

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

на правах рукописи

**КОННОВ
АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ**



**СИНТЕЗ НОВЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ И N-(АЗОКСИ)ПИРАЗОЛОВ**

1.4.3 — Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., с.н.с. М. С. Кленов

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ СОКРАЩЕНИЙ	5
I. ВВЕДЕНИЕ.....	6
II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1. Часть первая	14
1.1. Синтез 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов	14
1.1.1. 1,3а,4,6а-Тетраазапенталены, аннелированные двумя ароматическими циклами	14
1.1.2. Введение эксплозофорных групп в бис-аннелированные 1,3а,4,6а-тетраазапенталены	17
1.1.3. Методы синтеза 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов, аннелированных одним ароматическим циклом	23
1.1.4. Введение эксплозофорных групп в 1,3а,4,6а-тетраазапенталены, аннелированные одним ароматическим циклом	26
1.1.5. Методы синтеза неаннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов	27
1.1.6. Введение эксплозофорных групп в неаннелированные 1,3а,4,6а-тетраазапенталены	29
1.1.7. Получение amino-1,3а,4,6а-тетраазапенталенов	30
1.2. Методы синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазолами.....	31
1.2.1. Синтез предшественников amino(<i>трет</i> -бутил- <i>NNO</i> -азокси)-1,2,3-триазолов.....	32
1.2.2. Синтез amino(<i>трет</i> -бутил- <i>NNO</i> -азокси)-1,2,3-триазолов	33
1.2.3. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов из amino(<i>трет</i> -бутил- <i>NNO</i> -азокси)-1,2,3-триазолов	35
1.2.4. Получение незамещенного [1,2,3]триазоло[4,5- <i>e</i>][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида	37
1.2.5. Алкилирование [1,2,3]триазоло[4,5- <i>e</i>][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида	39
2. Часть вторая.....	40
2.1. Методы синтеза <i>N</i>-(азокси)азолов.....	40
2.2 Физико-химические и энергетические характеристики <i>N</i>-(азокси)триазолов.....	45
III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	48
1. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами ...	48
1.1. Первый синтетический подход к тетразино-тетраазапенталенам 1а-с и 2а-с	49
1.1.1. Синтез amino(<i>трет</i> -бутил- <i>NNO</i> -азокси)триазола 3	49
1.1.2. Синтез amino(<i>трет</i> -бутил- <i>NNO</i> -азокси)тетраазапенталенов 4 и 5	54

1.1.3. Синтез тетразино-тетразапенталенов 1a и 2a из амино(<i>трет</i>-бутил-<i>NNO</i>-азокси)тетразапенталенов 4 и 5	57
1.2. Второй синтетический подход к тетразино-тетразапенталенам 1a–с и 2a–с.....	59
1.2.1. Синтез триазоло-ТДО 6a–с , содержащих 2-азидоарильные заместители.....	59
1.2.2. Синтез тетразино-тетразапенталенов 1a–с и 2a–с термолизом триазоло-ТДО 6a–с	60
1.2.3. Нитрование тетразино-тетразапенталенов 1a,b и 2a,b	65
2. Синтез энергоемких <i>N</i>-(азокси)пиразолов	67
2.1. Синтез изомерных [(3,4-динитро-1<i>H</i>-пиразол-1-ил)-<i>NNO</i>-азокси]- и [(3,5-динитро-1<i>H</i>-пиразол-1-ил)-<i>NNO</i>-азокси]фуразанов	67
2.2. Синтез 2-[(3,4-динитро-1<i>H</i>-пиразол-1-ил)-<i>NNO</i>-азокси]- и 2-[(3,5-динитро-1<i>H</i>-пиразол-1-ил)-<i>NNO</i>-азокси]-2-нитропропанов	75
2.3. Оптимизация синтеза 1,2-бис(динитропиразол-1-ил)диазенов 20a,b.....	75
3. Спектральные характеристики	77
3.1. Спектроскопия ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N и ¹⁵N.....	77
3.1.1. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды.....	77
3.1.2. Замещенные [(3,4(5)-динитро-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)- <i>NNO</i> -азокси]фуразаны.....	85
3.2. УФ-спектроскопия.....	91
4. Рентгеноструктурный анализ.....	96
4.1. Монокристалльные рентгенодифракционные исследования амино(<i>трет</i>-бутил-<i>NNO</i>-азокси)тетразапенталенов 4 и 5	96
4.2. Монокристалльные рентгенодифракционные исследования [(3,4(5)-динитро-1<i>H</i>-пиразол-1-ил)-<i>NNO</i>-азокси]фуразанов 21a и 21b.....	101
4.3. Порошковые рентгенодифракционные исследования	107
4.3.1. Порошковые рентгенодифракционные исследования тетразино-тетразапенталена 1a	108
4.3.2. Порошковые рентгенодифракционные исследования [(3,4(5)-динитро-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)- <i>NNO</i> -азокси]фуразанов	109
5. Термическая стабильность	113
6. Экспериментальное определение энтальпии образования.....	121
7. Физико-химические, энергетические характеристики и чувствительность к механическим воздействиям.....	125

7.1. Физико-химические и энергетические характеристики тетразино-тетразапенталена 1с и бензофуроксана 1б.....	125
7.2. Физико-химические, энергетические и специальные характеристики [(3,4(5)-динитро-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)- <i>NNO</i> -азокси]фуразанов 21а,б–23а,б и 27–29.....	127
7.3. Физико-химические, энергетические и специальные характеристики 1,2-бис(3,4(5)-динитро-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)диазенов 20а,б.....	130
8. Эффективность полученных соединений в качестве энергоемких наполнителей смесевых твердых ракетных топлив	133
8.1. [(3,4(5)-Динитро-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)- <i>NNO</i> -азокси]фуразаны 21а,б–23а,б	133
8.2. 1,2-Бис(3,4(5)-динитро-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)диазены 20а и 20б.....	141
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	151
1. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных тетразапенталенами.....	153
2. Синтез <i>N</i> -(азокси)- и <i>N</i> -(азо)пиразолов	169
V. ВЫВОДЫ.....	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	183

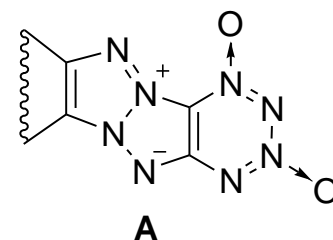
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ СОКРАЩЕНИЙ

Ac	ацетил
Ar	арил
ESI	ионизация методом электрораспыления
HSQC	ЯМР-эксперимент гетероядерной ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$) одноквантовой корреляции
HMBC	ЯМР-эксперимент гетероядерной ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$) корреляции через несколько связей
RDX	гексоген (циклотриметилентринитрамин)
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
Гц	герц
ДБУ	1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ДБИ	дибромизоциануровая кислота
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамид
1,2-ДХБ	1,2-дихлорбензол
ИК	инфракрасная спектроскопия
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТАП	1,3а,4,6а-тетразапентален
ТДО	1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид
Т.пл.	температура плавления
ТСХ	тонкослойная хроматография
УФ	ультрафиолетовая спектроскопия
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время одной из актуальных проблем химии высокоэнергетических веществ является создание новых соединений, сочетающих высокую энтальпию образования (≥ 500 ккал \cdot кг $^{-1}$), высокую плотность (≥ 1.80 г \cdot см $^{-3}$), оптимальный молекулярный состав, а также высокую термическую и химическую стабильность. Такие соединения необходимы для создания перспективных смесевых твердых ракетных топлив и других энергетических конденсированных систем. Большинство вновь синтезируемых энергоемких соединений представляют собой комбинацию азотсодержащих гетероциклов с такими распространенными эксплозифорными группами, как нитро-, нитрамино-, азо-, азидогруппа и другие. Однако сочетание известных энергоемких фрагментов не всегда позволяет создать соединения с необходимым комплексом физико-химических и энергетических характеристик.

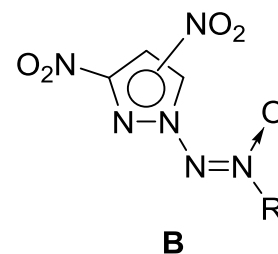
Азоксигруппа $[-N(O)=N-]$ является одним из перспективных синтетических блоков для создания энергоемких веществ. Введение ее в молекулу позволяет улучшить кислородный баланс и повысить энтальпию образования соединений. Наличие двух свободных



валентностей позволяет широко варьировать заместители у азоксигруппы, а также встраивать ее в гетероциклы. В Лаборатории химии нитросоединений ИОХ РАН проводится поиск новых высокоэнергетических соединений, содержащих в своем составе азоксигруппу. Актуальным является получение новых энергоемких веществ **A**, в которых 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидный цикл аннелирован высокоэнтальпийным электронодонорным фрагментом – 1,3a,4,6a-тетраазапенталеном. Это сочетание гетероциклов представляет собой новую полиазот-кислородную систему. По данным квантово-химических расчетов такие соединения обладают высокой энтальпией образования. На основании исследований,

ранее проведенных в нашей лаборатории, можно предположить, что соединения **A** будут термически и химически стабильными. Их синтезу посвящена первая часть настоящей работы.

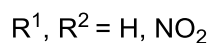
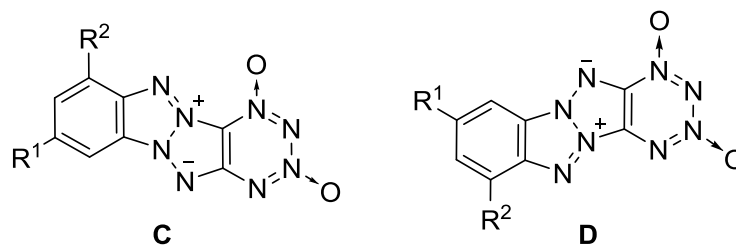
Также актуален синтез новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов общей формулы **B**, в которых терминальный атом азота азоксигруппы связан с атомом азота изомерных 3,4- и 3,5-динитропиразолов. Такую комбинацию азоксигруппы и динитропиразольного цикла можно рассматривать в качестве нового эксплозифорного фрагмента. Синтезу соединений **B** посвящена вторая часть настоящей работы.



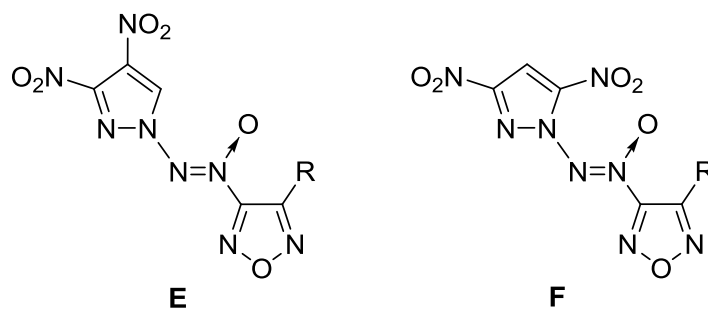
Изучение комплекса физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых соединений и выявление взаимосвязи между их структурой и свойствами также актуально.

Целями настоящей работы являются:

1. Создание методов синтеза новой гетероциклической системы, представляющей собой 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид, аннелированный 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном. Конкретными целевыми соединениями являются изомерные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды **C** и **D**, имеющие в своем составе бензольный цикл.



2. Разработка методов синтеза энергоемких *N*-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **E** и **F**;



R = NH₂, NO₂, N=N и другие

3. Экспериментальное определение стандартной энтальпии образования и других физико-химических и специальных характеристик для наиболее перспективных энергоемких веществ, полученных в этой работе, и выявление корреляций между структурой и свойствами этих соединений.

Научная новизна

Создан метод синтеза неизвестных ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном. Эта новая гетероциклическая система обладает высокой термической и химической стабильностью и может являться перспективным строительным блоком для создания новых высокоэнергетических соединений.

Разработаны методы синтеза высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих амино-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла.

Синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксिमостиками, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.

Разработаны методы синтеза первых представителей аминотетраазапенталенов – 2-амино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*]-[1,2,3]бензотриазола и 3-амино-2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]бензотриазола.

Открыто превращение 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N'*-гидрокси-2-(2-азидофенилгидразоно)этанимидамида в 2-(2-аминофенил)-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин-3-оксид, в котором азидогруппа предположительно играет роль внутримолекулярного окислителя.

Синтезирован новый энергоемкий представитель [1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксидов, содержащих бензофуроксановый заместитель – 2-(6-нитробензофуроксан-4-ил)-2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид.

Синтезированы энергоемкие изомерные 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропаны.

Практическая значимость

Определены ключевые физико-химические, энергетические и специальные характеристики полученных энергоемких соединений и показано, что большинство из этих веществ обладают высокой термической стабильностью, высокой энтальпией образования, приемлемой плотностью и высокими расчетными детонационными характеристиками. Для наиболее перспективных замещенных [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов и бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов экспериментально определены стандартные энтальпии образования методом калориметрии сжигания, а также исследована чувствительность к механическим воздействиям. С помощью термодинамических расчетов показано, что замещенные [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны, а также бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазены могут представлять интерес в качестве энергоемких наполнителей для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив. Проведенные комплексные исследования характеристик новых энергоемких соединений позволяют рекомендовать некоторые из них для дальнейшего исследования в качестве возможных компонентов энергетических конденсированных систем.

Положения, выносимые на защиту

1. Создание метода синтеза новой гетероциклической системы — 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида, аннелированного 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном.
2. Разработка методов синтеза новых высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих амино-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла.
3. Синтез энергоемких ансамблей из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксिमостиками, содержащих (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.
4. Разработка метода синтеза первых представителей аминотетраазапенталенов.
5. Определение ключевых физико-химических, энергетических и специальных характеристик новых энергоемких соединений.

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

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 7 статей в ведущих международных и российских журналах, 3 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях, получено 2 патента.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийской конференции с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018, стендовый доклад), Международной научной конференции «Органические и гибридные функциональные материалы и аддитивные технологии»

(Москва, 2018, стендовый доклад) и VIII молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019, стендовый доклад).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 189 страницах и включает 69 схем, 29 таблиц, 37 рисунков. Библиографический список состоит из 62 наименований.

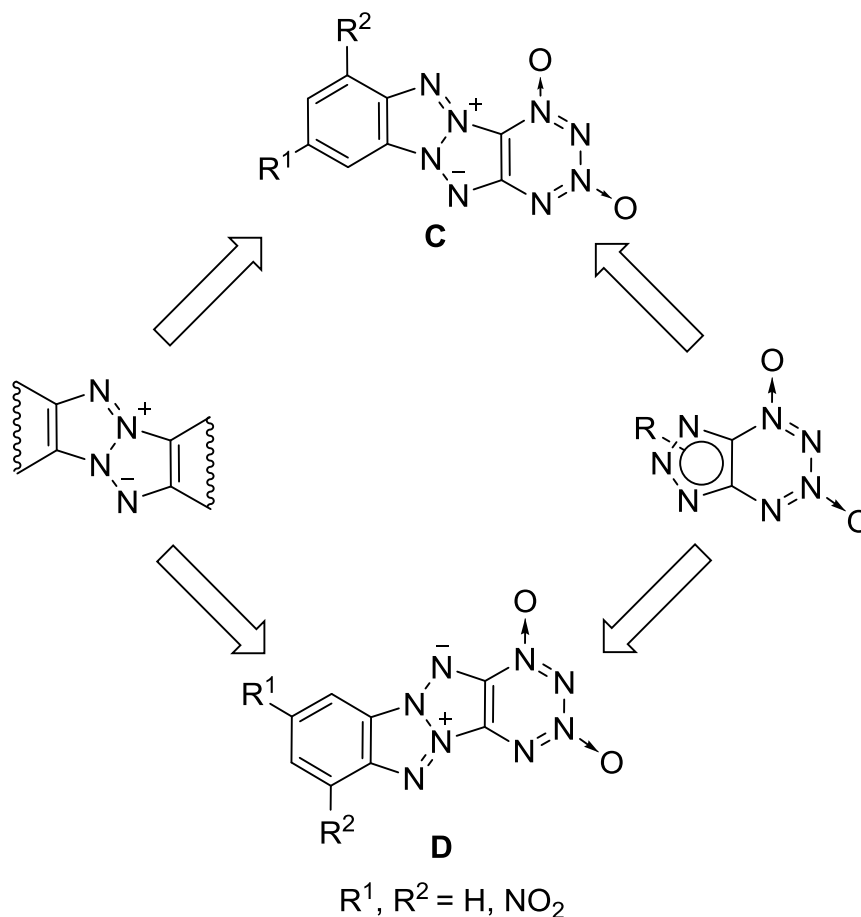
Личный вклад автора заключается в синтезе, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации соединений. Автор принимал участие в установлении строения полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Автор искренне благодарит всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций. Особую благодарность автор выражает академику В.А. Тартаковскому, д.х.н. А.М. Чуракову и к.х.н. О.В. Аникину (ИОХ РАН), к.х.н. А.А. Воронину (ИОХ РАН) за проведение квантово-химических расчетов, к.х.н. Н.В. Муравьеву (ФИЦ ХФ РАН) за исследование термической стабильности и чувствительности к механическим воздействиям, д.х.н. Т.С. Коньковой (ФИЦ ХФ РАН) за экспериментальное определение энтальпии образования, д.х.н. К.А. Лысенко, к.х.н. И.В. Федянину и к.х.н. А.О. Дмитриенко (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований, к.х.н. Ю.А. Стреленко (ИОХ РАН) за съемку спектров ЯМР и ценные советы, к.х.н. Н. Г. Колотыркиной за съемку масс-спектров высокого разрешения, а также к.х.н. Д.Б. Лемперту (ИПХФ РАН) за термодинамические расчеты энергетических характеристик твердых ракетных топлив.

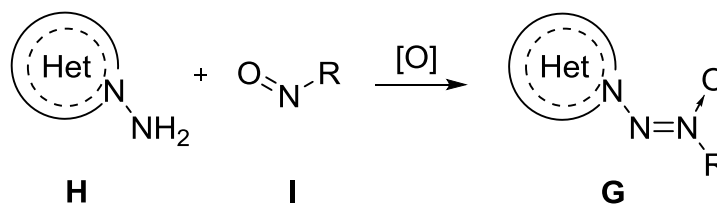
Диссертационное исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 14-50-00126, 19-13-00276) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение с Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук № 075-15-2020-803).

II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор состоит из двух разделов. В первом разделе рассматриваются методы синтеза структурных фрагментов целевых соединений **C** и **D**: 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов (*Z*-пенталенов) и 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов (ТДО), аннелированных 1,2,3-триазолами.



Во втором разделе рассматриваются методы синтеза *N*-(азокси)азолов типа **G** из *N*-(амино)азолов **H** и нитрозосоединений **I**.



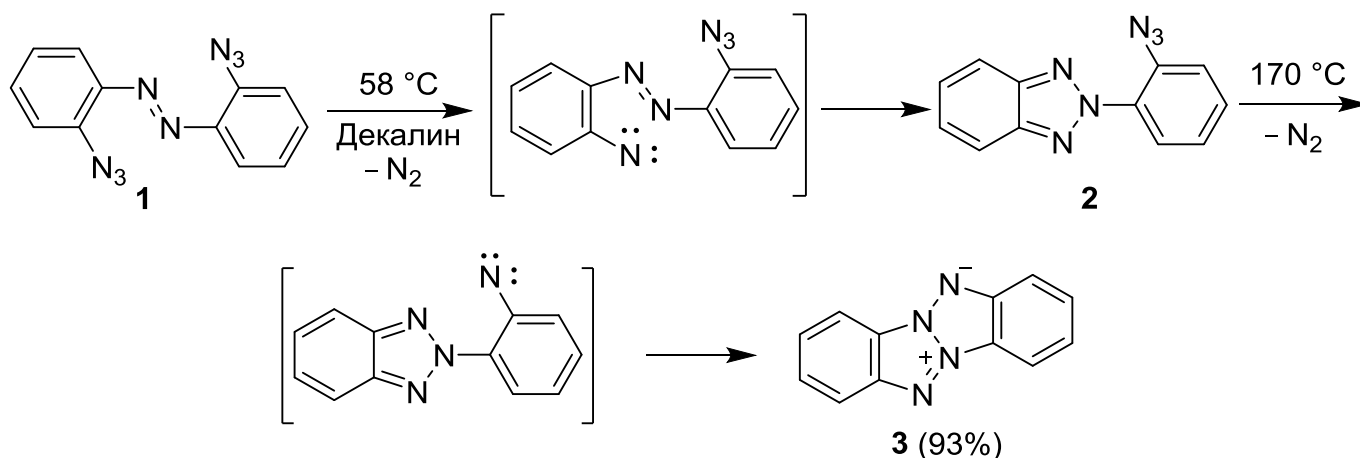
1. Часть первая

1.1. Синтез 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов

1.1.1. 1,3а,4,6а-Тетраазапенталены, аннелированные двумя ароматическими циклами

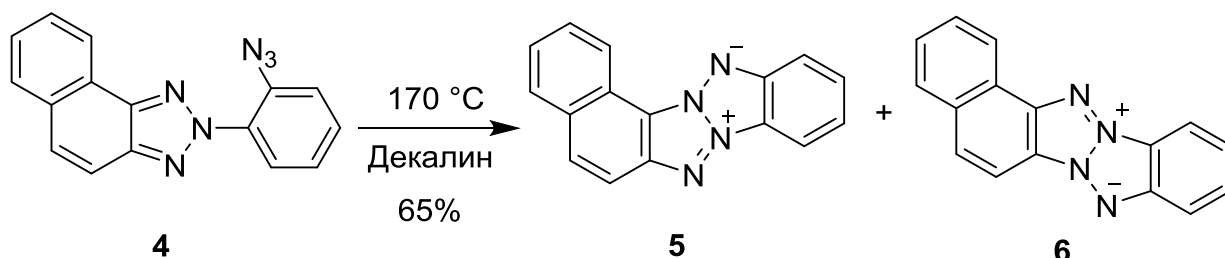
Первый представитель 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов был синтезирован Карбони в 1962 году.¹ Нагреванием *o,o*-дiazидоазобензола **1** в декалине был получен дибензотетраазапентален **3** с выходом 93% (Схема 1). На первой стадии происходит замыкание азидогруппы на азомостик при 58 °С с образованием бензо-1,2,3-триазола **2**. Циклизация последнего в тетраазапентален **3** проходит при значительно более высокой температуре (170 °С). Авторы предполагают, что механизмы реакций циклизации на обеих стадиях включают в себя генерацию нитреновых интермедиатов из азидных групп.

Схема 1



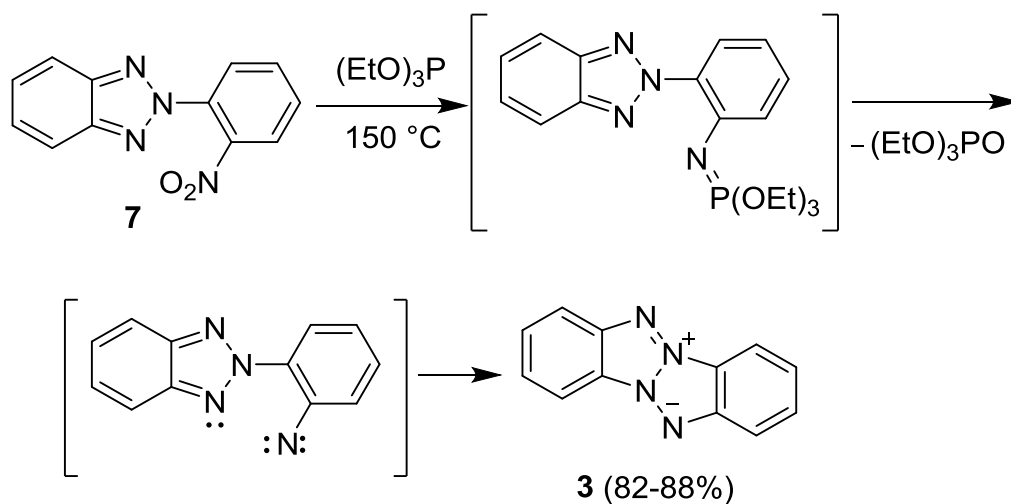
Циклизация триазола **4**, содержащего бензольный и нафталиновый циклы, приводит к смеси изомерных тетраазапенталенов **5** и **6** с общим выходом 65% (Схема 2).¹

Схема 2



В 1967 году Карбони и сотрудники предложили новый метод замыкания тетразапенталеновой системы путем дезоксигенирования 2-(2'-нитрофенил)бензо-1,2,3-триазола (**7**) под действием избытка триэтилфосфита в ксилоле при 150 °С (Схема 3).² Реакция проходит за 17 часов, выход дибензотетразапенталена **3** составляет 82–88%. Авторы предполагают, что механизм реакции включает дезоксигенирование нитрогруппы в соединении **7** с образованием промежуточного фосфазена, последующее элиминирование молекулы триэтилфосфита и циклизацию нитренового интермедиата в тетразапентален.

Схема 3

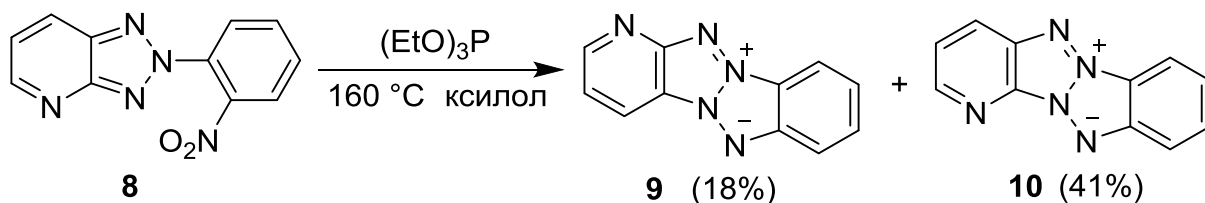


Методом дезоксигенирования также были получены тетразапенталены, аннелированные с одной стороны бензольным, а с другой – пиридиновым или пиримидиновым циклами.

Для синтеза тетразапенталенов **9** и **10**, аннелированных пиридином было

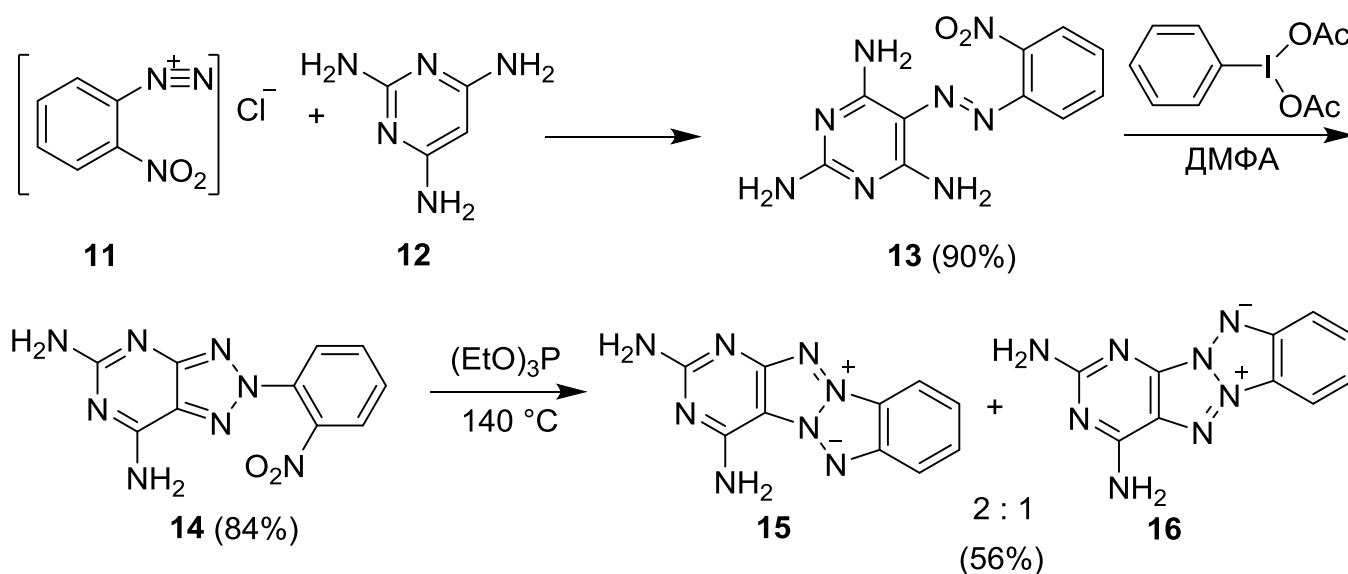
использовано дезоксигенирование триазолопиридина **8** под действием триэтилфосфита в ксилоле при 160 °С (Схема 4).³ Получена смесь изомерных тетразапенталенов **9** и **10** с выходами 18% и 41% соответственно.

Схема 4



Изомерные тетразапенталены **15** и **16**, аннелированные пиримидиновым циклом, были получены американскими исследователями в три стадии (Схема 5).⁴ Реакция хлорида *орто*-нитрофенилдиазония (**11**) с 2,4,6-триаминопиримидином (**12**) приводит к азосоединению **13**, которое циклизуется в триазол **14** под действием фенилйодозоацетата в ДМФА. Дезоксигенирование нитрогруппы в соединении **14** позволяет замкнуть тетразапенталеновый цикл, при этом получают соединения **15** и **16** в соотношении 2 : 1 (общий выход 56%).

Схема 5

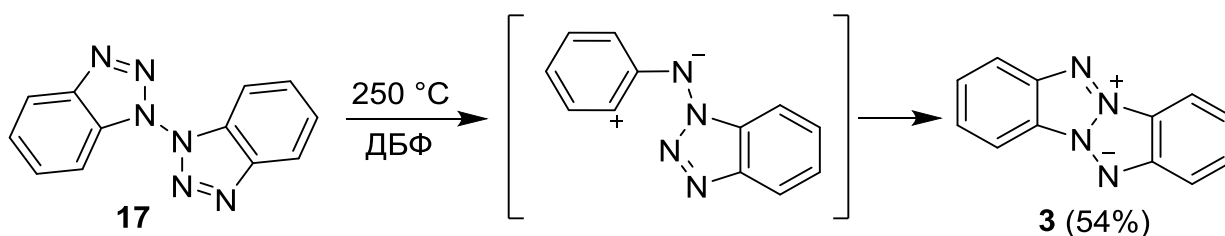


Отметим, что выходы гетероаннелированных тетразапенталенов **9**, **10**, **15** и **16**, полученных методом дезоксигенирования нитрогруппы, ниже, чем выход

дибензотетраазапенталена **3**, синтезированного тем же методом.

Еще одним методом получения соединения **3**, который разработала группа Карбони, является термолиз бис-триазола **17** (Схема 6).⁵ Реакция проходит за 30 минут при температуре 250 °С в дибутилфталате (ДБФ) с выходом 54%. По мнению авторов, механизм включает стадию экструзии молекулы азота с образованием 1,3-диполярного интермедиата, с последующим образованием связи азот-углерод.

Схема 6



1.1.2. Введение эксплозифорных групп в бис-аннелированные 1,3а,4,6а-тетраазапенталены

Карбони и сотрудники изучили нитрование дибензотетраазапенталена **3** (Схема 7, Таблица 1).² В зависимости от условий нитрования можно получить тетраазапенталены с различным количеством нитрогрупп. Мононитросоединение **18а** образуется при нитровании тетраазапенталена **3** 25%-ной азотной кислотой при 10–25 °С с выходом 91%. Динитропроизводное **18б** получается нитрованием соединения **3** 70%-ной азотной кислотой, а тетранитропроизводное **18с** (ТАСОТ) – нитрованием концентрированной серно-азотной нитрующей смесью с выходом 83%.

Схема 7

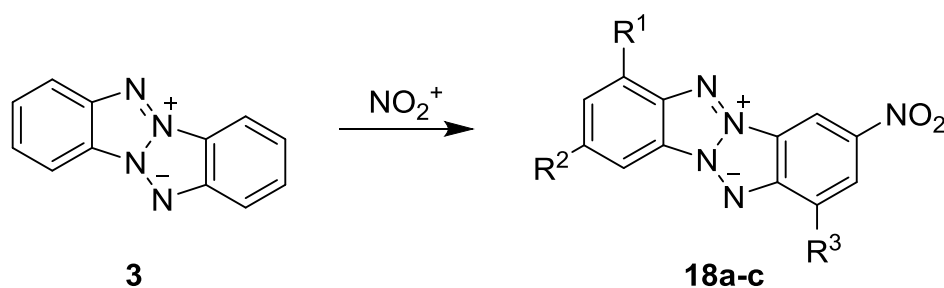
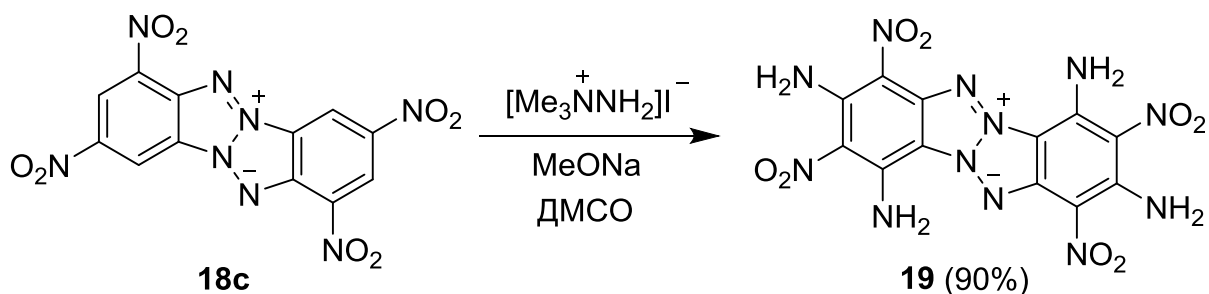


Таблица 1. Условия нитрования тетраазапенталена 3.

