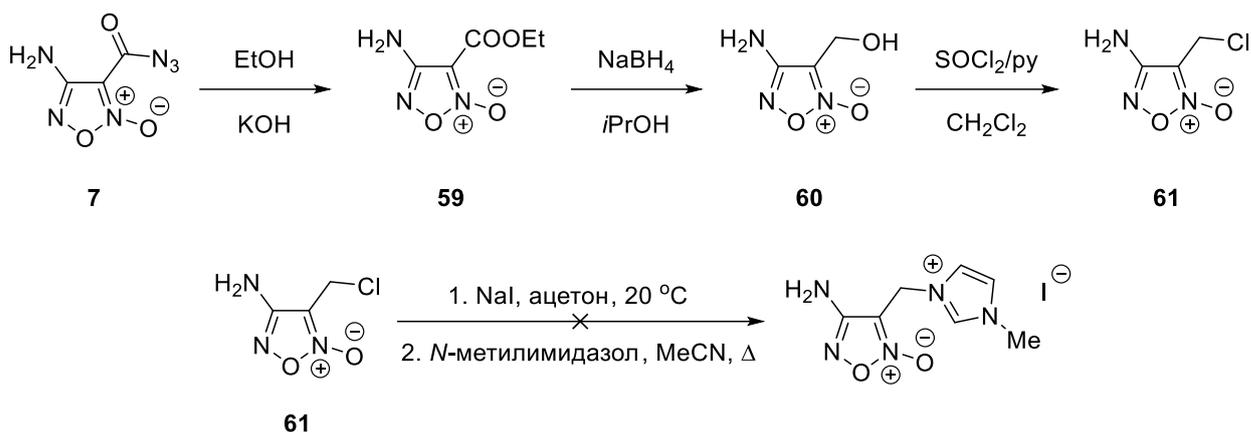


Схема 18

Аналогичным образом этерификация азидокарбониламинофуросана **7** приводит к эфиру аминоксанокарбонной кислоты **59**, из которого восстановлением боргидридом натрия и последующим замещением гидроксила на хлор был получен 4-амино-3-хлорметилфуросан **61** (схема 19). При попытке ввести его в реакцию алкилирования *N*-метилимидазола происходило лишь осмоление реакционной массы, спектр ЯМР ^1H которой представлял собой неидентифицируемую смесь сигналов.



Термическая стабильность полученных ионных жидкостей была изучена с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (рис. 20). При стандартных условиях эксперимента (атмосферное давление, скорость нагрева 5 К/мин, закрытый тигель с проколотой крышкой) кривые потери массы отражают процессы испарения и термического разложения [163, 164]. Тем не менее, на основе полученных данных можно провести следующий сравнительный анализ: так, в каждой паре ионных жидкостей с одинаковым анионом жидкости на основе фуроксана термически менее стабильны по сравнению со своими фуразановыми аналогами. При одинаковом катионном составе соединений термическая стабильность увеличивается при переходе от динитрамид-аниона к нитрат-аниону и дицианамид-аниону (исключением в этом ряду является структура **58e**). При охлаждении полученных соединений до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается переход в стеклообразное состояние в диапазоне от $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ для соединения **58e** до $-87\text{ }^{\circ}\text{C}$ для структуры **58a**. В качестве энергоёмкого вещества сравнения в данном случае выбрана известная ионная жидкость — нитрат 1-метилимидазолия [Hmim]NO₃.

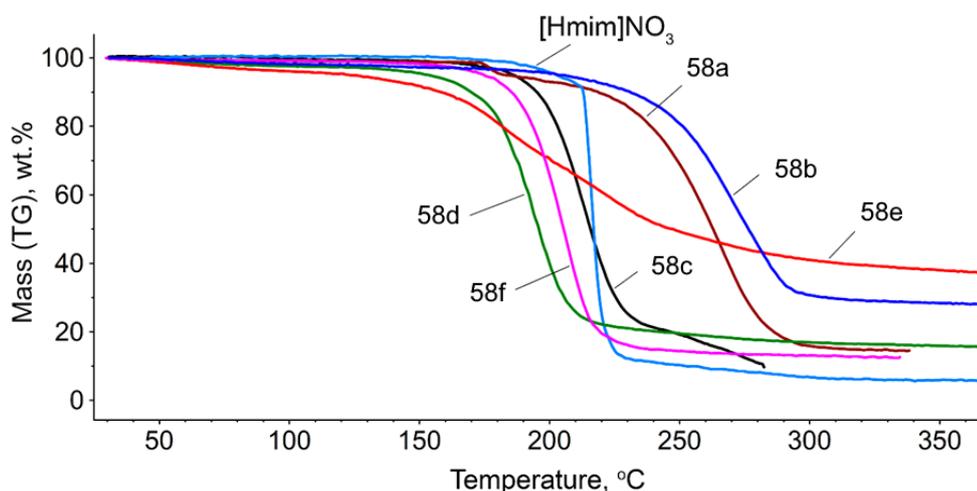


Рис. 20. Кривые потери массы для соединений **58a-f** и [Hmim]NO₃, скорость нагревания 5 К/мин

Физико-химические и детонационные параметры полученных ионных жидкостей приведены в таблице 6. Плотности всех синтезированных солей были измерены при 298 К. Для нитрата **58d** значение плотности в ряду полученных соединений оказалось самым высоким (1.47 г/см³), тогда как образцы, содержащие дицианамид-анион, имеют низкую плотность (1.24 г/см³ и 1.21 г/см³ для **58e** и **58b**, соответственно). Все ионные жидкости **58a-f** имеют отрицательный кислородный баланс, хотя обладают высоким содержанием азота и кислорода (до 64.4%). Благодаря наличию 1,2,5-оксадиазольного цикла в своей структуре, расчётные энтальпии полученных структур достаточно высокие (278—981 кДж/моль), что особенно ярко выделяется при сравнении с нитратом 1-метилимидазолия, который имеет отрицательную энтальпию образования (−201 кДж/моль) [165]. На основании расчётных энтальпий образования полученных соединений и экспериментально определённых значений плотности были рассчитаны их детонационные параметры. Скорость детонации ионных жидкостей находится в диапазоне от достаточно низкого значения (5.7 км/с) для соединения **58b** до сравнимого с таковым у тринитротолуола в случае нитрата **58d**, содержащего фуроксановый фрагмент. Кроме того, полученные ионные жидкости оказались нечувствительными к удару.

Таблица 6. Физико-химические свойства и детонационные параметры соединений **58a-f**

№	T _{разл} ^[а] , °С	T _{стекл} ^[б] , °С	ρ ^[в] , г/см	Ω _{СО} ^[г] , %	N ^[д] , %	N+O ^[е] , %	ΔH ⁰ _{ф.ж} ^[ж] , кДж/моль	D ^[з] , км/с	Q ^[и] , кал/г	IS ^[к] , Дж	ID ^[л] , мс
58a	208	−60	1.26	−63.1	29.0	55.6	278	6.0	975	>100	1560
58b	219	−51	1.21	−94.7	40.0	46.5	929	5.7	953	>100	6470
58c	189	−54	1.28	−47.7	34.4	62.4	591	6.5	1153	50	—
58d	157	−87	1.47	−52.9	27.2	58.3	330	6.9	1162	40	370
58e	130	−66	1.24	−82.8	37.5	49.8	981	6.0	1072	>100	180
58f	180	−62	1.31	−39.9	32.6	64.4	643	6.8	1250	—	1890
[Hmim]NO ₃	212	—	1.25 ^[165]	−49.7	29.0	62.1	−201	5.7	692	>100	—
TNT	295	—	1.65	−24.7	18.5	60.8	−67	6.9	1019	30	—

[а] Температура разложения (ДСК, 5 К/мин). [б] Температура стеклования (ДСК, 5 К/мин). [в] Плотность измерена пикнометром (298 К). [г] Кислородный баланс (до СО) C_aH_bO_cN_d, 1600(c-a-b/2)/MW. [д] Содержание азота. [е] Содержание азота+кислорода. [ж] Расчётная энтальпия образования. [з] Скорость детонации. [и] Теплота взрыва. [к] Экспериментально определённая чувствительность к удару. [л] Время задержки воспламенения.

Дополнительно проведена оценка гипергольности полученных соединений при действии на них концентрированной перекисью водорода (85%) или дымящей азотной кислотой: воспламенение не наблюдается, однако при добавлении каталитического количества хлорида

меди (I) все образцы (за исключением **58с**) воспламеняются при действии на них 85% H_2O_2 . Времена задержки самовоспламенения приведены в таблице **6**.

Таким образом, в данной части диссертационной работы впервые получен ряд ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазольного и имидазольного циклов, содержащих эксплозифорные нитрат, дицианамид и нитрамид-анионы. Благодаря хорошим значениям плотности и высоким энтальпиям образования полученные соединения обладают детонационными характеристиками, сравнимыми с тринитротолуолом, а в присутствии хлорида меди (I) дополнительно приобретают гипергольные свойства. С учётом нечувствительности ионных жидкостей данного ряда к удару и высокого содержания азота и кислорода в своём составе, соединения данного класса имеют потенциал для практического использования в качестве топливных компонентов.

4. Экспериментальная часть

Все реакции были проведены в тщательно вымытой и высушенной в сушильном шкафу стеклянной посуде с перемешиванием на магнитной мешалке. ЯМР-спектры были зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-300 при 300 МГц для ^1H , 75.5 МГц для ^{13}C и 21.7 МГц для ^{14}N спектров в CDCl_3 или DMCO-d_6 . В качестве внутреннего стандарта для ^1H и ^{13}C ЯМР спектров использовали химические сдвиги сигналов остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя (CDCl_3 : δ_{H} 7.27 м.д., δ_{C} 77.0 м.д.; DMCO-d_6 : δ_{H} 2.50 м.д., δ_{C} 39.5 м.д.). При описании мультиплетности пиков использованы следующие сокращения: с (синглет), д (дублет), т (триплет), дд (дублет дублетов), м (мультиплет) и уш. (уширенный). В качестве внешнего стандарта для ^{14}N и ^{15}N ЯМР спектров применялся нитрометан ($\delta_{\text{N}} = 0.0$ м.д.). Для ЯМР ^{19}F в качестве внешнего стандарта использовался CCl_3F ($\delta_{\text{F}} = 0.0$ м.д.). ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker «Alpha» в диапазоне 400–4000 cm^{-1} (разрешение прибора 2 cm^{-1}). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре — 4500 В) или отрицательных (напряжение на капилляре — 3200 В) ионах. Диапазон сканирования масс — m/z 50 — 3000 Д, калибровка — внутренняя или внешняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле либо метаноле, скорость потока — 3 мкл/мин. Газ-распылитель — азот (4 л/мин), температура интерфейса — 180 °С. Элементный анализ выполнен на приборах Perkin — Elmer 2400 и EuroVector EA. Температуры плавления определяли на приборе Stuart SMP20. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах с силикагелем Merck 60 F₂₅₄ (визуализация хроматограмм проводилась под УФ-облучением $\lambda = 254$ нм). Некоторые полученные соединения выделяли методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле 0.060–0.200 мм, 60 Å (“Acros Organics”).

Монокристалльные рентгеноструктурные исследования были выполнены в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН к.х.н. И. В. Ананьевым и к.х.н. А. О. Дмитриенко на приборах Bruker APEX II CCD и Bruker D8 Advance Vario. Порошковые рентгеноструктурные исследования были выполнены в Институте физики твёрдого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН на приборе Rigaku SmartLab SE.

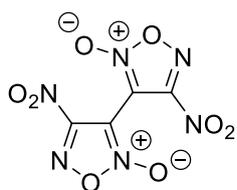
Все растворители перед использованием были очищены по стандартным методикам и перегнаны. Коммерчески доступные реагенты были приобретены в Acros Organics или Merck и использовались без дополнительной очистки.

Определение термической стабильности энергоёмких производных оксадиазолов методом дифференциально-сканирующей калориметрии и их чувствительности к механическим воздействиям проводилось коллективом лаборатории энергетических материалов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. Термический анализ проводился на приборе STA 449 F3 (Netzsch). Образцы массой 0.5–1 мг помещались в алюминиевые тигли с крышками и нагревались до 600 °С с постоянной скоростью 5 К/мин. Чувствительность к удару и трению определялась в соответствии со стандартами НАТО. Приведённые значения чувствительности соответствуют механическому стимулу (сила трения либо энергия падающего груза), вызывающему взрыв образца с вероятностью 50%. Детали используемых методов можно найти в работе [115]. Исходные 4-аминофуросаны и 4-аминофуразаны **41a-q** были синтезированы в соответствии с опубликованной методикой [147].

4.1. Энергоёмкие структуры на основе бифуросанов

Синтез 4,4'-динитро-3,3'-бифуросана (4)

К 93%-й перекиси водорода (20 мл) по каплям была добавлена метансульфокислота (6 мл) при перемешивании при температуре 5–10 °С. К полученному раствору был добавлен $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.32 г, 4.0 ммоль) в одну порцию, после чего добавлен 4,4'-диамино-3,3'-бифуросан (0.40 г, 2.0 ммоль), далее перемешивали 4 ч при 20 °С. Реакционную массу выливали в ледяную воду (50 мл), продукт экстрагировали CH_2Cl_2 (3×30 мл). Объединённые органические слои промывали 30 мл воды, сушили над MgSO_4 . После фильтрации осушителя удаляли растворитель на ротационном испарителе.

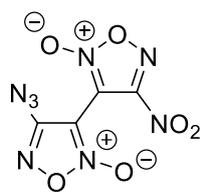


4,4'-динитро-3,3'-бифуросан 4. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 0.33 г (64%). $T_{\text{пл.}} = 146$ °С (с разложением). ИК (KBr), ν : 1652, 1619, 1563, 1502, 1377, 1333, 1290, 1204, 1078, 971, 812, 764 cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{C} : 99.2, 157.6. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -37.0 (NO_2). ^{15}N ЯМР (60.8 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{N} : -7.7, -21.6, -37.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_8$: С 18.47, N 32.31. Найдено (%): С 18.72, Н 0.13, N 31.88. Специальные характеристики: *IS*: 3.9 Дж. *FS*: 26 Н. Структура соединения подтверждена методом РСА.

Синтез 4-азидо-4'-нитро-3,3'-бифуросана (13)

Раствор 4-азидо-3'-нитро-3,4'-бифуросана **12** (0.65 г, 2.5 ммоль), полученного по методике [88], в смеси $\text{MeNO}_2\text{-CCl}_4$ (21 мл, азеотроп 34:66, моль:моль), кипятили 30 ч. Растворители удаляли при пониженном давлении на ротационном испарителе ($T \leq 23$ °С), остаток экстрагировали сухим CH_2Cl_2 (50 мл). Органический слой промывали водой (20 мл),

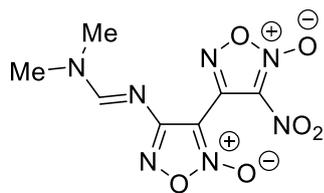
сушили над $MgSO_4$. После фильтрации осушителя удаляли растворитель на ротационном испарителе.



4-азидо-4'-нитро-3,3'-бифурооксан 13. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 0.6 г (92%). $T_{пл.} = 113\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 2159, 1631, 1565, 1511, 1425, 1372, 1314, 1233, 1083, 953, 844, 802 cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_C : 96.4, 97.1, 152.3, 161.5. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_N : -38.7 (NO_2), -148.3 (N_3). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_6$: С 18.76, N 43.76. Найдено (%): С 18.39, Н 0.22, N 43.22. Специальные характеристики: *IS*: 2.0 Дж. *FS*: 32 Н. Структура соединения подтверждена методом РСА.

Синтез 4-[(диметиламинометилен)амино]-4'-нитро-[3,3'-би(1,2,5-оксадиазол)]-2,5'-диоксида (21)

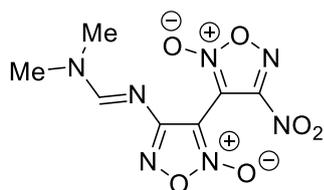
Раствор хлороксима **20** (2.80 г, 12 ммоль) в сухом ДМФА (25 мл) по каплям при охлаждении добавляли к раствору натриевой соли динитрометана (3.37 г, 26.4 ммоль) в ДМФА (25 мл). Реакционную массу перемешивали 30 мин при температуре 0–5 $^\circ\text{C}$ и оставляли в холодильнике на 72 ч. Далее добавляли в одну порцию безводный ацетат натрия (4.30 г, 54 ммоль) при температуре 0–5 $^\circ\text{C}$ и перемешивали ещё 30 мин, после чего по каплям добавляли уксусную кислоту (50 мл) при температуре 0–5 $^\circ\text{C}$, затем в одну порцию добавляли NaNO_2 (4.90 г, 54 ммоль). Реакционную массу перемешивали в течение 15 минут, затем нагревали до комнатной температуры и перемешивали 4 ч, после чего выливали в холодную воду (100 мл) и перемешивали в течение 1 ч. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе.



4-[(диметиламинометилен)амино]-4'-нитро-[3,3'-би(1,2,5-оксадиазол)]-2,5'-диоксид 21. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 1.88 г (55%). $T_{пл.} = 127\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 2931, 2821, 1666, 1626, 1545, 1527, 1434, 1395, 1355, 1331, 1114, 941, 856, 830, 793, 728 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_H : 2.93 (с, 3H), 3.15 (с, 3H), 8.41 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_C : 34.6, 40.9, 103.1, 126.7, 138.8, 157.1, 160.5. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_N : -38.9 (NO_2). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_6$: С 29.48, Н 2.47, N 34.38. Найдено (%): С 29.30, Н 2.52, N 34.02. Специальные характеристики: *IS*: 4 Дж. *FS*: 100 Н.

Синтез 4-[(диметиламинометилен)амино]-4'-нитро-[3,3'-би(1,2,5-оксадиазол)]-2,5'-диоксида (22)

Раствор соединения **21** (0.50 г, 1.75 ммоль) в CCl_4 (15 мл) кипятили 5 ч, затем растворитель удаляли на ротационном испарителе, полученный твёрдый остаток сушили на воздухе.

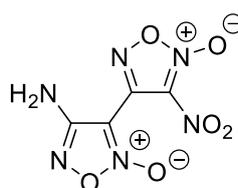


4-[(диметиламинометилен)амино]-4'-нитро-[3,3'-би(1,2,5-оксадиазол)] 2,2'-диоксид **22**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 0.46 г (90%). $T_{пл.} = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 2927, 2817, 1666, 1632, 1577, 1555, 1522, 1480, 1430, 1403, 1370, 1339, 1111, 946, 833,

798 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.91 (с, 3H), 3.15 (с, 3H), 8.40 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 34.5, 40.8, 100.1, 100.3, 155.8, 156.9, 160.3. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{N} : -35.0 (NO_2). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_6$: С 29.48, Н 2.47, N 34.38. Найдено (%): С 29.69, Н 2.62, N 34.06. Специальные характеристики: IS : 3 Дж. FS : 85 Н.

Синтез 4-амино-3'-нитро-3,4'-бифуроксана (23)

К раствору соединения **21** (0.29 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) при перемешивании добавляли воду (5 мл) и метансульфовую кислоту (1 мл). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего полученный раствор экстрагировали CH_2Cl_2 (2×10 мл), сушили над MgSO_4 . Растворитель упаривали, полученный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент CHCl_3 -EtOAc, 15:1).

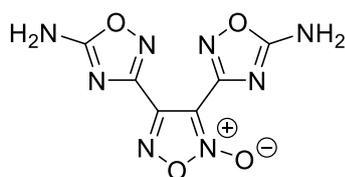


4-амино-3'-нитро-3,4'-бифуроксан **23**. Светло-жёлтые кристаллы. Выход 0.05 г (21%). $T_{пл.} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.76$ (CHCl_3 -EtOAc, 15:1). ИК (KBr), ν : 3490, 3385, 1638, 1617, 1561, 1541, 1468, 1355, 1291, 1256, 1176, 1019, 941 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{H} : 5.33 (с, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ацетон- d_6 , м.д.) δ_{C} : 99.9, 126.3, 138.7, 155.7. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, ацетон- d_6 , м.д.) δ_{N} : -39.7 (NO_2). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_4$: С 20.88, Н 0.88, N 36.52. Найдено (%): С 20.62, Н 1.05, N 36.28. Структура соединения подтверждена методом РСА.

Синтез 3,4-(5-амино-1,2,4-оксадиазолил)фуроксана (25)

К раствору KHCO_3 (1.85 г, 18.5 ммоль) в воде (15 мл) добавляли при перемешивании раствор соединения **24** (1.5 г, 7.4 ммоль) в этаноле (50 мл), далее порционно добавляли VtCN (1.96 г, 18.5 ммоль). Реакционную массу перемешивали в течение 10 ч при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего нейтрализовали добавлением 1M HCl (60 мл). Образующийся осадок фильтровали, промывали водой (2×30 мл), сушили на воздухе.



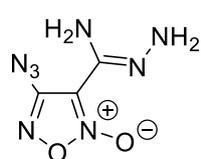
3,4-(5-амино-1,2,4-оксадиазолил)фуроксан **25**. Светло-коричневый твёрдый продукт. Выход 1.43 г (76%). $T_{пл.} = 269\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 8.37 (с, 2H, NH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 106.7, 147.0, 156.4, 158.8, 172.9,

173.0. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_4$: С 28.58, Н 1.60, N 44.44. Найдено (%): С 28.39, Н 1.69, N 44.18. Специальные характеристики: IS : >100 Дж. FS : >360 Н.

4.2. Энергоёмкие структуры на основе азосочленённых фуроксанилазолов

Синтез 4-азидо-1,2,5-оксадиазол-3-карбогидразонамид-2-оксида (29)

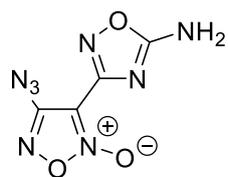
К раствору 4-азидо-3-цианофуроксана **10** (1.52 г, 10 ммоль) в изопропиловом спирте (5 мл) при температуре 5–10 °С в течение 30 мин по каплям добавляли раствор гидразингидрата (0.56 мл, 11.2 ммоль) в изопропиловом спирте (4 мл) при перемешивании. После завершения прикапывания реакционную массу перемешивали при 20 °С в течение ещё 30 мин, затем добавляли холодную воду (20 мл). Образующийся осадок фильтровали, промывали холодной водой (10 мл), сушили в вакуумном эксикаторе над P₂O₅.



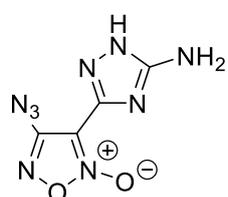
4-азидо-1,2,5-оксадиазол-3-карбогидразонамид 2-оксид 29. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 1.12 г (61%). T_{пл.} = 112 °С (с разложением). R_f = 0.86 (CHCl₃-EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν: 3441, 3348, 3234, 2217, 2163, 1630, 1607, 1496, 1393, 1346, 1284, 1221, 1148, 989, 749, 722 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_H: 7.71 (с. 1H), 7.81 (с. 1H), 8.45 (с. 2H). ¹³C{¹H} ЯМР (75.5 МГц, CDCl₃, м.д.) δ_C: 105.5, 152.9, 158.1. ¹⁴N ЯМР (21.7 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_N: -147.7 (N₃). Элементный анализ: Вычислено (%) для C₃H₄N₈O₂: С 19.57, Н 2.19, N 60.86. Найдено (%): С 19.19, Н 2.33, N 60.49.

Синтез аминокетарилфуроксанов **27**, **30** (общая методика)

К суспензии амидоксима **26** или амидразона **29** (10 ммоль) в метаноле (100 мл) добавляли раствор KНСО₃ (3.0 г, 30 ммоль) в воде (50 мл) при перемешивании, затем добавляли порционно ВrСN (3.5 г, 33 ммоль). После добавления реакционную массу перемешивали в течение 36 ч при 20 °С. Образующийся осадок фильтровали, промывали водой (2×20 мл), затем холодным этанолом (10 мл), сушили на воздухе.



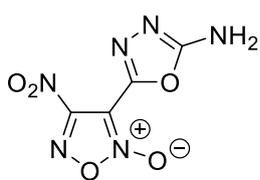
4-азидо-3-(5-амино-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуроксан 27. Светло-коричневый твёрдый продукт. Выход 1.62 г (77%). T_{пл.} = 150 °С (с разложением). R_f = 0.45 (CHCl₃-EtOAc, 1:1). ИК (KBr), ν: 3474, 3400, 3380, 3191, 2286, 2171, 1685, 1633, 1569, 1515, 1394, 1242, 1211, 1036, 948, 788, 760, 720 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_H: 8.36 (с. 2H). ¹³C{¹H} ЯМР (75.5 МГц, CDCl₃, м.д.) δ_C: 103.1, 152.4, 156.1, 172.3. ¹⁴N ЯМР (21.7 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_N: -146.8 (N₃). Элементный анализ: Вычислено (%) для C₄H₂N₈O₃: С 22.87, Н 0.96, N 53.30. Найдено (%): С 22.59, Н 1.19, N 52.97. Специальные характеристики: IS: 3 Дж. FS: 110 Н. Структура соединения подтверждена методом РСА.



4-азидо-3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)фуроксан 30. Коричневый твёрдый продукт. Выход 1.40 г (67%). T_{пл.} = 133 °С (с разложением). R_f = 0.23 (CHCl₃-EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν: 3389, 3252, 3155, 2288, 2149, 1693, 1616, 1551, 1510, 1402, 1213, 1035, 955, 849, 745 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, м.д.)

δ_{H} : 6.53 (с. 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{C} : 108.6, 144.2, 153.9, 165.5. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -144.3 (N_3). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_9\text{O}_2$: С 22.97, Н 1.45, N 60.28. Найдено (%): С 23.32, Н 1.71, N 59.91. Специальные характеристики: *IS*: 5 Дж. *FS*: 260 Н.

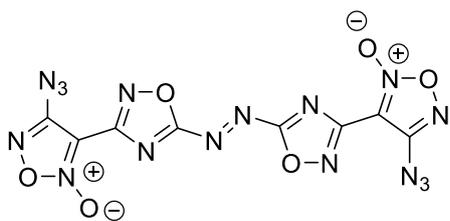
3-(5-амино-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-4-нитрофуроксан 38 синтезирован по модифицированной методике [109]. К раствору 84% перекиси водорода (15 мл) при температуре 0 °С при перемешивании медленно добавляли персульфат аммония (1.84 г, 8.0 ммоль), затем по каплям при температуре 5–10 °С добавляли 98% серную кислоту (13.3 мл). Реакционную массу медленно нагрели до 20 °С и порционно добавляли соединение **37** (1.10 г, 6.0 ммоль), затем перемешивали в течение 5 ч при температуре 20 °С до исчезновения исходного соединения **37** (контроль ТСХ, элюент — CHCl_3). Полученную желтоватую смесь выливали в дроблённый лёд и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). Объединённые органические слои промывали холодной водой, сушили над MgSO_4 . После фильтрации осушителя удаляли растворитель на ротационном испарителе.



3-(5-амино-1,3,4-оксадиазол-2-ил)-4-нитрофуроксан 39. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 1.18 г (92%). $T_{\text{пл.}} = 147$ °С (с разложением). ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 8.45 (с. 2H). ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -35.0 (NO_2). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_9\text{O}_2$: С 22.44, Н 0.94, N 39.25. Найдено (%): С 22.18, Н 1.07, N 38.88. Остальные физико-химические и спектральные характеристики совпадают с литературными [109].

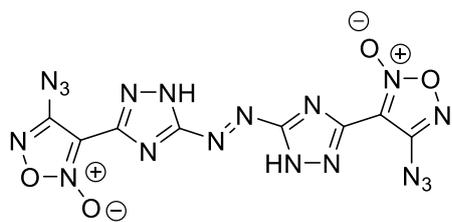
Синтез азосоединений **28**, **31**, **36**, **40** (общая методика)

Раствор соответствующего амина **27**, **30**, **35** или **39** в смеси 37% HCl (20 мл) и ацетонитрила (10 мл) охлаждали на ледяной бане до температуры 5–10 °С, затем по каплям добавляли суспензию KMnO_4 (1.90 г, 12.0 ммоль) в минимальном объёме воды при перемешивании. Реакционную массу перемешивали 24 ч при температуре 20 °С до исчезновения исходного амина (контроль ТСХ, элюент — $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 15:1). После завершения реакции медленно добавляли раствор щавелевой кислоты (4 ммоль) в воде (20 мл) до исчезновения окраски. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой (3×100 мл), сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .



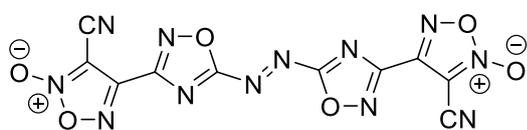
3,3'-диазен-1,2-диилбис(1,2,4-оксадиазол-5,3-диил)бис(4-азидофуроксан) 28. Оранжевый порошок. Выход 1.68 г (81%). $T_{\text{пл.}} = 155$ °С (с разложением). ИК (KBr), ν : 2289, 2167, 2124, 1620, 1570, 1504, 1416, 1274, 1217, 1078, 1046, 1009, 948, 775 cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{C} : 101.8, 151.8, 156.5, 171.8. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -147.6 (N_3). Элементный анализ:

Вычислено (%) для $C_8N_{16}O_6$: С 23.09, N 53.85. Найдено (%): С 22.73, N 53.47. Специальные характеристики: *IS*: 3 Дж. *FS*: 30 Н.



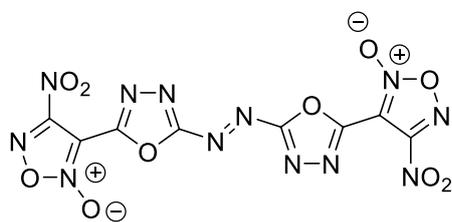
3,3'-дiazен-1,2-дишлбис(1H-1,2,4-триазол-5,3-дишл)бис(4-азидофуросан) 31. Оранжевый порошок. Выход 1.28 г (62%). $T_{пл.} = 197\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 3340, 3309, 2282, 2163, 1673, 1625, 1560, 1512, 1410, 1216, 1030, 957, 850, 783 cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{C} : 107.7,

143.4, 153.0, 164.6. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -147.9 (N_3). Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_8H_2N_{18}O_4$: С 23.20, Н 0.49, N 60.87. Найдено (%): С 22.86, Н 0.72, N 60.51. Специальные характеристики: *IS*: 6 Дж. *FS*: 300 Н.



4,4'-дiazен-1,2-дишлбис(1,2,4-оксадиазол-5,3-дишл)бис(3-цианофуросан) 36. Оранжевый порошок. Выход 1.63 г (85%). $T_{пл.} = 223\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 2258, 1647, 1619, 1577, 1484, 1356, 1281, 1263, 1082, 1041, 958, 927, 834, 769 cm^{-1} .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{C} : 96.9, 105.2, 145.1, 160.8, 175.7. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{10}N_{12}O_6$: С 31.26, N 43.75. Найдено (%): С 31.44, N 43.37. Специальные характеристики: *IS*: 7 Дж. *FS*: 300 Н.



3,3'-дiazен-1,2-дишлбис(1,3,4-оксадиазол-5,2-дишл)бис(4-нитрофуросан) 40. Жёлтый порошок. Выход 1.55 г (73%). $T_{пл.} = 194\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 1629, 1584, 1559, 1499, 1372, 1323, 1265, 1183, 1057, 1021, 959, 840, 789, 747 cm^{-1} . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ_{C} : 101.8, 153.0,

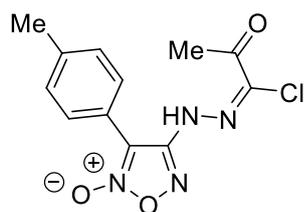
157.4, 169.2. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -38.1 (NO_2). Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_8N_{12}O_{10}$: С 22.65, N 39.63. Найдено (%): С 22.32, N 39.25. Специальные характеристики: *IS*: 3 Дж. *FS*: 28 Н.

4.3. Синтез фармакологически ориентированных производных 1,2,5-оксадиазола, содержащих тетразольный цикл

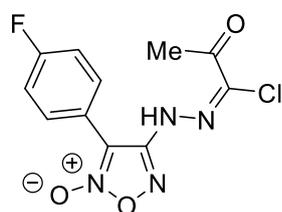
Синтез хлоргидразонов 43 (общая методика)

К охлаждённому до $-5-0\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствору соответствующего амино-1,2,5-оксадиазола (2 ммоль) в трифторуксусной кислоте (2 мл) при перемешивании добавляли NOBF_4 (0.246 г, 2.1 ммоль), реакционную массу перемешивали при $-5-0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин, затем по каплям добавляли раствор хлорацетилацетона (0.24 мл, 2.1 ммоль) в метаноле (2 мл) при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную массу перемешивали ещё 30 мин при температуре $-5-0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и далее 1 ч при

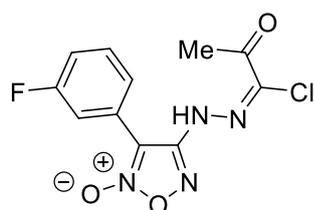
20 °С, после чего выливали в воду (50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой (2×20 мл), холодным метанолом (2 мл), пентаном (5 мл), сушили на воздухе.



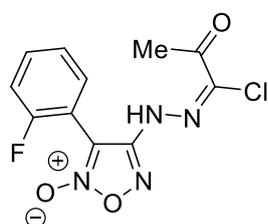
3-(p-толил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид 43a. Бежевый твёрдый продукт. Выход 460 мг (78%). $T_{\text{пл.}} = 150\text{--}152\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.41$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3258, 3034, 2924, 1704, 1602, 1558, 1523, 1512, 1265, 1181, 1019 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.86 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 7.38 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 7.57 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 11.58 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ацетон- d_6 , м.д.) δ_{C} : 20.6, 24.1, 109.8, 120.2, 128.6, 129.5, 130.0, 140.8, 154.2, 187.5. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_3$: С 48.91, Н 3.76, N 19.01. Найдено (%): С 49.24, Н 3.62, N 18.73.



3-(4-фторфенил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид 43b. Бежевый твёрдый продукт. Выход 338 мг (57%). $T_{\text{пл.}} = 139\text{--}141\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.40$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3269, 3077, 2930, 1704, 1599, 1562, 1522, 1510, 1266, 1243, 1179 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.85 (с, 3H), 7.40–7.46 (м, 2H), 7.73–7.78 (м, 2H), 11.68 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.8, 110.3, 116.4 (д, $J = 22.3$ Гц), 120.0 (д, $J = 3.2$ Гц), 129.1, 132.1 (д, $J = 8.9$ Гц), 155.1, 163.4 (д, $J = 248.8$ Гц), 188.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClFN}_4\text{O}_3$: С 44.24, Н 2.70, N 18.76. Найдено (%): С 44.58, Н 2.52, N 18.42.

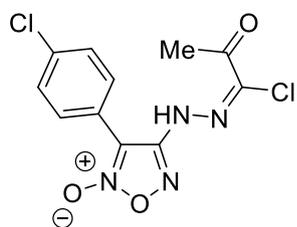


3-(3-фторфенил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид 43c. Бежевый твёрдый продукт. Выход 406 мг (68%). $T_{\text{пл.}} = 137\text{--}138\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.62$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3216, 3076, 2984, 1704, 1610, 1585, 1565, 1508, 1474, 1431, 1254, 1215, 1181, 939, 807 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.84 (с, 3H), 7.38–7.44 (м, 1H), 7.51–7.67 (м, 3H), 11.72 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.8, 110.1, 116.5 (д, $J = 24.0$ Гц), 117.8 (д, $J = 20.8$ Гц), 125.8 (д, $J = 9.3$ Гц), 125.9 (д, $J = 3.0$ Гц), 129.2, 131.5 (д, $J = 8.5$ Гц), 155.1, 162.3 (д, $J = 244.5$ Гц), 188.3. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_{11}\text{H}_8^{35}\text{ClFN}_4\text{NaO}_3$: 321.0161. Найдено: 321.0168 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; Вычислено для: $\text{C}_{11}\text{H}_8^{37}\text{ClFN}_4\text{NaO}_3$: 323.0132. Найдено: 323.0144 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



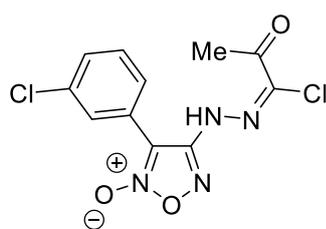
3-(2-фторфенил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид 43d. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 385 мг (61%). $T_{\text{пл.}} = 159\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.60$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3204, 3134, 2990, 2854, 1704, 1605, 1566, 1514, 1480, 1257, 1168, 1025, 933,

855, 762 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.63 (с, 3H), 7.37–7.49 (м, 2H), 7.61–7.74 (м, 2H), 11.99 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.5, 106.9, 112.2 (д, $J = 14.5$ Гц), 116.5 (д, $J = 20.3$ Гц), 125.5 (д, $J = 3.3$ Гц), 132.0 (д, $J = 1.4$ Гц), 133.7 (д, $J = 8.5$ Гц), 155.5, 160.1 (д, $J = 250.0$ Гц), 188.2. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClFN}_4\text{O}_3$: С 44.24, Н 2.70, N 18.76. Найдено (%): С 43.92, Н 2.89, N 18.38.