Продукт	Реагенты	T, °C	Время реакции	R ¹	R ²	R ³	Выход 18, %
18a	25% HNO ₃	10–25	1.5 ч	H	H	H	91
18b	70% HNO ₃	5	30 мин	H	NO ₂	H	выход не указан
18c	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	25–60	30 мин	NO ₂	NO ₂	NO ₂	83

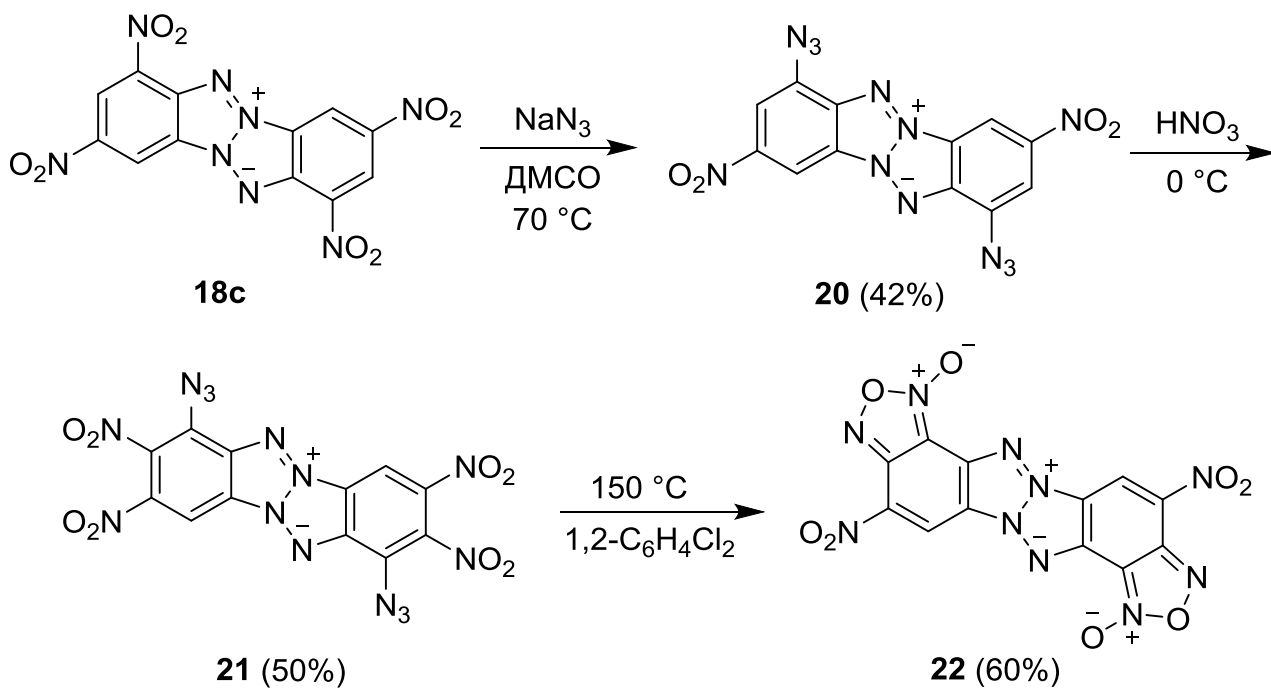
Викариозное аминирование ТАСОТ **18c** приводит к тетрааминопроизводному **19** (Схема 8).⁶ Реакция проходит под действием иодида триметилгидразиния и метилата натрия в ДМСО. Выход тетраазапенталена **19** составляет 90%.

Схема 8



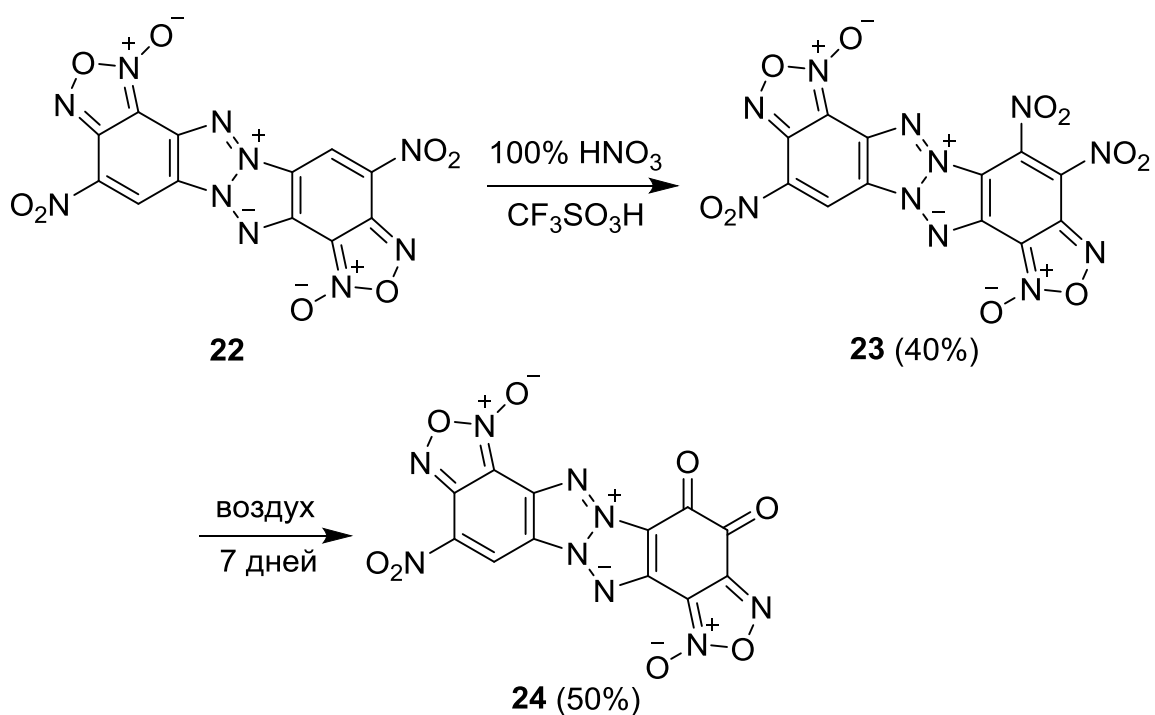
В процессе создания новых энергоемких соединений на основе тетраазапенталенов Транделл с сотрудниками синтезировал дибензотетраазапентален **22**, аннелированный фуроксановыми циклами (Схема 9).⁷ Взаимодействие ТАСОТ **18c** с азидом натрия в ДМСО приводит к диазидопроизводному **20**, нитрование последнего дает продукт **21**, термолиз которого приводит к тетраазапенталену **22**. Общий выход соединения **22** составляет 13%.

Схема 9



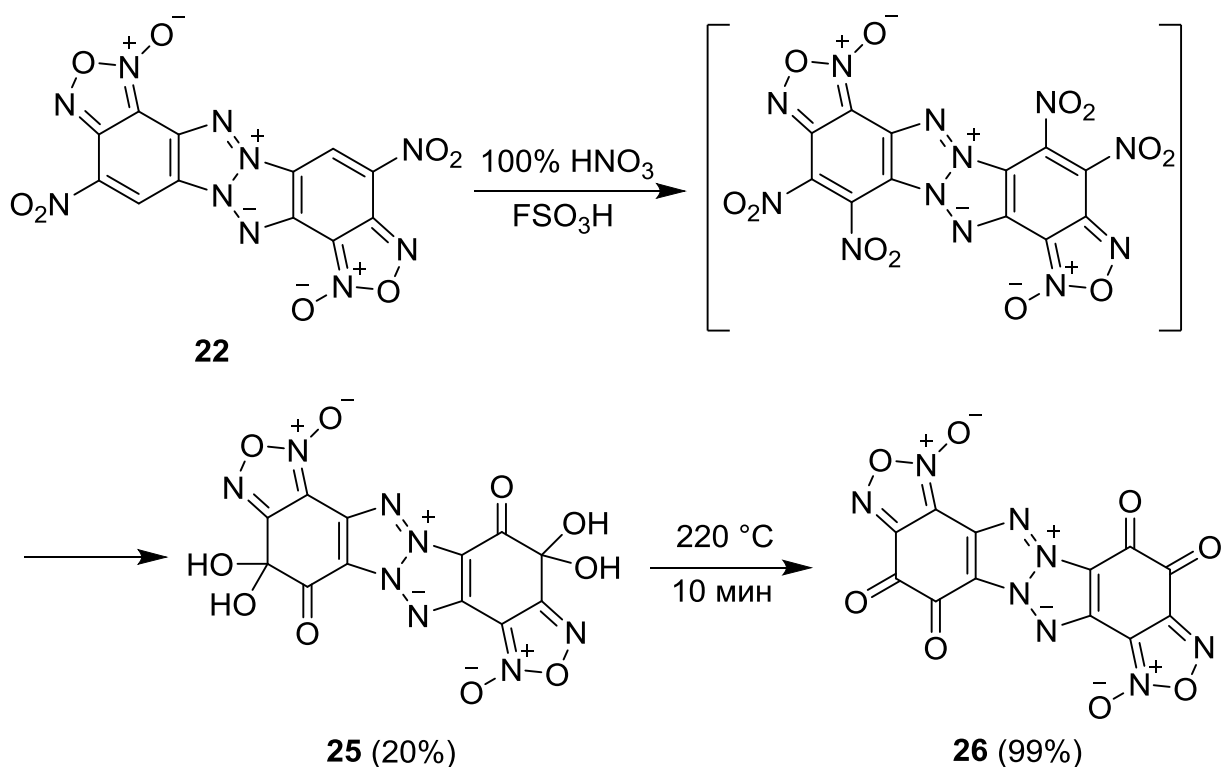
Нитрование соединения **22** системой $\text{HNO}_3/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ привело к ведению дополнительно только одной нитрогруппы (Схема 10).⁸ Тринитросоединение **23a** получено с выходом 40%. Это соединение оказалось нестабильно на воздухе: за семь суток оно превращается в хинон **24** с выходом 50%.

Схема 10



Попытка получения тетранитротетраазапенталена **23b** нитрованием динитросоединения **22** системой $\text{HNO}_3/\text{FSO}_3\text{H}$ не привела к успеху (Схема 11).⁸ При выделении соединения **23b** из реакционной смеси происходит окислительный гидролиз и образуется тетрагидроксихинон **25** с выходом 20%. Нагревание последнего при 220 °С приводит к отщеплению воды и образованию хинона **26** с количественным выходом.

Схема 11



Бельгийские ученые изучили нитрование тетраазапенталена **9** аннелированного пиридиновым циклом (Схема 12).³ Количество введенных нитрогрупп зависит от нитрующей системы и от времени реакции (Таблица 2). Все реакции проводились при 25 °С. При нитровании соединения **9** в смеси HNO₃/AcOH образуется мононитросоединение **27a**. Реакция проходит за 3 суток с выходом 78%. В разбавленной серно-азотной кислотной смеси образуется динитросоединение **27b** (выход 85%), а в концентрированной – тринитросоединение **27c** (выход 91%).

Схема 12

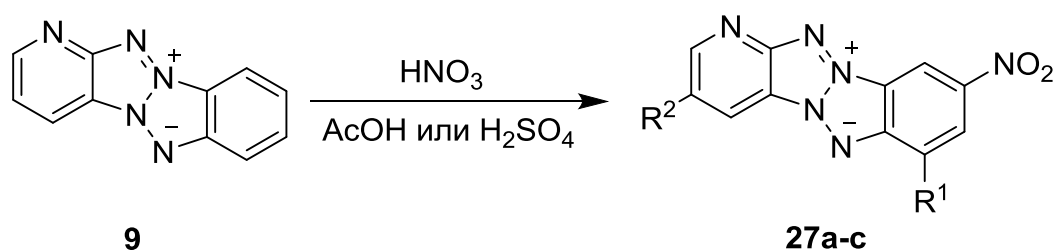


Таблица 2. Нитрование пиридинотетразапенталена 9.

Продукт	Реагенты	Время реакции	R ¹	R ²	Выход 27, %
27a	HNO ₃ /AcOH	3 сут	H	H	78
27b	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (разбавл.)	16 ч	NO ₂	H	85
27c	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (конц.)	16 ч	NO ₂	NO ₂	91

В работе³ также было изучено нитрование пиридинотетразапенталена 10 (Схема 13, Таблица 3). Нитрование системой HNO₃/AcOH при 25 °С в течение 1 суток приводит к моонитросоединению 28a с выходом 95%, а при выдержке в течение 6 суток получается динитросоединение 28b с выходом 60%. Для получения тринитросоединения 28c реакцию проводят в серно-азотной нитрующей смеси при 25 °С в течение 1.5 ч. Продукт 28c образуется с выходом 63%. Тетранитросоединение 28d получили с выходом 92% нитрованием в серно-азотной кислотной смеси при 85 °С в течение 4 суток.

Схема 13

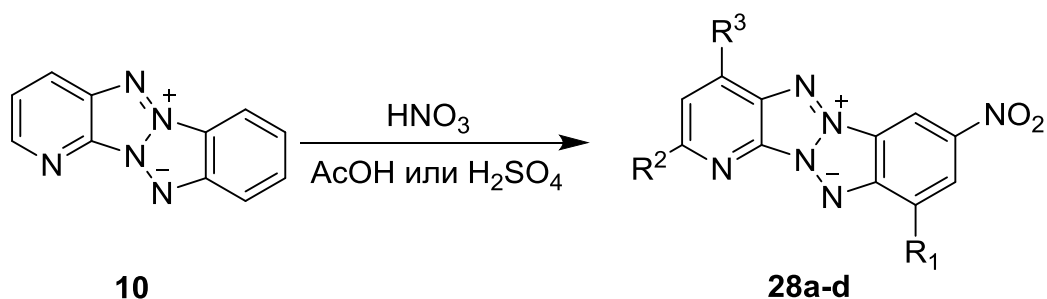


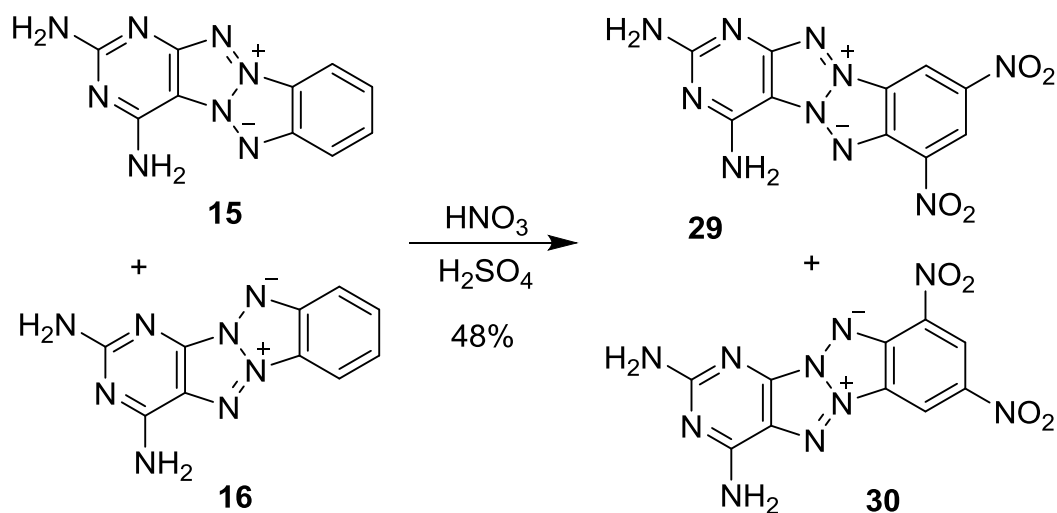
Таблица 3. Нитрование пиридинотетразапенталена 10.

Продукт	Реагенты	Время реакции	R ¹	R ²	R ³	Выход 28, %
28a	HNO ₃ /AcOH	1 сут	H	H	H	95
28b	HNO ₃ /AcOH	6 сут	H	NO ₂	H	60
28c	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	1.5 ч	NO ₂	NO ₂	H	63

28d	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	4 сут	NO ₂	NO ₂	NO ₂	92
------------	--	-------	-----------------	-----------------	-----------------	----

Смесь изомерных энергоемких тетразапенталенов **29** и **30**, аннелированных пиримидиновым кольцом, была получена нитрованием смеси соединений **15** и **16** серно-азотной смесью с общим выходом 48% (соотношение **29** : **30** = 2 : 1) (Схема 14).⁴

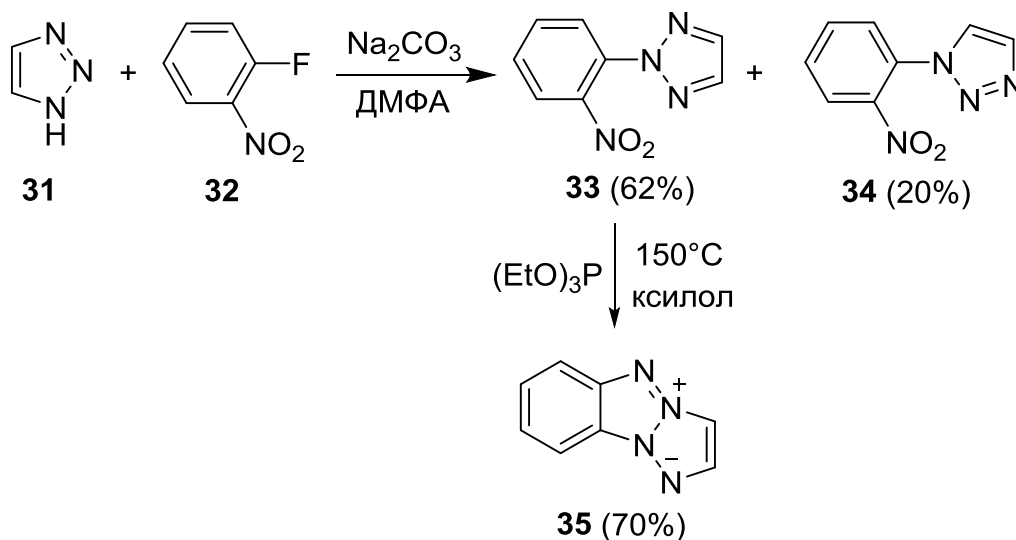
Схема 14



1.1.3. Методы синтеза 1,3а,4,6а-тетразапенталенов, аннелированных одним ароматическим циклом

Для получения тетразапенталенов, аннелированных одним ароматическим циклом, используются такие же методы формирования тетразапенталеновой системы, как и в случае бис-аннелированных соединений. Карбони первым получил бензотетразапентален **35** (Схема 15).² Взаимодействие 1,2,3-триазола (**31**) с *орто*-нитрофторбензолом (**32**) в ДМФА в присутствии карбоната натрия приводит к образованию изомерных соединений **33** и **34** с выходами 62% и 20% соответственно. Триазол **34** под действием триэтилфосфита в ксилоле при 150 °С превращается в бензотетразапентален **35** с выходом 70%.

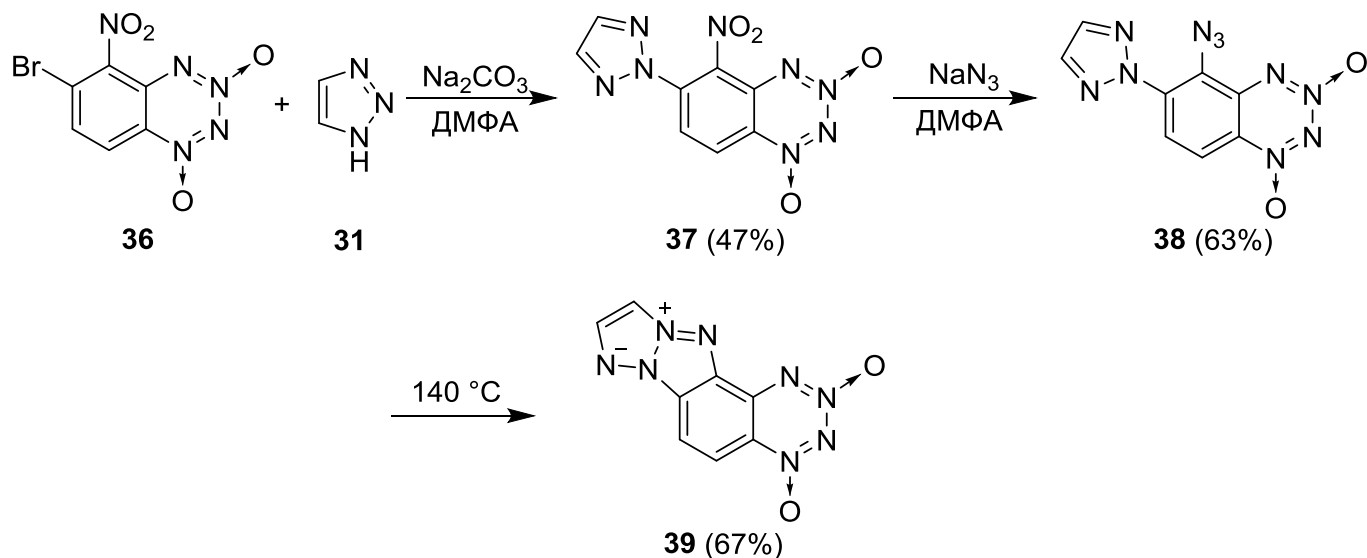
Схема 15



Ранее в нашей лаборатории был разработан метод синтеза бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов (БТДО), аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталеновой системой по связям С(5)–С(6), С(6)–С(7) и С(7)–С(8). Особенность синтеза этих соединений состоит в том, что наиболее удобный метод замыкания тетраазапенталена – дезоксигенирование нитросоединений не подходит, так как алкилфосфиты разрушают ТДО-цикл.

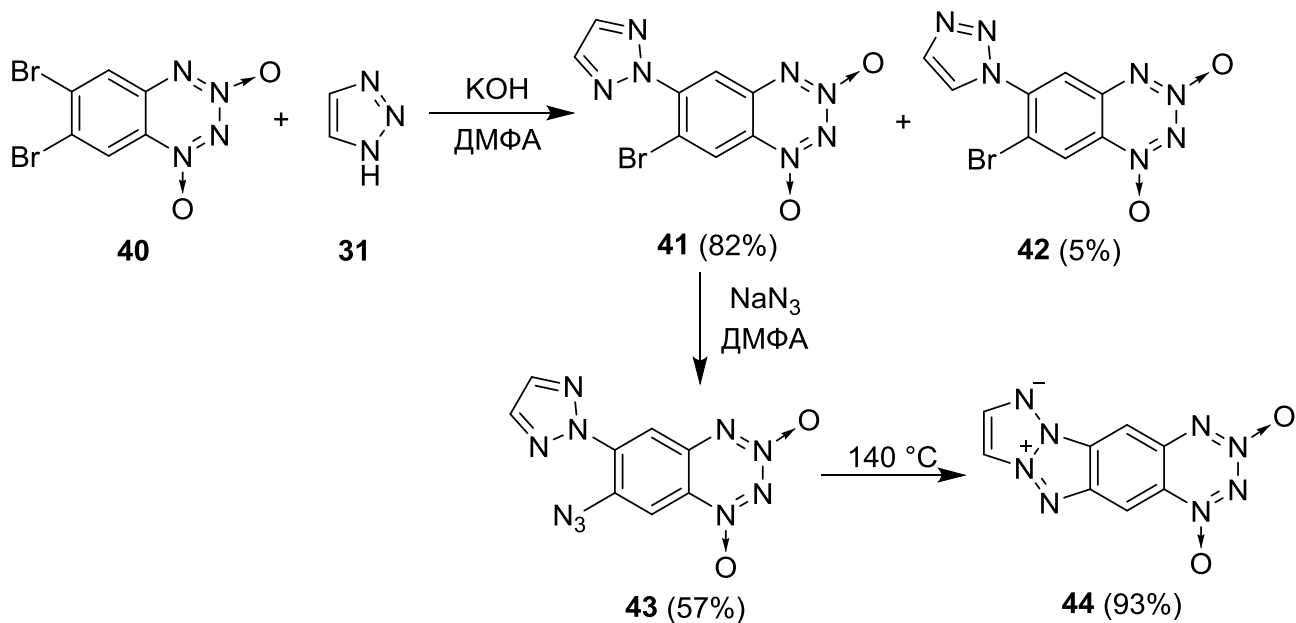
Получение БТДО **39**, аннелированного 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном по связи С(5)–С(6), представлено на Схеме 16.⁹ Взаимодействие 6-бром-5-нитро-БТДО **36** с 1,2,3-триазолом (**31**) в присутствии Na_2CO_3 в ДМФА приводит только к одному изомеру – БТДО **37** с выходом 47%. Замещение нитрогруппы в соединении **37** под действием азидата натрия в ДМФА приводит к азиду **38** с выходом 63%. Циклизация последнего в твердой фазе при 140°C приводит к тетраазапенталену **39** с выходом 67%.

Схема 16



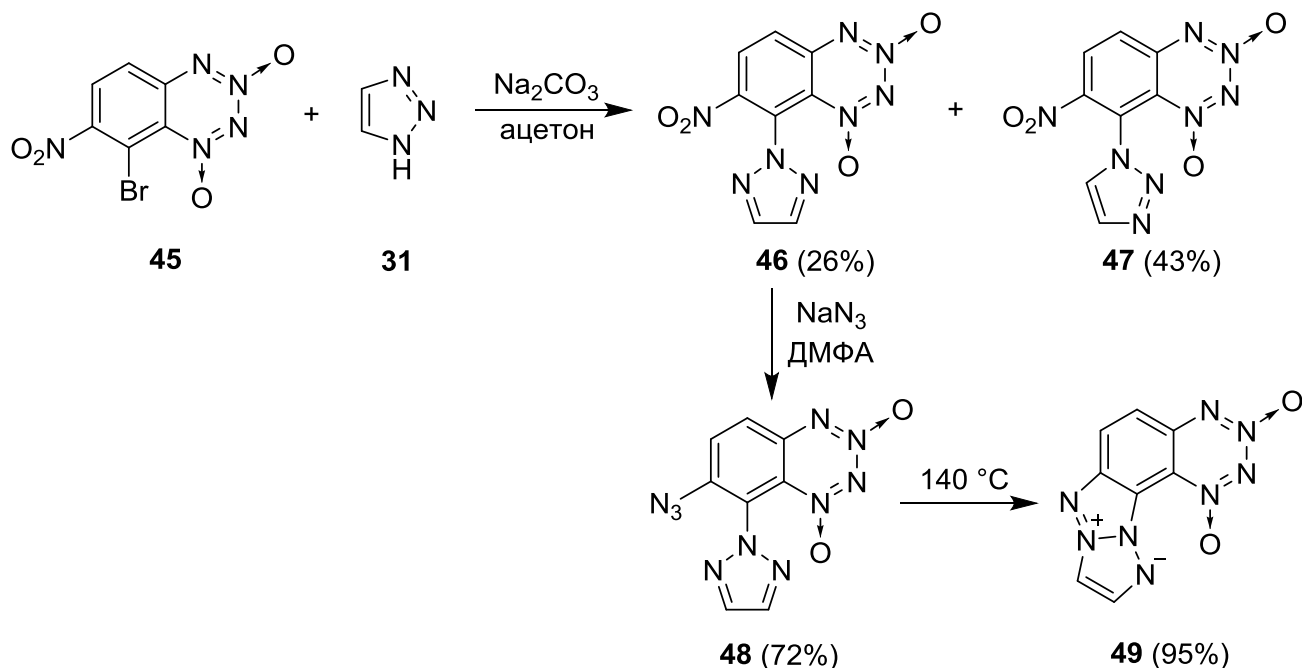
Синтез БТДО **44**, аннелированного 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном по связи С(6)–С(7), представлен на Схеме 17.¹⁰ Реакция 6,7-дибром-БТДО **40** с 1,2,3-триазолом (**31**) в присутствии КОН в ДМФА приводит к смеси изомерных БТДО **41** и **42** с выходами 82% и 5% соответственно. Замещение атома брома в соединении **41** под действием азиды натрия в ДМФА приводит к азиду **43** с выходом 57%. Нагревание последнего в твердой фазе при 140 °С приводит к тетраазапенталену **44** (выход 93%).

Схема 17



Синтез БТДО **49**, аннелированного 1,3а,4,6а-тетраазапенталеном по связи С(7)–С(8), представлен на Схеме 18.¹¹ Взаимодействие 8-бром-7-нитро-БТДО **45** с 1,2,3-триазолом (**31**) в присутствии Na₂CO₃ в ДМФА приводит к смеси изомерных БТДО **46** и **47** с выходами 26% и 43% соответственно. Замещение нитрогруппы в БТДО **46** под действием азидата натрия в ДМФА дает азид **48** с выходом 72%. Замыкание последнего в твердой фазе при 140 °С приводит к тетраазапенталену **49** (выход 95%).

Схема 18



1.1.4. Введение эксплозифорных групп в 1,3а,4,6а-тетраазапенталены, аннелированные одним ароматическим циклом

Американские исследователи изучили нитрование тетраазапенталена **35** в различных условиях (Схема 19, Таблица 4).⁶ Нитробензотетраазапентален **50a** образуется при нитровании 45%-ной азотной кислотой при 10 °С в течение 1 ч с выходом 39%. Нитрование 70%-ной азотной кислотой при 5 °С в течение 3 ч дает смесь изомерных динитросоединений **50b**, **50c** и **50d** с выходами 52%, 23% и 5% соответственно. По-видимому, в молекуле **35** бензольный цикл нитруется легче, чем тетраазапенталеновый фрагмент. Тринитросоединение **50e** получается в результате

нитрования концентрированной азотной кислотой (3 экв.) в 98%-ной серной кислоте при 5–25 °С в течение 20 минут с выходом 54%. При нитровании избытком азотной кислоты (12 экв.) в 98%-ной серной кислоте при 45 °С в течение 16 ч тетразапенталеновая система разрушается, в результате чего образуется динитробензотриазол **51** с выходом 53%.

Схема 19

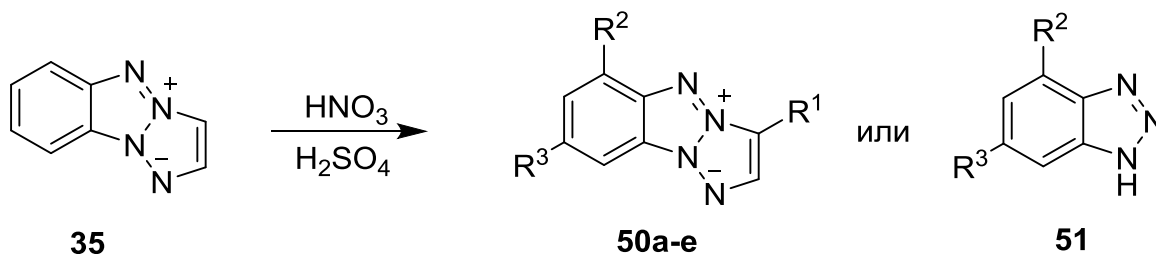


Таблица 4. Нитрование тетразапенталена **35**.

Продукт	Реагенты	T, °C	Время реакции	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
50a	45% HNO ₃	10	1 ч	H	H	NO ₂	39
50b	70% HNO ₃	5	3 ч	NO ₂	H	NO ₂	52
50c	70% HNO ₃	5	3 ч	H	NO ₂	NO ₂	23
50d	70% HNO ₃	5	3 ч	NO ₂	NO ₂	H	5 (по ЯМР)
50e	(3 экв.) HNO ₃ /H ₂ SO ₄	5–25	20 мин	NO ₂	NO ₂	NO ₂	54
51	(12 экв.) HNO ₃ /H ₂ SO ₄	45	16 ч	–	NO ₂	NO ₂	53

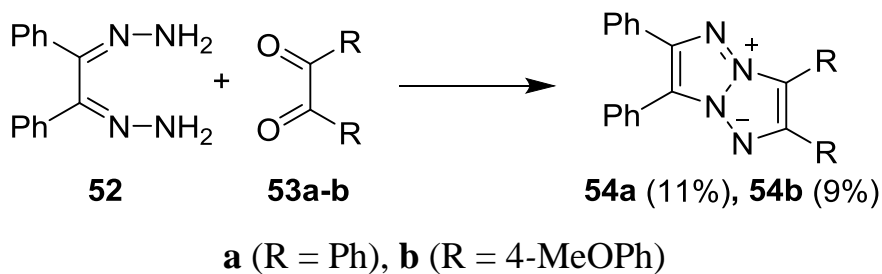
1.1.5. Методы синтеза неаннелированных 1,3а,4,6а-тетразапенталенов

Существует три подхода к синтезу неаннелированных тетразапенталенов.