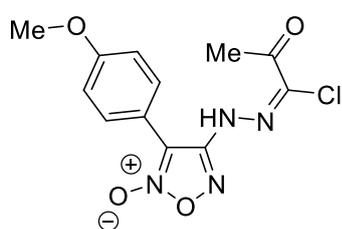
4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **43e**. Бежевый твёрдый продукт. Выход 420 мг (67%). $T_{\text{пл.}} = 159\text{--}160$ °С. $R_f = 0.56$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3211, 3126, 2979, 2843, 1697, 1593, 1556, 1507, 1471, 1398, 1251, 1157, 1092, 1078, 935, 859, 845 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.86 (с, 3H),

7.65 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.72 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 11.69 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.8, 110.3, 122.6, 129.2, 129.4, 131.4, 135.6, 155.1, 188.3. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$: С 41.93, Н 2.56, N 17.78. Найдено (%): С 42.20, Н 2.44, N 17.45.



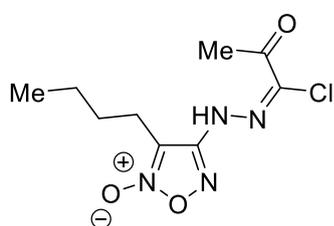
4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **43f**. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 387 мг (58%). $T_{\text{пл.}} = 152\text{--}154$ °С. $R_f = 0.53$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3435, 3270, 3062, 1705, 1605, 1565, 1514, 1390, 1258, 1179, 1084, 733 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.83 (с, 3H),

7.59–7.63 (м, 3H), 7.78 (с, 1H), 11.74 (с, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.8, 110.1, 125.8, 128.4, 129.2, 129.3, 130.7, 131.2, 133.8, 155.0, 188.3. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3$: С 41.93, Н 2.56, N 17.78. Найдено (%): С 42.27, Н 2.39, N 17.41.



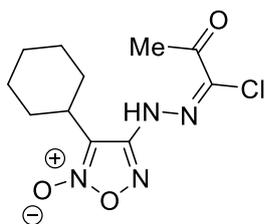
4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **43i**. Бежевый твёрдый продукт. Выход 221 мг (36%). $T_{\text{пл.}} = 135\text{--}136$ °С. $R_f = 0.57$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3201, 3123, 2986, 2963, 2937, 2840, 1697, 1605, 1562, 1526, 1479, 1257, 1179, 1026, 936, 861 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц,

ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.93 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 7.12 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц), 7.63 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц), 11.51 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.6, 55.4, 110.1, 114.3, 114.6, 128.7, 130.3, 154.6, 160.6, 188.0. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^{35}\text{ClN}_4\text{NaO}_4$: 333.0361. Найдено: 333.0367 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; Вычислено для: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}^{37}\text{ClN}_4\text{NaO}_4$: 333.0332. Найдено: 335.0331 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



3-бутил-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **43j**. Бежевый твёрдый продукт. Выход 415 мг

(80%). $T_{пл.} = 92-93\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.69$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3211, 2961, 2936, 2876, 1703, 1614, 1556, 1491, 1227, 1188, 1026, 938 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 0.88 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц), 1.25–1.37 (м, 2H), 1.51–1.62 (м, 2H), 2.43 (с, 3H), 2.76 (т, 3H, $J = 7.7$ Гц), 11.65 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 13.5, 21.7, 22.5, 25.3, 27.2, 111.4, 128.8, 155.2, 187.9. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_9\text{H}_{13}^{35}\text{ClN}_4\text{NaO}_4$: 283.0568. Найдено: 283.0564 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; Вычислено для: $\text{C}_9\text{H}_{13}^{37}\text{ClN}_4\text{NaO}_4$: 285.0539. Найдено: 285.0535 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

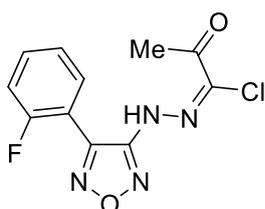


4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-циклогексил-1,2,5-

оксадиазол-2-оксид **43k**. Бледно-бежевый твёрдый продукт. Выход 361 мг (63%). $T_{пл.} = 149-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.66$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1).

ИК (KBr), ν : 3196, 3113, 2950, 2922, 2856, 1709, 1609, 1561, 1483, 1240, 1162, 1142, 1021, 935 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{H} : 1.26–1.44

(м, 3H), 1.72–1.91 (м, 7H), 2.49 (с, 3H), 3.02–3.12 (м, 1H), 9.26 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{C} : 25.4, 25.7, 26.1, 26.4, 33.3, 114.1, 131.0, 154.5, 188.5. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_3$: С 46.08, Н 5.27, N 19.54. Найдено (%): С 45.79, Н 5.54, N 19.20.

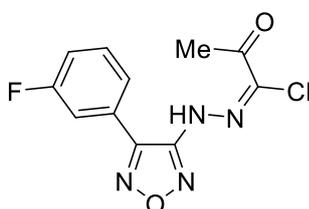


3-(2-фторфенил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-

оксадиазол **43l**. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 305 мг (54%).

$T_{пл.} = 144-145\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.74$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3212, 3166, 2980, 2895, 1704, 1605, 1574, 1540, 1479, 1248, 1162, 1023, 936, 771 cm^{-1} . ^1H

ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.68 (с, 3H), 7.40–7.49 (м, 2H), 7.63–7.74 (м, 2H), 11.92 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.5, 114.6 (д, $J = 14.7$ Гц), 116.5 (д, $J = 20.4$ Гц), 125.4 (д, $J = 3.5$ Гц), 128.5, 131.7 (д, $J = 2.0$ Гц), 133.4 (д, $J = 8.3$ Гц), 144.5, 154.6, 160.1 (д, $J = 248.5$ Гц), 188.2. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClFN}_4\text{O}_2$: С 46.74, Н 2.85, N 19.82. Найдено (%): С 47.06, Н 2.59, N 19.46.

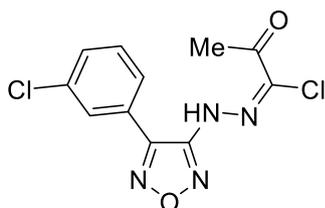


3-(3-фторфенил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-

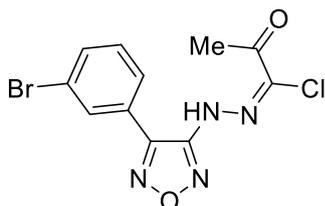
оксадиазол **43m**. Бежевый твёрдый продукт. Выход 366 мг (65%).

$T_{пл.} = 136-137\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.67$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3439, 3204, 2928, 1704, 1572, 1528, 1429, 1307, 1255, 1197, 1163, 1027, 939,

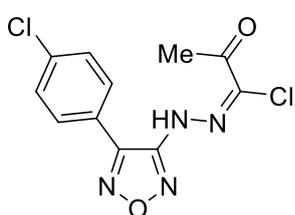
855, 789 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.91 (с, 3H), 7.45 (т, 1H, $J = 8.3$ Hz), 7.53–7.67 (м, 3H), 11.63 (с, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.9, 116.4 (д, $J = 23.6$ Hz), 117.8 (д, $J = 20.9$ Hz), 125.7 (д, $J = 3.0$ Гц), 128.1 (д, $J = 8.9$ Гц), 129.0, 131.5 (д, $J = 8.5$ Гц), 148.0, 154.0, 162.4 (д, $J = 244.8$ Гц), 188.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{ClFN}_4\text{O}_2$: С 46.74, Н 2.85, N 19.82. Найдено (%): С 46.40, Н 3.07, N 19.43.



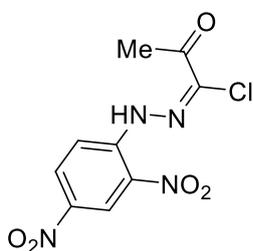
4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол **43n**. Белый твёрдый продукт. Выход 338 мг (57%). $T_{пл.} = 147-148\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.71$ (CHCl_3 -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3205, 2915, 2872, 1706, 1570, 1523, 1416, 1300, 1247, 1165, 1025, 934, 888, 790, 765 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.91 (с, 3H), 7.58–7.68 (м, 3H), 7.80 (с, 1H), 11.66 (с, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.8, 128.0, 128.2, 128.9, 129.1, 130.7, 131.2, 133.9, 147.9, 154.0, 188.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$: С 44.17, Н 2.70, N 18.73. Найдено (%): С 44.51, Н 2.53, N 18.39.



3-(3-бромфенил)-4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-1,2,5-оксадиазол **43o**. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 500 мг (73%). $T_{пл.} = 121-122\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.65$ (CHCl_3 -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3218, 2913, 2870, 1706, 1571, 1518, 1414, 1297, 1245, 1168, 1026, 935, 888, 792, 740, 688 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.91 (с, 3H), 7.54 (т, 1H, $J = 7.8$ Гц), 7.71 (д, 1H, $J = 7.8$ Гц), 7.80 (д, 1H, $J = 7.2$ Гц), 7.93 (с, 1H), 11.66 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.9, 122.3, 128.3, 128.5, 128.9, 131.4, 131.9, 133.6, 147.8, 154.0, 188.3. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrClN}_4\text{O}_2$: С 38.46, Н 2.35, N 16.31. Найдено (%): С 38.78, Н 2.12, N 15.98.



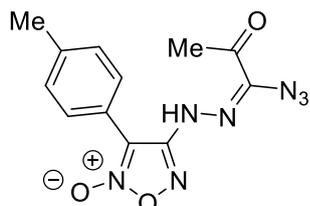
4-(2-(1-хлоро-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол **43p**. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 399 мг (63%). $T_{пл.} = 168-170\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.65$ (CHCl_3 -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3207, 3151, 2963, 2904, 1700, 1596, 1564, 1470, 1243, 1165, 1091, 995, 939, 843 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 1.91 (с, 3H), 7.64 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.72 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 11.60 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.9, 124.8, 129.0, 129.4, 131.1, 135.8, 148.1, 154.0, 188.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$: С 44.17, Н 2.70, N 18.73. Найдено (%): С 44.48, Н 2.57, N 18.42.



N-(2,4-динитрофенил)-2-оксопропангидразоноилхлорид **43u**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 406 мг (71%). $T_{пл.} = 162-163\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr), ν : 3266, 3099, 2929, 1707, 1616, 1558, 1515, 1494, 1341, 1311, 1110, 1023, 917, 741 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.62 (с, 3H), 8.10 (д, 1H, $J = 9.4$ Гц), 8.55 (дд, 1H, $J = 9.4$ Гц, 2.6 Гц), 8.90 (д, 1H, $J = 2.6$ Гц), 11.34 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 25.5, 117.8, 122.3, 130.4, 132.0, 133.1, 140.4, 141.9, 187.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_4\text{O}_5$: С 37.71, Н 2.46, N 19.55. Найдено (%): С 38.04, Н 2.30, N 19.18.

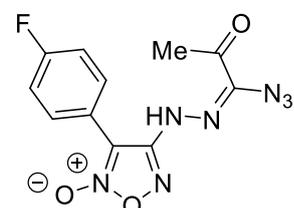
Синтез азидогидразонов 44 (общая методика)

К раствору соответствующего хлоргидразона **43** (2 ммоль) в смеси диоксана (4 мл) и воды (1 мл) добавляли при перемешивании NaN₃ (0.143 г, 2.2 ммоль). Реакционную массу перемешивали около 8 часов при температуре 20°C (контроль ТСХ, элюент CHCl₃/EtOAc 50:1), после чего выливали в воду (10 мл) и фильтровали либо экстрагировали этилацетатом (3×15 мл). В случае экстракции органический слой отделяли, промывали водой (10 мл), сушили над MgSO₄. После фильтрации осушителя растворитель удаляли на ротационном испарителе. Технический продукт растворяли в минимальном объёме этилацетата и добавляли по каплям пентан, после чего полученный чистый осадок фильтровали и сушили на воздухе.



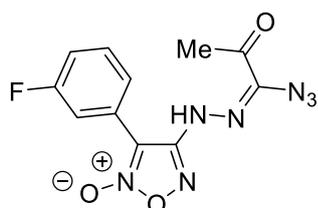
4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(п-толил)-1,2,5-

оксадиазол-2-оксид 44a. Оранжевый твёрдый продукт. Выход 301 мг (50%). T_{пл.} = 114–116 °С (с разложением). R_f = 0.59 (CHCl₃-EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν: 3231, 2926, 2150, 1692, 1605, 1575, 1525, 1510, 1366, 1336, 1305, 1179, 961, 826 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_H: 1.95 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 7.37 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 7.57 (д, 2H, J = 8.1 Гц), 10.86 (с, 1H). ¹³C{¹H} ЯМР (75.5 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_C: 21.6, 24.7, 109.0, 119.2, 127.7, 130.1, 135.8, 141.4, 153.0, 192.0. HRMS (ESI) Вычислено для: C₁₂H₁₁N₇NaO₃: 324.0816. Найдено: 324.0804 [M+Na]⁺. Структура соединения подтверждена методом РСА.



4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-фторфенил)-1,2,5-

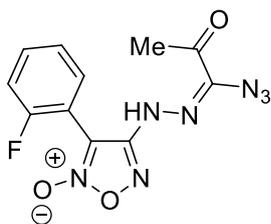
оксадиазол-2-оксид 44b. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 458 мг (75%). T_{пл.} = 114–116 °С (с разложением). R_f = 0.73 (CHCl₃-EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν: 3202, 3124, 2984, 2830, 2155, 1699, 1604, 1580, 1521, 1327, 1215, 1161, 822 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_H: 1.92 (с, 3H), 7.41 (т, 2H, J = 8.8 Гц), 7.71–7.76 (м, 2H), 11.02 (уш с, 1H). ¹³C{¹H} ЯМР (75.5 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_C: 24.5, 110.1, 116.3 (д, J = 22.2 Гц), 120.3, (д, J = 3.1 Гц), 132.1 (д, J = 8.9 Гц), 134.8, 155.5, 163.3 (д, J = 248.6 Гц), 192.0. Элементный анализ: Вычислено (%) для C₁₁H₈FN₇O₃: С 43.29, Н 2.64, N 32.12. Найдено (%): С 43.58, Н 2.47, N 31.80.



4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-фторфенил)-1,2,5-

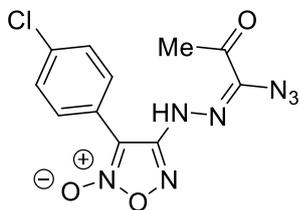
оксадиазол-2-оксид 44c. Оранжевый твёрдый продукт. Выход 415 мг (68%). T_{пл.} = 120–121 °С (с разложением). R_f = 0.84 (CHCl₃-EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν: 3195, 3132, 2992, 2854, 2148, 1694, 1610, 1587, 1510, 1328, 1213, 1164, 815 см⁻¹. ¹H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_H: 1.89 (с, 3H), 7.36–7.42 (м, 1H), 7.48–7.64 (м, 3H), 11.06 (с, 1H). ¹³C{¹H} ЯМР (75.5 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ_C: 24.0, 109.4, 116.0 (д, J = 24.0 Гц), 117.2, (д, J = 20.9 Гц), 125.3 (д, J = 3.0 Гц), 125.5 (д, J = 9.3 Гц), 130.8 (д,

$J = 8.5$ Гц), 134.4, 154.9, 161.8 (д, $J = 244.3$ Гц), 191.5. HRMS (ESI) Вычислено для: $C_{11}H_8FN_7NaO_3$: 328.0565. Найдено: 328.0567 $[M+Na]^+$.

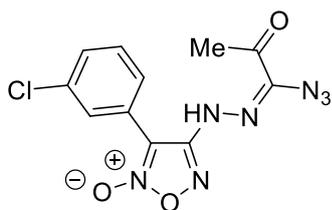


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44d**. Бледно-жёлтые кристаллы. Выход 386 мг (63%). $T_{пл.} = 150-152$ °C. $R_f = 0.66$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3205, 3140, 2994, 2142, 1691, 1608, 1581, 1515, 1477, 1370, 1332, 1164, 1090, 841, 760 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.67 (с, 3H), 7.34–7.45 (м, 2H), 7.60–7.70 (м, 2H), 11.37 (уш с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.1, 106.7, 112.6 (д, $J = 14.7$ Гц), 116.4 (д, $J = 20.3$ Hz), 125.3 (д, $J = 3.4$ Гц), 132.1 (д, $J = 1.5$ Гц), 133.5 (д, $J = 8.5$ Гц), 134.4, 155.9, 160.2 (д, $J = 249.7$ Гц), 191.8. Элементный анализ: Вычислено (%) для

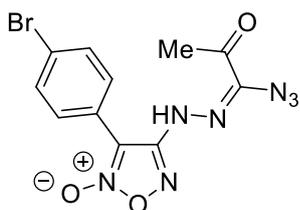
$C_{11}H_8FN_7O_3$: C 43.29, H 2.64, N 32.12. Найдено (%): C 43.52, H 2.52, N 31.84.



4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44e**. Бледно-оранжевый твёрдый продукт. Выход 450 мг (70%). $T_{пл.} = 123-124$ °C (с разложением). $R_f = 0.68$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3222, 3146, 2987, 2143, 1688, 1611, 1583, 1506, 1474, 1321, 1161, 1089, 964, 853 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.92 (с, 3H), 7.64 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.70 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 11.03 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.5, 110.0, 122.7, 129.2, 131.3, 134.9, 135.4, 155.4, 192.0. HRMS (ESI) Вычислено для: $C_{11}H_9^{35}ClN_7O_3$: 322.0450. Найдено: 322.0463 $[M+H]^+$; Вычислено для: $C_{11}H_9^{37}ClN_7O_3$: 324.0421. Найдено: 324.0418 $[M+H]^+$.

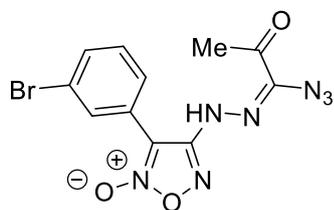


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44f**. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 378 мг (59%). $T_{пл.} = 114-116$ °C. $R_f = 0.66$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3236, 2980, 2157, 1698, 1596, 1500, 1368, 1322, 1163, 1108, 965, 852, 747 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.89 (с, 3H), 7.58–7.64 (м, 3H), 7.76 (с, 1H), 11.12 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.4, 109.9, 126.0, 128.4, 129.3, 130.6, 131.0, 133.6, 134.8, 155.4, 191.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8ClN_7O_3$: C 41.07, H 2.51, N 30.48. Найдено (%): C 40.75, H 2.64, N 30.14.