Первый подход заключается в конденсации 1,2-дигидразонов с 1,2-дикетонами (Схема 20).¹² Тетрафенилтетразапентален **54a** синтезирован конденсацией

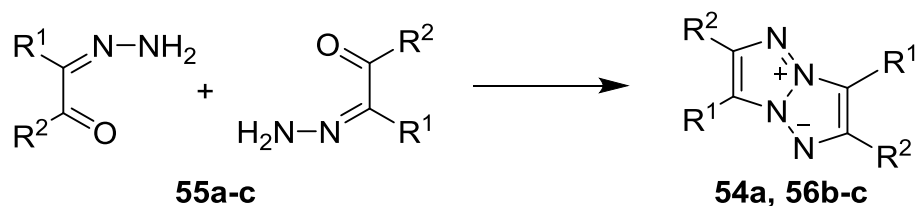
дигидразона **52** с дибензоилом **53a** при 130 °С в течение 3 ч с выходом 11%. Конденсация дигидразона **52** с 1,2-дикетоном **53b**, содержащем электронодонорные 4-метоксифенильные заместители, проходит в более жестких условиях – при 160 °С в течение 13 ч и приводит к тетразапенталену **54b** с выходом 9%.

Схема 20



Второй подход представляет собой межмолекулярную конденсацию кетогидразонов (Схема 2, Таблица 5). Тетрафенилтетразапентален **54a** получается конденсацией дифенилкетогидразона **55a** в спирте при 170–180 °С в запаянной ампуле с выходом 12%.¹³ Конденсация кетогидразона **55b**, содержащего фенильную и карбоксиметильную группы, проходит в уксусной кислоте с добавлением HCl (2 экв.) при 25 °С и приводит к тетразапенталену **56b** с выходом 16%.¹⁴ Тетразапентален **56c**, содержащий метильную и карбоксиэтильную группы, образуется с выходом 73% при конденсации кетогидразона **55c** в 95%-ной муравьиной кислоте при 25 °С.¹⁵

Схема 21



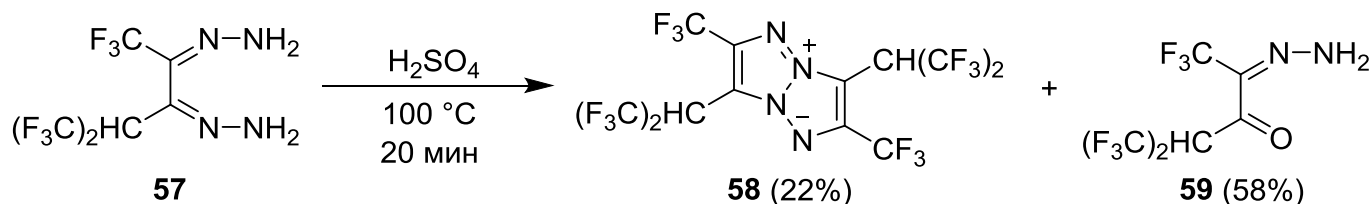
a (R¹ = R² = Ph), **b** (R¹ = Ph, R² = CO₂Me), **c** (R¹ = Me, R² = CO₂Et)

Таблица 5. Синтез тетразапенталенов **54a** и **56a,b**.

Исходное соединение	Условия реакции	R ¹	R ²	Продукт	Выход, %
55a	EtOH, 170–180 °C	Ph	Ph	54a	12
55b	HCl, AcOH	Ph	CO ₂ Me	56b	16
55c	HCO ₂ H	Me	CO ₂ Et	56c	73

Третий подход к неаннелированным тетразапенталенам заключается в межмолекулярной конденсации дигидразонов с фторалкильными заместителями (Схема 22).¹⁶ Нагревание дигидразона **57** в концентрированной серной кислоте при 100 °C в течение 20 мин приводит к тетразапенталену **58** с выходом 22% и кетогидразону **59** с выходом 58%.

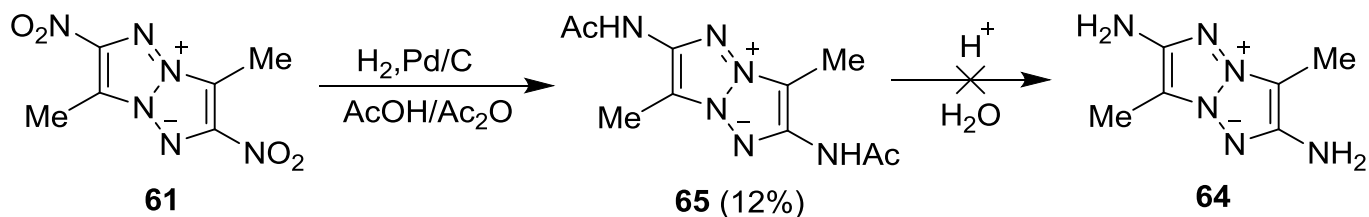
Схема 22



1.1.6. Введение эксплозифорных групп в неаннелированные 1,3a,4,6a-тетразапенталены

Нитрование неаннелированных тетразапенталенов было изучено немецкими исследователями (Схема 23).¹⁵ Нитрование соединения **60** в серно-азотной кислотной смеси приводит к динитросоединению **61** с выходом 50%. Последнее так же может быть получено заместительным нитрованием дикарбоновой кислоты **61** в серно-азотной смеси, через промежуточное мононитропроизводное **62** (выход 80%).

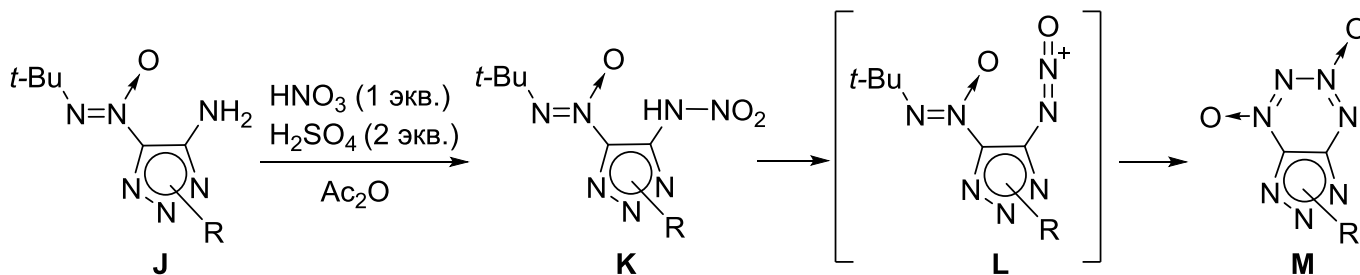
Схема 25



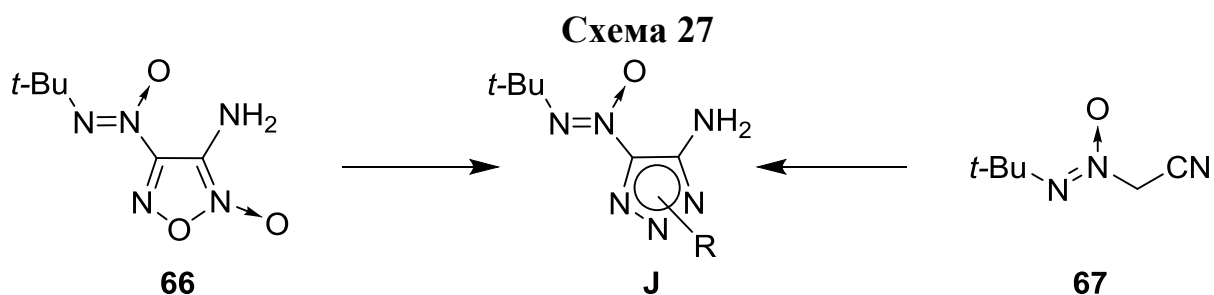
1.2. Методы синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазолами

Общим методом синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов **M**, аннелированных *N*-замещенными 1,2,3-триазолами является реакция амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолов **J** с системой реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ (Схема 26). Предполагается, что процесс проходит через образование нитрамина **K**, из которого генерируется ион оксодиазония **L**, циклизующийся в триазоло-ТДО **M**.

Схема 26

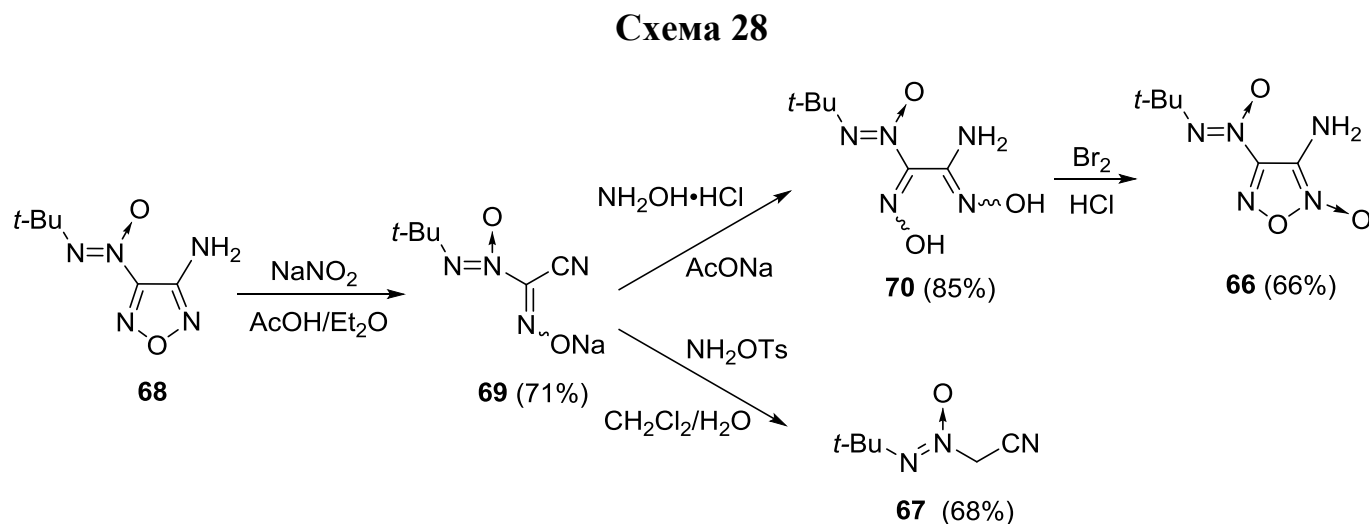


В литературе описано два основных подхода к синтезу амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолов **J**. Их предшественником в первом подходе является амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксан **66**, а во втором подходе – *трет*-бутил-*NNO*-азоксиацетонитрил **67** (Схема 27).



1.2.1. Синтез предшественников амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолов

Чураковым и сотрудниками были разработаны методы синтеза амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуросана¹⁷ **66** и (*tert*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила¹⁸ **67** из общего исходного – 3-амино-4-(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуразана **69** (Схема 28). Аминофуразан **68** под действием нитрозирующего реагента был превращен в натриевую соль цианоксима **69** с выходом 71%. Реакция последнего с гидроксиламином приводит к глиоксиму **70**, циклизация которого под действием брома в соляной кислоте дает амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуросан **66**. Восстановительное аминирование натриевой соли цианоксима **69** с помощью NH_2OTs приводит к (*tert*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрилу **67** с выходом 68%.



1.2.2. Синтез амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолов

Первый подход к синтезу амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолов¹⁹ **73** из амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана **66** представлен на Схеме 29. Реакция фуроксана **66** с алифатическими аминами приводит к образованию триазол-*N*-оксидов **71a–c** с выходами 30–80% (Таблица 6). Восстановление последних цинком в системе уксусная кислота/этиловый спирт дает амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолы **72a–c**, а также побочные амино(*трет*-бутилазо)-1,2,3-триазолы **73a–c**. Наиболее высокие выходы на обеих стадиях синтеза имеют соединения **71c–73c**, содержащие с *трет*-бутильную группу на триазольном цикле.

Схема 29

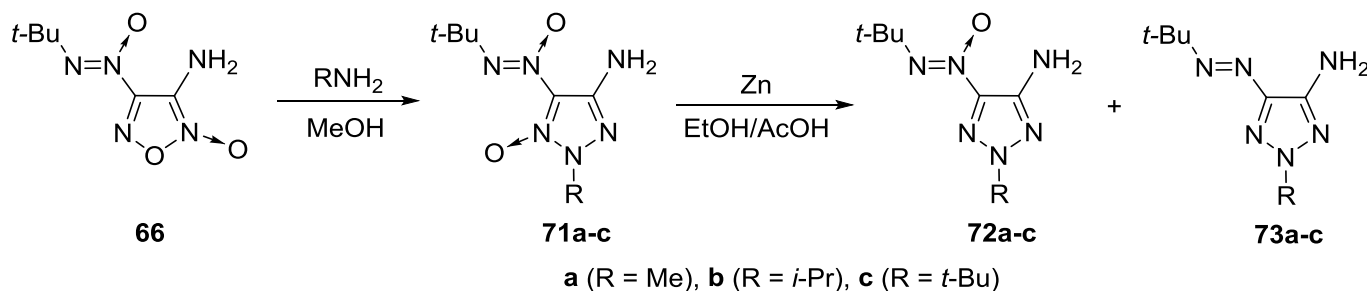
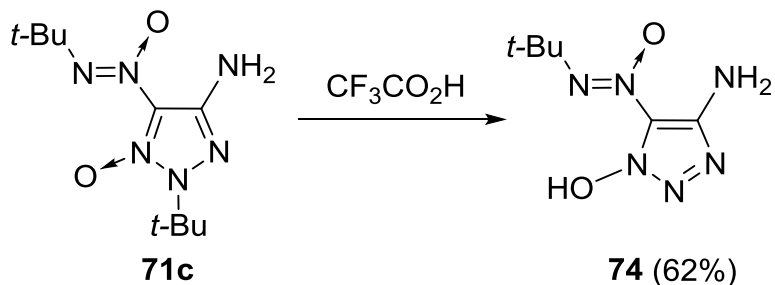


Таблица 6. Выходы триазолов **71–73**.

Соединение	Выход, %		
	71	72	73
a	30	30	30
b	69	23	37
c	80	48	30

Отметим, что элиминирование *трет*-бутильной группы в триазол-*N*-оксиде **71c** под действием трифторуксусной кислоты приводит к 1-гидрокситриазолу **74** с выходом 62% (Схема 30).

Схема 30

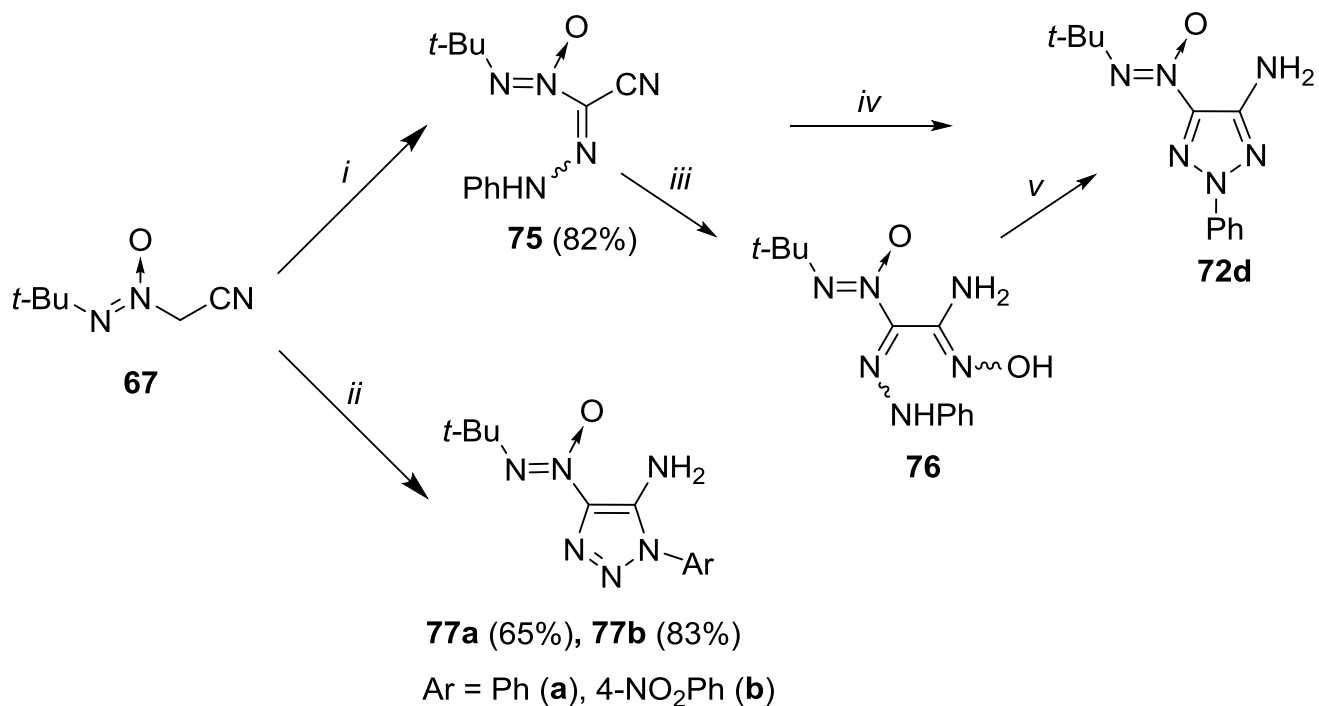


Второй подход к синтезу амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолов основан на реакциях *tert*-бутил-*NNO*-азоксиацетонитрила **67**, содержащего активное метиленовое звено (Схема 31).

Взаимодействие нитрила **67** с хлоридом фенилдиазония в присутствии ацетата натрия приводит к цианогидразону **75** с выходом 82%.²⁰ Реакция гидразона **75** с избытком $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в присутствии основания даёт аминоглиоксим **76** с выходом 88%. Нагревание последнего при 150 °С с избытком AcONa в ДМФА в течение 30 мин приводит к амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолу **72d** с выходом 25%. Триазол **72d** можно получить напрямую из гидразона **75** путем реакции последнего с гидрохлоридом гидроксиламина и AcONa в ДМФА при 150 °С. Выход триазола **72d** в этом случае составляет 28%.

Реакция *tert*-бутил-*NNO*-азоксиацетонитрила **67** с ариламидами в присутствии 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) приводит к 5-амино-1-арил-4-(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-1*H*-1,2,3-триазолам **77a,b** с хорошими выходами (см. Схему 31).

Схема 31

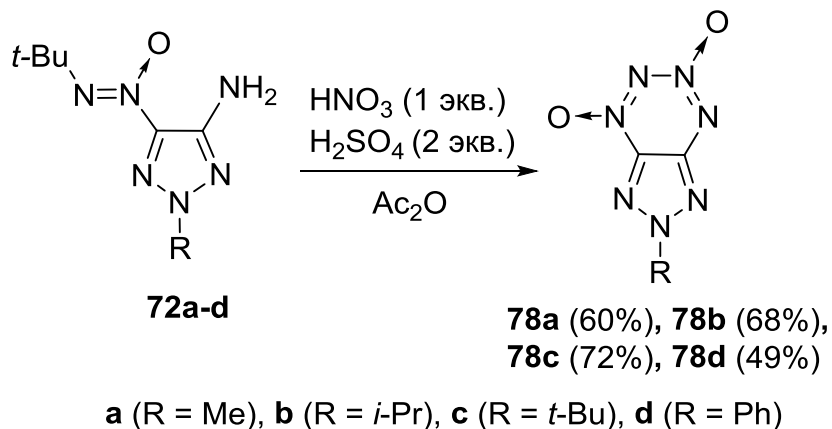


i: Ph-N₂⁺Cl⁻, AcONa, EtOH/H₂O; *ii*: ArN₃, ДБУ; *iii*: NH₂OH·HCl, NaHCO₃, MeOH, 35 °C, 3 ч, 88%; *iv*: AcONa, ДМФА, 150 °C, 30 мин, 25%; *v*: NH₂OH·HCl, AcONa, ДМФА, 150 °C, 30 мин, 28%.

1.2.3. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов из аминок(трет-бутил-NNO-азокси)-1,2,3-триазолов

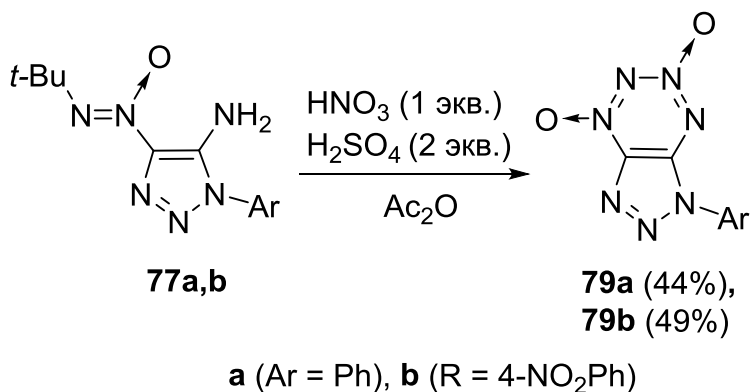
Реакция аминок(трет-бутил-NNO-азокси)-1,2,3-триазолов **72a-d** с системой реагентов HNO₃/H₂SO₄/Ac₂O приводит к замыканию тетразинового цикла и образованию триазоло-ТДО **78a-d** с хорошими выходами (Схема 32).²⁰

Схема 32



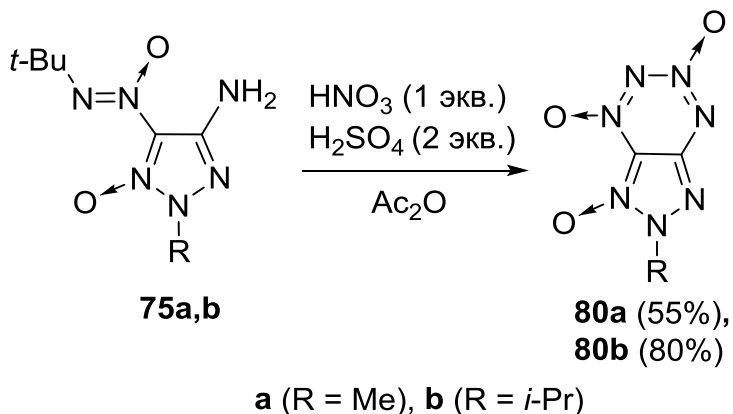
Аналогичная циклизация триазолов **77a,b** дает триазоло-ТДО **79a,b** с выходами 44–49% (Схема 33).²⁰

Схема 33



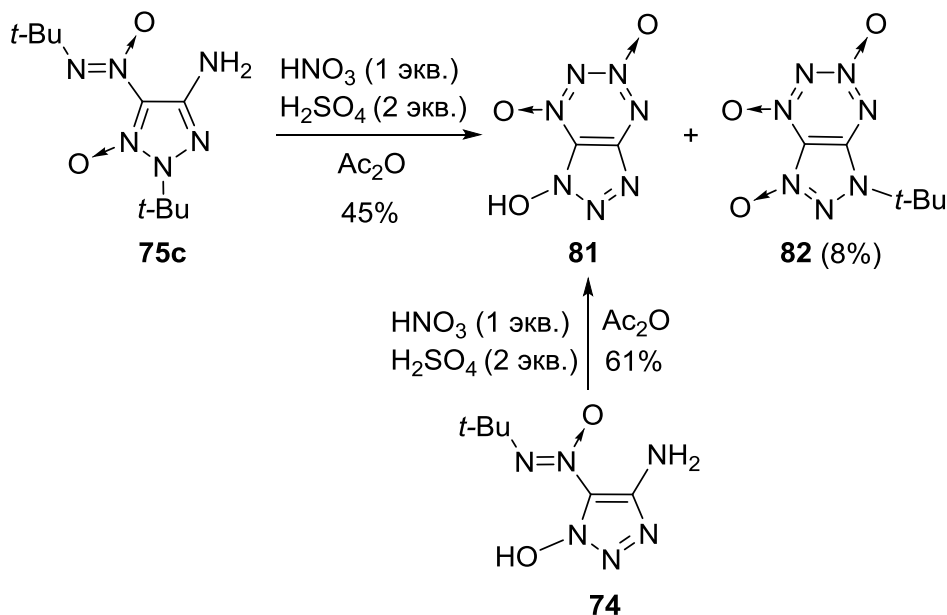
Замыкание триазол-*N*-оксидов **75a,b** под действием системы реагентов HNO₃/H₂SO₄/Ac₂O приводит к соответствующим триазоло-ТДО **80a,b** (Схема 34).²¹

Схема 34



Аналогичная циклизация триазол-*N*-оксида **75c** приводит к элиминированию *tert*-бутильной группы и образованию гидрокситриазоло-ТДО **81** с выходом 45% (Схема 35).²¹ Еще одним продуктом реакции является триазоло-ТДО **82**, который получается с выходом 8%. Также гидрокситриазоло-ТДО **81** можно получить из соответствующего гидрокситриазола **74** с более высоким выходом (61%).²¹

Схема 35



1.2.4. Получение незамещенного [1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида

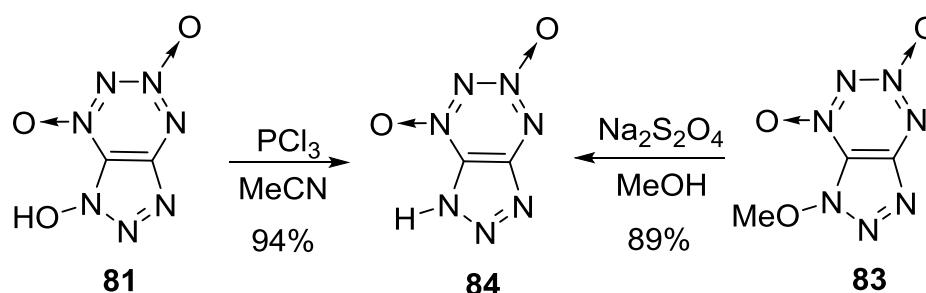
Чураков и сотрудники разработали три метода синтеза [1,2,3]триазоло[4,5-

e)[1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида **84**.²²

Первый метод – это восстановление гидрокситриазоло-ТДО **81** под действием PCl_3 в ацетонитриле (Схема 36).²² Реакция проходит при комнатной температуре за 18 ч с выходом 94%.

Второй способ – это восстановление метоксизамещенного триазоло-ТДО **83** с помощью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в метаноле при комнатной температуре.²² Выход триазоло-ТДО **84** составляет 89%.

Схема 36



Третий метод синтеза триазоло-ТДО **84** основан на реакции *O*-замещенных производных гидрокситриазоло-ТДО **83**, **85**, **86** с триэтиламином (Схема 37, Таблица 7).²²

Схема 37



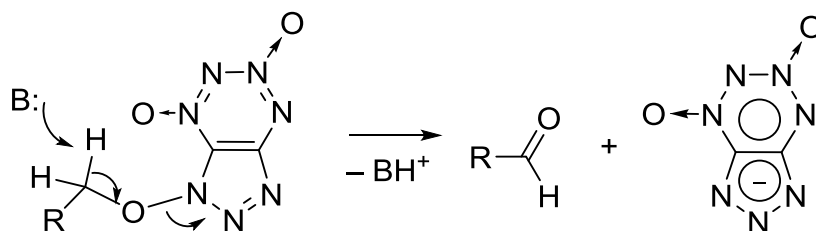
Таблица 7. Синтез триазоло-ТДО **85**.

Исходное соединение	R	Выход 85 ,%
87	Me	77
85	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$	80

86	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}$	80
----	--	----

Авторы предполагают,²² что механизм этой реакции включает стадию отрыва протона и разрыв связи N–O с образованием аниона триазоло-ТДО **84** и альдегида (Схема 38). Легче всего реакция проходит в случае соединений **85** и **86**, содержащих подвижные метиленовые протоны. В то же время, анион триазоло-ТДО **84** является хорошо уходящей группой, поэтому реакция успешно проходит даже в случае *O*-метильного гидрокситриазоло-ТДО **83**.

Схема 38

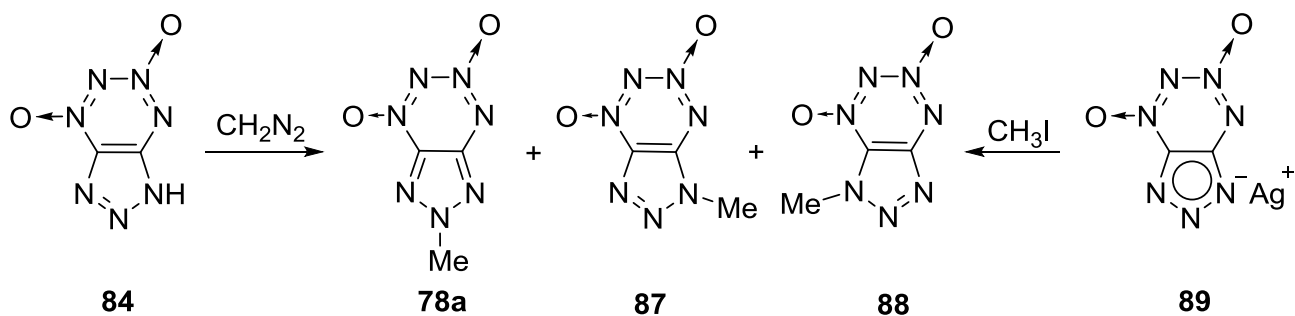


1.2.5. Алкилирование [1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида

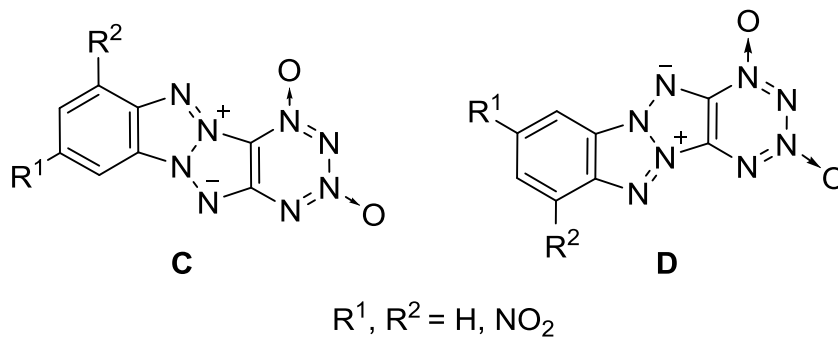
Метилирование триазоло-ТДО **84** диазометаном приводит к образованию трёх изомеров **78a**, **87** и **88** с общим выходом 34% (Схема 39).²² По данным ЯМР ^1H соотношение изомеров **78a** : **87** : **88** составляет 33 : 41 : 26.

При метилировании Ag-соли **89** метилиодидом в ацетонитриле также образуются три изомера (общий выход 83%). Соотношение изомеров **78a** : **87** : **88** = 56 : 30 : 14 (по ЯМР ^1H).²²

Схема 39



Таким образом, на сегодняшний день в литературе описаны методы синтеза аннелированных и неаннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенов, а также ряда 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным циклом, которые могут являться интермедиатами для получения целевых соединений **C** и **D**.



2. Часть вторая

2.1. Методы синтеза *N*-(азокси)азолов

Впервые *N*-(азокси)азолы, в которых азоксигруппа связана с атомом азота гетероцикла, были синтезированы в 1990 г. (Схема 40, Таблица 8).²³ Реакция *N*-аминофталимида **90** с алифатическим и ароматическими нитрозосоединениями **92–93** в присутствии фенилиодозодиацетата ($PhI(OAc)_2$) в хлористом метиле приводит к *N*-(азокси)фталимидам **95–97** с выходами 60–68%. Аналогичная реакция 4-амино-

1,2,4-триазола **91** с *орто*-нитрозотолуолом **93** в присутствии PhI(OAc)₂ дает *N*-(азокси)-1,2,4-триазол **98** с выходом 65%.

Схема 40

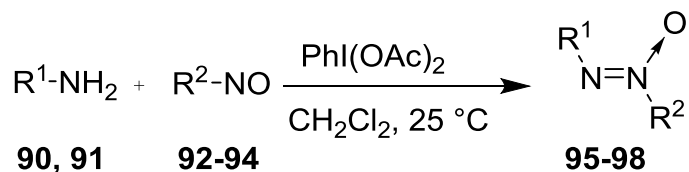
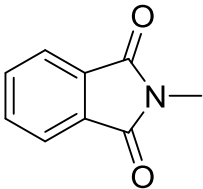
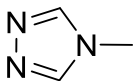
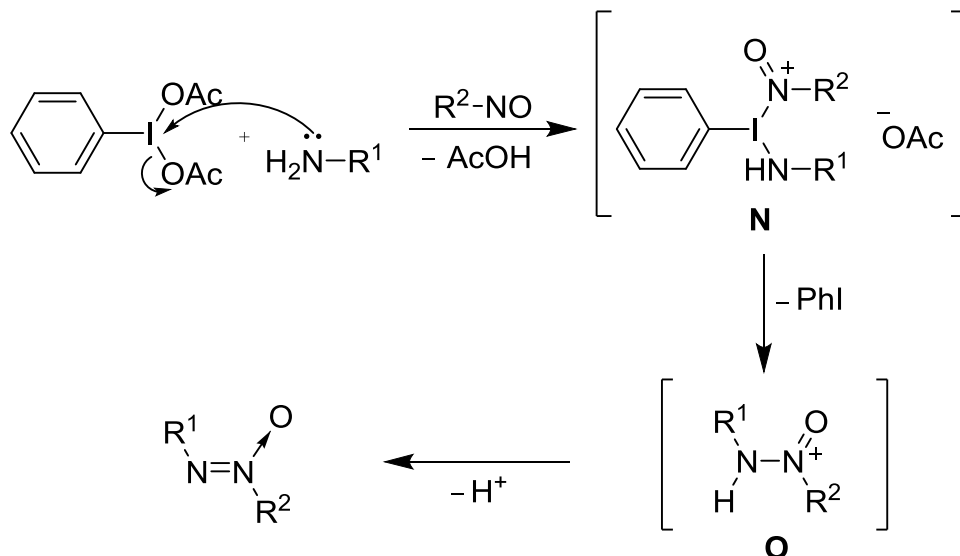


Таблица 8. Синтез *N*-(азокси)азолов **95–98**.

Продукт реакции	R ¹	R ²	Выход, %
95		<i>t</i> -Bu	60
96		2-CH ₃ C ₆ H ₄	64
97		C ₆ H ₅	68
98		2-CH ₃ C ₆ H ₄	65

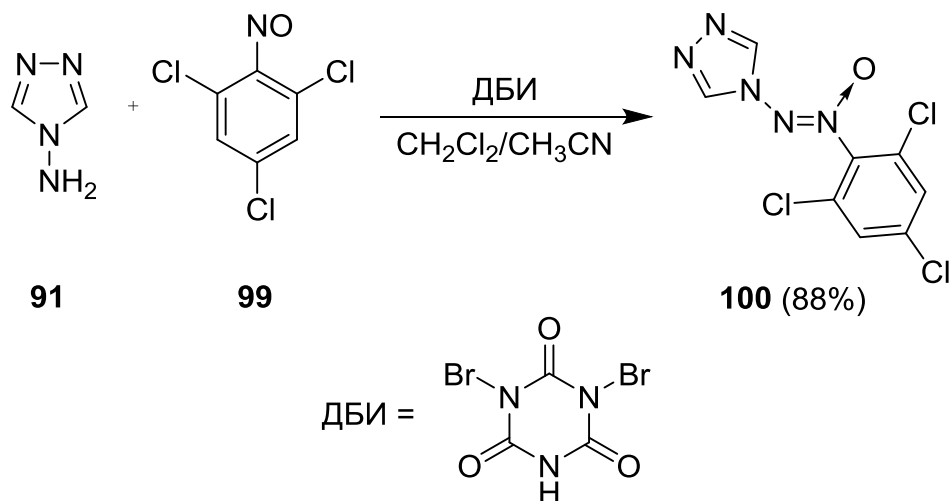
Авторы предполагают, что механизм реакции синтеза *N*-(азокси)азолов под действием PhI(OAc)₂ включает следующие стадии (Схема 41). На первой стадии происходит образование интермедиата **N**. Элиминирование молекулы иодбензола из этого интермедиата приводит к катиону **O**. Депротонирование последнего дает азоксисоединение.

Схема 41



Другим реагентом для синтеза *N*-(азокси)азолов из *N*-(амино)азолов и нитросоединений является дибромизоциануровая кислота (ДБИ). Реакцией 4-амино-1,2,4-триазола **91** и 2,4,6-трихлорнитрозобензола **99** в присутствии ДБИ получен *N*-(азокси)-1,2,4-триазол **100** с выходом 88% (Схема 42).²⁴

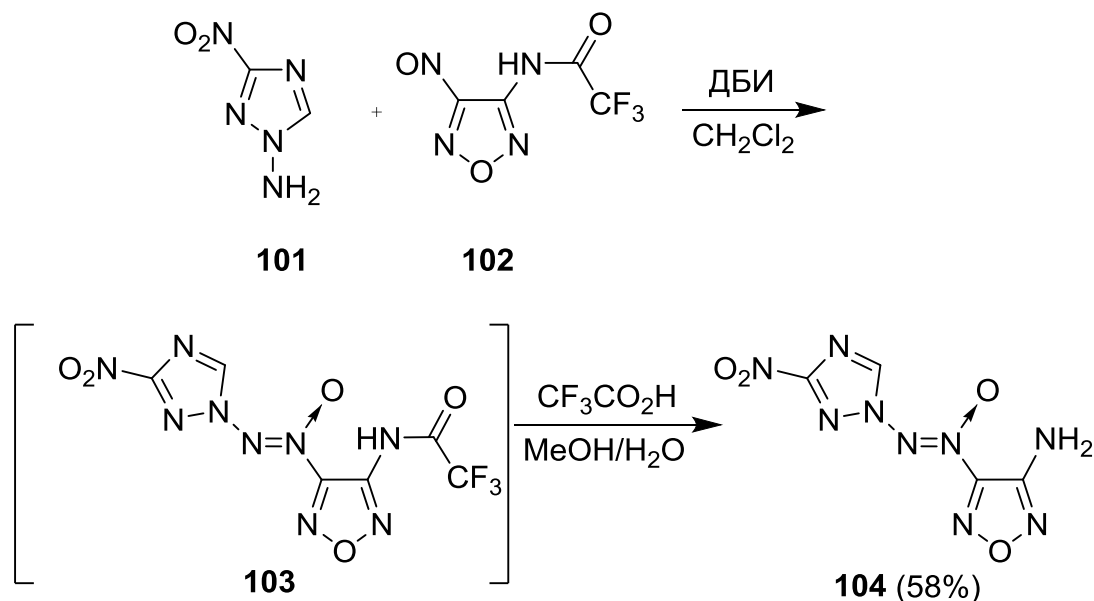
Схема 42



Метод синтеза *N*-(азокси)азолов с использованием ДБИ был применен для получения первых представителей энергоемких *N*-(азокси)азолов – замещенных [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов.²⁵ Реакция 1-амино-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола **101** с нитрозофуразаном **102** в присутствии ДБИ в хлористом

метилена приводит к азоксифурану **103** (Схема 43). Последний без дополнительной очистки подвергают гидролизу в кислой среде для снятия трифторацетильной защитной группы, что приводит к аминифурану **104** с выходом 58%.

Схема 43



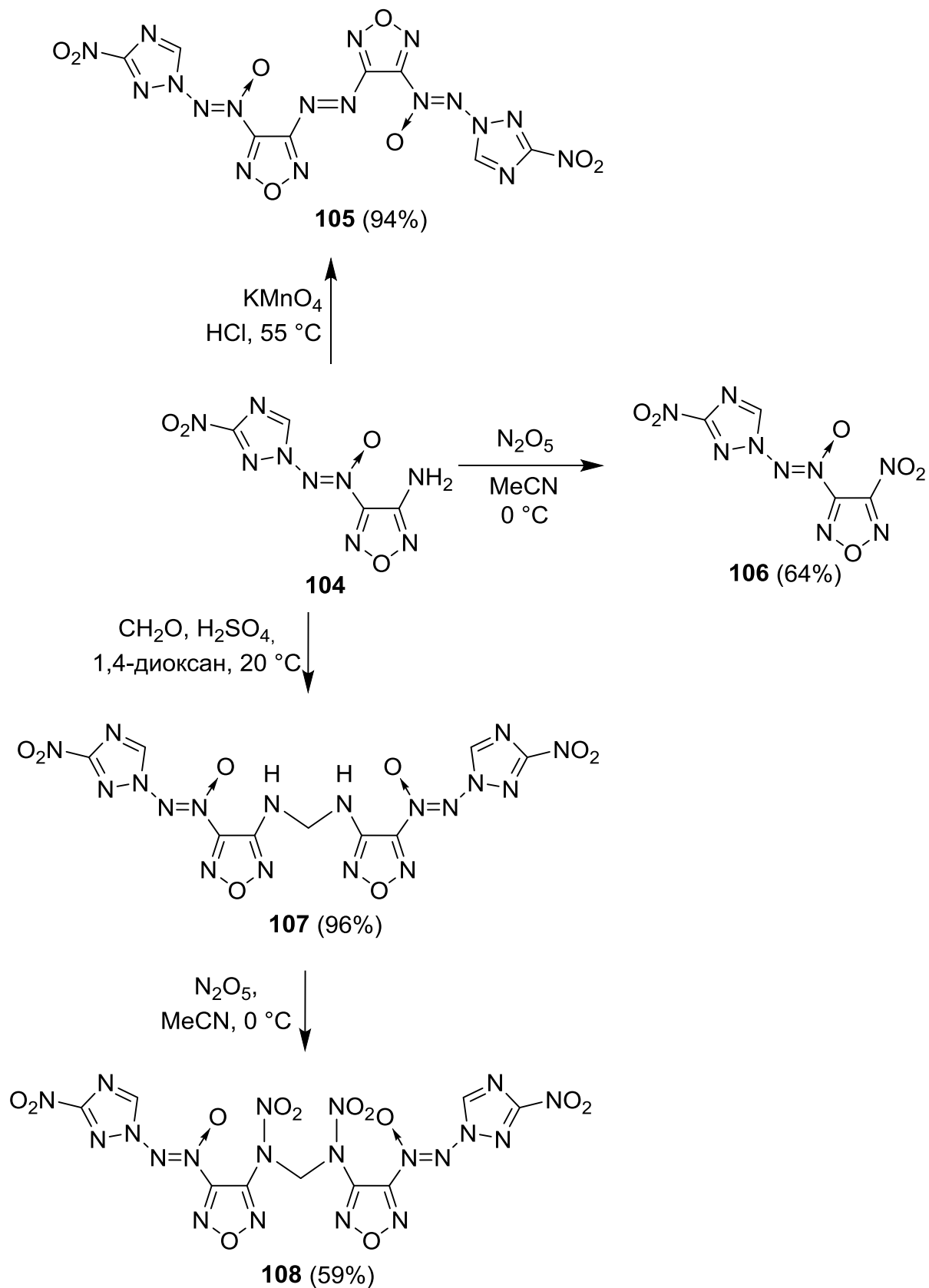
Превращения аминогруппы в фуране **104** позволили получить ряд высокоэнергетических [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуранов **104–108** (Схема 44).²⁵

Азофуран **105** был синтезирован с высоким выходом из аминифурана **104** окислением перманганатом калия в соляной кислоте при 55 °С.

Окисление аминифурана **104** под действием избытка N_2O_5 привело к нитрофурану **106** с выходом 64%.

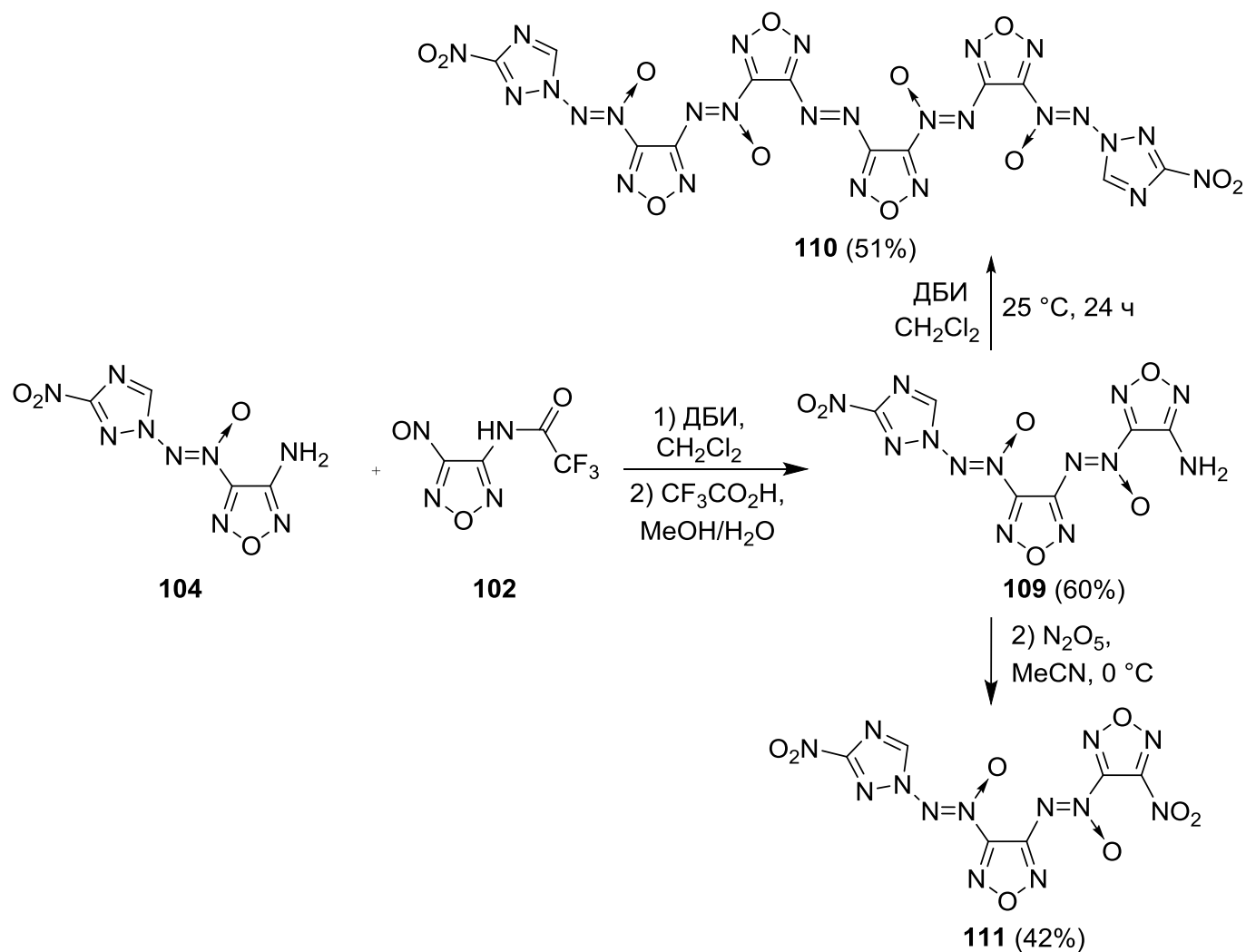
Метилендинитраминофуран **108** был получен из аминифурана **104** в 2 стадии. На первой происходит конденсация аминифурана **104** с формальдегидом в присутствии серной кислоты с образованием метиленамина **107**. Нитрование последнего под действием N_2O_5 в ацетонитриле дает метилендинитрамин **108** с выходом 59%.

Схема 44



Взаимодействием аминифуразана **104** с нитрозофуразаном **102** в присутствии ДБИ в ацетонитриле с последующим гидролизом в кислой среде был получен аминифуразан **109** с выходом 60% (Схема 45).²⁶ Аминифуразан **109** превращен в азофуразан **110** под действием ДБИ в хлористом метиле с выходом 51%. Окисление аминогруппы в этом соединении под действием избытка N_2O_5 привело к нитрофуразану **111** с выходом 42%.

Схема 45



2.2 Физико-химические и энергетические характеристики *N*-(азокси)триазолов

Физико-химические, энергетические характеристики и чувствительность к удару и трению для [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **104**–

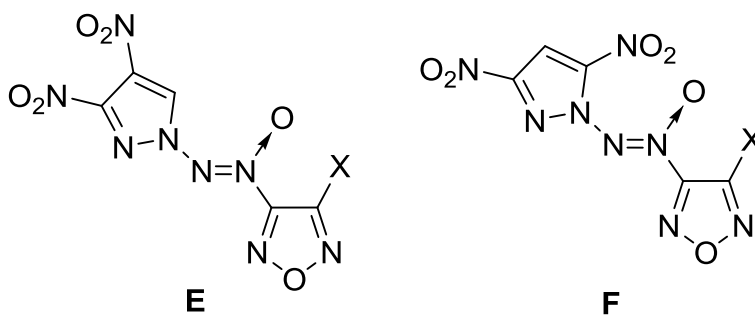
106 и **108** приведены в Таблице 9. Эти соединения обладают высокой термической стабильностью (147–228 °С), высокими экспериментальными значениями энтальпии образования (+576 ÷ +747 ккал·кг⁻¹). В числе недостатков этих веществ можно отметить невысокую плотность (1.77–1.80 г·см⁻³) и невысокий коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.42$ –0.71.

Таблица 9. Физико-химические и энергетические характеристики [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **104–106** и **108** в сравнении с гексогеном (RDX).

Соединение	104	105	106	108	Гексоген (RDX)
Формула	C ₄ H ₃ N ₉ O ₄	C ₄ H ₁ N ₉ O ₆	C ₈ H ₂ N ₁₈ O ₈	C ₉ H ₄ N ₂₀ O ₁₂	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆
МВ ^[a] (г·моль ⁻¹)	241	271	478	584	222
$d^{[b]}$ (г·см ⁻³)	1.78	1.80	1.77	1.79 ^[o]	1.82 ^[q]
$T_{пл}^{[c]}$ (°С)	200	117	–	–	204 ^[q]
$T_{вир}^{[d]}$ (°С)	200	228	184	147	204 ^[q]
$\alpha^{[e]}$	0.42	0.71	0.47	0.6	0.67
$N^{[f]}$ (%)	52.28	46.49	52.72	47.95	37.84
$\Omega_{CO}^{[g]}$ (%)	–9.96	8.86	–3.35	2.74	0
$\Omega_{CO_2}^{[h]}$ (%)	–36.51	–14.76	–30.13	–21.92	–21.62
ΔH_f° ^[i] (ккал·кг ⁻¹)	+584	+576	+747	+588	+72 ^[q]
$V_{дет}^{[j]}$ (км·с ⁻¹)	8.71 ^[p]	8.83 ^[p]	8.69 ^[p]	8.79 ^[p]	8.96 ^[p] 8.75 ^[q]
$P_{дет}^{[k]}$ (ГПа)	33.9 ^[p]	36.2 ^[p]	34.0 ^[p]	35.5 ^[p]	36.6 ^[p] 35.0 ^[q]
$Q_{дет}^{[l]}$ (ккал·кг ⁻¹)	1425 ^[p]	1609 ^[p]	1539 ^[p]	1570 ^[p]	1479 ^[p] 1512 ^[q]
$IS^{[m]}$ (Дж)	9	2	1	2	7.5 ^[q]
$FS^{[n]}$ (Н)	210	35	23	65	120 ^[q]

[a] Брутто-формула. [b] Плотность, измеренная порошковым рентгеноструктурным анализом при 25 °С [c] Температура плавления по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). [d] Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК. [e] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой $C_xH_yN_wO_z$, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [f] Содержание азота. [g] Кислородный баланс (в расчете на CO). [h] Кислородный баланс (в расчете на CO₂). [i] Энтальпия образования, определенная экспериментально. [j] Скорость детонации. [k] Давление детонации. [l] Теплота взрыва. [m] Чувствительность к удару. [n] Чувствительность к трению. [o] Плотность, измеренная с помощью гелиевого пикнометра при 298 К. [p] Рассчитано с помощью программы Shock and Detonation (S&D) Version 4.5.²⁷ [q] Лит.²⁸

Таким образом, на сегодняшний день известен подход к синтезу ряда энергоемких замещенных [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов из 1-амино-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола (**101**) и трифторацетиламинонитрозофуразана **102**. Полученные энергоемкие *N*-(азокси)-1,2,4-триазолы являются термически стабильными, обладают высокой энтальпией образования, однако их плотности и содержание в них кислорода не высоки. Разработанный подход к синтезу *N*-(азокси)-1,2,4-триазолов может быть использован для получения целевых замещенных [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **E** и **F**.



III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами

*Если ты не сделал ни одной попытки
попасть в цель, то ты промахнулся на все сто.*

Уэйн Грецки

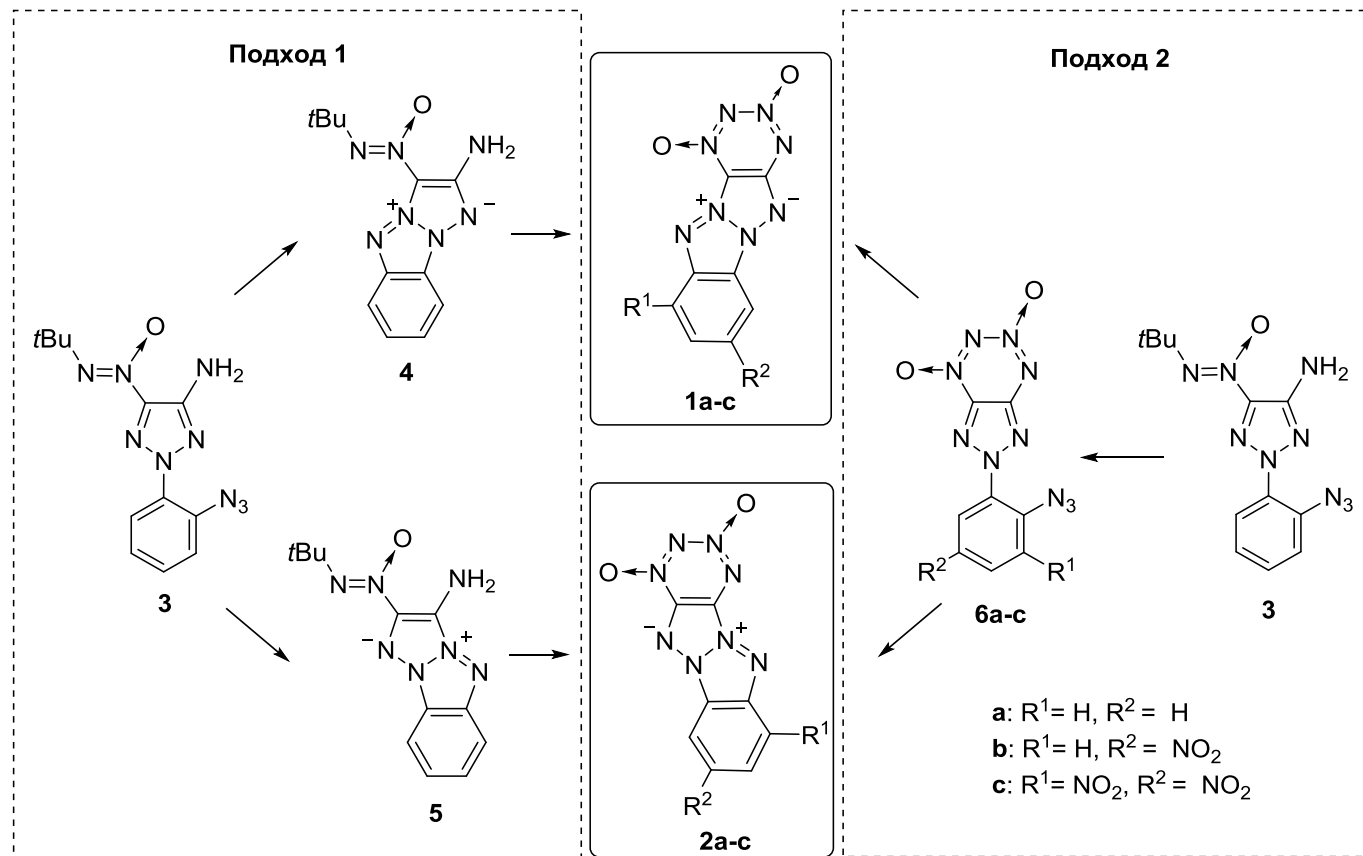
Первая цель настоящей работы заключается в разработке методов синтеза неизвестных ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетраазапенталенами (Схема 46). Целевыми соединениями являются изомерные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды **1а-с** и **2а-с**, аннелированные бензо-, нитробензо- и динитробензо-1,3а,4,6а-тетраазапенталенами. Для получения целевых тетразино-тетраазапенталенов **1а-с** и **2а-с** мы предложили два синтетических подхода исходя из амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3**.

Первый подход заключается в формировании сначала тетраазапенталеновой системы с образованием амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов **4** и **5** с последующим замыканием ТДО-цикла.

Второй подход включает образование сначала триазоло-ТДО **6а-с**, содержащего 2-азидоарильный заместитель, с последующим замыканием тетраазапенталеновой системы.

В начале будет рассмотрен синтез амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3**. Затем будет описано получение ключевых промежуточных соединений **4**, **5**, **6а-с** и их превращение в целевые тетразино-тетраазапенталены **1а-с** и **2а-с**.

Схема 46



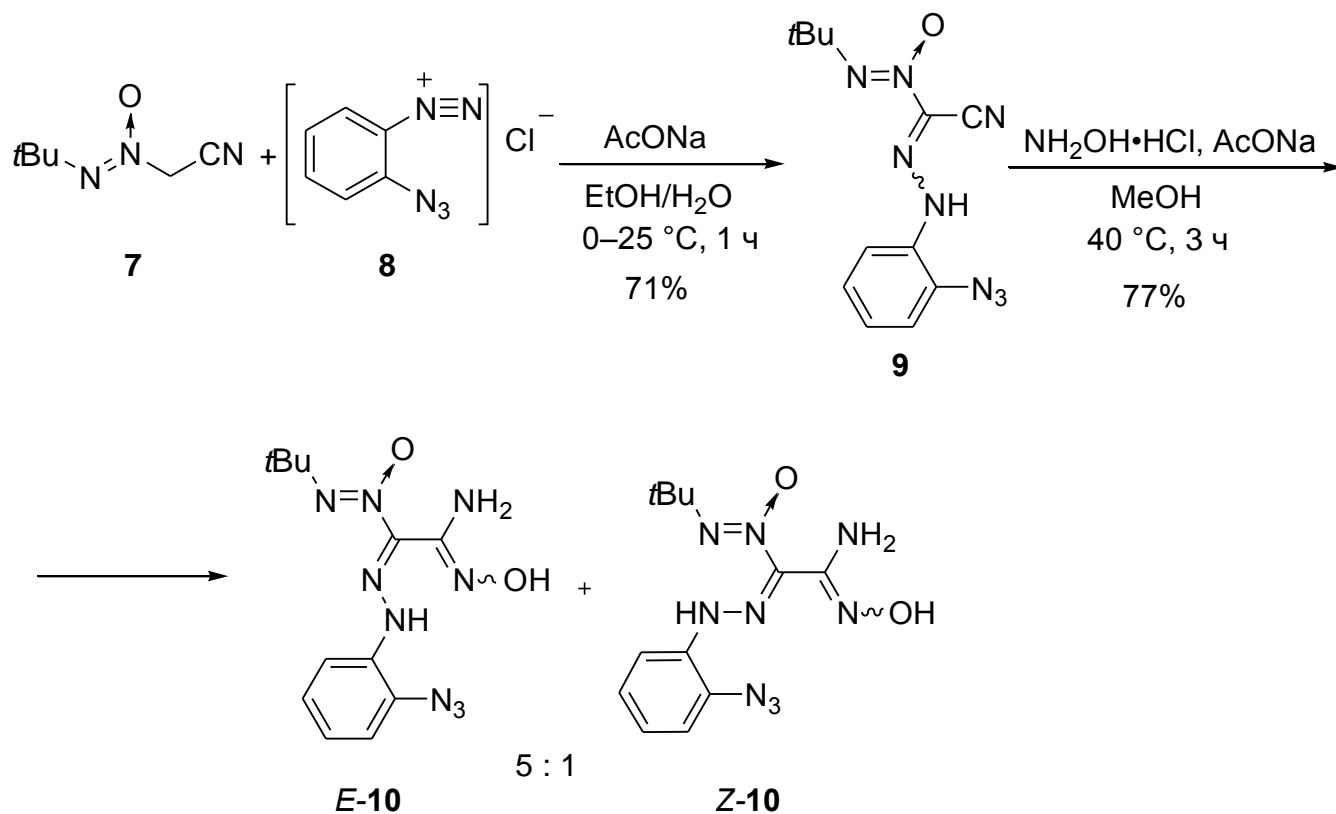
1.1. Первый синтетический подход к тетразино-тетраазапенталенам 1a-c и 2a-c

1.1.1. Синтез амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)триазола 3

Ранее в нашей лаборатории был разработан метод синтеза 4-амино-5-(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-2-фенил-2*H*-1,2,3-триазола из *tert*-бутил-*NNO*-азоксиацетонитрила (см. Литературный обзор, Раздел 1.2.2, Схема 31). Мы проверили возможность применения этого метода для получения амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)триазола 3 (Схема 47). На первой стадии синтеза вместо хлорида фенилдиазония мы использовали хлорид *орто*-азидофенилдиазония. Реакция нитрила 7 с хлоридом *орто*-азидофенилдиазония 8 в присутствии ацетата натрия в водном этаноле приводит к цианогидразону 9 с хорошим выходом (71%). Соединение 9 представляет собой светло-коричневые кристаллы, т.пл. 135–137 °С. Реакция цианогидразона 9 с 3-х кратным мольным избытком NH₂OH·HCl в

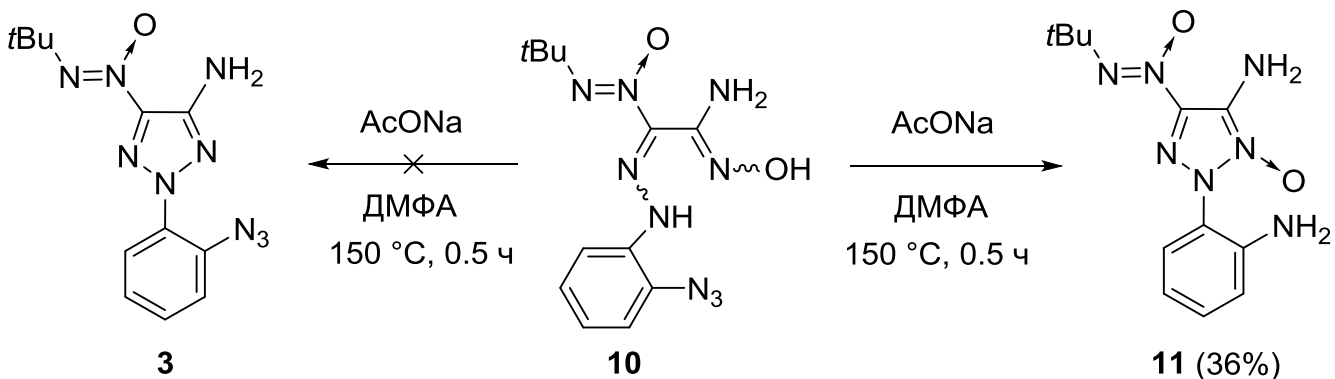
присутствии ацетата натрия при 40 °С приводит к аминоксиму **10** с выходом 77%. В растворе в CD₂Cl₂ это соединение существует в виде смеси *E/Z*-изомеров в соотношении 5 : 1 (по данным ЯМР ¹H).

Схема 47



Нагревание аминоксима **10** с избытком AcONa в ДМФА при 140 °С в течение 30 мин вместо ожидаемого амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** приводит к образованию триазол-*N*-оксида **11** с 2-аминофенильным заместителем с выходом 36% (Схема 48).

Схема 48



Строение триазол-*N*-оксида **11** подтверждено рентгеноструктурным анализом (Рис. 1).

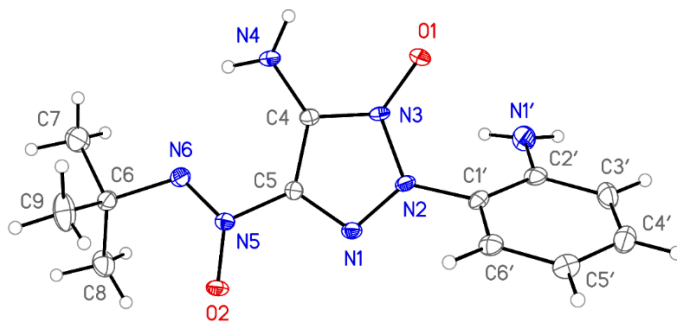
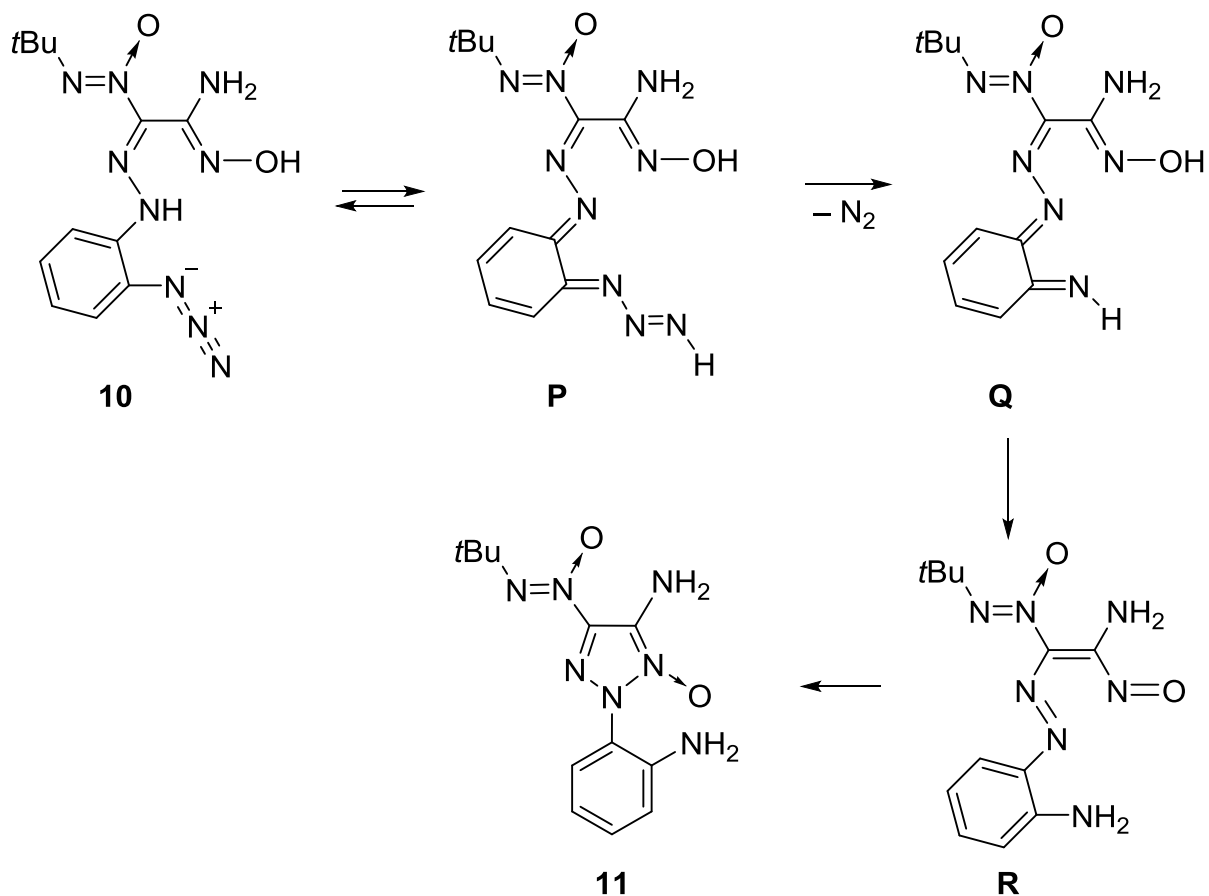


Рис. 1. Структура триазола **11** по данным РСА.