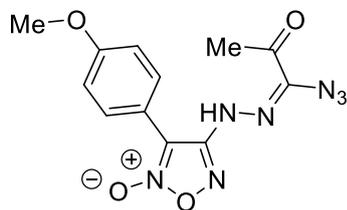


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-бромфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44g**. Оранжевый твёрдый продукт. Выход 571 мг (78%). $T_{пл.} = 113-114$ °C. $R_f = 0.70$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3223, 3140, 2986, 2145, 1689, 1609, 1582, 1501, 1475, 1322, 1163, 1071, 965, 851 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.94 (с, 3H), 7.63 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 7.78 (д, 2H, $J = 8.2$ Гц), 11.00 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.0, 109.6, 122.6,

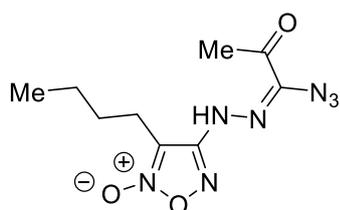
123.6, 130.8, 131.6, 134.4, 154.8, 191.4. HRMS (ESI) Вычислено для: $C_{11}H_8^{79}BrN_7NaO_3$: 387.9764. Найдено: 387.9756 $[M+Na]^+$; Вычислено для: $C_{11}H_8^{81}BrN_7NaO_3$: 389.9744. Найдено: 389.9733 $[M+Na]^+$.



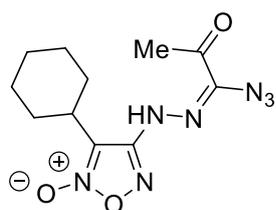
4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-бромфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44h**. Бледно-оранжевые кристаллы. Выход 386 мг (53%). $T_{пл.} = 159-160\text{ }^\circ\text{C}$. $R_f = 0.66$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3236, 3072, 2148, 1698, 1582, 1499, 1367, 1321, 1163, 849 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.89 (с, 3H), 7.52 (т, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.66 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.74 (д, 1H, $J = 8.1$ Гц), 7.88 (с, 1H), 11.12 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.4, 109.8, 122.0, 126.3, 128.7, 131.2, 132.1, 133.4, 134.8, 155.4, 191.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8BrN_7O_3$: C 36.09, H 2.20, N 26.78. Найдено (%): C 36.37, H 2.06, N 26.44.



4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-метоксифенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44i**. Оранжевые кристаллы. Выход 206 мг (65%). $T_{пл.} = 109-110\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.65$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3203, 3134, 2971, 2838, 2146, 1693, 1604, 1576, 1522, 1484, 1371, 1331, 1296, 1252, 1176, 1101, 1025, 962, 844 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 2.01 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 7.12 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 7.63 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 10.81 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.7, 55.9, 110.4, 114.7, 115.3, 130.7, 134.9, 155.4, 161.0, 192.1. HRMS (ESI) Вычислено для: $C_{12}H_{12}N_7O_4$: 318.0945. Найдено: 318.0941 $[M+H]^+$.

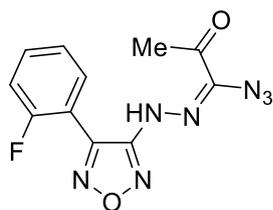


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-бутил-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44j**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 347 мг (65%). $T_{пл.} = 106-108\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.75$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3198, 3133, 2958, 2931, 2860, 2142, 1694, 1610, 1585, 1494, 1367, 1338, 1260, 1230, 1171, 1020, 958, 840 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 0.87 (уш с, 3H), 1.30 (уш с, 2H), 1.53 (уш с, 2H), 2.36 (с, 3H), 2.72 (уш с, 2H), 11.12 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 13.6, 21.8, 22.5, 24.7, 27.3, 111.1, 134.3, 155.6, 191.5. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_{13}N_7O_3$: C 40.45, H 4.90, N 36.69. Найдено (%): C 40.17, H 5.09, N 36.36.

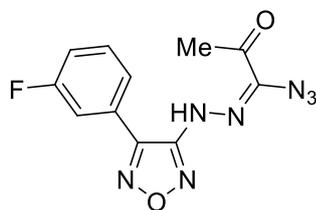


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-циклогексил-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **44k**. Бледно-бежевый твёрдый продукт. Выход 522 мг (89%). $T_{пл.} = 115-116\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.82$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3199, 3126, 2930, 2858, 2144, 1697, 1601, 1580, 1492, 1345, 1317, 1245, 1170, 959, 885 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_H : 1.26-1.44 (м, 3H), 1.74-1.92 (м, 7H), 2.44 (с, 3H), 2.98-3.07 (м, 1H), 8.83 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_C :

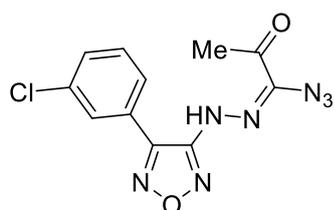
24.3, 25.2, 25.5, 25.8, 32.7, 113.4, 135.4, 154.5, 191.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_{15}N_7O_3$: С 45.05, Н 5.16, N 33.43. Найдено (%): С 44.79, Н 5.33, N 33.07.



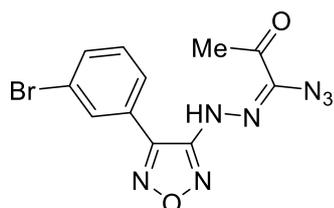
4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол **44l**. Оранжевый твёрдый продукт. Выход 329 мг (57%). $T_{пл.} = 141-143\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.73$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3205, 3158, 2926, 2148, 1695, 1600, 1576, 1486, 1366, 1341, 1306, 1148, 1092, 966, 774 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.70 (с, 3H), 7.36–7.44 (м, 2H), 7.60–7.67 (м, 2H), 11.32 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.1, 115.5 (д, $J = 14.9$ Гц), 116.4 (д, $J = 20.5$ Hz), 125.2 (д, $J = 3.5$ Гц), 131.6 (д, $J = 2.1$ Гц), 133.1 (д, $J = 8.3$ Гц), 134.0, 144.0, 155.0, 160.2 (д, $J = 248.4$ Гц), 191.8. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8FN_7O_2$: С 45.68, Н 2.79, N 33.90. Найдено (%): С 45.92, Н 2.62, N 33.61.



4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол **44m**. Бежевые кристаллы. Выход 482 мг (83%). $T_{пл.} = 140-142\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.84$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3202, 3156, 2928, 2145, 1691, 1596, 1531, 1366, 1342, 1302, 1159, 962, 856, 800 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.96 (с, 3H), 7.39–7.45 (м, 1H), 7.49–7.62 (м, 3H), 10.97 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.5, 116.4 (д, $J = 23.6$ Гц), 117.6 (д, $J = 20.9$ Гц), 125.6 (д, $J = 3.0$ Гц), 128.3 (д, $J = 8.9$ Гц), 131.4 (д, $J = 8.4$ Гц), 134.6, 147.6, 154.3, 162.4 (д, $J = 244.5$ Гц), 192.0. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8FN_7O_2$: С 45.68, Н 2.79, N 33.90. Найдено (%): С 45.39, Н 2.91, N 33.64.

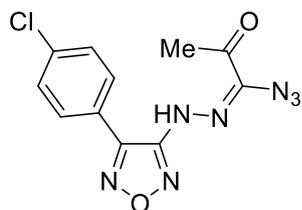


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол **44n**. Бледно-оранжевый твёрдый продукт. Выход 293 мг (48%). $T_{пл.} = 132-133\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.73$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3206, 3153, 2918, 2144, 1690, 1592, 1569, 1524, 1364, 1342, 1295, 1160, 1098, 962, 796, 766 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.95 (с, 3H), 7.55–7.65 (м, 3H), 7.74 (с, 1H), 11.03 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.5, 128.1, 128.3, 129.1, 130.6, 131.0, 133.7, 134.6, 147.5, 154.3, 191.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8ClN_7O_2$: С 43.22, Н 2.64, N 32.08. Найдено (%): С 43.49, Н 2.47, N 31.79.

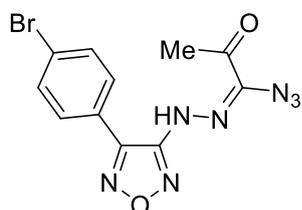


4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(3-бромфенил)-1,2,5-оксадиазол **44o**. Бледно-оранжевый твёрдый продукт. Выход 389 мг (55%). $T_{пл.} = 141-142\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.73$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3207, 3168, 2959, 2928, 2156, 1689, 1590, 1525, 1364, 1340, 1292, 1159, 796 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_H : 1.95 (с, 3H), 7.51 (т, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.67 (д, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.77 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц), 7.87 (с, 1H), 11.04 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_C : 24.5, 122.1, 128.4, 128.5, 131.3, 131.9, 133.4, 134.6, 147.4, 154.3, 191.9. Элементный

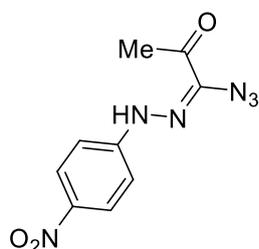
анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8BrN_7O_2$: С 37.73, Н 2.30, N 28.00. Найдено (%): С 38.01, Н 2.14, N 27.69.



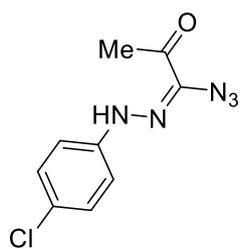
4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол **44p**. Бежевые кристаллы. Выход 364 мг (59%). $T_{пл.} = 153-154\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.71$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3207, 3152, 2916, 2144, 1693, 1594, 1570, 1525, 1385, 1340, 1299, 1161, 1090, 994, 963 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_H : 1.97 (с, 3H), 7.63 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 7.70 (д, 2H, $J = 8.5$ Гц), 10.93 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_C : 24.6, 125.0, 129.3, 131.1, 134.6, 135.6, 147.7, 154.3, 192.0. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8ClN_7O_2$: С 43.22, Н 2.64, N 32.08. Найдено (%): С 42.94, Н 2.88, N 31.75.



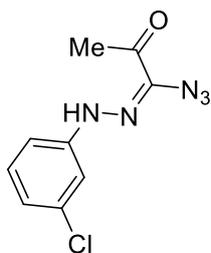
4-(2-(1-азидо-2-оксопропилиден)гидразинил)-3-(4-бромфенил)-1,2,5-оксадиазол **44q**. Оранжевый твёрдый продукт. Выход 458 мг (65%). $T_{пл.} = 157-158\text{ }^\circ\text{C}$. $R_f = 0.71$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3207, 3149, 2917, 2143, 1692, 1590, 1568, 1530, 1365, 1340, 1294, 1160, 1071, 993, 963, 826 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_H : 1.97 (с, 3H), 7.62 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.76 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 10.92 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_C : 24.6, 124.3, 125.4, 131.2, 132.2, 132.8, 134.6, 147.8, 154.3, 192.0. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_{11}H_8BrN_7O_2$: С 37.73, Н 2.30, N 28.00. Найдено (%): С 37.40, Н 2.51, N 27.72.



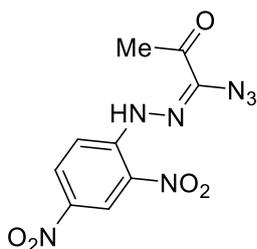
N-(4-нитрофенил)-2-оксопропангидразоноилазид **44r**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 402 мг (81%). Разлагается без плавления при $169-170\text{ }^\circ\text{C}$. $R_f = 0.76$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3225, 2980, 2122, 1710, 1642, 1550, 1502, 1380, 1335, 1262, 1232, 1150, 1088, 842 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_H : 2.45 (с, 3H), 7.40 (д, 2H, $J = 9.0$ Гц), 8.14 (д, 2H, $J = 9.0$ Гц), 10.98 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_C : 24.7, 113.4, 125.7, 132.1, 140.6, 149.0, 191.7. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_8N_6O_3$: С 43.55, Н 3.25, N 33.86. Найдено (%): С 43.23, Н 3.39, N 33.53.



N-(4-хлорфенил)-2-оксопропангидразоноилазид **44s**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 399 мг (81%). $T_{пл.} = 122-123\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.86$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3257, 2983, 2114, 1664, 1547, 1507, 1371, 1342, 1257, 1226, 1163, 1086, 826 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_H : 2.43 (с, 3H), 7.32 (с, 4H), 10.51 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ_C : 24.9, 115.8, 125.6, 129.4, 129.6, 142.7, 191.7. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_8ClN_5O$: С 45.49, Н 3.39, N 29.47. Найдено (%): С 45.73, Н 3.23, N 29.11.



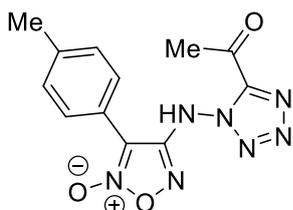
N-(3-хлорфенил)-2-оксoproпангидразоноилазид **44t**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 437 мг (92%). Разлагается без плавления при 140–142 °С. ИК (KBr), ν : 3234, 2975, 2110, 1670, 1555, 1500, 1374, 1242, 1212, 1160, 1075, 832 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.42 (с, 3H), 6.93 (с, 1H), 7.26–7.35 (м, 3H), 10.51 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.5, 112.4, 113.2, 121.0, 129.6, 130.7, 133.7, 144.8, 191.3. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClN}_5\text{O}$: С 45.49, Н 3.39, N 29.47. Найдено (%): С 45.23, Н 3.20, N 29.09.



N-(2,4-нитрофенил)-2-оксoproпангидразоноилазид **44u**. Жёлтый твёрдый продукт. Выход 486 мг (83%). $T_{\text{пл.}}$ = 138–139 °С (с разложением). ИК (KBr), ν : 3294, 3079, 2148, 1687, 1593, 1529, 1508, 1338, 1279, 1240, 1168, 1117, 742 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.50 (с, 3H), 7.68 (д, 1H, $J = 9.2$ Гц), 8.20 (д, 1H, $J = 9.2$ Гц), 8.32 (с, 1H), 9.02 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 24.6, 113.9, 117.7, 124.4, 125.4, 135.2, 140.7, 143.7, 191.5. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_5$: С 36.87, Н 2.41, N 33.44. Найдено (%): С 37.19, Н 2.24, N 33.12.

Синтез 4-((5-ацетил-1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(4-п-толил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксида (45a)

Азидогидразон **44a** (1 ммоль) растворяли в смеси 20% солянокислого диоксана (4 мл) и воды (1 мл), реакционную массу перемешивали в течение 15 ч при температуре 20 °С. Полученный раствор выливали в воду (10 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой (2×4 мл), сушили на воздухе.

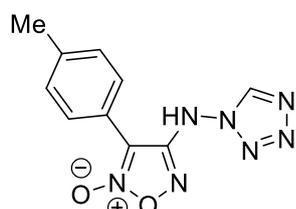


4-((5-ацетил-1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(4-п-толил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **45a**. Белый твёрдый продукт. Выход 269 мг. (90%). $T_{\text{пл.}}$ = 125–126 °С (с разложением). $R_f = 0.52$ (CHCl_3 -EtOAc, 1:1). ИК (KBr), ν : 3228, 2925, 1716, 1600, 1505, 1482, 1400, 1121, 836 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.42 (с, 3H), 2.77 (с, 3H), 7.48 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.79 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 12.08 (уш с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 21.6, 29.3, 109.2, 118.7, 128.1, 130.2, 141.7, 147.8, 156.2, 186.5. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_3$: 302.0996. Найдено: 302.0991 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Синтез аминотетразолов 46 (общая методика)

Соответствующий азидогидразон **44** (1 ммоль) растворяли в смеси 20% солянокислого диоксана (4 мл) и воды (1 мл), реакционную массу перемешивали в течение 36 ч при температуре 20 °С. Полученный раствор выливали в воду (10 мл), образовавшийся осадок фильтровали. В случае, если осадок не образуется, раствор экстрагировали этилацетатом (315 мл), объединённые органические слои сушили над MgSO_4 , после фильтрации осушителя

растворитель удаляли на ротационном испарителе. Технический продукт растворяли в минимальном объёме этилацетата и добавляли по каплям пентан, после чего полученный чистый осадок фильтровали и сушили на воздухе.

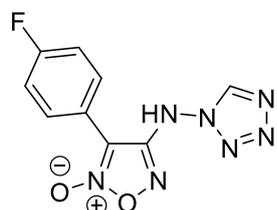


4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(4-п-толил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид

46a. Белый твёрдый продукт. Выход 233 мг. (90%). $T_{пл.} = 129-130^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.39$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3131, 2952, 2924, 1599, 1518, 1481, 1445, 1401, 1193, 1120, 1084, 978, 872, 819 cm^{-1} .

^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.41 (с, 3H), 7.46 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 7.77 (д, 2H, $J = 8.1$ Гц), 9.82 (с, 1H), 11.91 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 21.6, 109.3, 118.8, 128.2, 130.2, 141.6, 144.7, 156.5. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_7\text{O}_2$: 260.0890. Найдено:

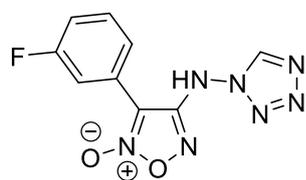
260.0899 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Структура соединения подтверждена методом РСА.



4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(4-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид

46b. Белый твёрдый продукт. Выход 182 мг. (69%). $T_{пл.} = 127-128^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.37$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3213, 2972, 1699, 1604, 1521, 1484, 1369, 1327, 1237, 1161, 1101, 966, 853 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц,

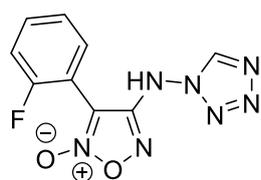
CD_3CN , м.д.) δ_{H} : 7.37–7.43 (м, 2H), 7.87–7.92 (м, 2H), 9.11 (с, 1H), 9.31 (уш с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 108.9, 116.9 (д, $J = 22.2$ Гц), 118.2, 131.2 (д, $J = 9.1$ Гц), 144.6, 156.5, 163.6 (д, $J = 249.9$ Гц). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FN}_7\text{O}_2$: С 41.07, Н 2.30, N 37.25. Найдено (%): С 41.34, Н 2.16, N 36.91.