По-видимому, превращение амидоксима **10** в триазол-*N*-оксид **11** представляет собой внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс с участием азидогруппы. Предполагаемый механизм этой новой реакции приведен на Схеме 49. Он включает миграцию протона от фрагмента гидразона к азидогруппе с образованием интермедиата **P**, элиминирование молекулы азота, что приводит к имину **Q**. Затем происходит миграция протона с образованием аминогруппы (интермедиат **R**) и последующее замыкание триазол-1-оксидного цикла. Фактически азидогруппа играет роль внутримолекулярного окислителя, который приводит к образованию вицинально расположенных азо- и нитрозогрупп, которые циклизуются с образованием триазол-1-оксидного цикла.

Схема 49

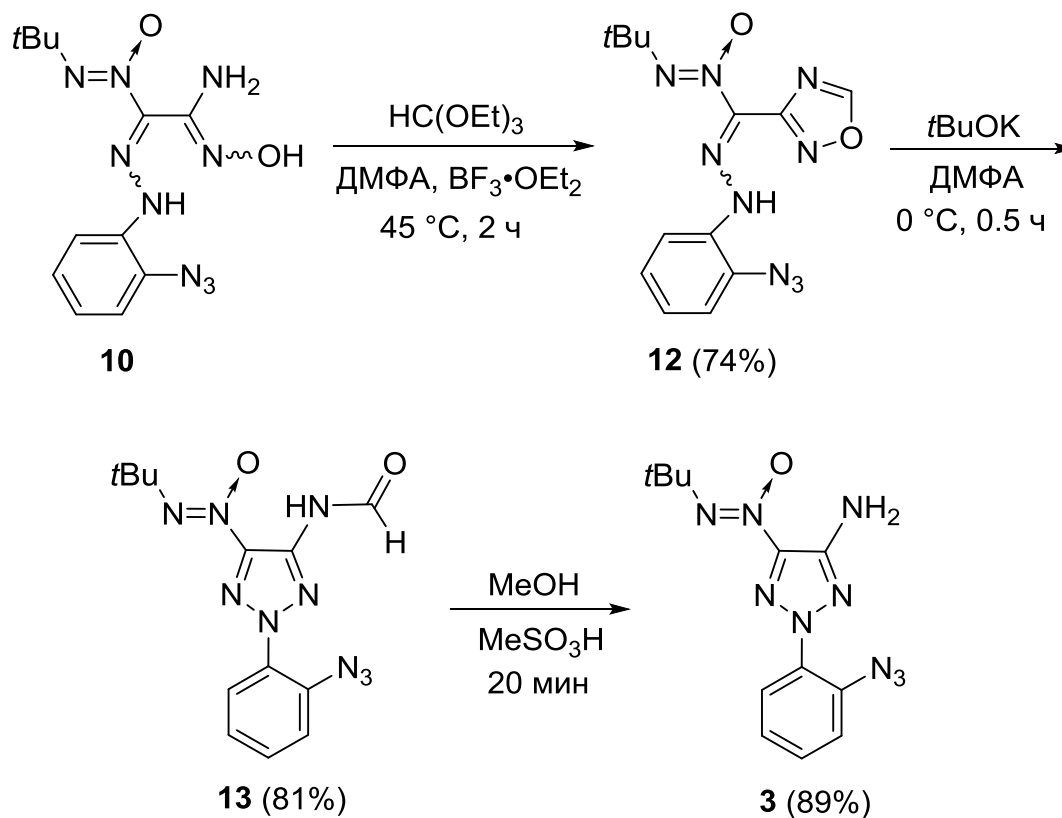


В связи с вышесказанным мы предложили новый метод превращения амидоксима **10** в амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазол **3** (Схема 50) с использованием известного трехстадийного подхода,²⁹ основанного на перегруппировке Боултона-Катрицкого.

Реакция амидоксима **10** с триэтилортоформиатом в присутствии эфирата трифторида бора привела к оксадиазолу **12** с выходом 74%. В растворе в CD_2Cl_2 это соединение существует в виде смеси *E/Z*-изомеров в соотношении 5 : 1 (по данным ЯМР 1H). Перегруппировка оксадиазола **12** под действием *трет*-бутилата калия в ДМФА дала формиламинотриазол **13** с выходом 81%. Снятие формильной группы триазола **13** под действием метансульфокислоты в метаноле позволило получить амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазол **3** с выходом 89%. Это соединение

представляет собой светло-желтые кристаллы, плавящиеся с разложением при 168–170 °С.

Схема 50



Строение соединений **3**, **12** и **13** было подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N и ИК. Для оксадиазола **12** был выполнен рентгеноструктурный анализ (Рис. 2).

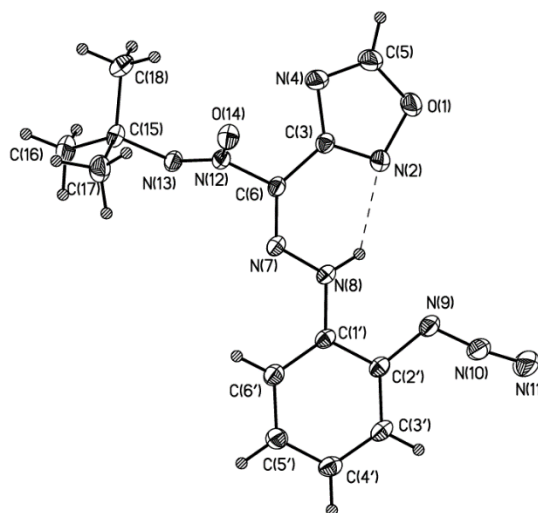
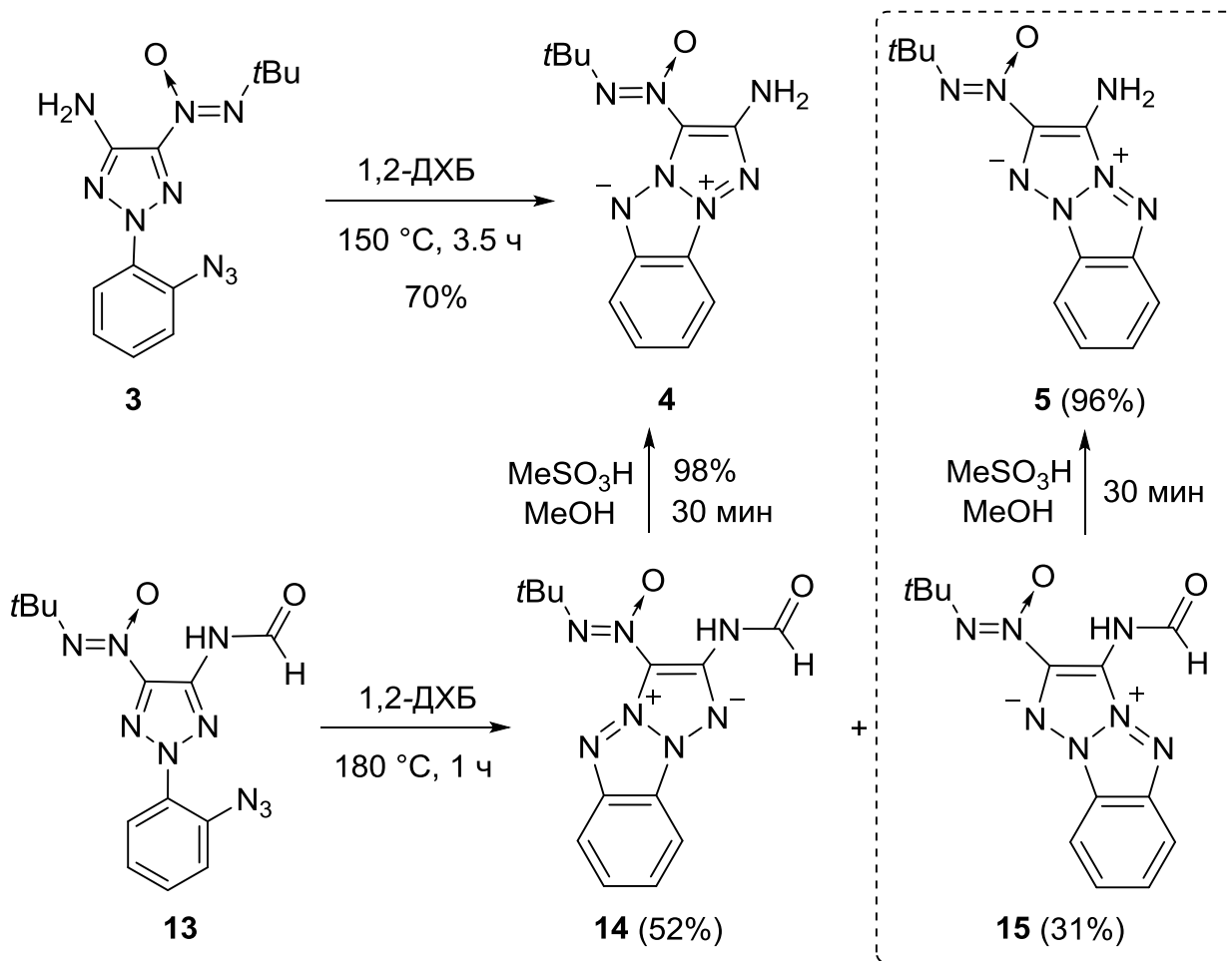


Рис. 2. Структура оксадиазола **12** по данным РСА.

1.1.2. Синтез амина(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов **4** и **5**

Одним из методов получения тетраазапенталенов является термолиз соединений, содержащих 1,2,3-триазольный цикл и азидогруппу в соседних положениях. Обычно реакция проводится в 1,2-дихлорбензоле (1,2-ДХБ), декалине, ДМФА или без растворителя (см. Литературный обзор, раздел 1.1.1, схемы 1 и 2, раздел 1.1.3, схемы 16–18). Мы изучили термолиз амина(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** в 1,2-дихлорбензоле при 150 °С (Схема 51). Циклизация проходит в течение 3.5 ч, при этом образуется только амина(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапентален **4** с выходом 70%. Изомерный тетраазапентален **5** при этом не получается. Циклизацию формиламинотриазола **13** проводили в 1,2-дихлорбензоле при 180 °С в течение 1 ч, в результате чего получилась смесь (формиламино)тетраазапенталенов **14** и **15** с выходами 52 и 31% соответственно. Снятие формильной защитной группы в соединениях **14** и **15** под действием метансульфокислоты в метаноле при 50 °С в течение 30 мин привело к получению аминотетраазапенталенов **4** и **5** с количественными выходами.

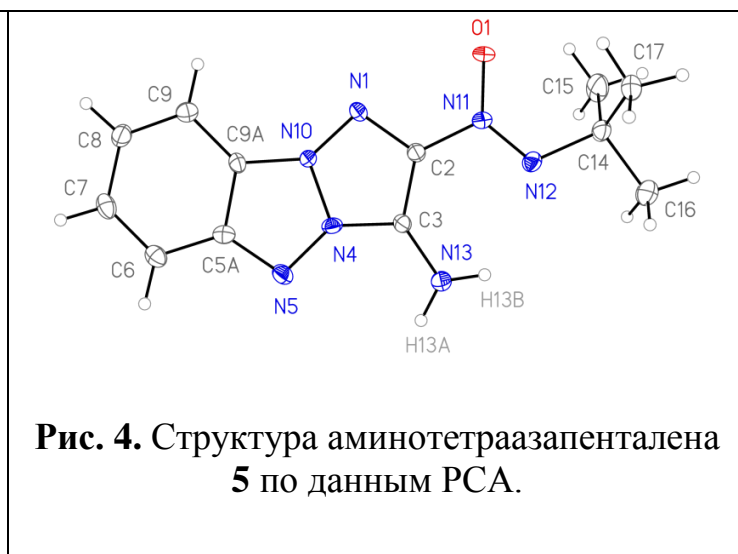
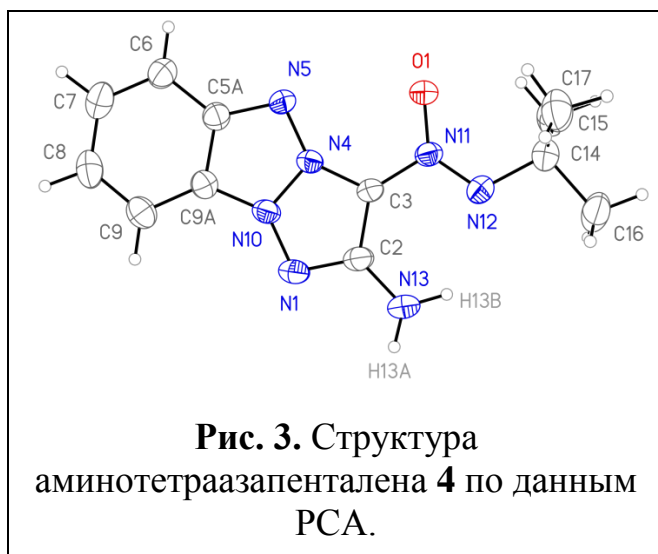
Схема 51



Тетраазапенталены **4** и **5** представляют собой светло-желтые кристаллы. Изомер **4** является термически стабильным соединением, он плавится при 235 °С, а разлагается при 240 °С (по данным ДСК). Изомер **5** имеет более низкую термическую стабильность и плавится с разложением при 193 °С (по данным ДСК). Химическая устойчивость этих соединений, вероятно, связана с наличием в молекуле сильного электроноакцепторного заместителя – *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппы. Предыдущие неудачи в синтезе аминотетраазапенталенов могут быть объяснены наличием электронодонорной метильной группы или слабо электроноакцепторного атома хлора в молекулах исходных соединений. Согласно

квантово-химическим расчетам с использованием метода B3LYP/6-311++g(d,2p),* аминотетраазапентален **4** является более термодинамически стабильным, чем изомер **5** на 3 ккал моль⁻¹.

Структуры аминотетраазапенталенов **4** и **5** были подтверждены монокристалльным рентгеноструктурным анализом (Рис. 3 и 4). Согласно данным рентгеновской дифракции для обеих структур, тетраазапенталеновая система, amino- и азоксигруппы расположены в одной плоскости. Расстояние Н(13В)...N(12) составляет 2.235 Å для соединения **4** и 2.371 Å для соединения **5**, что меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для атомов N и H и, таким образом, указывает на наличие водородной связи.



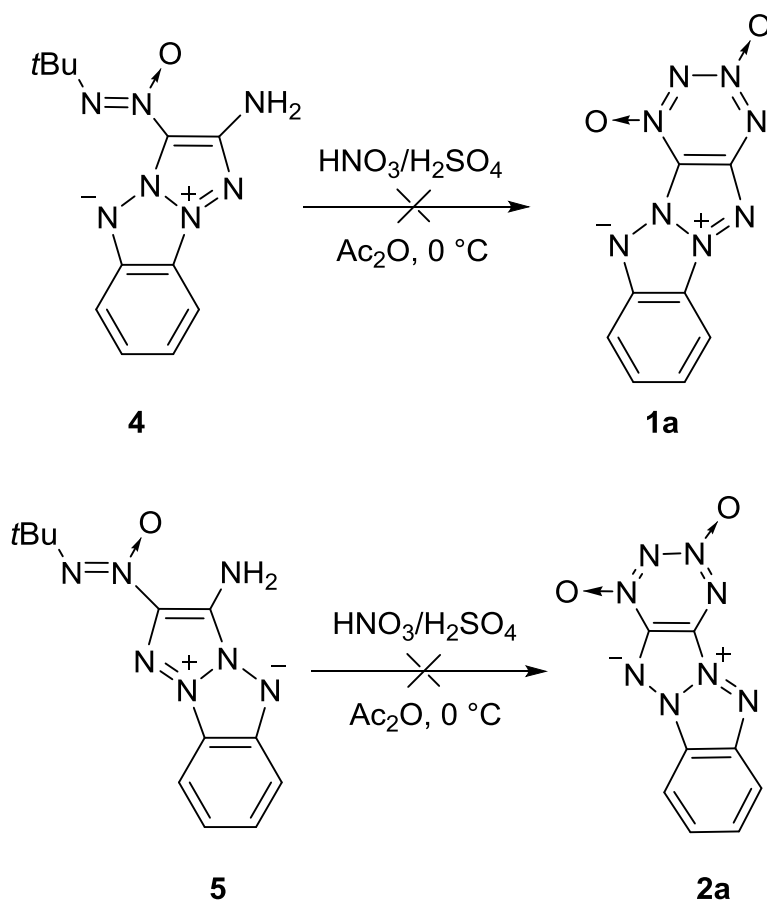
Структуры аминотетраазапенталенов **4** и **5** также были подтверждены спектрами ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ИК-спектрами и масс-спектрами высокого разрешения.

* Оптимизация геометрии и расчёт частот гармонических колебаний (harmonic vibrational frequencies) выполнены с использованием программы Gaussian 09 методом функционала плотности (DFT) с гибридным потенциалом B3LYP и базисом 6-31++G(d,2p). Расчет выполнен к.х.н. А. А. Ворониным (Лаборатория химии нитросоединений ИОХ РАН).

1.1.3. Синтез тетразино-тетраазапенталенов **1a** и **2a** из амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов **4** и **5**

Для синтеза изомерных тетразино-тетраазапенталенов **1a** и **2a** из аминотетраазапенталенов **4** и **5** (Схема 52) была выбрана система реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$, которая ранее успешно использовалась для замыкания ТДО-цикла на 1,2,3-триазолах и 1,2,3-триазол-1-оксидах (см. Литературный обзор, раздел 1.3.3). Однако попытки замыкания ТДО-цикла на обоих веществах не привели к целевым тетразино-тетраазапенталенам **1a** и **2a**. Варьирование соотношения реагентов, порядка их прибавления и условий реакции также не дали результата. В результате образуется сложная смесь неидентифицированных продуктов. В спектрах ЯМР ^{14}N продуктов реакции отсутствуют характерные сигналы ТДО-цикла.

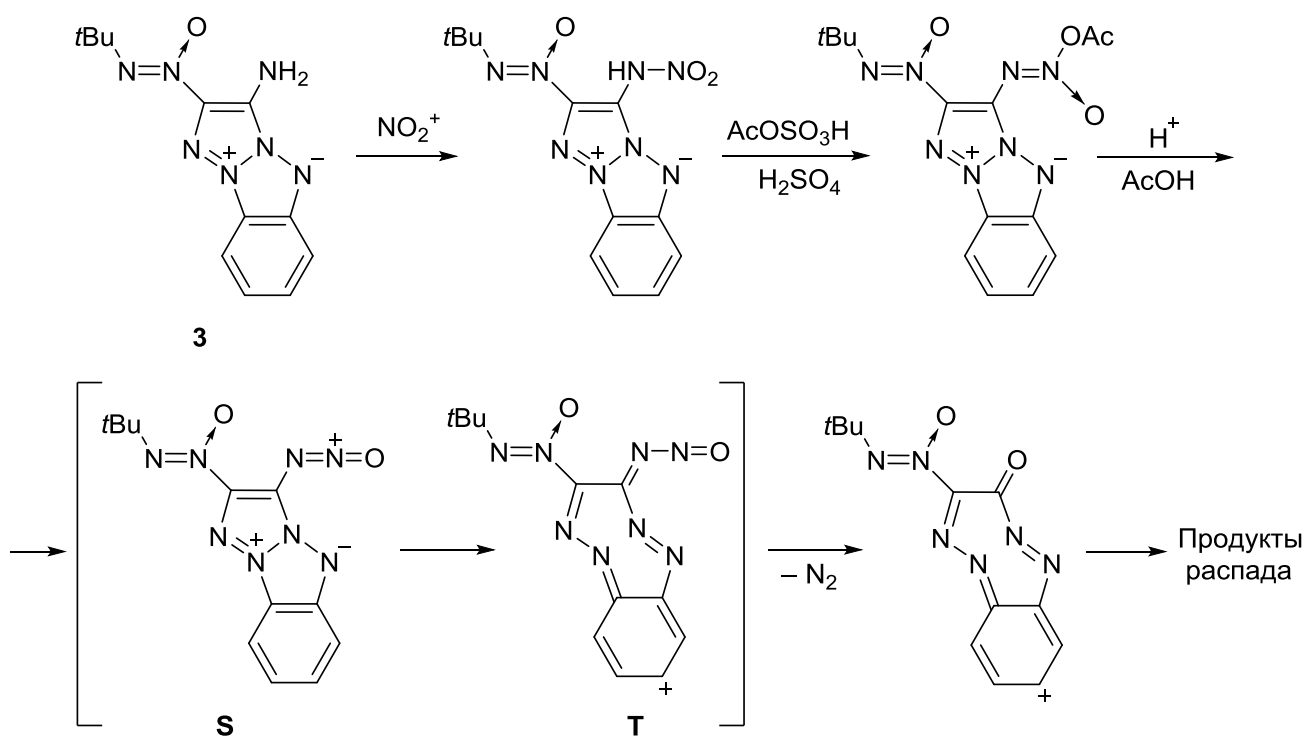
Схема 52



Мы предполагаем, что одна из возможных причин такого результата – это миграция положительного заряда на бензольное кольцо в промежуточном ионе оксодиазония **S** (Схема 53), что приводит к раскрытию тетразапенталеновой системы и образованию нестабильного *N*-нитрозоимина **T**, который может элиминировать молекулу азота или претерпеть другие превращения.

Кроме того, возможна атака иона оксодиазония по атому кислорода соседней (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)группы. Такой побочный процесс наблюдался ранее.³⁰

Схема 53



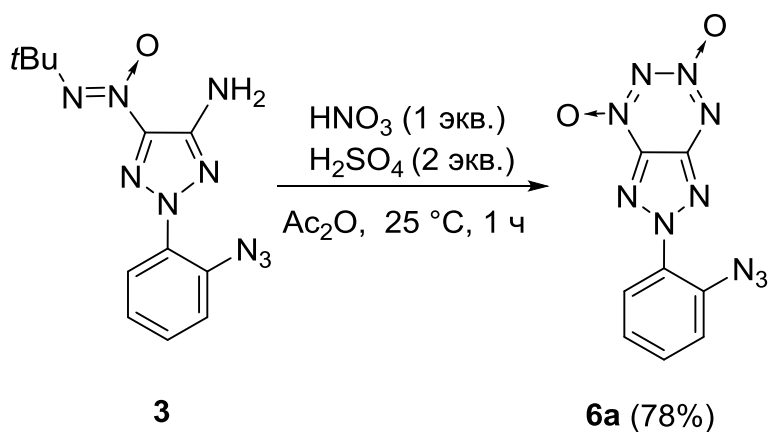
В связи с невозможностью реализации первого подхода к синтезу тетразино-тетразапенталенов **1a** и **2a** мы проверили вторую синтетическую схему, основанную на получении сначала триазоло-ТДО **6a**, содержащего 2-азидоарильный заместитель, с последующим замыканием тетразапенталеновой системы.

1.2. Второй синтетический подход к тетразино-тетраазапенталенам **1a–c** и **2a–c**

1.2.1. Синтез триазоло-ТДО **6a–c**, содержащих 2-азидоарильные заместители

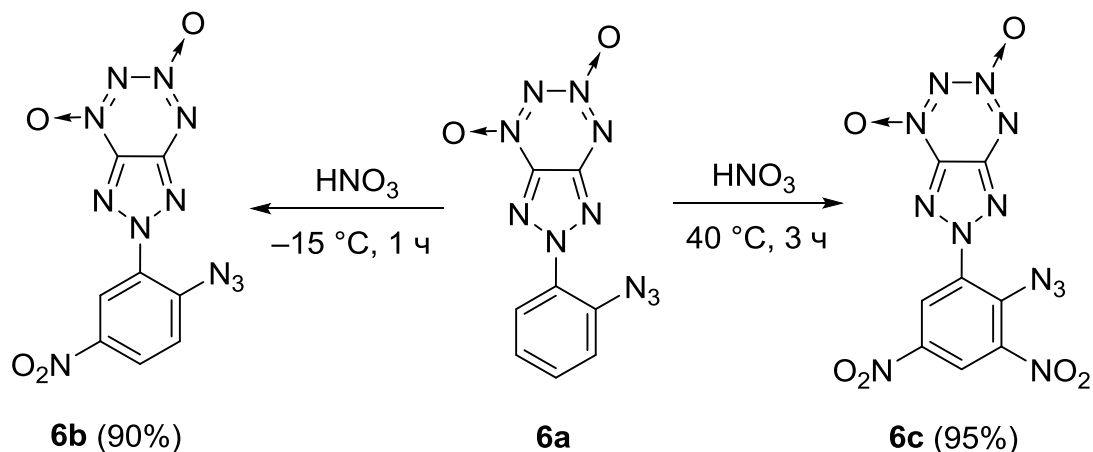
Триазоло-ТДО **6a** был получен из амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)триазола **3** (Схема 54) под действием системы реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ (см. Литературный обзор, Раздел 1.2.3). Реакция замыкания ТДО-цикла проходит при 25 °С в течение 1 часа и приводит к ТДО **6a** с выходом 78%.

Схема 54



Для синтеза нитропроизводных целевых тетразино-тетраазапенталенов **1a** и **2a** мы получили триазоло-ТДО **6b** и **6c**, содержащие одну и две нитрогруппы бензольном кольце, соответственно (Схема 55). Нитрование ТДО **6a** в 100%-ной азотной кислоте при –15 °С в течение 1 ч приводит мононитросоединению **6b** с выходом 90%. Аналогичная реакция при 40 °С в течение 3 ч дает динитросоединение **6c** с выходом 95%.

Схема 55

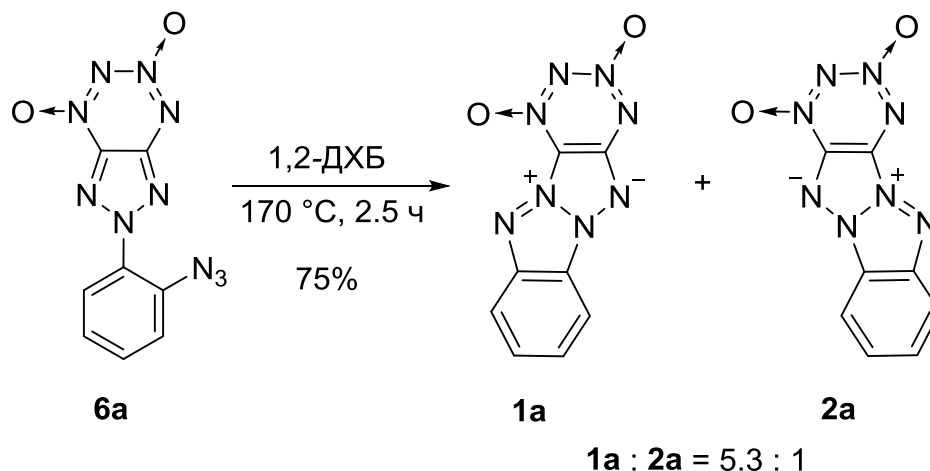


Полученные триазоло-ТДО **6a**, **6b** и **6c** представляют собой оранжевые кристаллы, разлагающиеся без плавления при 162 °С, 155 °С и 153 °С соответственно (по данным ДСК). Их строение подтверждено спектроскопией ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N , ИК-спектроскопией и масс-спектрами высокого разрешения.

1.2.2. Синтез тетразино-тетразапенталенов **1a–c** и **2a–c** термоллизом триазоло-ТДО **6a–c**

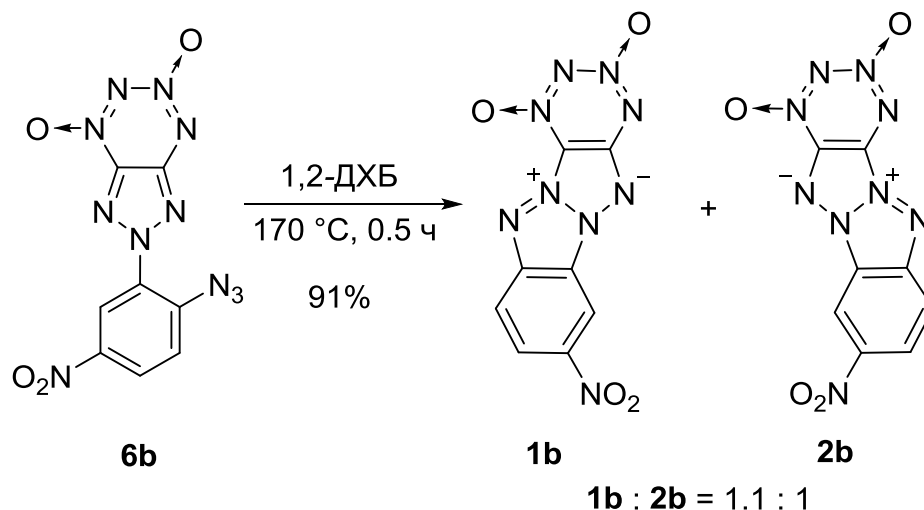
Нагревание суспензии триазоло-ТДО **6a** в 1,2-дихлорбензоле (1,2-ДХБ) при 170 °С в течение 2.5 ч приводит к смеси двух изомерных тетразино-тетразапенталенов **1a** и **2a** с общим выходом 75% (Схема 56). Соотношение изомеров **1a** и **2a** составляет 5.3 : 1 (по данным ЯМР ^1H). Разделение этих изомерных тетразапенталенов осложнено их плохой растворимостью в большинстве органических растворителей, а также близкими значениями R_f . В связи с этим попытки разделения изомеров не увенчались успехом. Смесь тетразапенталенов **1a** и **2a** представляет собой порошок малинового цвета, разлагающийся без плавления при 193 °С (по данным ДСК).

Схема 56



Термолиз мононитрозамещенного триазоло-ТДО **6b** в 1,2-ДХБ при 170 °С проходит в течение 2.5 ч с образованием смеси изомерных тетразапенталенов **1b** и **2b** в соотношении 1.1 : 1 (по данным ЯМР ^1H) с общим выходом 91% (Схема 57). По сравнению с циклизацией триазоло-ТДО **6a** наличие электроноакцепторной нитрогруппы в *para*-положении к азидо-группе в триазоло-ТДО **6b** увеличивает скорость реакции образования тетразапенталенов и их выход, но при этом снижается региоселективность процесса. Разделение изомерных тетразапенталенов **1b** и **2b** было затруднено их плохой растворимостью в большинстве органических растворителей и близкими значениями R_f . Хроматографическим разделением этой смеси с помощью препаративной ТСХ удалось выделить лишь несколько миллиграммов тетразапенталенов **1b** и **2b** в чистом виде.

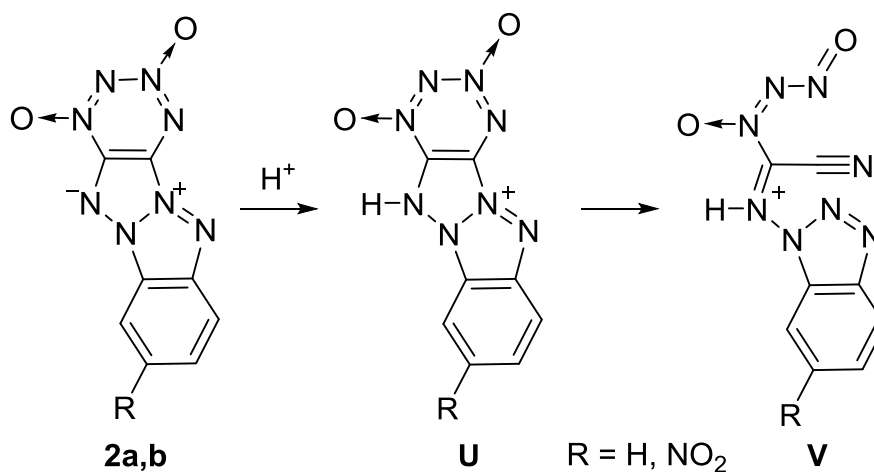
Схема 57



В ходе наших исследований по нитрованию смесей изомерных тетраазапенталенов **1a,b** и **2a,b** (см. раздел 1.2.3) было обнаружено, что изомеры **2a,b** разлагаются в концентрированной серной кислоте, давая неидентифицированные продукты, которые не имеют характерных для ТДО-цикла сигналов в спектрах ЯМР ^{14}N . В то же время тетраазапенталены **1a,b** не изменяются в этих условиях.

Первая стадия предполагаемого механизма распада тетраазапенталенов **6a,b** в серной кислоте показана на Схеме 58. Протонирование тетраазапенталена по атому азота может приводить к катиону **U**, ТДО-цикл в котором способен раскрываться с образованием катиона **V**, который далее может распадаться.

Схема 58



Таким образом, обработка смесей изомерных тетразапенталенов **1a,b** и **2a,b** концентрированной серной кислотой оказалась эффективным методом для выделения изомеров **1a,b** в чистом виде. Нагревание раствора смеси тетразапенталенов **1a** и **2a** (соотношение 5.3 : 1) в 93%-ной H₂SO₄ при 40 °С в течение 3 ч дает чистый изомер **1a** с выходом 80%. Аналогичная обработка смеси тетразапенталенов **1b** и **2b** (соотношение 1.1 : 1) в 93%-ной H₂SO₄ при 40 °С в течение 0.5 ч позволила получить чистый изомер **1b** с выходом 44%.

Тетразапентален **1a** представляет собой порошок оранжевого цвета, разлагающийся без плавления при 234 °С (по данным ДСК). Его строение подтверждено порошковым рентгеноструктурным анализом (Рис. 5). По данным РСА молекула **1a** является плоской, однако точные значения длин связей нельзя получить, так как рентгеновская дифракция проведена для порошка.

Тетразапентален **1b** представляет собой порошок оранжевого цвета, разлагающийся без плавления при 240 °С (по данным ДСК).

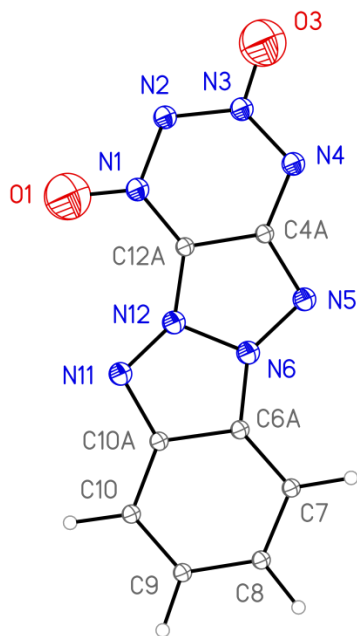
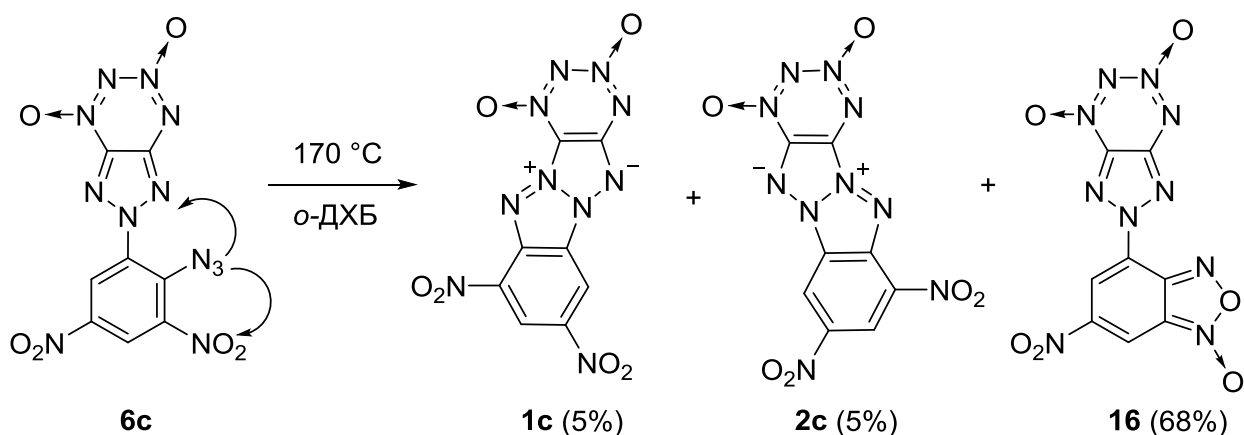


Рис. 5. Структура тетразино-тетразапенталена **1a** по данным порошкового рентгеноструктурного анализа.

Кипячение суспензии динитрозамещенного триазоло-ТДО **2c** в толуоле при 110 °С в течение 2 ч приводит к изомерным тетразапенталенам **1c** и **2c** с небольшими выходами (5%) (Схема 59). Основным продуктом реакции является бензофуроксан **16** (выход 68%). Такой результат реакции может быть объяснен тем, что взаимодействие азидогруппы с отрицательно заряженными атомами кислорода соседней нитрогруппы является более выгодным, чем взаимодействие с атомами азота 1,2,3-триазольного цикла. Тетразапенталены **1c** и **2c** имеют низкую растворимость в органических растворителях и близкие значения R_f поэтому с помощью препаративной ТСХ удалось выделить в чистом виде только небольшие количества (по 15 миллиграммов) этих веществ. Тетразапентален **1c** представляет собой оранжевый порошок цвета, разлагающийся без плавления при 281 °С (по данным ДСК), а тетразапентален **2c** – малиновый порошок, разлагающийся без плавления при 155 °С (по данным ДСК).

Схема 59



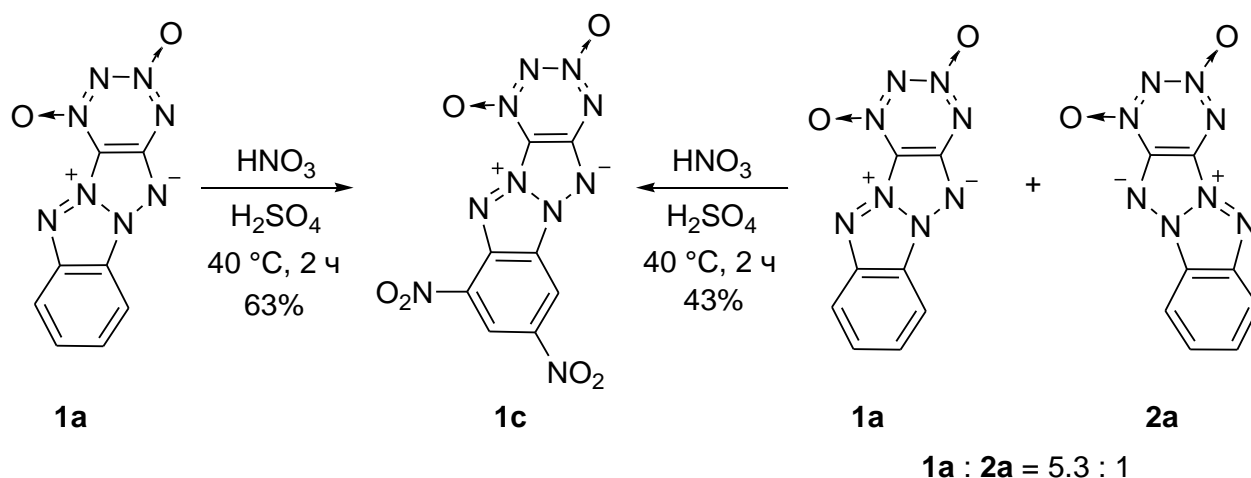
Строение полученных тетразино-тетразапенталенов **1a–c** и **2a–c** и бензофуроксана **16** подтверждено спектроскопией ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁴N и ¹⁵N (для соединения **1c**), ИК- и УФ-спектроскопией и масс-спектрами высокого разрешения (см. Раздел 3. Спектральные характеристики). Значения плотности, расчетные энтальпия образования и детонационные характеристики тетразапенталена **1c** и бензофуроксана **16** обсуждаются в Разделе 7.

1.2.3. Нитрование тетразино-тетраазапенталенов **1a,b** и **2a,b**

В связи с невозможностью использовать вышеописанный метод для препаративного синтеза энергоемких динитрозамещенных тетраазапенталенов **1c** и **2c** мы изучили нитрование тетраазапенталенов **1a,b** и их смесей с изомерами **2a,b**.

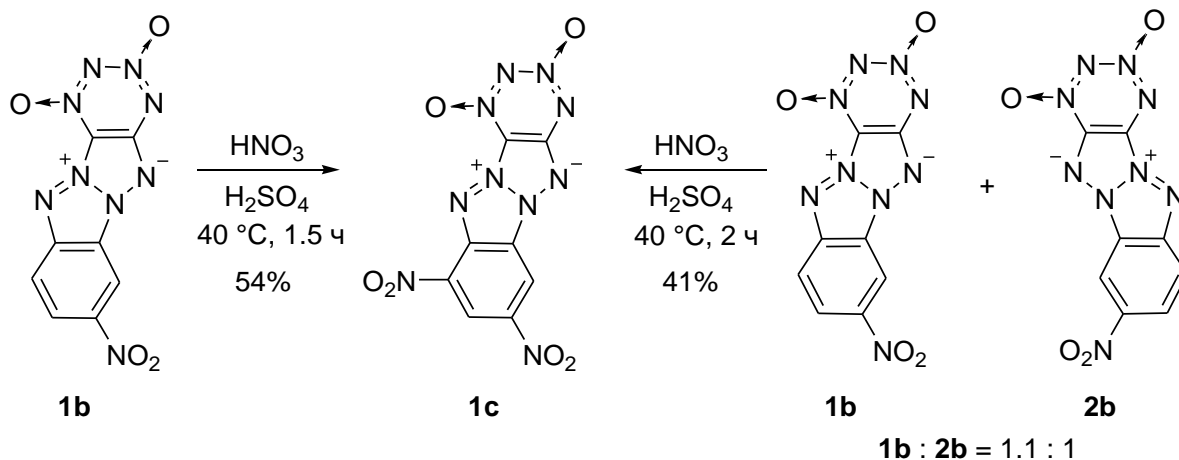
Нитрование тетраазапенталена **1a** смесью концентрированных серной и азотной кислот при 40 °С в течение 2 ч приводит к динитротетраазапенталену **1c** с выходом 63% (Схема 60). Аналогичная реакция со смесью изомерных тетраазапенталенов **1a** и **2a** (соотношение 5.3 : 1) дает только динитротетраазапентален **1c** с выходом 43%. Изомер **2c** при этом не образуется, так как исходный тетраазапентален **2a** разлагается в условиях реакции (см. раздел 1.2.2).

Схема 60



Нитрование нитротетраазапенталена **1b** в концентрированной серно-азотной смеси при 40 °С в течение 2 ч дает динитротетраазапентален **1c** с выходом 54% (Схема 61). В тех же условиях нитрования из смеси изомерных тетраазапенталенов **1b** и **2b** (соотношение 1.1 : 1) образуется только динитротетраазапентален **1c** с выходом 41%.

Схема 61

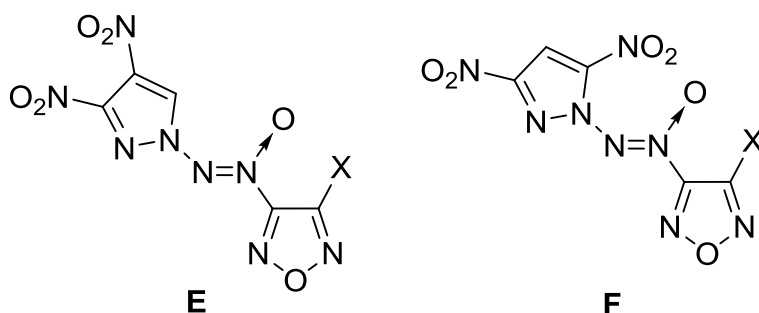


Таким образом нами разработаны методы синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов **1a-c**, аннелированных 1,3a,4,6a-тетраазапенталенами, а также изомерных амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов **4** и **5** и показано, что эти соединения являются термически и химически стабильными. В связи с этим интерес представляет конструирование новых энергоемких веществ, содержащих тетразино-тетраазапенталеновую полиазотную систему, и поиск подходов к их синтезу.

2. Синтез энергоемких *N*-(азокси)пиразолов

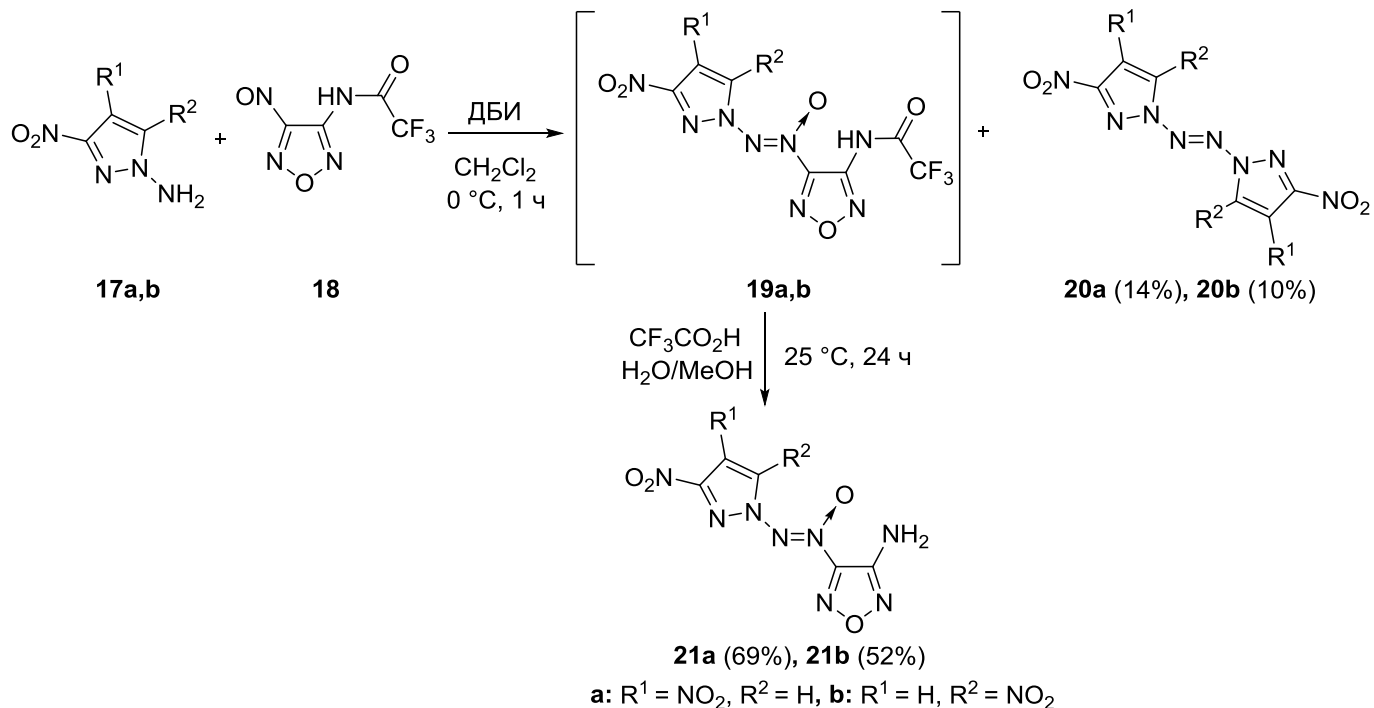
2.1. Синтез замещенных изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов

Основная задача второй части настоящей работы заключается в разработке методов синтеза новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов – замещенных изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **E** и **F** и изучении их физико-химических и энергетических характеристик.

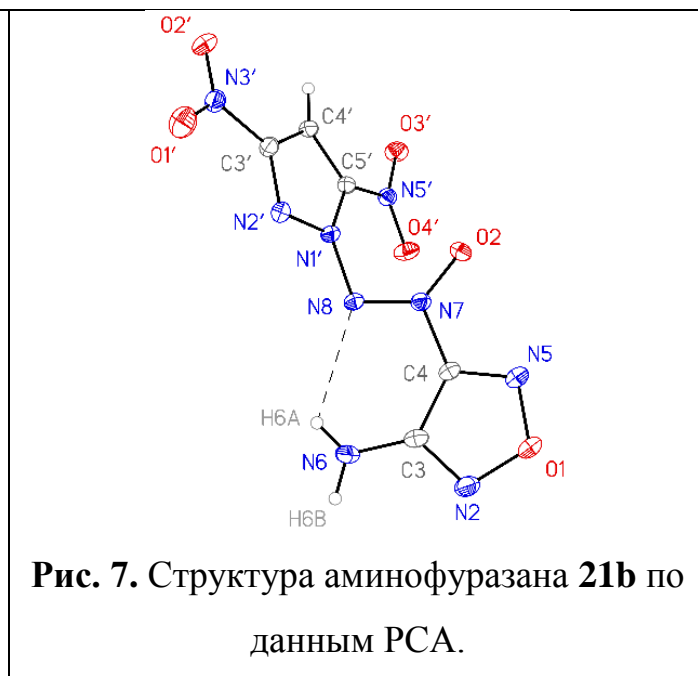
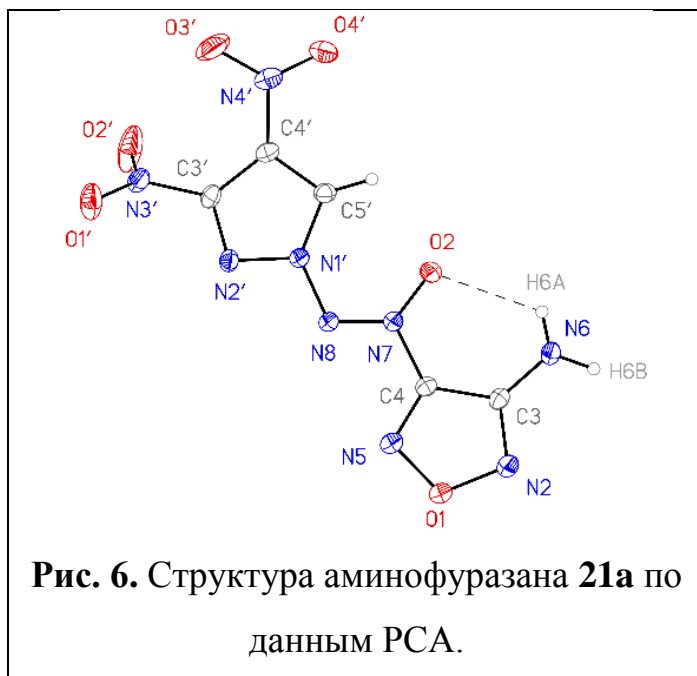


Для получения целевых *N*-(азокси)азолов **E** и **F** нами был использован подход, аналогичный ранее разработанному²⁵ в нашей лаборатории для синтеза [(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов (см. Литературный обзор, Раздел 2.1). Исходными соединениями являются *N*-аминопиразолы **17a,b** и нитрозофуразан **18** с защищенной аминогруппой (Схема 62). Для формирования азоксимостика использовали реакцию окислительного сочетания *N*-аминопиразолов **17a,b** и нитрозофуразана **18** в под действием дибромизоциануровой кислоты (ДБИ). Процесс идет в ацетонитриле при 25 °С в течение 1 часа. Промежуточные азоксифуразаны **19a,b** не выделяли, трифторацетильную защитную группу снимали с помощью гидролиза в водном метаноле в присутствии трифторуксусной кислоты. В результате были получены аминофуразаны **21a** и **21b** с выходами 69% и 52% соответственно. Побочными продуктами были известные 1,2-бис(динитропиразол-1-ил)диазены **20a** (14%) и **20b** (10%).³¹

Схема 62



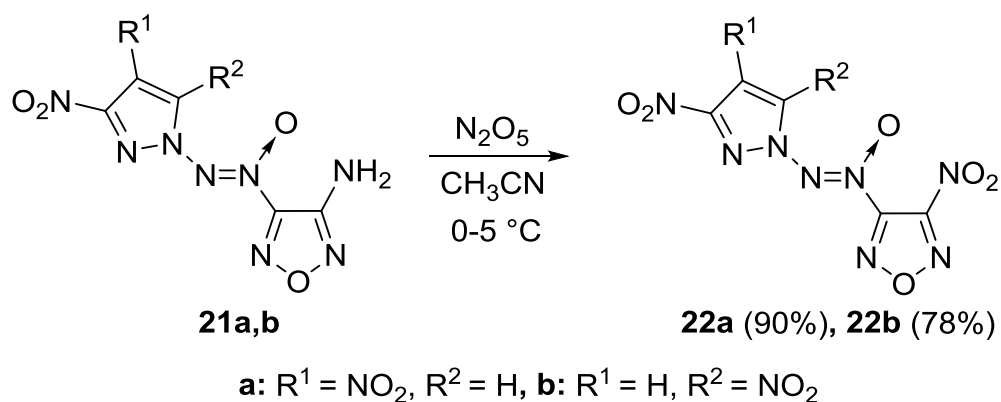
Аминофуразаны **21a** и **21b** представляют собой порошки желтого цвета, плавящиеся при 153 °С и 119 °С, и разлагающиеся при 212 °С и 224 °С, соответственно (по данным ДСК). Строение этих соединений подтверждено монокристалльным рентгеноструктурным анализом (Рис. 6 и 7).



Последующие трансформации аминогруппы в аминифуразанах **21a** и **21b** позволили получить новые *N*-(азокси)азолы с более высокими энергетическими характеристиками.

Для окисления аминифуразанов **21a,b** в нитрофуразаны **22a,b** мы использовали разработанный ранее в нашей лаборатории метод окисления аминогруппы в нитрогруппу под действием избытка N_2O_5 (Схема 63).³² Реакция проходит в ацетонитриле при 2–3 °С в течение 11 суток и приводит к соответствующим нитрофуразанам **22a** и **22b** с выходами 78% и 92% соответственно. Отметим, что использование окислительных смесей, содержащих H_2O_2 и Na_2WO_4 , приводит к разложению аминифуразанов **21a,b**, образуется смесь продуктов в которых отсутствуют сигналы азоксигруппы в ЯМР ^{14}N . Предположительно это связано с участием в реакции N–N связи между азоксигруппой и пиразольным циклом.

Схема 63



Нитрофуразаны **22a** и **22b** представляют собой порошки светло-желтого и белого цвета, плавящиеся при 112 °С и 101 °С, и разлагающиеся при 225 °С и 228 °С, соответственно (по данным ДСК).

Строение нитрофуразана **22a** подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 8).

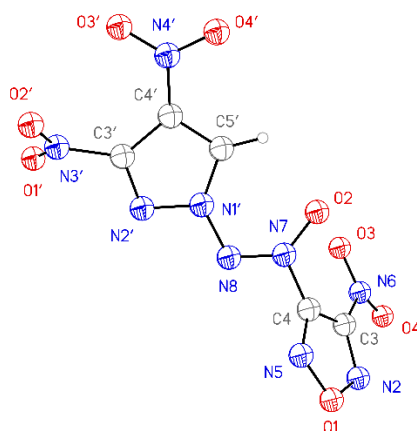
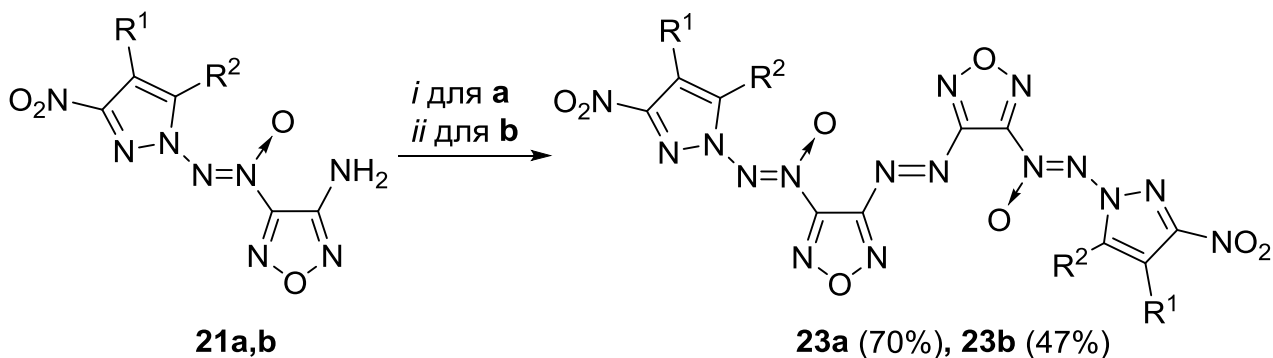


Рис. 8. Структура нитрофуразана **22a** по данным порошкового РСА.

Окислительное сочетание аминифуразана **21a** под действием KMnO_4 в соляной кислоте при 50–55 °С дало азофуразан **23a** с выходом 70% (Схема 64). Изомерный аминифуразан **21b** под действием этих реагентов не удалось превратить в соответствующий азофуразан **23b**. Поэтому был применен другой метод формирования азомостика с помощью дибромизоциануровой кислоты (ДБИ) в ацетонитриле. Эта реакция проходит при 25 °С в течение 24 часов и приводит к азофуразану **23b** с выходом 47%.

Схема 64



a: $\text{R}^1 = \text{NO}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$, **b:** $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{NO}_2$

i: KMnO_4 , HCl , H_2O , 50–55 °С, 5 ч

ii: ДБИ, MeCN , 25 °С, 24 ч

Азофуразан **23a** представляет собой порошок желтого цвета, разлагающийся без плавления при 203 °С (по данным ДСК). Соединение **23b** – желтый порошок с

температурой плавления 168 °С и температурой начала интенсивного разложения 226 °С (по данным ДСК).

Строение азофуразана **23a** подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 9).

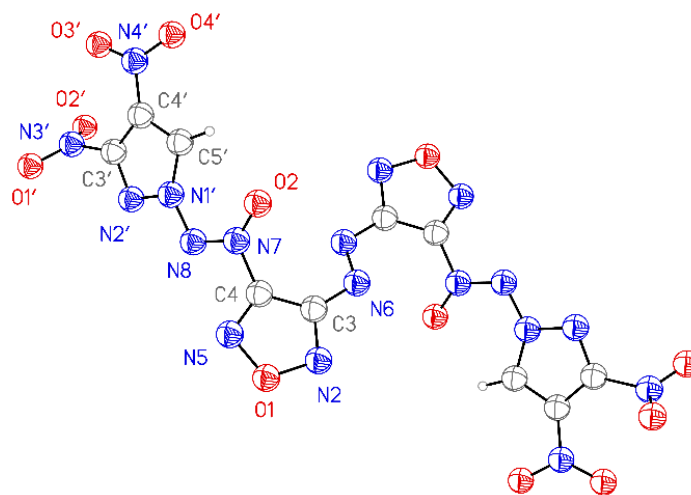
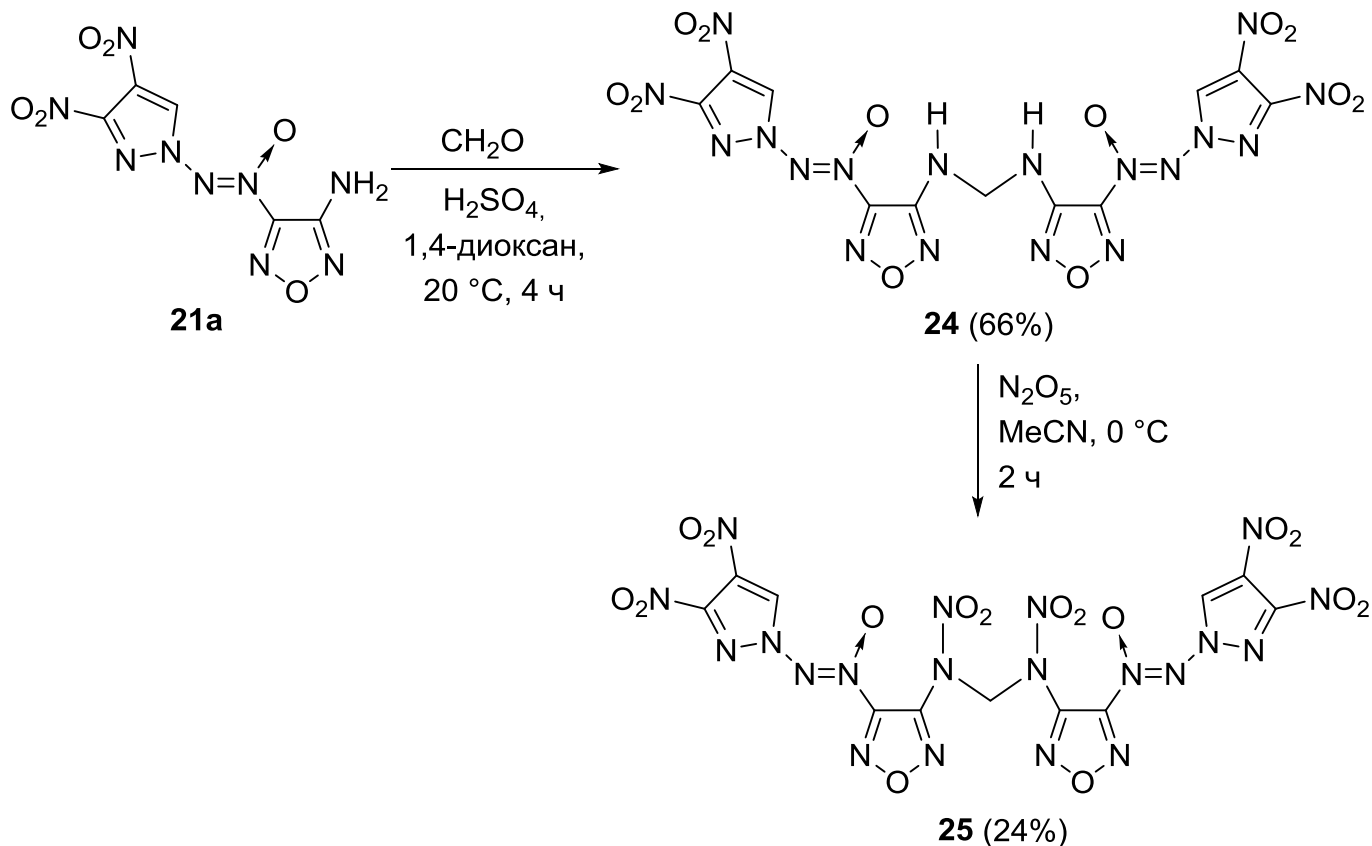


Рис. 9. Структура азофуразана **23a** по данным порошкового РСА.

Конденсация аминофуразана **21a** с формальдегидом в присутствии серной кислоты приводит к метилендиамину **24** с выходом 66% (Схема 65). Нитрование последнего под действием N_2O_5 в ацетонитриле при 0 °С дало метилендинитрамин **25** с выходом 27%. Невысокий выход этого соединения, по-видимому, связан с его низкой стабильностью в процессе выделения из реакционной смеси. Попытки очистки этого вещества на силикагеле приводят к его распаду. Метилендинитрамин **25** представляет собой порошок светло-желтого цвета, разлагающийся без плавления при 160 °С (по данным ДСК).

В связи с низкой химической стабильностью метилендинитрамина **25** было принято решение не синтезировать изомерный продукт, содержащий 3,5-динитропиразольные циклы.