4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(3-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-

оксид 46c. Белый твёрдый продукт. Выход 238 мг. (90%). $T_{пл.} = 123-124^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.41$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3151, 2925, 2858, 1616, 1588, 1554, 1443, 1408, 1215, 1137, 1098, 1000, 873 cm^{-1} . ^1H ЯМР

(300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.46–7.52 (м, 1H), 7.70–7.73 (м, 3H), 9.81 (с, 1H), 11.96 (уш с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 108.8, 115.4 (д, $J = 24.5$ Гц), 118.6 (д, $J = 20.9$ Гц), 123.8 (д, $J = 9.1$ Гц), 124.7 (д, $J = 3.1$ Гц), 131.9 (д, $J = 8.5$ Гц), 144.6, 156.3, 162.4 (д, $J = 244.9$ Гц). HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_9\text{H}_6\text{FN}_7\text{NaO}_2$: 286.0459. Найдено: 286.0464 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

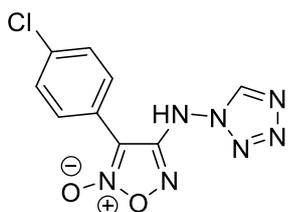


4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид

46d. Белый твёрдый продукт. Выход 299 мг. (92%). $T_{пл.} = 150-152^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.39$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3161, 3045, 2930, 2870, 1732, 1609, 1552, 1499, 1433, 1273, 1095, 979, 874, 840, 767 cm^{-1} . ^1H ЯМР

(300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{H} : 7.37–7.48 (м, 2H), 7.66–7.75 (м, 2H), 9.10 (с, 1H), 9.26 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 105.8, 109.5 (д, $J = 14.5$ Гц), 116.9 (д, $J = 20.0$ Гц), 125.7 (д, $J = 3.3$ Гц), 131.9 (д, $J = 1.5$ Гц), 134.5 (д, $J = 8.6$ Гц), 144.8, 156.6, 160.2 (д, $J = 252.1$

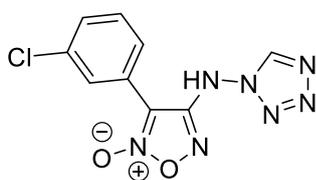
Гц). Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_6FN_7O_2$: С 41.07, Н 2.30, N 37.25. Найдено (%): С 40.89, Н 2.42, N 36.96.



4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(4-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид
46e. Бежевый твёрдый продукт. Выход 223 мг. (80%). $T_{пл.} = 130-131\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.33$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 1:1). ИК (KBr), ν : 3133, 2929, 2856, 1600, 1529, 1502, 1448, 1397, 1195, 1090, 978, 831 cm^{-1} . 1H ЯМР (300

МГц, $DMSO-d_6$, м.д.) δ_H : 7.73 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 7.90 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц), 9.81 (с, 1H), 11.95 (уш с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMSO-d_6$, м.д.) δ_C : 108.9, 120.8, 129.7, 130.3, 136.1, 144.6, 156.4.

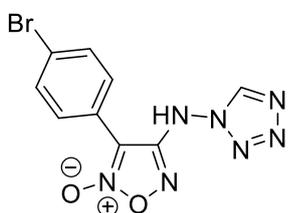
Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_6ClN_7O_2$: С 38.66, Н 2.16, N 35.06. Найдено (%): С 38.98, Н 1.99, N 34.70.



4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(3-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид
46f. Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 179 мг. (64%). $T_{пл.} = 125-126\text{ }^\circ\text{C}$. $R_f = 0.27$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 1:1). ИК (KBr), ν : 3128, 2956, 2930, 1729, 1605, 1571, 1529, 1441, 1150, 1085, 988, 879, 831, 721

cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, $DMSO-d_6$, м.д.) δ_H : 7.65–7.72 (м, 2H), 7.81–7.86 (м, 1H), 7.92 (с, 1H), 9.82 (с, 1H), 12.03 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMSO-d_6$, м.д.) δ_C : 108.7, 123.9, 127.2, 128.1,

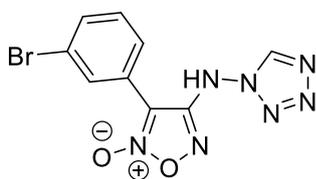
131.4, 131.5, 134.2, 144.7, 156.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_6ClN_7O_2$: С 38.66, Н 2.16, N 35.06. Найдено (%): С 38.39, Н 2.33, N 34.73.



3-(4-бромфенил)-4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид
46g. Бежевый твёрдый продукт. Выход 220 мг. (68%). $T_{пл.} = 128-129\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.38$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 20:1). ИК (KBr), ν : 3207, 3136, 2823, 1608, 1528, 1498, 1444, 1395, 1180, 1148, 1085, 977, 880, 826 cm^{-1} .

1H ЯМР (300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_H : 7.77 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 7.82 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц), 9.13 (с, 1H), 9.36 (уш. с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5 МГц, $DMSO-d_6$, м.д.) δ_C : 109.0, 121.1, 125.0, 130.4, 132.7,

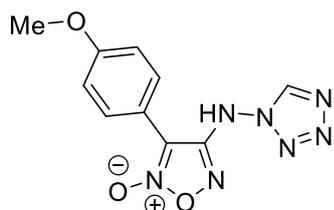
144.6, 156.4. HRMS (ESI) Вычислено для: $C_9H_6^{79}BrN_7NaO_2$: 345.9659. Найдено: 345.9653 $[M+Na]^+$; Вычислено для: $C_9H_6^{81}BrN_7NaO_2$: 347.9638. Найдено: 347.9627 $[M+Na]^+$.



3-(3-бромфенил)-4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид
46h. Бежевый твёрдый продукт. Выход 217 мг. (67%). $T_{пл.} = 156-158\text{ }^\circ\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.41$ ($CHCl_3$ -EtOAc, 1:1). ИК (KBr), ν : 3141, 2957, 2930, 1732, 1603, 1567, 1529, 1489, 1440, 1193,

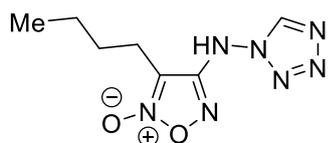
1149, 1085, 988, 795 cm^{-1} . 1H ЯМР (300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_H : 7.61 (т, 1H, $J = 8.0$ Гц), 7.83 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц), 7.89 (д, 1H, $J = 7.8$ Гц), 8.04 (с, 1H), 9.81 (с, 1H), 12.00 (с, 1H). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (75.5

МГц, $DMSO-d_6$, м.д.) δ_C : 108.6, 122.6, 124.1, 127.5, 130.9, 131.7, 134.3, 144.6, 156.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $C_9H_6BrN_7O_2$: С 33.35, Н 1.876, N 30.256. Найдено (%): С 33.62, Н 1.69, N 29.92.



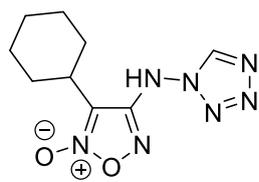
3-(4-метоксифенил)-4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **46i**. Белый твёрдый продукт. Выход 218 мг. (79%).

$T_{пл.} = 130-131\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.31$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 20:1). ИК (KBr), ν : 3197, 3127, 2942, 2915, 2837, 1608, 1555, 1520, 1450, 1412, 1305, 1261, 1186, 1085, 1032, 837 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 3.86 (с, 3H), 7.21 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц), 7.83 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц), 9.83 (с, 1H), 11.91 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 56.0, 109.2, 113.5, 115.2, 130.0, 144.7, 156.5, 161.5. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_7\text{NaO}_3$: 298.0659. Найдено: 298.0652 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.



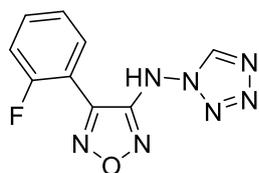
3-бутил-4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **46j**.

Бежевый твёрдый продукт. Выход 154 мг. (68%). $T_{пл.} = 104-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). $R_f = 0.41$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3169, 3128, 2965, 2932, 2879, 1630, 1574, 1450, 1306, 1178, 1084, 948, 827 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 0.93 (т, 3H, $J = 7.3$ Гц), 1.30–1.42 (м, 2H), 1.54–1.64 (м, 2H), 2.61 (т, 2H, $J = 7.6$ Гц), 9.89 (с, 1H), 11.95 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 13.4, 21.0, 21.6, 26.4, 109.8, 144.2, 156.7. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_2$: 226.1047. Найдено: 226.1048 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



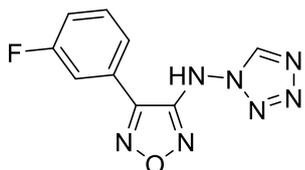
4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-циклогексил-1,2,5-оксадиазол-2-оксид **46k**.

Жёлтое масло. Выход 230 мг. (92%). ИК (чистое вещество), ν : 3201, 3145, 2935, 2858, 1694, 1611, 1563, 1450, 1372, 1314, 1085, 992 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{H} : 1.27–1.47 (м, 3H), 1.72–1.90 (м, 7H), 2.66–2.76 (м, 1H), 9.13 (с, 1H), 9.29 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{C} : 25.1, 25.5, 26.6, 32.8, 112.4, 143.9, 155.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2$: С 43.02, Н 5.22, N 39.02. Найдено (%): С 42.79, Н 5.41, N 38.68.



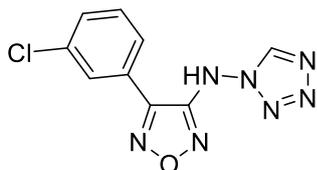
4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол **46l**.

Белый твёрдый продукт. Выход 221 мг. (90%). $T_{пл.} = 141-142\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.62$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3205, 3141, 2908, 1728, 1621, 1569, 1471, 1376, 1222, 1091, 988, 781 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.43–7.54 (м, 2H), 7.69–7.79 (м, 2H), 9.87 (с, 1H), 11.85 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 112.0 (д, $J = 14.4$ Гц), 116.9 (д, $J = 20.3$ Гц), 125.7 (д, $J = 3.6$ Гц), 131.8 (д, $J = 1.8$ Гц), 134.3 (д, $J = 8.4$ Гц), 142.6, 144.5, 156.3, 160.1 (д, $J = 250.6$ Гц). ^{15}N ЯМР (40.6 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -292.2 (NH), -140.9 (N1 тетразол), -51.1, -11.9, -9.8, 10.2, 33.1. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FN}_7\text{O}$: С 43.73, Н 2.45, N 39.66. Найдено (%): С 44.01, Н 2.23, N 39.30.



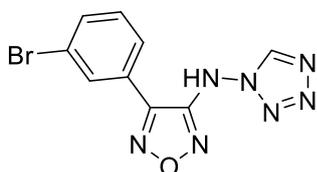
4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(3-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол **46m.**

Белый твёрдый продукт. Выход 219 мг. (89%). $T_{пл.} = 163-164\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.63$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3145, 3082, 2960, 2920, 1600, 1574, 1551, 1480, 1381, 1287, 1195, 1166, 1095, 958, 870 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.48–7.55 (м, 1H), 7.69–7.72 (м, 3H), 9.84 (с, 1H), 11.87 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 115.7 (д, $J = 23.8$ Гц), 118.6 (д, $J = 20.9$ Гц), 125.0 (д, $J = 3.1$ Гц), 126.2 (д, $J = 8.8$ Гц), 132.1 (д, $J = 8.5$ Гц), 144.4, 146.0, 155.8, 162.7 (д, $J = 245.4$ Гц). Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FN}_7\text{O}$: С 43.73, Н 2.45, N 39.66. Найдено (%): С 43.95, Н 2.31, N 39.39.



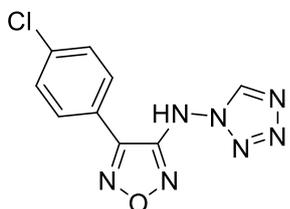
4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(3-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол **46n.**

Белый твёрдый продукт. Выход 230 мг. (87%). $T_{пл.} = 159-160\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.56$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3143, 2953, 2908, 1729, 1591, 1559, 1478, 1375, 1304, 1281, 1170, 1091, 956, 891, 818, 795 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.64–7.75 (м, 2H), 7.83 (д, 1H, $J = 7.4$ Гц), 7.91 (с, 1H), 9.84 (с, 1H), 11.89 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 126.2, 127.5, 128.4, 131.6, 131.7, 134.4, 144.4, 145.9, 155.8. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_7\text{O}$: С 41.00, Н 2.29, N 37.19. Найдено (%): С 41.29, Н 2.13, N 36.82.



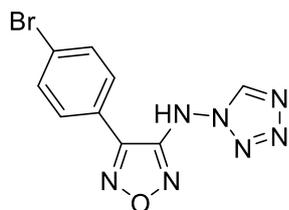
3-(3-бромфенил)-4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-1,2,5-оксадиазол **46o.**

Бежевый твёрдый продукт. Выход 245 мг. (79%). $T_{пл.} = 150-151\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.61$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3141, 3037, 2948, 1735, 1603, 1567, 1531, 1490, 1440, 1389, 1193, 1149, 1085, 988, 830, 796 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.60 (т, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.86 (дд, 2H, $J = 6.3, 1.6$ Гц), 8.03–8.05 (м, 1H), 9.84 (с, 1H), 11.90 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 122.8, 126.4, 127.9, 131.1, 131.9, 134.5, 144.4, 145.8, 155.8. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}_7\text{O}$: С 35.09, Н 1.96, N 31.82. Найдено (%): С 34.83, Н 2.15, N 31.49.



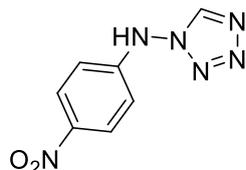
4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(4-хлорфенил)-1,2,5-оксадиазол **46p.**

Белый твёрдый продукт. Выход 228 мг. (87%). $T_{пл.} = 131-133\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.63$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3138, 2959, 1606, 1595, 1543, 1485, 1423, 1279, 1185, 1093, 995, 834, 730 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.72 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.88 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 9.84 (с, 1H), 11.86 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 123.1, 129.9, 130.5, 136.6, 144.4, 146.1, 155.8. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_7\text{O}$: С 41.00, Н 2.29, N 37.19. Найдено (%): С 40.79, Н 2.43, N 36.80.



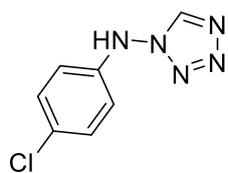
3-(4-бромфенил)-4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-1,2,5-оксадиазол **46q**.

Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 219 мг. (71%). $T_{пл.} = 162-164\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.61$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3210, 3131, 2929, 1727, 1593, 1536, 1481, 1439, 1187, 1081, 992, 836 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.80 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 7.87 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц), 9.84 (с, 1H), 11.86 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 123.5, 125.4, 130.7, 132.9, 144.4, 146.2, 155.8. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}_7\text{O}$: С 35.09, Н 1.96, N 31.82. Найдено (%): С 34.86, Н 2.13, N 31.53.



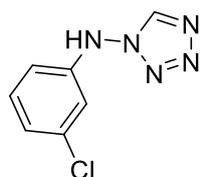
N-(4-нитрофенил)-1H-тетразол-1-амин **46r**.

Бледно-жёлтый твёрдый продукт. Выход 102 мг. (50%). $T_{пл.} = 154-155\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.42$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3237, 3215, 3132, 2957, 1599, 1508, 1341, 1260, 1190, 1110, 1095, 846 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ацетон- d_6 , м.д.) δ_{H} : 6.82 (дд, 2H, $J = 9.3$, 2.7 Гц), 8.23 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 9.51 (с, 1H), 10.40 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{C} : 113.2, 125.7, 142.7, 144.4, 150.6. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$: С 40.78, Н 2.93, N 40.76. Найдено (%): С 41.01, Н 2.75, N 40.39.



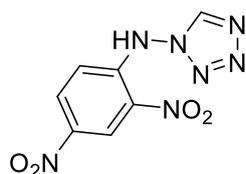
1H-тетразол-N-(4-хлорфенил)-1-амин **46s**.

Фиолетовый твёрдый продукт. Выход 55 мг. (28%). $T_{пл.} = 127-128\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R_f = 0.61$ ($\text{CHCl}_3\text{-EtOAc}$, 1:1). ИК (KBr), ν : 3165, 3042, 2930, 1632, 1598, 1492, 1434, 1241, 1086, 953, 819 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ацетон- d_6 , м.д.) δ_{H} : 6.71 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц), 7.34 (д, 2H, $J = 8.9$ Гц), 9.41 (с, 1H), 9.68 (уш с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, CD_3CN , м.д.) δ_{C} : 115.8, 127.4, 129.3, 144.3, 144.4. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClN}_5$: С 42.98, Н 3.09, N 35.80. Найдено (%): С 43.21, Н 2.93, N 35.44.



1H-тетразол-N-(3-хлорфенил)-1-амин **46t**.

Жёлтые кристаллы. Выход 93 мг. (51%). $T_{пл.} = 139-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr), ν : 3219, 3035, 2954, 2928, 1729, 1600, 1474, 1428, 1301, 1270, 1167, 1087, 992, 948, 779 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 6.48–6.51 (м, 1H), 6.57–6.59 (м, 1H), 7.03 (д, 1H, $J = 8.0$ Гц), 7.31 (т, 1H, $J = 8.0$ Гц), 9.79 (с, 1H), 10.56 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 112.5, 113.6, 122.2, 131.7, 134.4, 145.3, 147.9. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClN}_5$: С 42.98, Н 3.09, N 35.80. Найдено (%): С 42.77, Н 3.27, N 35.42.



N-(2,4-динитрофенил)-1H-тетразол-1-амин **46u**.

Оранжевый твёрдый продукт. Выход 216 мг. (86%). $T_{пл.} = 132-133\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением). ИК (KBr), ν : 3154, 3065, 1590, 1502, 1341, 1287, 1125, 1089, 821, 745 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{H} : 6.30 (д, 2H, $J = 9.1$ Гц), 8.07 (дд, 2H, $J = 9.1$

Гц, 2.6 Гц), 8.40 (д, 2H, $J = 2.6$ Гц), 9.92 (с, 1H), 11.16 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 113.4, 118.0, 125.0, 126.2, 141.8, 145.3, 147.6. Элементный анализ: Вычислено (%) для $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_4$: С 33.48, Н 2.01, N 39.04. Найдено (%): С 33.21, Н 2.18, N 38.76.

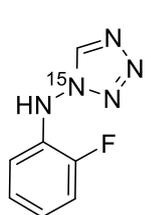
Синтез 4-((1H-тетразол-1-ил)амино)-3-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазола **46l** (масштабированный вариант)

Азидогидразон **44l** (1.16 г, 4 ммоль) растворяли в смеси 20% солянокислого диоксана (12 мл) и воды (2 мл), реакционную массу перемешивали в течение 36 ч при температуре 20 °С. Полученный раствор выливали в воду (25 мл), образовавшийся осадок фильтровали. Технический продукт растворяли в минимальном объёме этилацетата и добавляли по каплям пентан, после чего полученный чистый осадок фильтровали и сушили на воздухе. Выход 0.85 г (86%).