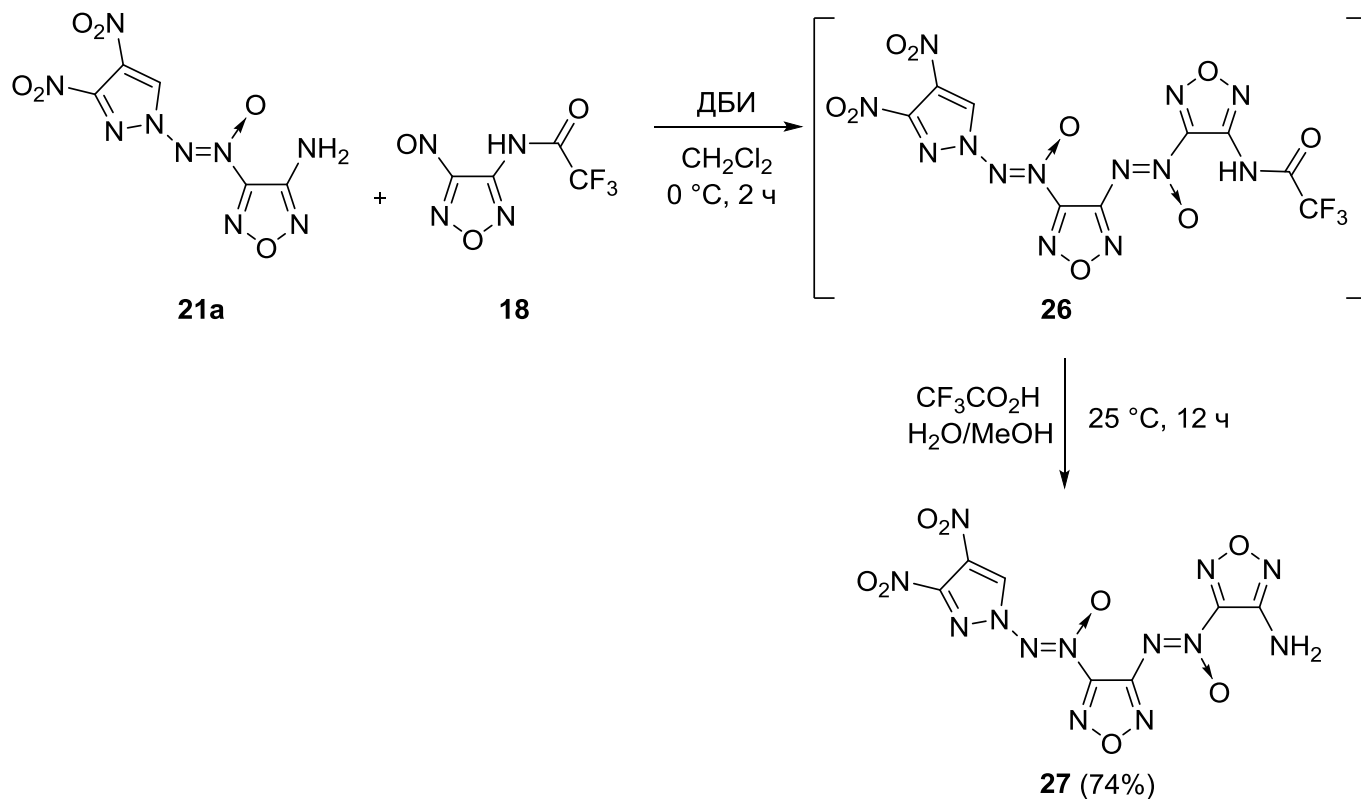
Схема 65



Также нами были синтезированы новые энергоемкие *N*-(азокси)пиразолы, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу и ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксिमостиками (Схема 66 и 67).

Аминофуразан **27** синтезирован в две стадии из полученного нами соединения **21a**. Реакция последнего с нитрозофуразаном **18** в присутствии ДБИ в ацетонитриле привела к промежуточному трифторацетиламинофуразану **26**, который без выделения подвергли кислотному гидролизу для снятия трифторацетильной защитной группы (см. Схему 66). Выход аминофуразана **27** составил 74%. Аминофуразан **27** представляет собой желтые кристаллы, разлагающиеся без плавления при 168 °С (по данным ДСК).

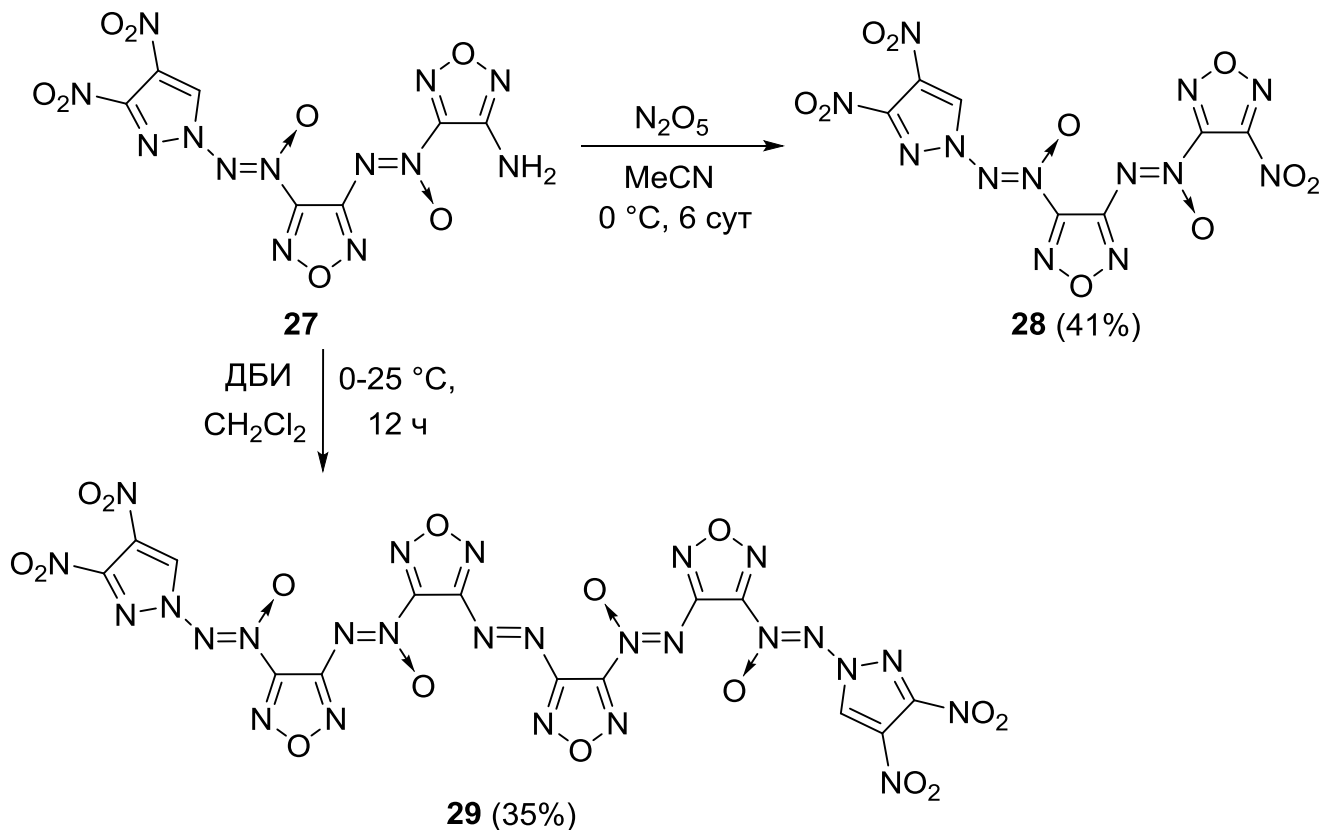
Схема 66



Аминофуразан **27** был окислен в нитрофуразан **28** под действием избытка N₂O₅ (см. Схему 67). Реакция проходит в ацетонитриле при 0 °C в течение 6 суток и приводит к нитрофуразану **28** с выходом 41%. Это вещество представляет собой светло-желтый порошок, разлагающийся без плавления при 86 °C (по данным ДСК).

Реакция аминофуразана **27** с ДБИ в ацетонитриле в течение 12 часов привела к азофуразану **29** с выходом 35%. Азофуразан **29** представляет собой желтый порошок, разлагающийся без плавления при 167 °C (по данным ДСК).

Схема 67



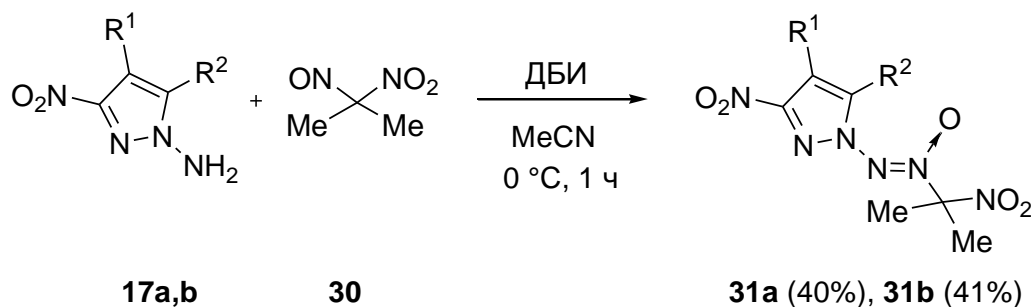
Полученные соединения **28** и **29** являются аморфными и поэтому обладают низкой плотностью ($1.50\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, измерено с помощью гелиевого пикнометра). В связи с этим было принято решение не проводить синтез аналогичных соединений, содержащих 3,5-динитропиразольный цикл.

Строение полученных изомерных энергоемких *N*-азоксипиразолов **21a,b-23a,b**, **25** и **27-29** подтверждено спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N (см. Раздел 3), ИК-спектрами и масс-спектрами высокого разрешения. Значения плотности, расчетные энтальпия образования и детонационные характеристики этих соединений обсуждаются в Разделе 7.

2.2. Синтез 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропанов

Нами разработан способ получения *N*-(азокси)пиразолов **31a** и **31b** окислительным сочетанием соответствующих *N*-аминопиразолов **17a,b** и 2-нитро-2-нитропропана (**30**) под действием ДБИ (Схема 68). Реакция проходит в ацетонитриле при 0 °С в течение 1 часа и приводит к азоксисоединениям **31a** и **31b** с выходами 40% и 41% соответственно.

Схема 68



a: R¹ = NO₂, R² = H, b: R¹ = H, R² = NO₂

N-(Азокси)пиразолы **31a** и **31b** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся при 107 °С и 118 °С и разлагающиеся при 211 °С и 208 °С, соответственно (по данным ДСК).

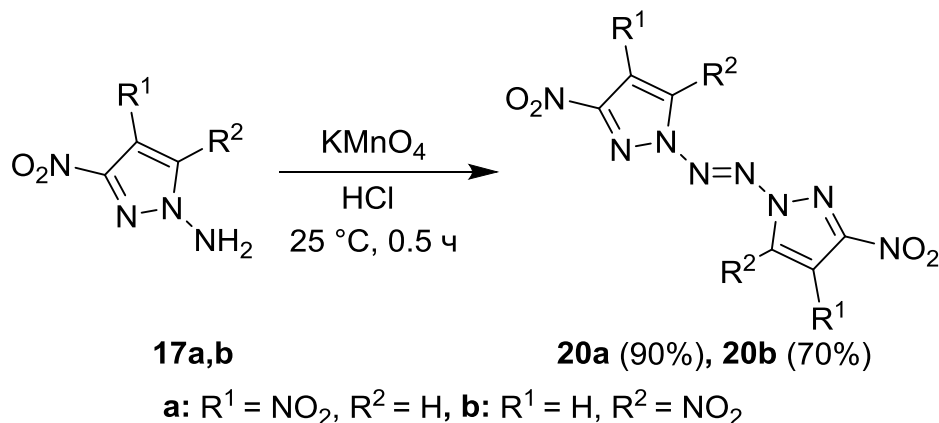
2.3. Оптимизация синтеза 1,2-бис(динитропиразол-1-ил)диазенов **20a,b**

Известный метод синтеза 1,2-бис(динитропиразол-1-ил)диазенов **20a,b** (Схема 69) основан на реакции *N*-аминопиразолов **17a,b** с натриевой солью дихлоризоциануровой кислоты.³¹ Выходы 1,2-бис(3,4-динитропиразол-1-ил)диазена **20a** и 1,2-бис(3,5-динитропиразол-1-ил)диазена **20b** по литературным данным³¹ составляют 51 и 62%, соответственно.

Для превращения *N*-аминопиразолов **17a** и **17b** в соответствующие диазены **20a** и **20b** вместо дихлоризоцианурата натрия мы использовали известный метод сшивки аминогрупп в азомостик под действием перманганата калия в соляной кислоте,³³ что позволило увеличить выход продуктов **20a** и **20b** до 90% и 70%,

соответственно. Реакция легко масштабируема до мультиграммовых количеств, что позволило провести наработку соединений **20a,b** для экспериментального изучения их энергетических характеристик.

Схема 69



Таким образом, нами разработаны методы синтеза новых энергоемких *N*-(азокси)пиразолов – замещенных [3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил]-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b-23a,b, 25** и **27-29** и 2-[(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропанов **31a,b**. Большинство полученных *N*-(азокси)пиразолов являются термически и химически стабильными. В связи с этим интерес представляет конструирование новых энергоемких веществ, содержащих *N*-(азокси)пиразольный фрагмент и разработка методов их синтеза.

3. Спектральные характеристики

В этой главе рассмотрены спектральные характеристики полученных соединений – 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазолами и 1,3а,4,6а-тетразапенталенами, и [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов.

3.1. Спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N

3.1.1. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды

Для всех полученных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов (ТДО), аннелированных 1,2,3-триазолами и тетразапенталенами, проведено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{14}N и частичное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{15}N (Таблица 10). В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы были отнесены с помощью двумерных корреляций ^1H – ^{13}C (HSQC и HMBC). Также отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N проводили по аналогии с известными производными триазоло-ТДО^{20,21,22} и тетразапенталенов.^{1,5}

В спектрах ЯМР ^{13}C (см Таблицу 10) основных изомеров тетразино-тетразапенталенов **1a-c** сигналы атома углерода C(12a) ($\delta = 115.2$ – 115.5 м.д.), соединенного с *N*-оксидным атомом азота ТДО-цикла, уширены и смещены в сильнопольную область, по сравнению с сигналами атома углерода C(4a) ($\delta = 155.4$ – 155.6 м.д.), соединенного с атомом азота ТДО-цикла, не несущим *N*-оксидный атом кислорода. В спектрах ЯМР ^{13}C минорных изомеров тетразино-тетразапенталенов **2b** и **2c** сигналы атома углерода C(4a) ($\delta = 136.1$ и 137.6 м.д., соответственно), соединенного с *N*-оксидным атомом азота ТДО-цикла, уширены и смещены в слабопольную область, по сравнению с сигналами атома углерода C(12a) ($\delta = 132.7$ и 133.6 м.д., соответственно), соединенного с атомом азота ТДО-цикла, не несущим *N*-оксидный атом кислорода. В спектрах ЯМР ^{13}C триазоло-ТДО **6a-c** и **16** сигналы атома углерода C(3a) ($\delta = 137.4$ – 138.9 м.д.), соединенного с

N-оксидным атомом азота ТДО-цикла, уширены и смещены в сильнополюсную область, по сравнению с сигналами атома углерода C(7a) ($\delta = 152.9\text{--}154.6$ м.д., соответственно), соединенного с атомом азота ТДО-цикла, не несущим *N*-оксидный атом кислорода.

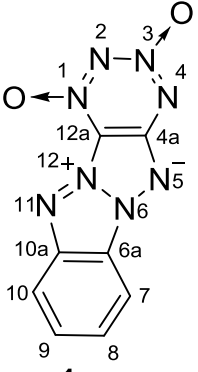
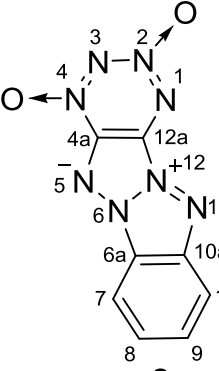
В спектрах ЯМР ^{14}N (см. Таблицу 10) тетразино-тетраазапенталенов **1a-c** и триазоло-ТДО **6a-c** и **16** в ацетоне- d_6 наблюдаются два сигнала *N*-оксидных атомов азота ТДО-цикла в области $\delta = -37 \div -70$ м.д. В ДМСО- d_6 эти сигналы ушириваются и иногда сливаются в один пик. В спектрах ЯМР ^{14}N основных изомеров тетразино-тетраазапенталенов **1a-c** сильнополюсные сигналы, относящиеся к атомам азота N(1), проявляются в области $\delta = -67 \div -70$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 30\text{--}330$ Гц), а слабополюсные сигналы, относящиеся к атомам азота N(3), находятся в области $\delta = -37 \div -39$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 60\text{--}230$ Гц). В спектрах минорных изомеров тетразино-тетраазапенталенов **2a-c** сильнополюсные сигналы, относящиеся к атомам азота N(4), находятся в области $\delta = -60 \div -70$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 55\text{--}330$ Гц), а слабополюсные сигналы, относящиеся к атомам азота N(2), проявляются в области $\delta = -38 \div -51$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 125\text{--}220$ Гц). В спектрах триазоло-ТДО **6a-c** и **16** сильнополюсные сигналы, относящиеся к атомам азота N(4), находятся в области $\delta = -49 \div -51$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 45\text{--}260$ Гц), а слабополюсные сигналы, относящиеся к атомам азота N(2), находятся в области $\delta = -42 \div -51$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 100\text{--}260$ Гц). Триазоло-ТДО **6a-c**, содержащие азидогруппу, имеют соответствующий сигнал центрального атома азота этой группы в области $\delta = -142 \div -151$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 100\text{--}390$ Гц).

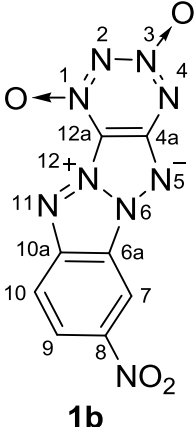
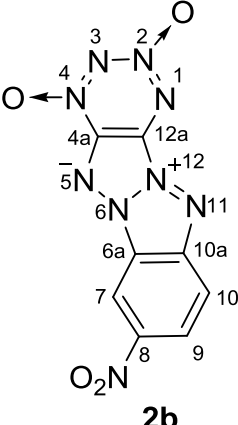
В спектре ЯМР ^{15}N тетразино-тетраазапенталена **1c** присутствуют 10 сигналов атомов азота. Сигналы атомов азота нитрогрупп находятся в характерной для них области ($\delta = -18.1$ и -20.6 м.д.). Сигналы атомов азота тетраазапенталеновой системы N(6) и N(12) имеют $\delta = -117.5$ и -121.5 м.д., сигналы атомов азота N(5) и N(11) наблюдаются при $\delta = -137.5$ и -139.5 м.д..

Сигналы атомов азота ТДО-цикла находятся в характерных для них областях:

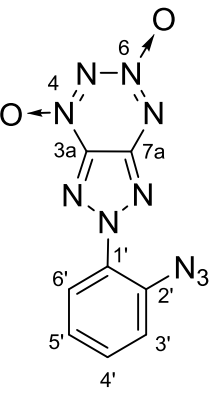
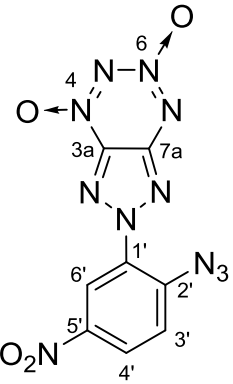
N(1): $\delta = -63.6$ м.д., N(2): $\delta = -26.3$ м.д., N(3): $\delta = -38.5$ м.д., N(4): $\delta = -94.5$ м.д.

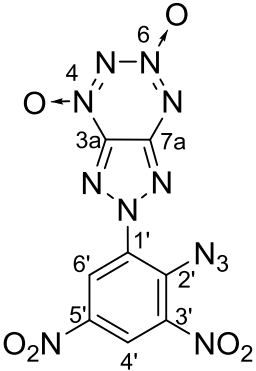
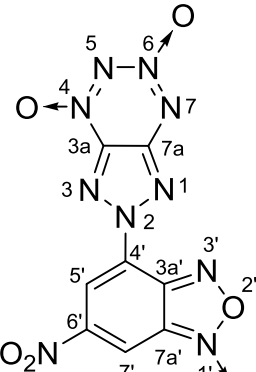
Таблица 10. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N тетразино-тетразапенталенов **1а-с**, **2а-с** и триазоло-ТДО **6а-с**, **16** в ацетоне- d_6 и ДМСО- d_6

Соединение	Растворитель	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.		ЯМР ^{14}N , δ , м.д. ($\Delta\nu_{1/2}$, Гц)	
		C(4a)	C(12a)	N(1) [N(4)]	N(3) [N(2)]
 <p>1a</p>	ДМСО- d_6	155.6	115.2 (уш. с.)	-70 (200)	-38 (210)
 <p>2a</p>	ДМСО- d_6	—	—	[-70 (190)]	[-38 (220)]

 <p>1b</p>	ДМСО-d ₆	155.4	115.2 (уш. с.)	-67 (210)	-39 (230)
	ацетон-d ₆	-	-	-64 (30)	-37 (60)
 <p>2b</p>	ДМСО-d ₆	136.1 (уш. с.)	132.7	[-67 (330)]	[-39 (200)]
	ацетон-d ₆	-	-	[-60 (55)]	[-51 (150)]

<p style="text-align: center;">1c</p>	<p style="text-align: center;">DMCO-d₆</p>	<p style="text-align: center;">155.6</p>	<p style="text-align: center;">115.5 (уш. с.)</p>	<p style="text-align: center;">-67 (210)</p>	<p style="text-align: center;">-39 (230)</p>
	<p style="text-align: center;">ацетон-d₆</p>	<p style="text-align: center;">-</p>	<p style="text-align: center;">-</p>	<p style="text-align: center;">-64 (30)</p>	<p style="text-align: center;">-37 (60)</p>
<p style="text-align: center;">2c</p>	<p style="text-align: center;">ацетон-d₆</p>	<p style="text-align: center;">137.6 (уш. с.)</p>	<p style="text-align: center;">133.6</p>	<p style="text-align: center;">[-70 (70)]</p>	<p style="text-align: center;">[-50 (125)]</p>

		C(3a)	C(7a)	N(4)	N(6)
 <p>6a</p>	DMCO-d ₆	137.5 (уш. с.)	153.1	-51 (240)	-51 (240)
 <p>6b</p>	DMCO-d ₆	137.4 (уш. с.)	152.9	-51 (260)	-51 (260)

 <p style="text-align: center;">6c</p>	ацетон-d ₆	138.5 (уш. с.)	154.3	-49 (45)	-42 (100)
 <p style="text-align: center;">16</p>	ацетон-d ₆	138.9 (уш. с.)	154.6	-50 (55)	-42 (115)

3.1.2. Замещенные [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны

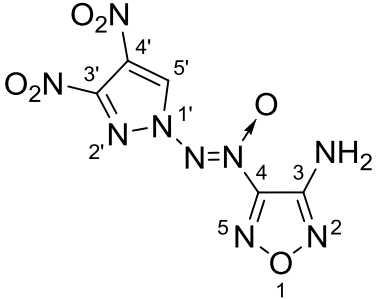
Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , ^{14}N и ^{15}N проводили по аналогии с известными производными 3,4- и 3,5-динитропиразола^{31,34,35,36} и фуразана.³⁷

В спектрах ЯМР ^1H замещенных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a–23a**, **25**, **27–30** (Таблица 11) сигналы атома водорода пиразольного цикла наблюдаются в области $\delta = 9.91–10.20$ м.д. У изомерных [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21b–23b** сигналы атома водорода пиразольного цикла находятся в более сильном поле в области $\delta = 8.24–8.30$ м.д. Сигнал атомов водорода аминогруппы в аминифуразане **21a** имеет химсдвиг $\delta = 6.57$ м.д., а в аминифуразане **21b** – химсдвиг $\delta = 6.73$ м.д.

В спектрах ЯМР ^{14}N (см. Таблицу 11) замещенных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a–23a**, **25**, **27–30** сигналы *N*-оксидного атома азота азоксигруппы наблюдаются в области $\delta = -71 \div -85$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 90–430$ Гц). У изомерных [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21b–23b** сигналы *N*-оксидного атома азота азоксигруппы находятся в более слабом поле области $\delta = -52 \div -64$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 40–110$ Гц). Отметим, что в рядах фуразанов **21a–23a** и **21b–23b** увеличение электроноакцепторности заместителя (NH_2 , $\text{N}=\text{N}$, NO_2) в фуразановом цикле приводит к смещению сигнала *N*-оксидного атома азота азоксигруппы в более сильное поле. Сигналы нитрогрупп пиразольного цикла находятся в области $\delta = -28 \div -35$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 30–150$ Гц). В случае 3,4-динитроизомеров **21a–23a**, **25**, **27–30** наблюдается один пик $\delta = -30 \div -31$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 50–140$ Гц), отвечающий сигналам обеих нитрогрупп, а в случае 3,5-динитроизомеров **21b–23b** проявляются два пика, слабополюный $\delta = -28 \div -29$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 80–150$ Гц) из которых в два раза шире, чем слабополюный ($\delta = -34 \div -35$ м.д., $\Delta\nu_{1/2} = 30–60$ Гц). Сигналы нитрогруппы фуразанового цикла имеют очень узкий сигнал в районе $\delta = -41 \div -42$ м.д. ($\Delta\nu_{1/2} = 7–10$ Гц).

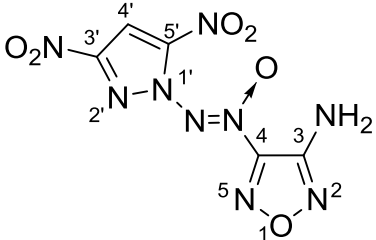
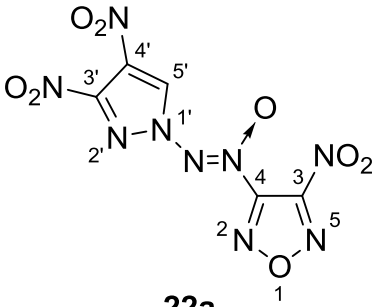
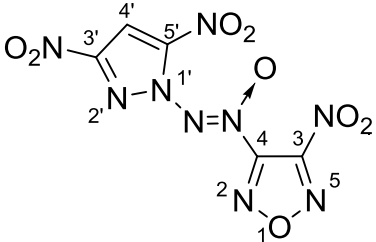
В спектрах ЯМР ^{15}N изомерных [(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b–23a,b**, **25**, **27–30** наблюдаются сигналы, которые не проявляются в спектрах ЯМР ^{14}N , но несут полезную информацию о строении соединений. Сигналы атома азота N-1' пиразольного цикла проявляются в диапазоне $\delta = -153.6 \div -170.8$ м.д., атомы N-2' в области $\delta = -77.6 \div -83.1$ м.д. Сигналы атомов азота фуразанового цикла N-2 и N-5 нельзя отнести точно, за исключением сигналов аминифуразанов **21a,b**. В этих соединениях донорная аминогруппа смещает сигнал N-2 в сильное поле к $\delta = 0.5 \div 2.0$ м.д., а атом N-5 наблюдается в области $\delta = 31.1 \div 33.8$ м.д. В остальных соединениях атомы азота фуразанового цикла N-2 и N-5 находятся в диапазоне $\delta = 31.5 \div 44.1$ м.д., причем разница в значениях химических сдвигов составляет не более 4 м.д. Сигналы терминального атома азота азоксигруппы $[\text{N}(\text{O})=\text{N}]$ проявляются в области $\delta = -40.0 \div -55.5$ м.д. Атомы азота азомостика находятся в слабом поле ($\delta = 142.2 \div 142.9$ м.д.).

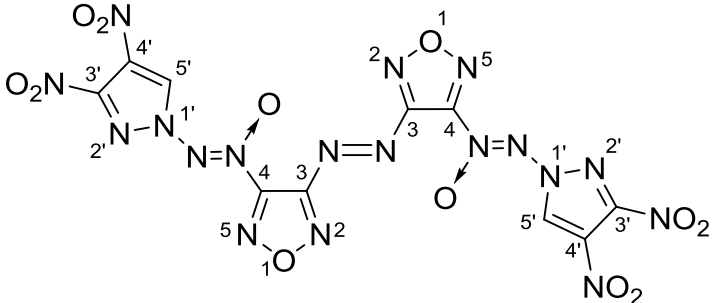
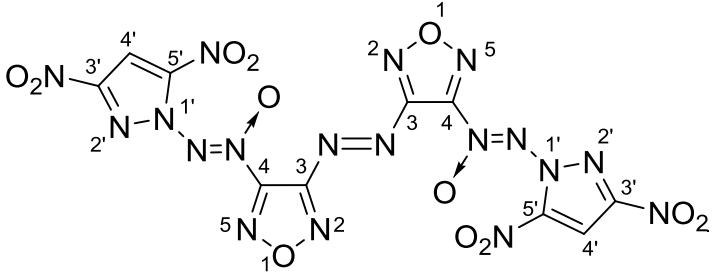
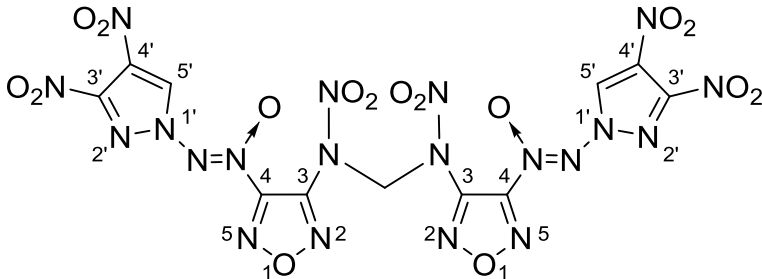
Таблица 11. Спектры ЯМР ^1H и ^{14}N [(3,4(5)динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b–23a,b, 25** и **27–30** в ацетоне- d_6

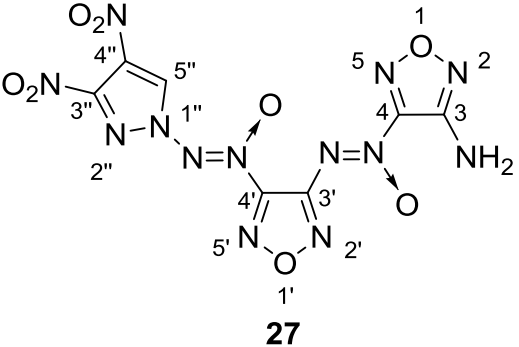
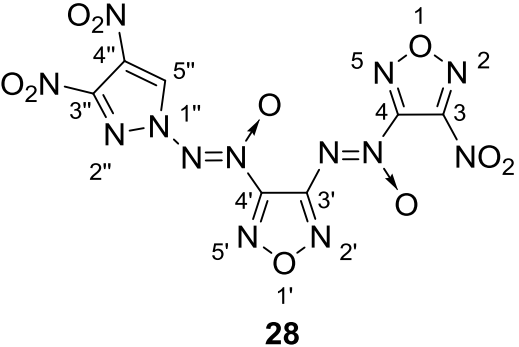
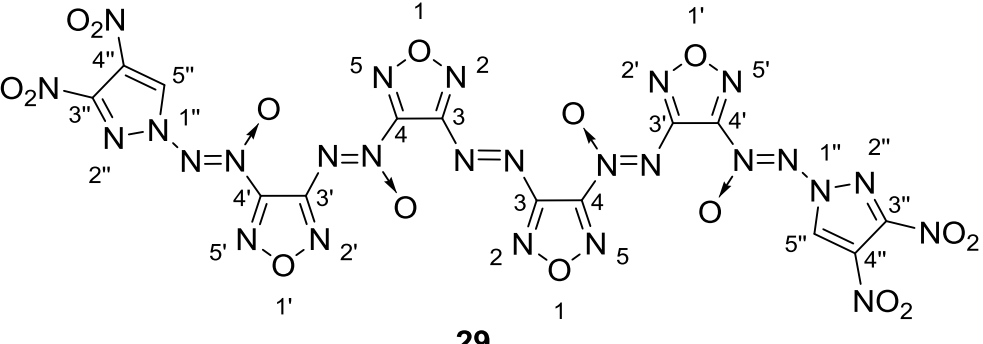
Соединение	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.		ЯМР ^{14}N , δ , м.д. ($\Delta\nu_{1/2}$, Гц)		
	Н(4') или Н(5')	NH_2	Fz † - NO_2 [N- NO_2]	Pyr ‡ - NO_2	$\text{N}(\text{O})=\text{N}$
 <p>21a</p>	9.91	6.57	–	–30(80)	–71(120)

† Fz = фуразан.

‡ Pyr = динитропиразол.

 <p style="text-align: center;">21b</p>	8.24	6.73	-	-28(110), -34(40)	-52(85)
 <p style="text-align: center;">22a</p>	10.14	-	-41 (10)	-30 (50)	-85 (90)
 <p style="text-align: center;">22b</p>	8.30	-	-42 (7)	-29 (80), -35 (30)	-64 (40)

 <p style="text-align: center;">23a</p>	10.12	-	-	-31 (95)	-81 (260)
 <p style="text-align: center;">23b</p>	8.25	-	-	-28 (150), -35 (60)	-60 (110)
 <p style="text-align: center;">25</p>	10.05	-	[-44 (130)]	-30 (100)	-81 (405)

 <p style="text-align: center;">27</p>	10.20	6.90	-	-30 (140)	Fz- <u>N</u> (O)=N-Fz -60 (290) Pyr- <u>N</u> (O)=N-Fz -79 (430)
 <p style="text-align: center;">28</p>	10.01	-	-42 (15)	-30 (100)	Fz- <u>N</u> (O)=N-Fz -70 (100) Pyr- <u>N</u> (O)=N-Fz -79 (180)
 <p style="text-align: center;">29</p>	9.95	-	-	-31 (75)	Fz- <u>N</u> (O)=N-Fz -66 (150) Pyr- <u>N</u> (O)=N-Fz -79 (230)

3.2. УФ-спектроскопия

Для однозначного определения структуры изомерных тетразино-тетраазапенталенов **1a-c** и **2a-c** мы использовали комбинацию УФ-спектроскопии и расчетов DFT. Ранее³⁸ было показано, что УФ-спектры изомерных 6- и 7-диметиламинозамещенных бензотетразин-1,3-диоксидов **32a** и **32b** существенно различаются. Две длинноволновые полосы поглощения в соединении **32b** ($\lambda = 388$ и 545 нм) претерпевают значительный батохромный сдвиг по сравнению с двумя соответствующими полосами в соединении **32a** ($\lambda = 345$ и 470 нм). На Рис. 10 показана разница в типе сопряжения в соединениях **32a** и **32b**, которая приводит к различному распределению зарядов в тетразиновых циклах. Каноническую форму **32a'** условно можно назвать «структурой с альтернантными зарядами" в ТДО кольце, а каноническую форму **32b'** можно рассматривать как «структуру без альтернантных зарядов». Соединения с последней структурой имеют самые длинноволновые полосы поглощения.