Эксперимент с ^{15}N -меткой

К охлаждённому до $-5-0$ °С раствору 3-амин-4-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазола **41l** (2 ммоль) в трифторуксусной кислоте (2 мл) при перемешивании добавляли $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (0.147 г, 2.1 ммоль), реакционную массу перемешивали при $-5-0$ °С в течение 20 мин, затем по каплям добавляли раствор хлорацетилацетона (0.24 мл, 2.1 ммоль) в метаноле (2 мл) при температуре -10 °С. Реакционную массу перемешивали ещё 30 мин при температуре $-5-0$ °С и далее 1 ч при 20 °С, после чего выливали в воду (50 мл), образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой (2×20 мл), холодным метанолом (2 мл), пентаном (5 мл), сушили на воздухе. Выход 0.139 г (49%).

Полученный хлоргидразон далее использовали для синтеза аминотетразола **46v** по вышеприведённым методикам. Согласно данным ^{15}N ЯМР-спектроскопии, продукт содержит ^{15}N -метку исключительно в положении 1N.



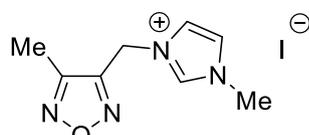
4-((1H-1- ^{15}N -тетразол-1-ил)амино)-3-(2-фторфенил)-1,2,5-оксадиазол **46v**. Белый твёрдый продукт. Выход 206 мг. (83%). ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 7.43–7.54 (м, 2H), 7.69–7.83 (м, 2H), 9.87 (д, 1H, $J = 8.6$ Гц), 11.85 (с, 1H). ^{15}N ЯМР (40.6 МГц, ДМСО- d_6 , NS = 150, м.д.) δ_{N} : -140.8 . HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{F}^{15}\text{NN}_6\text{O}$: 249.0723. Найдено: 249.0671 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

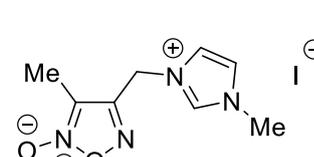
4.4. Синтез энергоёмких ионных жидкостей на основе 1,2,5-оксадиазолов

Синтез иодидов **57** (общая методика)

К раствору соответствующего хлорметильного производного (5 ммоль) в безводном ацетоне (10 мл) добавили иодид натрия (5.5 ммоль) при температуре 20 °С. Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин, затем концентрировали на ротационном испарителе. Остаток промывали эфиром (2×30 мл), эфирный слой фильтровали через тонкий слой силикагеля. После

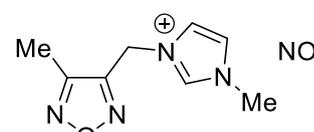
упаривания растворителя технический продукт растворяли в безводном ацетонитриле (5 мл) и добавляли *N*-метилимидазол (440 мкл, 5.5 ммоль). Реакционную массу кипятили 6 ч, затем концентрировали на ротационном испарителе. Остаток растворяли в воде (10 мл) и тщательно промывали эфиром (15×15 мл), после чего упаривали воду с образованием целевого продукта.

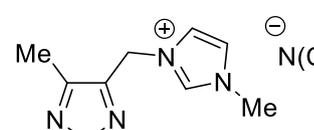
 *3*-метил-4-((1-метил-1*H*-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазола иодид **57a**. Тёмно-коричневая жидкость. Выход 0.98 г (64%). ИК (чистое вещество): 3415, 3078, 1575, 1440, 1163, 1067, 1040 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д) δ_{H} : 2.42 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 5.83 (с, 2H), 7.81 (т, 1H, $J = 1.7$ Гц), 7.87 (т, 1H, $J = 1.7$ Гц), 9.31 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 8.3, 36.6, 42.2, 123.5, 124.5, 138.0, 151.6, 151.7. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$: 179.0927. Найдено: 179.0925 [M]⁺.

 *3*-метил-4-((1-метил-1*H*-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксида иодид **57b**. Тёмно-коричневая жидкость. Выход 1.24 г (77%). ИК (чистое вещество): 3425, 3083, 1611, 1576, 1477, 1427, 1359, 1172, 1138, 1034 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д) δ_{H} : 2.17 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 5.78 (с, 2H), 7.81 (с, 1H), 7.88 (с, 1H), 9.33 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 8.1, 36.6, 43.7, 113.4, 123.5, 124.4, 138.1, 154.8. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$: 195.0877. Найдено: 195.0885 [M]⁺.

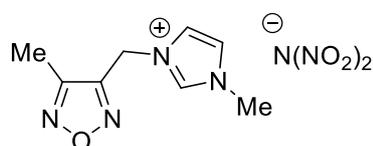
Синтез энергоёмких ионных жидкостей **58** (общая методика)

К раствору иодида **57** (10 ммоль) в безводном метаноле (25 мл) добавляли в одну порцию раствор соответствующей серебряной соли (12 ммоль) в метаноле (25 мл), перемешивали 4 ч. Образующийся осадок фильтровали, фильтрат концентрировали на ротационном испарителе. Остаток растворяли в минимальном объёме метанола (4 мл) и фильтровали нерастворённый осадок, фильтрат упаривали на ротационном испарителе.

 *3*-метил-4-((1-метил-1*H*-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазола нитрат **58a**. Тёмно-жёлтая жидкость. Выход 2.17 г (90%). ИК (чистое вещество): 3417, 3102, 2975, 1634, 1578, 1328, 1165, 1085, 1041 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д) δ_{H} : 2.41 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 5.82 (с, 2H), 7.81 (т, 1H, $J = 1.8$ Гц), 7.86 (т, 1H, $J = 1.8$ Гц), 9.33 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{C} : 8.1, 36.5, 42.2, 123.5, 124.5, 138.1, 151.6, 151.7. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, DMSO-d_6 , м.д.) δ_{N} : -2.77. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$: 179.0927. Найдено: 179.0921 [M]⁺.

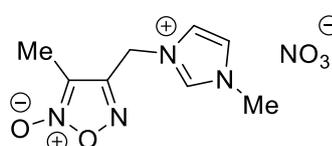
 *3*-метил-4-((1-метил-1*H*-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазола дицианамид **58b**. Оранжевая жидкость. Выход 2.21 г (90%). ИК (чистое вещество): 3405, 3148, 3090, 2239, 2198, 2137, 1625, 1577, 1562, 1442, 1339, 1164, 1041 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6 , м.д) δ_{H} : 2.42 (с, 3H),

3.92 (с, 3H), 5.87 (с, 2H), 7.82 (т, 1H, $J = 1.6$ Гц), 7.89 (т, 1H, $J = 1.6$ Гц), 9.40 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 8.3, 36.5, 42.2, 123.5, 124.5, 138.0, 151.6, 151.7. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$: 179.0927. Найдено: 179.0929 $[\text{M}]^+$.



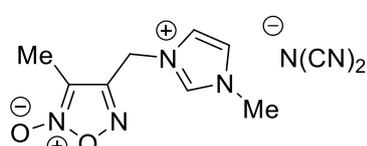
3-метил-4-((1-метил-1H-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазола нитрамид 58c. Жёлтая жидкость. Выход 2.62 г (92%).

ИК (чистое вещество): 3116, 2974, 1562, 1510, 1479, 1425, 1336, 1171, 1002 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.41 (с, 3H), 3.91 (с, 3H), 5.78 (с, 2H), 7.77 (т, 1H, $J = 1.7$ Гц), 7.83 (т, 1H, $J = 1.7$ Гц), 9.25 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 8.1, 36.5, 42.1, 123.5, 124.5, 138.0, 151.6, 151.7. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{N} : -9.61. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$: 179.0927. Найдено: 179.0924 $[\text{M}]^+$.



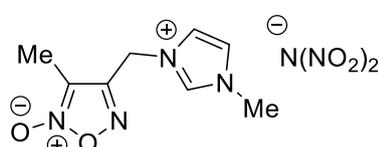
3-метил-4-((1-метил-1H-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксида нитрат 58d. Тёмно-жёлтая жидкость. Выход 2.53 г (98%). ИК (чистое вещество): 3425, 3153, 3109, 2988, 1612,

1578, 1479, 1326, 1173, 1138, 1035 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.15 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 5.74 (с, 2H), 7.80 (т, 1H, $J = 1.7$ Гц), 7.85 (т, 1H, $J = 1.7$ Гц), 9.29 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 7.8, 36.5, 43.6, 113.4, 123.5, 124.5, 138.2, 154.8. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{N} : -3.03. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$: 195.0877. Найдено: 195.0876 $[\text{M}]^+$.



3-метил-4-((1-метил-1H-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксида дицианамид 58e. Тёмно-коричневая жидкость.

Выход 2.42 г (93%). ИК (чистое вещество): 3396, 3082, 2976, 2232, 2193, 2132, 1611, 1577, 1477, 1360, 1173, 1138, 1035 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.17 (с, 3H), 3.92 (с, 3H), 5.81 (с, 2H), 7.82 (с, 1H), 7.90 (с, 1H), 9.41 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 8.0, 36.5, 43.7, 113.4, 123.5, 124.4, 138.2, 154.8. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$: 195.0877. Найдено: 195.0869 $[\text{M}]^+$.



3-метил-4-((1-метил-1H-имидазол-3-ий-3-ил)метил)-1,2,5-оксадиазол-2-оксида динитрамид 58f. Жёлтая жидкость. Выход 2.70 г (90%). ИК (чистое вещество): 3539, 3154, 3114, 2987, 1613,

1578, 1562, 1511, 1479, 1426, 1383, 1360, 1170, 1002 cm^{-1} . ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{H} : 2.15 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 5.72 (с, 2H), 7.78 (т, 1H, $J = 1.6$ Гц), 7.83 (т, 1H, $J = 1.6$ Гц), 9.25 (с, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (75.5 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{C} : 7.8, 36.5, 43.6, 113.4, 123.5, 124.5, 138.1, 154.7. ^{14}N ЯМР (21.7 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ_{N} : -9.71. HRMS (ESI) Вычислено для: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$: 195.0877. Найдено: 195.0882 $[\text{M}]^+$.

5. Выводы

1. Разработаны новые методы направленной сборки би- и полигетероциклических систем, содержащих 1,2,5-оксадиазольный цикл, для получения структурно разнородных высокоэнергетических и фармакологически ориентированных соединений.
2. Синтезирована серия энергоёмких структур на основе бифуроксанов или комбинации фуроксанового цикла с другими азольными фрагментами и эксплозифорными заместителями.
3. Предложен общий и эффективный метод синтеза фармакологически ориентированных *N*-(1,2,5-оксадиазолил)- и *N*-(арил)аминотетразолов, заключающийся в тандеме реакций электроциклизации/гидролиза азидогидразонов.
4. Впервые получены энергоёмкие ионные жидкости на основе структурной комбинации 1,2,5-оксадиазольного и *N*-метилимидазольного гетероциклов, содержащие различные эксплозифорные анионы.
5. Проведена комплексная оценка физико-химических и специальных свойств всех синтезированных энергоёмких веществ и выявлены зависимости «структура-свойство» в каждой серии родственных соединений.

6. Список литературы

1. Fershtat L.L., Makhova N.N. 1,2,5-Oxadiazole-Based High-Energy-Density Materials: Synthesis and Performance // *ChemPlusChem*. – 2020. – Т. 85. – №. 1. – С. 13-42.
2. Fershtat L.L., Makhova N.N. Advances in the synthesis of non-annelated polynuclear heterocyclic systems comprising the 1,2,5-oxadiazole ring // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – Т. 85. – №10. – С. 1097-1145.
3. Fershtat L.L., Gozin M. Nitrogen-Rich Energetic Materials // Wiley-VCH. – 2022. – ISBN 978-3-527-34929-6.
4. Fu Z., Su R., Wang Y., Wang Y.-F., Zeng W., Xiao N., Wu Y., Zhou Z., Chen J., Chen F.-X. Synthesis and Characterization of Energetic 3-Nitro-1,2,4-oxadiazoles // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Т. 18. – №. 7. – С. 1886-1889.
5. Gao Y.-T., Zhao L.-M., Pang F.-Q., Qi X.-J., Huang J.-L., Chen F.-X. Synthesis and properties of energetic salts based on 3-nitro-5-nitroimino-1,2,4-oxadiazole // *Chin. Chem. Lett.* – 2016. – Т. 27. – №. 3. – С. 433-436.
6. Súceska M. EXPLO5. Version 6.01. – Brodarski Institute. – Zagreb, Croatia. – 2013.
7. Tang Y., Gao H., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. Enhancing Energetic Properties and Sensitivity by Incorporating Amino and Nitramino Groups into a 1,2,4-Oxadiazole Building Block // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – Т. 55. – №. 3. – С. 1147-1150.
8. Chavez D. E., Schulze M. C., Parrish D. A. Synthesis and Characterization of N 3-(2,2,2-Trinitroethyl)-1,2,4-Oxadiazole-3,5-Diamine // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2017. – Т. 53. – С. 737-739.
9. Lu H., He Y., Song J., Hou Z., Yin H., Fan G., Chen F.-X. Synthesis and properties of gem-dinitro energetic salts based on 1,2,4-oxadiazole with low impact sensitivity // *New J. Chem.* – 2021. – Т. 45. – №. 2. – С. 526-529.
10. Hermann T. S., Klapötke T. M., Krumm B., Stierstorfer J. Synthesis, Characterization, and Properties of Di- and Trinitromethyl-1,2,4-Oxadiazoles and Salts // *Asian J. Org. Chem.* – 2018. – Т. 7. – №. 4. – С. 739-750.
11. Tang Y., He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Dinitromethyl-3(5)-1,2,4-oxadiazole Derivatives from Controllable Cyclization Strategies // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Т. 23. – №. 64. – С. 16401-16407.
12. Klapötke T. M., Mayr N., Stierstorfer J., Weyrauther M. Maximum Compaction of Ionic Organic Explosives: Bis(hydroxylammonium) 5,5'-Dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate) and its Derivatives // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Т. 20. – №. 5. – С. 1410-1417.

13. Klapötke T. M., Kettner M. A. 5,5'-Bis-(trinitromethyl)-3,3'-bi-(1,2,4-oxadiazole): a stable ternary CNO-compound with high density // *Chem. Commun.* – 2014. – T. 50. – №. 18. – C. 2268-2270.
14. Kettner M. A., Karaghiosoff K., Klapötke T. M., Súceska M., Wunder S. 3,3'-Bi(1,2,4-oxadiazoles) Featuring the Fluorodinitromethyl and Trinitromethyl Groups // *Chem. Eur. J.* – 2014. – T. 20. – №. 25. – C. 7622-7631.
15. Johnson E. C., Sabatini J. J., Chavez D. E., Sausa R. C., Byrd E. F. C., Wingard L. A., Guzmán P. E. Bis(1,2,4-oxadiazole)bis(methylene) Dinitrate: A High-Energy Melt-Castable Explosive and Energetic Propellant Plasticizing Ingredient // *Org. Process Res. Dev.* – 2018. – T. 22. – №. 6. – C. 736-740.
16. Bauer L., Benz M., Klapötke T. M., Lenz T., Stierstorfer J. Polyazido-methyl Derivatives of Prominent Oxadiazole and Isoxazole Scaffolds: Synthesis, Explosive Properties, and Evaluation // *J. Org. Chem.* – 2021. – T. 86. – №. 9. – C. 6371-6380.
17. Johnson E. C., Reid T. A., Miller C. W., Sabatini J. J., Sausa R. C., Byrd E. F. C., Orlicki J. A. Synthesis and Characterization of the Potential Melt-Castable Explosive 3-(1,2,4-Oxadiazolyl)-5-Nitratomethyl Isoxazole // *ChemPlusChem.* – 2021. – T. 86. – №. 6. – C. 875-878.
18. Cao Y., Huang H., Lin X., Yang J., Gong X. Synthesis and properties of 5,5'-dinitramino-3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole) and its energetic salts // *New J. Chem.* – 2018. – T. 47. – №. 9. – C. 11390-11395.
19. Cao Y. Lin X., Yang J., Gong X., Fan G., Huang H. Synthesis and performance study of methylene-bridged bis(nitramino-1,2,4-oxadiazole) and its energetic salts // *New J. Chem.* – 2019. – T. 43. – №. 14. – C. 5441-5447.
20. Thottampudi V., Zhang J., He. C., Shreeve J. M. Azo substituted 1,2,4-oxadiazoles as insensitive energetic materials // *RSC. Adv.* – 2014. – T. 4. – №. 92. – C. 50361-50364.
21. Pang F., Wang G., Lu T., Fan G., Chen F.-X. Preparation and characteristics of 1,2,4-oxadiazole-derived energetic ionic salts with nitrogen linkages // *New J. Chem.* – 2018. – T. 42. – №. 6. – C. 4036-4044.
22. Tang Y., Gao H., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. Syntheses and Promising Properties of Dense Energetic 5,5'-Dinitramino-3,3'-azo-1,2,4-oxadiazole and Its Salts // *Ang. Chem. Int. Ed.* – 2016. – T. 55. – №. 9. – C. 3200-3203.
23. Singh J., Staples R. J., Shreeve J. M. Engineering bistetrazoles: (E)-5,5'-(ethene-1,2-diyl)bis(1*H*-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material // *Mater. Adv.* – 2022. – T. 3. – №. 14. – C. 6062-6068.

24. Singh J., Staples R. J., Shreeve J. M. Balancing Energy and Stability of Nitroamino-1,2,4-Oxadiazoles through a Planar Bridge // *Org. Lett.* – 2022. – T. 24. – №. 48. – C. 8832-8836.
25. He C., Zhang J., Parrish D. A., Shreeve J. M. 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole: a precursor for promising insensitive energetic compounds // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – T. 1. – №. 8. – C. 2863-2868.
26. Yin P., Zhang J., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-Based Multipurpose Energetic Materials through Versatile *N*-Functionalization Strategies // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – T. 55. – №. 41. – C. 12895-12897.
27. Yan T., Cheng G., Yang H., 1,2,4-Oxadiazole-Bridged Polynitropyrazole Energetic Materials with Enhanced Thermal Stability and Low Sensitivity // *ChemPlusChem.* – 2019. – T. 84. – №. 10. – C. 1567-1577.
28. Yan T., Yang C., Ma J., Cheng G., Yang H. Intramolecular integration of multiple heterocyclic skeletons for energetic materials with enhanced energy & safety // *Chem. Eng. J.* – 2022. – T. 428. – C. 131400.
29. Yang M., Xu Y., Wang P., Lin Q., Lu M. Novel metal–organic frameworks assembled from the combination of polynitro-pyrazole and 5-nitroamine-1,2,4-oxadiazole: synthesis, structure and thermal properties // *Dalton Trans.* – 2021. – T. 50. – №. 37. – C. 12906-12912.
30. Yang F., Zhang P., Zhou X., Lin Q., Wang P., Lu M. Combination of Polynitropyrazole and 5-Amino-1,2,4-oxadiazole Derivatives: An Approach to High Performance Energetic Materials // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – T. 20. – №. 6. – C. 3737-3746.
31. Zhang C. Computational investigation of the detonation properties of furazans and furoxans // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2006. – T. 765. – №. 1-3. – C. 77-83.
32. Pagoria P. F., Zhang M.-X., Zuckerman N. B., DeHope A. J., Parrish D. A. Synthesis and characterization of multicyclic oxadiazoles and 1-hydroxytetrazoles as energetic materials // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2017. – T. 53. – C. 760-778.
33. Patent №. 2013/8,580.054 United States of America, Melt-Castable Energetic Compounds Comprising Oxadiazoles and Methods of Production Thereof. / Pagoria et al. – № 13/439,780; Filing Date: 4 Apr. 2012 (04.04.2012); Publication Date: 12 Nov. 2013 (12.11.2013).
34. Wei H., He C., Zhang J., Shreeve J. M. Combination of 1,2,4-Oxadiazole and 1,2,5-Oxadiazole Moieties for the Generation of High-Performance Energetic Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – T. 54. – №. 32. – C. 9367-9371.
35. Qu Y., Zeng Q., Wang J., Ma Q., Li H., Li H., Yang G. Furazans with Azo Linkages: Stable CHNO Energetic Materials with High Densities, Highly Energetic Performance, and Low Impact and Friction Sensitivities // *Chem. Eur. J.* – 2016. – T. 22. – №. 35. – C. 12527-12532.

36. Sun Q., Shen C., Li X., Lin Q., Lu M. Combination of four oxadiazole rings for the generation of energetic materials with high detonation performance, low sensitivity and excellent thermal stability // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – T. 5. – №. 22. – C. 11063-11070.
37. Patent №. 2018/108689959 China, Compound and Energetic Ion Salts Thereof / Lin Q., Sun Q., Lu M. et al. – №. 201710230524.3; Filing Date: 11 Apr. 2017 (11.04.2017); Publication Date: 23 Oct. 2018 (23.10.2018).
38. Zhang J., Dharavath S., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. Bridged bisnitramide-substituted furazan-based energetic materials // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – T. 4. – №. 43. – C. 16961-16967.
39. Yu Q., Cheng G., Ju X., Lu C., Lin Q., Yang H. Compounds based on 3-amino-4-(5-methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl)furazan as insensitive energetic materials // *New J. Chem.* – 2017. – T. 41. – №. 3. – C. 1202-1211.
40. Sun Q., Lin Q., Lu M. Nitramino-functionalized tetracyclic oxadiazoles as energetic materials with high performance and high stability: crystal structures and energetic properties // *CrystEngComm.* – 2018. – T. 20. – №. 30. – C. 4321-4328.
41. Wang B., Xiong H., Cheng G., Yang H. Incorporating Energetic Moieties into Four Oxadiazole Ring Systems for the Generation of High-Performance Energetic Materials // *ChemPlusChem.* – 2018. – T. 83. – №. 5. – C. 439-447.
42. He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Energetic salts of 4-nitramino-3-(5-dinitromethyl-1,2,4-oxadiazolyl)-furazan: powerful alliance towards good thermal stability and high performance // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – T. 6. – №. 35. – C. 16833-16837.
43. Wang B., Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H. An unexpected method to synthesise 1,2,4-oxadiazolone derivatives: a class of insensitive energetic materials // *New J. Chem.* – 2018. – T. 42. – №. 24. – C. 19671-19677.
44. Xu Z., Cheng G., Zhu S., Lin Q., Yang H. Nitrogen-rich salts based on the combination of 1,2,4-triazole and 1,2,3-triazole rings: a facile strategy for fine tuning energetic properties // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – T. 6. – №. 5. – C. 2239-2248.
45. Zhang J., Zhang Q., Thao. T. V., Parrish D. A., Shreeve J. M. Energetic Salts with π -Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions Lead the Way to Future Energetic Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – T. 137. – №. 4. – C. 1697-1704.
46. He P., Wu L., Wu J., Wang Q., Li Z., Gozin M., Zhang J. Green Energetic Nitrogen-Rich Salts of 1,1'-Dinitramino-5,5'-bistetrazolate // *Chem. Eur. J.* – 2017. – T. 23. – №. 46. – C. 11159-11168.

47. Wang Q., Shao Y., Lu M. Salt Formation: Route To Improve Energetic Performance and Molecular Stability Simultaneously // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – T. 20 – №. 1. – C. 197-205.
48. Xue Q., Bi F., Zhang J., Wang Z., Zhai L., Huo H., Wang B., Zhang S. A Family of Energetic Materials Based on 1,2,4-Oxadiazole and 1,2,5-Oxadiazole Backbones With Low Insensitivity and Good Detonation Performance // *Front. Chem.* – 2020. – T. 7. – №. 942.
49. Yang R., Liu Y., Dong Z., Li H., Ye. Z. 3-R-4-(5-Methyleneazide-1,2,4-oxadiazol-3-yl)furozan and its ionic salts as low-sensitivity and high-detonation energetic materials // *New J. Chem.* – 2021. – T. 45. – №. 25. – C. 11380-11389.
50. Fischer D., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Synthesis and Characterization of Diaminobisfuroxane // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – T. 2014. – №. 34. – C. 5808-5811.
51. Fershtat L. L., Ananyev I. V., Makhova N. N. Efficient assembly of mono- and bis(1,2,4-oxadiazol-3-yl)furoxan scaffolds via tandem reactions of furoxanylamidoximes // *RSC Adv.* – 2015. – T. 5. – №. 58. – C. 47248-47260.
52. Johnson E. C., Bukowski E. J., Sabtini J. J., Sausa R. C., Byrd E. F. C., Garner M. A., Chavez D. E. Bis(1,2,4-oxadiazolyl) Furoxan: A Promising Melt-Castable Eutectic Material of Low Sensitivity // *ChemPlusChem.* – 2019. – T. 84. – №. 4. – C. 319-322.
53. Liu Y., He C., Tang Y., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Asymmetric nitrogen-rich energetic materials resulting from the combination of tetrazolyl, dinitromethyl and (1,2,4-oxadiazol-5-yl)nitroamino groups with furoxan // *Dalton Trans.* – 2018. – T. 47. – №. 46. – C. 16558-16566.
54. Hermann T. S., Klapötke T. M., Krumm B., Stierstorfer. Synthesis, Characterization and Properties of Ureido-Furazan Derivatives // *J. Heterocyclic Chem.* – 2018. – T. 55. – №. 4. – C. 852-862.
55. Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H. $C_8N_{12}O_{10}$: a promising energetic compound with excellent detonation performance and desirable sensitivity // *New J. Chem.* – 2019. – T. 43. – №. 20. – C. 7784-7789.
56. Wang Q. Shao Y., Lu M. $C_8N_{12}O_8$: A Promising Insensitive High-Energy-Density Material // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – T. 18 – №. 10. – C. 6150-6154.
57. Xiong H., Yang H., Lei C., Yang P., Hu W., Cheng G. Combinations of furoxan and 1,2,4-oxadiazole for the generation of high performance energetic materials // *Dalton Trans.* – 2019. – T. 48. – №. 39. – C. 14705-14711.
58. Tang Y., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Oxidative Cyclization Protocol for the Preparation of Energetic 3-Amino-5-R-1,2,4-oxadiazoles // *Org. Lett.* – 2018. – T. 20. – №. 24. – C. 8039-8042.

59. Klapötke T. M., Witkowski T. G., 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally Stable Explosive with Outstanding Properties // *ChemPlusChem*. – 2016. – T. 81. – №. 4. – C. 357-360.
60. Lin H., Yang D.-D., Lou N., Zhu Sh.-G., Li, H.-Zh. Theoretical Design and Screening Potential High Energy Density Materials: Combination of 1,2,4-oxadiazole and 1,3,4-oxadiazole Rings // *Combust. Explos. Shock Waves*. – 2019. – T. 55. – №. 5. – C. 547-554.
61. Liao S.-C., Deng M.-C., Song S.-W., Jin Y.-H., Liu T.-L., Zhang Q.-H. Synthesis and Properties of 3,3'-Bis(2-nitroamino-1,3,4-oxadiazol-4-yl)-5,5'-linked-1,2,4-oxadiazole and Its Energetic Salts // *Chin. J. Energ. Mater.* – 2020. – T. 28. – №. 7. – C. 632-637.
62. Liao S., Liu T., Zhou Z., Wang K., Song S., Zhang Q. Energetic isomers of bridged oxadiazole nitramines: the effect of asymmetric heterocyclics on stability and energetic properties // *Dalton Trans.* – 2021. – T. 50. – №. 38. – C. 13286-13293.
63. Cao Y., Huang H., Pang A., Lin X., Yang J., Gong X., Fan G. Synthesis of a bi-heterocyclic skeleton with high HOF and corresponding energetic salts with high heat of detonation // *Chem. Eng. J.* – 2020. – T. 393. – C. 124683.
64. Cao W., Dong W., Lu Z., Bi Y., Hu Y., Wang T., Zhang C., Li Z., Yu Q., Zhang J. Construction of Coplanar Bicyclic Backbones for 1,2,4-Triazole-1,2,4-Oxadiazole-Derived Energetic Materials // *Chem. Eur. J.* – 2021. – T. 27. – №. 55. – C. 13807-13818.
65. Li Y., Zhang Z., Ge Z., Wang B., Lai W., Luo W. Study of Furoxan Derivatives for Energetic Applications // *Chin. J. Chem.* – 2013. – T. 31. – №. 4. – C. 520-524.
66. Xu Z., Cheng G., Yang H., Ju X., Yin P., Zhang J., Shreeve J. M. A Facile and Versatile Synthesis of Energetic Furazan-Functionalized 5-Nitroimino-1,2,4-Triazoles // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – T. 56. – №. 21. – C. 5877-5881.
67. Tang Y., He C., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. Small Cation-Based High-Performance Energetic Nitraminofurazanates // *Chem. Eur. J.* – 2016. – T. 22. – №. 33. – C. 11846-11853.
68. Xu Z., Cheng G., Yang H., Zhang J., Shreeve J. M. Synthesis and Characterization of 4-(1,2,4-Triazole-5-yl)furazan Derivatives as High-Performance Insensitive Energetic Materials // *Chem. Eur. J.* – 2018. – T. 24. – №. 41. – C. 10488-10497.
69. Tang Y., He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Energetic furazan-triazole hybrid with dinitromethyl and nitramino groups: decreasing sensitivity via the formation of a planar anion // *Dalton Trans.* – 2019. – T. 48. – №. 22. – C. 7677-7684.
70. McEwan W. S., Rigg M. W. The Heats of Combustion of Compounds Containing the Tetrazole Ring // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – T. 73. – №. 10. – C. 4725-4727.

71. Wei H., Zhang J., He C., He C., Shreeve J. M. Energetic Salts Based on Furazan-Functionalized Tetrazoles: Routes to Boost Energy // *Chem. Eur. J.* – 2015. – T. 21. – №. 23. – C. 8607-8612.
72. Adrianov V. G., Semenikhina V. G., Ereemeev A. V. Isomerization of 1,2,4-oxadiazole-3-carboxazidoximes // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1989. – T. 25. – C. 1419.
73. Zhang J., Bi F., Yang Z., Xue Q., Wang B. 5-Nitrotetrazol and 1,2,4-Oxadiazole Methylene-Bridged Energetic Compounds: Synthesis, Crystal Structures and Performances // *Molecules.* – 2021. – T. 26. – №. 23. – C. 7072.
74. Giles I. D., DeHope A. J., Zuckerman N. B., Parrish D. A., Pagoria P. F. Effect of counter-ion on packing and crystal density of 5,5'-(3,3'-bi[1,2,4-oxa-diazole]-5,5'-di-yl)bis-(1*H*-tetra-zol-1-olate) with five different cations // *Acta Cryst. E.* – 2018. – T. 74. – C. 505-513.
75. Yan C., Wang K., Liu T., Yang H., Cheng G., Zhang Q. Exploiting the energetic potential of 1,2,4-oxadiazole derivatives: combining the benefits of a 1,2,4-oxadiazole framework with various energetic functionalities // *Dalton Trans.* – 2017. – T. 46. – №. 41. – C. 14210-14218.
76. Fu Z., Wang Y., Yang L., Su R., Chen J., Nie F., Huang J., Chen Fu-X. Synthesis and characteristics of novel, high-nitrogen 1,2,4-oxadiazoles // *RSC Adv.* – 2014. – T. 4. – №. 23. – C. 11859-11861.
77. Fu. Z., He C., Chen F.-X. Synthesis and characteristics of a novel, high-nitrogen, heat-resistant, insensitive material (NOG₂Tz) // *J. Mater. Chem.* – 2012. – T. 22. – №. 1. – C. 60-63.
78. Wang Z., Zhang H., Jabeen F., Gopinathan-Pillai G., Arami. J. A., Killian B. J., Stiegler K. D., Yudewitz D. S., Thiemann P. L., Turk J. D., Zhou W., Steel P. J., Hall C. D., Katritzky A. R. Synthesis and Properties of Energetic 1,2,4-Oxadiazoles // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. – T. 2015. – №. 34. – C. 7468-7474.
79. He C., Gao H., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Boosting energetic performance by trimerizing furoxan // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – T. 6. – №. 20. – C. 9391-9396.
80. Zhai L., Bi F., Luo Y., Wang N., Zhang J., Wang B. New Strategy for Enhancing Energetic Properties by Regulating Trifuroxan Configuration: 3,4-Bis(3-nitrofuroxan-4-yl)furoxan // *Sci. Rep.* – 2019. – T. 9. – №. 4321.
81. Tsyshevsky R., Pagoria P., Zhang M., Racoveanu A., DeHope A., Parrish D. A., Kuklja M. M. 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 // *J. Phys. Chem.* – 2015. – T. 119. – №. 7. – C. 3509-3521.
82. Zhai L., Bi F., Luo Y., Sun L., Hou H., Zhang J., Zhang J., Wang B., Chen S. Exploring the highly dense energetic materials via regiochemical modulation: A comparative study of two

- fluorodinitromethyl-functionalized herringbone trifuroxans // *Chem. Eng. J.* – 2020. – T. 391. – № 123573.
83. He C., Tang Y., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. *N*-Oxides light up energetic performances: synthesis and characterization of dinitraminobisfuroxans and their salts // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – T. 4. – №. 23. – C. 8969-8973.
84. Coburn M. D., Harris B. W., Lee K. Y., Stinecipher M. M., Hayden H. H. Explosives synthesis at Los Alamos // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1986. – T. 25. – №. 1. – C. 68-72.
85. Fershtat L. L., Ovchinnikov I. V., Epishina M. A., Romanova A. A., Lempert D. B., Muravyev N. V., Makhova N. N. Assembly of Nitrofurazan and Nitrofuroxan Frameworks for High-Performance Energetic Materials // *ChemPlusChem.* – 2017. – T. 82. – №. 11. – C. 1315-1319.
86. Zhang M.-X., Eaton P. E., Gilardi R. Hepta- and Octanitrocubanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – T. 39. – №. 2. – C. 401-404.
87. Kulikov A. S., Ovchinnikov, I. V., Molotov, S. I., Makhova N. N. Synthesis of furoxan derivatives based on 4-aminofuroxan-3-carboxylic acid azide // *Russ. Chem. Bull.* – 2003. – T. 52. – № 8. – C. 1822-1828.
88. Fershtat L. L., Larin A. A., Epishina M. A., Kulikov A. S., Ovchinnikov I. V., Ananyev I. V., Makhova N. N. Regioselective synthesis of bifuroxanyl systems with the 3-nitrobifuroxanyl core via a one-pot acylation/nitrosation/cyclization cascade // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – T. 57. – №. 38. – C. 4268-4272.
89. Fershtat L. L., Struchkova M. I., Goloveshkin A. S., Bushmarinov I. S., Makhova N. N. Dinitrogen Trioxide-Mediated Domino Process for the Regioselective Construction of 4-Nitrofuroxans from Acrylic Acids // *Heteroat. Chem.* – 2014. – T. 25. – №. 4. – C. 226-237.
90. Larin A. A., Muravyev N. V., Pivkina A. N., Suponitsky K. Yu, Ananyev I. V., Khakimov D. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. Assembly of Tetrazolylfuroxan Organic Salts: Multipurpose Green Energetic Materials with High Enthalpies of Formation and Excellent Detonation Performance // *Chem. Eur. J.* – 2019. – T. 25. – №. 16. – C. 4225-4233.
91. STANAG 4489. – Explosives. – Impact Sensitivity Tests. – NATO. – Brussels. – 1999.
92. STANAG 4487. – Explosives. – Friction Sensitivity Tests. – NATO. – Brussels. – 2002.
93. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria. – Rev. 5. – Amend. 2. – United Nations. – New York and Geneva. – 2013.
94. Pepekin V. I.; Lebedev Yu. A. Criteria for evaluating detonation parameters of explosives // *Proc. USSR Acad. Sci.* – 1977. – T. 234. – C. 1391-1394.

95. Pepekin V. I., Gubin S. A. Heat of explosion of commercial and brisant high explosives // *Combust. Explos. Shock Waves* – 2007. – T. 43. – №. 2. – C. 212-218.
96. Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Kormanov A. V., Struchkova M. I., Suponitsky K. Yu., Bragin A. A., Monogarov K. A., Sinditskii V. P., Sheremetev A. B. Novel Highly Energetic Pyrazoles: *N*-Trinitromethyl-Substituted Nitropyrazoles // *Chem. Asian J.* – 2015. – T. 10. – №. 9. – C. 1987-1996.
97. Holmes J. L., Aubry C. Group Additivity Values for Estimating the Enthalpy of Formation of Organic Compounds: An Update and Reappraisal. 2. C, H, N, O, S, and Halogens // *J. Phys. Chem. A.* – 2012. – T. 116. – №. 26. – C. 7196-7209.
98. Muravyev N. V. What Shall We Do with the Computed Detonation Performance? Comment on “1,3,4-Oxadiazole Bridges: A Strategy to Improve Energetics at the Molecular Level” // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – T. 60. – №. 21. – C. 11568-11570.
99. Fischer D., Klapötke T. M., Reymann M., Stierstorfer J. Dense Energetic Nitraminofurazanes // *Chem. Eur. J.* – 2014. – T. 20. – №. 21. – C. 6401-6411.
100. Larin A. A., Ovchinnikov I. V., Fershtat L. L., Makhova N. N. 3,3'-(Diazene-1,2-diyl)bis[4-(nitroamino)-1,2,5-oxadiazole 2-oxide] // *Molbank.* – 2018. – T. 3. – №. M1003.
101. Ovchinnikov I. V., Makhova N. N., Khmel'nitskii L. I., Kuz'min V. S., Akimova L. N., Pepekin V. I. Dinitrodiazenurofoxan as A New Energetic Explosive // *Doklady Chemistry.* – 1998. – T. 359. – №. 4-6. – C. 67-70.
102. Guo T., Liu M., Huang X.-C., Wang Z.-J., Qiu S.-J., Ge Z.-X., Meng Z.-H. Efficient preparation and comprehensive properties of thermal decomposition and detonation for 4,4'-dinitro-3,3'-azofuroxan // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2017. – T. 128. – C. 451-458.
103. Tang Y., He C., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. Potassium 4,4'-Bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: A Highly Energetic 3D Metal–Organic Framework as a Promising Primary Explosive // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – T. 55. – №. 18. – C. 5565-5567.
104. Wang Q., Shao Y., Lu M. Azo-1,3,4-oxadiazole as a Novel Building Block to Design High-Performance Energetic Materials // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – T. 19. – №. 2. – C. 839-844.
105. Fershtat L. L., Epishina M. A., Kulikov A. S., Ovchinnikov I. V., Ananyev I. V., Makhova N. N. An efficient access to (1*H*-tetrazol-5-yl)furoxan ammonium salts via a two-step dehydration/[3+2]-cycloaddition strategy // *Tetrahedron.* – 2015. – T. 71. – №. 38. – C. 6764-6775.
106. Johnson E. C., Bukowski E. J., Sausa R. C., Sabatini J. J. Safer and Convenient Synthesis of 3,4-Dicyanofuroxan // *Org. Process Res. Dev.* – 2019. – T. 23. – №. 6. – C. 1275-1279.

107. Finogenov A. O., Kulikov A. S., Epishina M. A., Ovchinnikov I. V., Nelyubina Yu V., Makhova N. N. The First Synthesis of Furoxan and 1,3,4-Oxadiazole Ring Ensembles // *J. Heterocycl. Chem.* – 2013. – T. 50. – №. 1. – C. 135-140.
108. Fershtat L. L., Kulikov A. S., Ananyev I. V., Struchkova M. I., Makhova N. N. New Method for the Synthesis and Reactivity of (5-R-1,3,4-Oxadiazol-2-yl)furoxans // *J. Heterocycl. Chem.* – 2016. – T. 53. – №. 1. – C. 102-108.
109. Qian L., Yang H., Xiong H., Gu H., Tang J., Xue Y., Cheng G. Low sensitive energetic material based on the combination of furoxan and 1,3,4-oxadiazole structures // *Energ. Mater. Front.* – 2020. – T. 1. – №. 2. – C. 74-82.
110. Tian B., Xiong Y., Chen L., Zhang C. Relationship between the crystal packing and impact sensitivity of energetic materials // *Cryst. Eng. Comm.* – 2018. – T. 20. – №. 6. – C. 837-848.
111. Tang Y., He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2H,2'H-3,3'-bipyrazole (TNBP): synthesis, characterization and promising properties // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – T. 6. – №. 12. – C. 5136-5142.
112. Dalinger I. L., Suponitsky K. Yu., Shkineva T. K., Lempert D. B., Sheremetev A. B. Bipyrazole bearing ten nitro groups – a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – T. 6. – №. 30. – C. 14780-14786.
113. Gidaspov A. A., Zalomlenkov V. A., Bakharev V. V., Parfenov V. E., Yurtaev E. V., Struchkova M. I., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Yu, Lempert D. B., Sheremetev A. B. Novel trinitroethanol derivatives: high energetic 2-(2,2,2-trinitroethoxy)-1,3,5-triazines // *RSC Adv.* – 2016. – T. 6. – №. 41. – C. 34921-34934.
114. Gidaspov A. A., Bakharev V. V., Suponitsky K. Yu, Nikitin V. G., Sheremetev A. B. High-density insensitive energetic materials: 2,4,6-tris(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)-1,3,5-triazine// *RSC Adv.* – 2016. – T. 6. – №. 106. – C. 104325-104329.
115. Muravyev N. V., Meerov D. B., Monogarov K. A., Melnikov I. N., Kosareva E. K., Fershtat L. L., Sheremetev A. B., Dalinger I. L., Fomenkov I. V., Pivkina A. N. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCI compounds // *Chem. Eng. J.* – 2021. – T. 421. – C. 129804.
116. Neochoritis C. G., Zhao T., Dömling A. Tetrazoles via Multicomponent Reactions // *Chem. Rev.* – 2019. – T. 119. – №. 3. – C. 1970-2042.
117. Mittal R., Awasthi S. K. Recent Advances in the Synthesis of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles: A Complete Survey // *Synthesis.* – 2019. – T. 51. – 3765-3783.
118. Dhiman N., Kaur K., Jaitak V. Tetrazoles as anticancer agents: A review on synthetic strategies, mechanism of action and SAR studies // *Bioorg. Med. Chem.* – 2020. – T. 28. – №. 15. – C. 115599.

119. Zou Y., Liu L., Liu J., Liu G. Bioisosteres in drug discovery: focus on tetrazole // *Future Med. Chem.* – 2020. – T. 12. – №. 2. – C. 91-93.
120. Kumari S., Carmona A. V., Tiwari A. K., Trippier P. C. Amide Bond Bioisosteres: Strategies, Synthesis, and Successes // *J. Med. Chem.* – 2020. – T. 63. – №. 21. – C. 12290-12358.
121. Popova E. A., Trifonov R. E., Ostrovskii V. A. Tetrazoles for biomedicine // *Russ. Chem. Rev.* – 2019. – T. 88. – №. 6. – C. 644-676.
122. Ostrovskii V. A., Popova E. A., Trifonov R. E. Chapter One - Developments in Tetrazole Chemistry (2009–16) // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2017. – T. 123. – C. 1-62.
123. Larin A. A., Fershtat L. L. High-energy hydroxytetrazoles: Design, synthesis and performance // *Energ. Mater. Front.* – 2021. – T. 2. – №. 1. – C. 3-13.
124. Chaplygin D. A., Larin A. A., Muravyev N. V., Meerov D. B., Kosareva E. K., Kiselev V. G., Pivkina A. N., Ananyev I. V., Fershtat L. L. Nitrogen-rich metal-free salts: a new look at the 5-(trinitromethyl)tetrazolate anion as an energetic moiety // *Dalton Trans.* – 2021. – T. 50. – №. 39. – C. 13778-13785.
125. Klapötke T. M., Kofen M., Schmidt L., Stierstorfer J., Wurzenberger M. H. H. Selective Synthesis and Characterization of the Highly Energetic Materials 1-Hydroxy-5H-tetrazole (CHN₄O), its Anion 1-Oxido-5H-tetrazolate (CN₄O⁻) and Bis(1-hydroxytetrazol-5-yl)triazene // *Chem. Asian J.* – 2021. – T. 16. – №. 19. – C. 3001-3012.
126. Fershtat L. L., Makhova N. N. Molecular Hybridization Tools in the Development of Furoxan-Based NO-Donor Prodrugs // *ChemMedChem.* – 2017. – T. 12. – №. 9. – C. 622-638.
127. Makhova N. N., Belen'kii L. I., Gazieva G. A., Dalinger I. L., Konstantinova L. S., Kuznetsov V. V., Kravchenko A. N., Krayushkin M. M., Rakitin O. A., Starosotnikov A. M., Fershtat L. L., Shevelev S. A., Shirinian V. Z., Yarovenko V. N. Progress in the chemistry of nitrogen-, oxygen- and sulfur-containing heterocyclic systems // *Russ. Chem. Rev.* – 2020. – T. 89. – №. 1. – C. 55-124.
128. Larin A. A., Fershtat L. L., Ustyuzhanina N. E., Gening M. L., Nifantiev N. E., Makhova N. N. New hybrid furoxan structures with antiaggregant activity // *Mendeleev Commun.* – 2018. – T. 28. – №. 6. – C. 595-597.
129. Zhilin E. S., Ustyuzhanina N. E., Fershtat L. L., Nifantiev N. E., Makhova N. N. Antiaggregant effects of (1,2,5-oxadiazolyl)azacyclononane ring assemblies as novel antiplatelet agents // *Chem. Biol. Drug. Des.* – 2022. – T. 100. – №. 6. – C. 1017-1024.
130. Jovene C., Chugunova E. A., Goumont R. The Properties and the Use of Substituted Benzofuroxans in Pharmaceutical and Medicinal Chemistry: A Comprehensive Review // *Mini Rev. Med. Chem.* – 2013. – T. 13. – №. 8. – C. 1089-1136.

131. Schiefer I. T., VandeVrede L., Fa M., Arancio O., Thatcher G. R. J. Furoxans (1,2,5-Oxadiazole-N-Oxides) as Novel NO Mimetic Neuroprotective and Procognitive Agents // *J. Med. Chem.* – 2012. – T. 55. – №. 7. – C. 3076-3087.
132. Bao N., Ou J., Xu M., Guan F., Shi W., Sun J., Chen L. Novel NO-releasing plumbagin derivatives: Design, synthesis and evaluation of antiproliferative activity // *Eur. J. Med. Chem.* – 2017. – T. 137. – C. 88-95.
133. Duan W., Li J., Inks E. S., Chou C. J., Jia Y., Chu X., Li X., Xu W., Zhang Y. Design, Synthesis, and Antitumor Evaluation of Novel Histone Deacetylase Inhibitors Equipped with a Phenylsulfonylfuroxan Module as a Nitric Oxide Donor // *J. Med. Chem.* – 2015. – T. 58. – №. 10. – C. 4325-4338.
134. Demko Z. P., Sharpless K. B. Preparation of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles from Nitriles in Water // *J. Org. Chem.* – 2001. – T. 66. – №. 24. – C. 7945-7950.
135. Chrétien J.-M., Kerric G., Zammattio F., Galland N., Paris M., Quintard J.-P., Grogneac E. Tin-Catalyzed Synthesis of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles from Nitriles: Homogeneous and Heterogeneous Procedures // *Adv. Synth. Catal.* – 2019. – T. 361. – №. 4. – C. 747-757.
136. Moderhack D. *N*-Hydroxy- and *N*-Aminotetrazoles and Their Derivatives – Synthesis and Reactions // *Heterocycles.* – 2011. – T. 83. – №. 7. – C. 1435-1487.
137. Wurzenberger M. H. H., Bissinger B. R. G., Lommel M., Gruhne M. S., Szimhardt N., Stierstorfer J. Synthesis and comparison of copper(II) complexes with various *N*-aminotetrazole ligands involving trinitrophenol anions // *New. J. Chem.* – 2019. – T. 43. – №. 46. – C. 18193-18202.
138. Szimhardt N., Wurzenberger M. H. H., Zeisel L., Gruhne M. S., Lommel M., Stierstorfer J. Maximization of the energy capability level in transition metal complexes through application of 1-amino- and 2-amino-5*H*-tetrazole ligands // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – T. 6. – №. 33. – C. 16257-16272.
139. Klapötke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials // *Dalton Trans.* – 2012. – T. 41. – №. 31. – C. 9451-9459.
140. Moderhack D., Noreiks M. Tetrazolium *N*-Aminides // *Heterocycles.* – 2004. – T. 63. – №. 11. – C. 2605-2614.
141. Joo Y.-H., Twamley B., Garg S., Shreeve J. M. Energetic Nitrogen-Rich Derivatives of 1,5-Diaminotetrazole // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – T. 47. – №. 33. – C. 6236-6239.
142. Kumar D., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. M. Asymmetric *N,N'*-ethylene-bridged azole-based compounds: Two way control of the energetic properties of compounds // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – T. 4. – №. 25. – C. 9931-9940.

143. Marsh F. D., Hermes M. E. Cyanogen Azide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – T. 86. – №. 20. – C. 4506-4507.
144. Marsh F. D., Cyanogen Azide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – T. 37. – №. 19. – C. 2966-2969.
145. Wu Z., Xu P., Zhou N., Duan Y., Zhang M., Zhu C. [3+2] Cycloaddition of azide with aldehyde hydrazone through an aminyl radical-polar crossover strategy // *Chem. Commun.* – 2017. – T. 53. – №. 6. – C. 1045-1047.
146. Bruché L., Garanti L., Zecchi G., Synthesis of 1-Arylamino-5-alkoxycarbonyl-1*H*-tetrazoles // *Synth. Commun.* – 1992. – T. 22. – №. 2. – C. 309-314.
147. Fershtat L. L., Bystrov D. M., Zhilin E. S., Makhova N. N. *N*-Oxide-Controlled Chemoselective Reduction of Nitrofuroxans // *Synthesis.* – 2019. – T. 51. – №. 3. – C. 747-756.
148. Cheng H., Resnick P. Azo-Hydrazone Conversion. I. The Japp-Klingemann Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – T. 84. – №. 18. – C. 3514-3517.
149. Shapiro D., Abramovitch R. A. Application of the Japp-Klingemann Reaction. A New Synthesis of Ornithine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – T. 77. – №. 24. – C. 6690-6691.
150. Joo Y.-H., Cho S. G., Goh E. M., Parrish D. A., Shreeve J. M. Synthesis of Aminotetrazolyl Esters from Cyanogen Azide with Amino Esters // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – T. 2013. – №. 4. – C. 688-692.
151. Tang Y., He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M. Energetic 4,4'-Oxybis[3,3'-(1-hydroxytetrazolyl)]furazan and Its Salts // *Chem. Asian J.* – 2016. – T. 11. – №. 21. – C. 3113-3117.
152. Qin P., Wang L.-A., O'Connor J. M., Baldrige K. K., Li Y., Tufekci B., Chen J., Rheingold A. L. Transition-Metal Catalysis of Triene 6π Electrocyclization: The π -Complexation Strategy Realized // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – T. 59. – №. 41. – C. 17958-17965.
153. Jacob S. D., Brooks J. L., Frontier A. J. No Acid Required: 4π and 6π Electrocyclization Reactions of Dienyl Diketones for the Synthesis of Cyclopentenones and 2*H*-Pyrans // *J. Org. Chem.* – 2014. – T. 79. – №. 21. – C. 10296-10302.
154. Jacobson C. R., Amstutz E. D. STUDIES IN TETRAZOLE CHEMISTRY. II. THE SYNTHESIS AND REACTIONS OF 1-PHENYL-5-ACETYLTETRAZOLE // *J. Org. Chem.* – 1954. – T. 19. – №. 10. – C. 1652-1661.
155. Jin Y., Zhang W., Zhou Z., Liu T., Xia H., Huang S., Zhang Q. Recent advances in hypergolic ionic liquids with broad potential for propellant applications // *FirePhysChem.* – 2022. – T. 2. – №. 30. – C. 236-252.
156. Rogers R. D., Seddon K. R. Ionic Liquids – Solvents of the Future? // *Science.* – 2003. – T. 302. – №. 5646. – C. 792-793.

157. Zhang Q., Shreeve J. M. Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry // *Chem. Rev.* – 2014. – T. 114. – №. 20. – C. 10527-10574.
158. Kuchurov I. V., Zharkov M. N., Fershtat L. L., Makhova N. N., Zlotin S. G. Prospective Symbiosis of Green Chemistry and Energetic Materials // *ChemSusChem.* – 2017. – T. 10. – №. 20. – C. 3914-3946.
159. Osmont A., Catoire L., Klapötke T. M., Vaghjiani G. L., Swihart M. T. Thermochemistry of Species Potentially Formed During NTO/MMH Hypergolic Ignition // *Propellants, Explos. Pyrotech.* – 2008. – T. 33. – №. 3. – C. 209-212.
160. Dennis J. D., Son S. F., Pourpoint T. L. Critical Ignition Criteria for Monomethylhydrazine and Red Fuming Nitric Acid // *J. Propul. Power.* – 2015. – T. 31. – №. 4. – C. 1184-1192.
161. Schneider S., Hawkins T., Rosander M., Vaghjiani G., Chambreau S., Drake G. Ionic Liquids as Hypergolic Fuels // *Energy Fuels.* – 2008. – T. 22. – №. 4. – C. 2871-2872.
162. Wang Y., Huang S., Zhang W., Liu T., Qi X., Zhang Q. Nitrate-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids as Attractive Hypergolic Rocket Fuels // *Chem. Eur. J.* – 2017. – T. 23. – №. 51. – C. 12502-12509.
163. Heym F., Etzold B. J. M., Kern C., Jess A. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum // *Green Chem.* – 2011. – T. 13. – №. 6. – C. 1453-1466.
164. Muravyev N. V., Melnikov I. N., Chaplygin D. A., Fershtat L. L., Monogarov K. A. Two sides of thermal stability of energetic liquid: Vaporization and decomposition of 3-methylfuroxan // *J. Mol. Liq.* – 2022. – T. 348. – C. 118059.
165. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A., Voss K., Schulz A. Imidazolium-Based Ionic Liquids. 1-Methyl Imidazolium Nitrate: Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – T. 113. – №. 29. – C. 9871-9876.

Благодарности

В заключение, автор работы выражает глубокую признательность *коллегам*:

- Ларину А. А.
- Чаплыгину Д. А.
- Куликову А. С.
- Епишиной М. А.
- Быстрову Д. М.
- Жилину Е. С.
- Шуваеву А. Д.
- а также безвременно покинувшей нас в 2021 году Н. Н. Маховой

за плодотворное сотрудничество, позитивный рабочий настрой и ценные советы.

Также автор выражает благодарность:

Даевой Е. Д. и Фахрутдинову А. Н. — за проведение ЯМР экспериментов,

Колотыркиной Н. Г. и Чижову А. О. — за съемку масс-спектров высокого разрешения,

Коллективу Лаборатории энергетических материалов ФИЦ Химической физики им.

Н. Н. Семенова РАН — за определение физико-химических характеристик веществ,

Ананьеву И. В. и Дмитриенко А. О. (ИНЭОС РАН), а также коллективу Отдела структурных исследований ИОХ РАН — за проведение рентгеноструктурных исследований,

Измалковой Е. С. — за съемку ИК-спектров,

Стеблецовой И. А. — за помощь в редакции диссертации,

А также Мусатовой О. Е. за всестороннюю моральную поддержку.

Особую благодарность автор выражает своему научному руководителю — Ферштату Л. Л. — за неоценимую помощь и поддержку в научной работе.