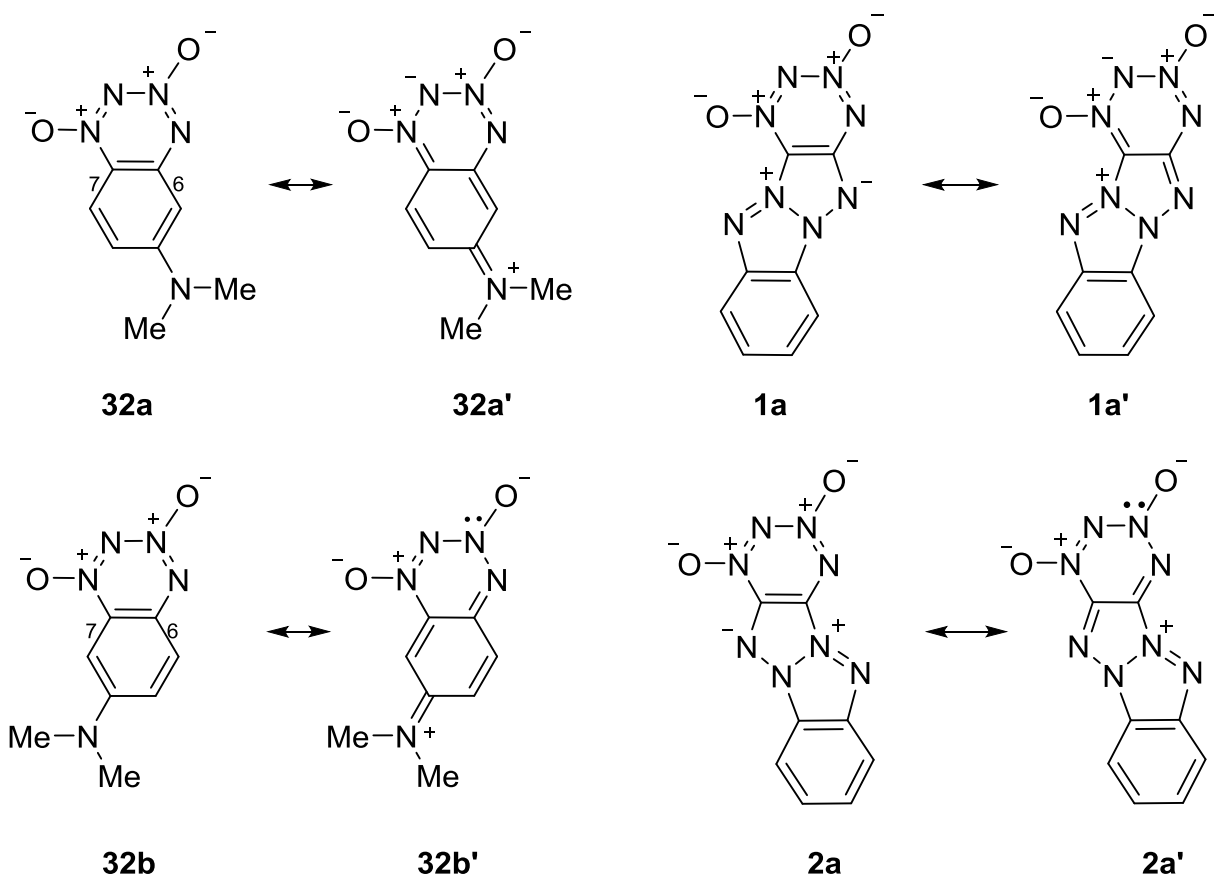


Рис. 10. Резонансные структуры соединений **32a,b**, **1a** и **2a**.

УФ-спектры тетразино-тетраазапенталенов **1a-c** и **2b,c** регистрировали в ацетонитриле. Стоит отметить, что цвет изомерных соединений сильно отличается. Так ТДО **1a-c** имеют желтый цвет, а ТДО **2b,c** — малиновый. Экспериментальные и расчетные длинноволновые полосы поглощения показаны в таблице. УФ-спектры ТДО **1a-c** имеют две длинноволновые полосы поглощения при $\lambda = 428\text{--}457$ и $316\text{--}335$ нм. Длинноволновые полосы поглощения ТДО **2b,c** при $\lambda = 555\text{--}560$ и $399\text{--}416$ нм претерпевают значительный батохромный сдвиг по сравнению с соответствующими полосами ТДО **1a-c**. Расчетные полосы спектров поглощения соединений **1a-c** и их изомеров **2a-c** хорошо согласуются с этими экспериментальными данными (Таблица 12). Согласно расчетам, длинноволновые

полосы поглощения имеют $\lambda = 419$ и $359\text{--}377$ нм для ТДО **1a-c** и $\lambda = 493\text{--}507$ и $361\text{--}369$ нм для изомеров **2a-c**.

Таблица 12. Экспериментальные и расчетные УФ-спектры тетразино-тетраазапенталенов **1a-c** и **2a-c** в ацетонитриле.

Соединение	Экспериментальный УФ-спектр, λ (нм), [ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)]	Расчетный УФ-спектр, λ (нм), [сила осциллятора, f]
1a	428 [2360]	419 [0.1334]
	316 [5360]	359 [0.2696]
2a	–	507 [0.2038]
		361 [0.013]
1b	443 [11370]	419 [0.1334],
	323 [16420]	367 [0.2696]
2b	555 [7000]	496 [0.3046]
	399 [7050]	369 [0.1518]
1c	457 [35250]	419 [0.28]
	335 [22760]	377 [0.31]
2c	560 [4070]	493 [0.417]
	416 [1920]	368 [0.073]

На Рис. 10 показано различие в распределении заряда в тетразиновом цикле для соединений **1a** и **2a**. Соединение **2a**, в отличие от **1a**, представляет собой «структуру без альтернантных зарядов», и имеет наиболее длинноволновую полосу поглощения. Это согласуется с батахромным сдвигом, наблюдаемым в бензотетразин 1,3-диоксидном ряду (см. Рис. 10).

Квантово-химические расчеты[§] для соединений **1a-c** и **2a-c** показали, что переход с наименьшей энергией в обоих изомерах происходит в основном из ВЗМО в НСМО. В целом, этот переход соответствует переносу заряда с бензольного кольца на цикл тетразин-1,3-диоксида. Сравнение фрагментов тетразин-1,3-диоксида в НСМО **1a** и **2a** показывает, что они почти одинаковы (Рис. 11 и 12). В то же время ВЗМО **1a** и **2a** заметно различаются, особенно для фрагмента тетразин-1,3-диоксида (Рис. 13 и 14). В соединении **1a**, электронная плотность локализована на атомах азота N(2) и N(4) тетразин-1,3-диоксидного кольца, тогда как в изомере **2a** она сосредоточена на N-оксидных атомах кислорода и атомах азота N(1) и N(3). Это распределение электронной плотности хорошо согласуется с резонансными структурами, показанными на Рис. 10.

[§] Расчет выполнен д.х.н. К. А. Лысенко (Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова). Оптимизация и энергии электронного возбуждения соединений для соединений **1a-c** и **2a-c** были рассчитаны с использованием гибридного функционала PBE и базового набора def2-TZVP. При расчетах всегда использовались строгая сходимости SCF и стандартные критерии сходимости оптимизации, а также сверхтонкие сетки. Все структуры были оптимизированы в Cs point group. Для всех расчетов применялась проводниковая модель континуума поляризации CPCM растворителя MeCN. Частоты колебаний были вычислены для оптимизированных комплексов и были подтверждены как минимумы потенциальной энергии из-за отсутствия мнимых мод. Все расчеты были выполнены с помощью программного пакета G09.

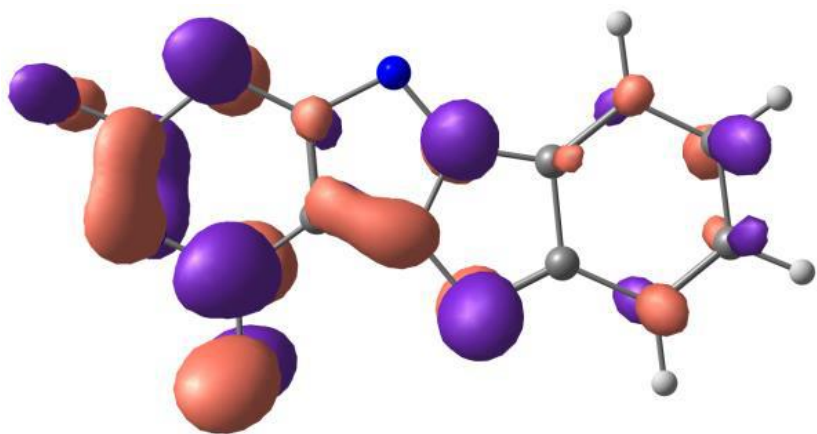


Рис. 11. Общий вид НСМО ТДО 1а.

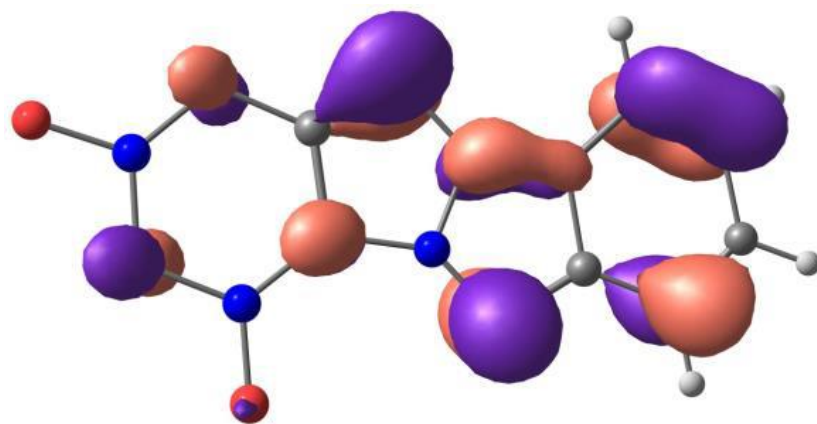


Рис. 13. Общий вид ВЗМО ТДО 1а.

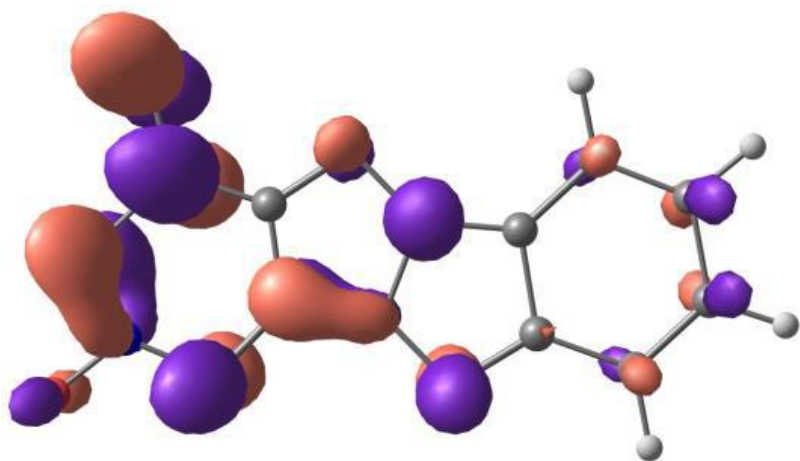


Рис. 12. Общий вид НСМО ТДО 2а.

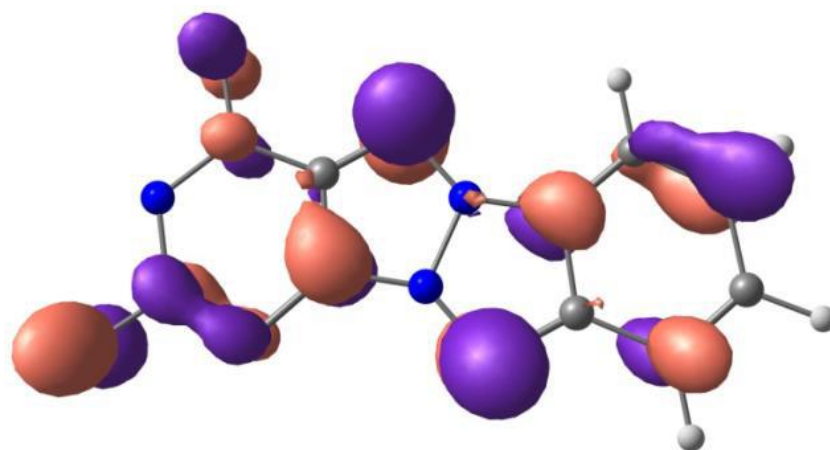


Рис. 14. Общий вид ВЗМО ТДО 2а.

4. Рентгеноструктурный анализ

4.1. Монокристалльные рентгенодифракционные исследования амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)тетраазапенталенов **4** и **5**

Монокристалльные рентгенодифракционные исследования проводились при на автоматических дифрактометрах Bruker SMART APEX II, Bruker APEX DUO и Bruker Quest, оснащённых двумерными детекторами, с использованием излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71072$). Интегрирование фреймов проводилось по программе программы SAINT,³⁹ учёт поглощения и коррекция систематических ошибок по программе SADABS,⁴⁰ расшифровка структур по программе SHELXT,⁴¹ уточнение структур по программе SHELXL.⁴¹ Структуры были расшифрованы методом сопряжённого пространства и уточнены в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода, связанные с гетероатомами были найдены из разностных карт Фурье и уточнены в изотропном приближении; остальные атомы водорода было помещены в рассчитанные позиции и уточнены в модели наездника. Вклад в дифракцию от сильно разупорядоченной сольватной молекулы хлороформа в структуре **4** учтен с помощью процедуры SQUEEZE. Структуры соединений **4** и **5** приведены на Рис. 15 и 16. Основные кристаллографические параметры, длины связей и валентные углы для структур **4** и **5** представлены в Таблицах 13 и 14.

Кристаллы соединений **4** и **5** были выращены из CHCl_3 в виде сольватов с одной молекулой CHCl_3 . Согласно данным рентгеновской дифракции, тетраазапенталеновая система, амино- и азоксигруппы расположены в одной плоскости для обеих структур. Расстояние $\text{H}(13\text{B})\dots\text{N}(12)$ составляет 2.235 Å для соединения **4** и 2.371 Å для соединения **5**, что меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для атомов N и H и, таким образом, указывает на наличие водородной связи.

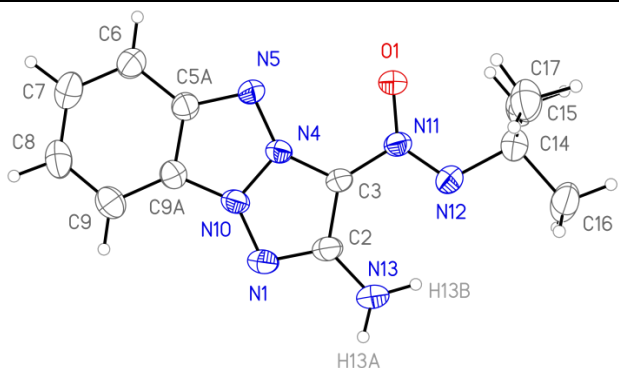


Рис. 15. Общий вид молекулы **4** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ($p = 50\%$).

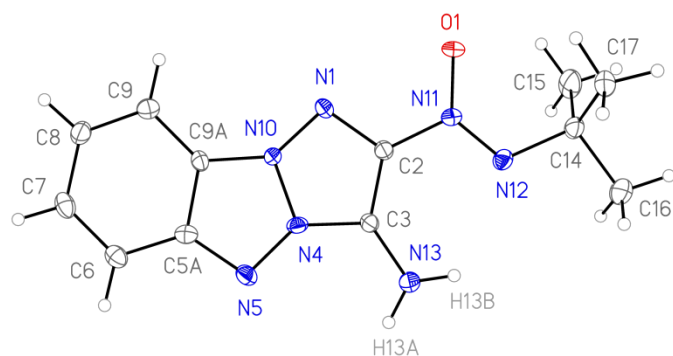


Рис. 16. Общий вид молекулы **5** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ($p = 50\%$).

Таблица 13. Кристаллографические параметры аминотетразапенталенов **4** и **5**.

Соединение	4	5
Эмпирическая формула	$C_{12}H_{15}N_7O \cdot CHCl_3$	$C_{12}H_{15}N_7O \cdot CHCl_3$
Цвет кристалла	красный	бесцветный
M	392.68	285.16
T, K	173	120
Сингония кристалла	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P-1$	$P2_1/c$
Z / Z'	2 / 1	4 / 1
$a, \text{Å}$	6.932(2)	6.3531(10)
$b, \text{Å}$	8.552(3)	15.839(3)
$c, \text{Å}$	15.570(5)	17.705(3)
$\alpha, ^\circ$	82.768(7)	

$\beta, ^\circ$	83.838(7)	96.093(4)
$\gamma, ^\circ$	82.171(7)	
$V, \text{Å}^3$	903.4(5)	1771.5(5)
$d_{\text{расч}}, \text{Г/см}^3$	1.444	1.472
$\mu (\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	5.23	5.34
$2\theta_{\text{макс}}, ^\circ$	52	54
Всего отражений	10444	16078
Уникальных отражений	4359	4281
R_{int}	0.0338	0.0952
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2871	2493
R_1	0.0711	0.0565
wR_2	0.2200	0.1220
GOF по F^2	0.952	1.040
$\rho_{\text{макс}} / \rho_{\text{мин}}, \text{е/Å}^3$	0.294/−0.318	0.318/−0.377

Таблица 14. Основные длины связей и валентные углы в соединениях **4** и **5**.

Соединение	4	5
Длина связи, Å		
O1–N11	1.266(3)	1.269(3)
N1–N10	1.345(4)	1.327(3)
N1–C2	1.336(4)	1.367(3)
C2–C3	1.416(4)	1.392(3)

C3–N4	1.364(4)	1.358(3)
N4–N5	1.340(3)	1.349(3)
N4–N10	1.350(3)	1.374(3)
N5–C5A	1.376(4)	1.377(3)
C5A–C6	1.397(4)	1.405(4)
C5A–C9A	1.404(4)	1.411(4)
C6–C7	1.372(5)	1.381(4)
C7–C8	1.405(5)	1.407(4)
C8–C9	1.358(5)	1.373(4)
C9A–N10	1.372(4)	1.382(3)
C9A–C9	1.384(4)	1.395(4)
C2–N13 / C3–N13	1.345(4)	1.344(3)
C3–N11 / C2–N11	1.402(4)	1.417(3)
N11–N12	1.271(3)	1.272(3)
N12–C14	1.486(4)	1.492(3)
C14–C15	1.515(5)	1.532(4)
C14–C16	1.529(5)	1.532(4)
C14–C17	1.526(5)	1.534(4)
Валентный угол, °		
C2–N1–N10	103.6(2)	102.0(2)
N1–C2–C3	111.0(3)	113.9(2)
N4–C3–C2	105.6(2)	103.0(2)

N5-N4-N10	114.3(2)	114.7(2)
N5-N4-C3	140.2(2)	137.3(2)
N10-N4-C3	105.5(2)	107.9(2)
N4-N5-C5A	102.0(2)	101.7(2)
N5-C5A-C6	128.7(3)	128.5(2)
N5-C5A-C9A	112.5(3)	113.1(2)
C6-C5A-C9A	118.8(3)	118.4(2)
C7-C6-C5A	117.3(3)	117.8(3)
C6-C7-C8	122.2(3)	122.1(3)
C9-C8-C7	121.9(3)	121.7(3)
N10-C9A-C9	132.1(3)	131.6(2)
N10-C9A-C5A	103.8(2)	104.3(2)
C9-C9A-C5A	124.1(3)	124.1(2)
C8-C9-C9A	115.7(3)	115.9(3)
N1-N10-N4	114.3(2)	113.1(2)
N1-N10-C9A	138.3(3)	140.6(2)
N4-N10-C9A	107.4(2)	106.2(2)
N1-C2-N13	122.2(3)	118.8(2)
C3-C2-N13 / C3-C2-N11	126.7(3)	127.2(2)
N4-C3-N11 / N4-C3-N13	122.7(2)	122.4(2)
C2-C3-N11 / C2-C3-N11	131.3(3)	134.6(3)
C3-N11-N12 / C2-N11-N12	113.7(2)	114.6(2)

N12–N11–O1	129.2(3)	128.2(2)
C3–N11–O1 / C2–N11–O1	117.1(2)	117.1(2)
N11–N12–C14	117.3(2)	117.1(2)

4.2. Монокристалльные рентгенодифракционные исследования [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a** и **21b**

Структуры соединений **21a** и **21b** приведены на рис. 17 и 18. Основные кристаллографические параметры, длины связей и валентные углы для структур **21a** и **21b** представлены в Таблицах 15 и 16.

Интересно, что в двух изомерных структурах **21a** и **21b** молекулы принимают различную конформацию. В кристалле **21a** с нитрогруппами в *орто*-положении они повернуты из плоскости пиразольного кольца на 15.9(2) и 54.2(2)° (рассчитано как угол между средними плоскостями фрагментов) (Рис. 15). Один из атомов водорода аминогруппы участвует в образовании слабой водородной связи с атомом кислорода азоксигруппы [N6⋯O2 2.832(2) Å, N6–H6A⋯O2 116.0° с N–H, 1.015 Å]. В результате фуразановый и пиразольный циклы находятся почти в одной плоскости с межплоскостным углом, равным 3.3(2)°.

В кристалле изомерного аминифуразана **21b** нет стерического препятствия между нитрогруппами, и они находятся почти в одной плоскости с пиразольным циклом [межплоскостные углы составляют 5,28(8) и 7,02(7)°] (Рисунок 16). Однако внутримолекулярная водородная связь в этом соединении образуется с атомом азота азоксигруппы [N6⋯N8 2.9353(14) Å, N6–H6A⋯N8 113.4° с N–H, 1.015 Å], пиразольное кольцо повернуто вокруг связи N8–N1', а угол между плоскостями пиразола и фуразана составляет 50.39(4)°.

Изомерные структуры **21a** и **21b** также характеризуются различными особенностями упаковки кристаллов: в то время как в кристалле **21a** молекулы

соединены в бесконечные цепочки посредством слабых межмолекулярных водородных связей (Рис. 19), в кристалле **21b** наблюдаются centrosимметричные, связанные водородными связями, димеры (Рис. 20), которые более характерны для 3-аминофурананов.

3,5-Динитроизомер **21b** характеризуется более высокой плотностью, чем 3,4-динитроизомер **21a**, как при 120 К, так и при 298 К. В качестве возможного объяснения мы можем предположить различную молекулярную конформацию этих веществ. Аналогичный случай описан в литературе: более низкая плотность 3,4-динитропиразола по сравнению с 3,5-динитропиразолом является результатом стерических затруднений.⁴²

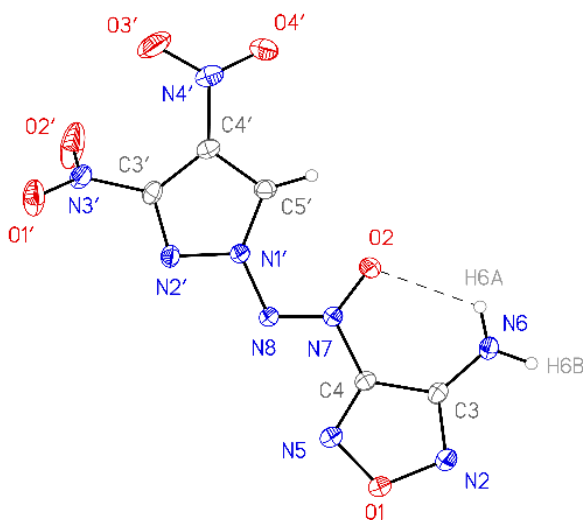


Рис. 17. Общий вид молекулы **21a** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ($p = 50\%$).

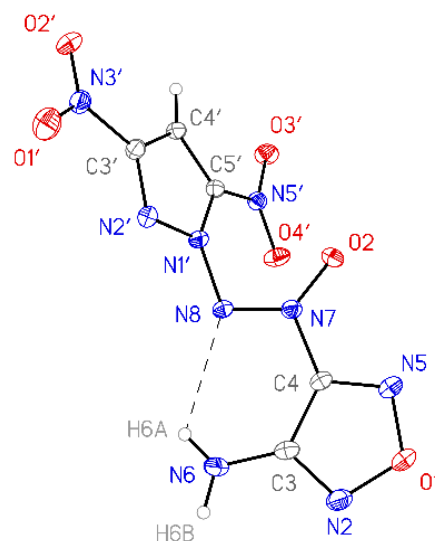


Рис. 18. Общий вид молекулы **21b** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений ($p = 50\%$).

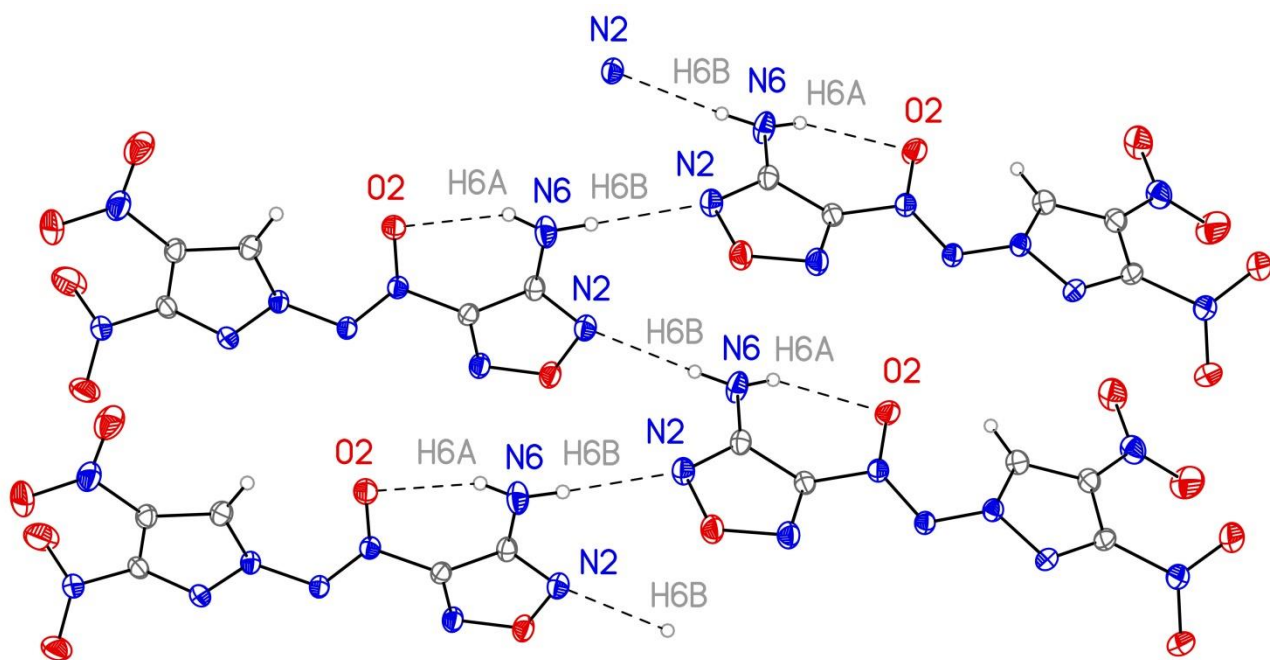


Рис. 19. Цепочки водородных связей в кристалле **21a** [$N6 \cdots O2$ 2.832(2) Å, $N6-H6A \cdots O2$ 116.0°; $N6 \cdots N2$ 3.074(3) Å, $N6-H6B \cdots N2$ 165.1° (с N–H, 1.015 Å)].

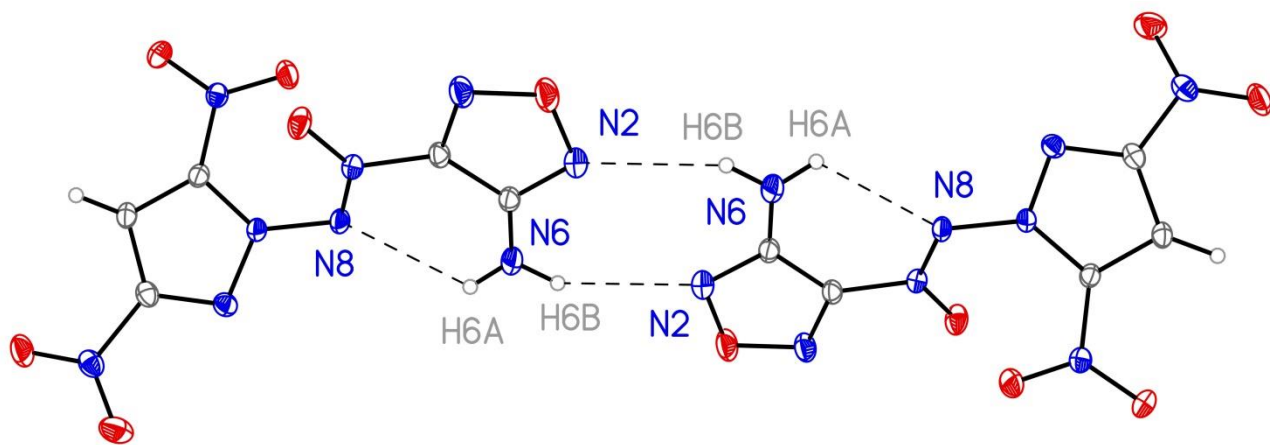


Рис. 20. Центросимметричные, связанные водородными связями, в кристалле **21b** [$N6 \cdots N8$ 2.9353(14) Å, $N6-H6A \cdots N8$ 113.4°; $N6 \cdots N2$ 3.2555(14) Å, $N6-H6B \cdots N2$ 151.9° (с N–H, 1.015 Å)].

Таблица 15. Кристаллографические параметры аминифурананов **21a** и **21b**.

Соединение	21a	21b
Эмпирическая формула	$C_5H_3N_9O_6$	$C_5H_3N_9O_6$

Цвет кристалла	желтый	бесцветный
M	285.16	285.16
T, K	120	120
Сингония кристалла	ромбическая	моноклинная
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$C2/c$
Z / Z'	4 / 1	8 / 1
$a, \text{Å}$	4.8705(4)	25.4185(9)
$b, \text{Å}$	10.6968(8)	6.0618(2)
$c, \text{Å}$	19.9047(15)	17.2389(6)
$\beta, ^\circ$		129.3279(12)
$V, \text{Å}^3$	1037.01(14)	2054.65(13)
$d_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	1.827	1.844
$\mu (\text{MoK}\alpha), \text{мм}^{-1}$	1.66	1.68
$2\theta_{\text{макс}}, ^\circ$	60	60
Всего отражений	13900	11834
Уникальных отражений	3028	2992
R_{int}	0.0380	0.0392
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2650	2358
R_1	0.0352	0.0346
wR_2	0.0772	0.0926
GOF по F^2	1.034	1.032
$\rho_{\text{макс}} / \rho_{\text{мин}}, \text{e}/\text{Å}^3$	0.320/-0.198	0.407/-0.249

Таблица 16. Основные длины связей и валентные углы в соединениях **21a** и **21b**.

Соединение	21a	21b
Длина связи, Å		
O1–N5	1.360(2)	1.3562(12)
O1–N2	1.406(2)	1.4073(14)
O2–N7	1.255(2)	1.2362(12)
N2–C3	1.321(3)	1.3211(14)
N5–C4	1.298(3)	1.2983(14)
N6–C3	1.343(3)	1.3483(16)
N7–N8	1.284(2)	1.3002(13)
N7–C4	1.432(2)	1.4381(13)
N8–N1'	1.380(2)	1.3965(12)
C3–C4	1.437(3)	1.4320(15)
O1'–N3'	1.207(2)	1.2250(13)
O2'–N3'	1.216(2)	1.2245(12)
O3'–N4'/O3'–N5'	1.230(3)	1.2300(12)
O4'–N4'/O4'–N5'	1.226(3)	1.2269(12)
N1'–N2'	1.365(2)	1.3386(13)
N1'–C5'	1.365(2)	1.3752(13)
N2'–C3'	1.309(3)	1.3301(13)
N3'–C3'	1.465(3)	1.4517(14)
N4'–C4'/N5'–C5'	1.435(3)	1.4392(14)

C3'–C4'	1.399(3)	1.3938(16)
C4'–C5'	1.372(3)	1.3663(14)
Валентный угол, °		
N5–O1–N2	111.73(15)	111.47(8)
C3–N2–O1	105.58(15)	105.47(9)
C4–N5–O1	104.65(16)	105.06(9)
O2–N7–N8	128.67(17)	128.18(9)
O2–N7–C4	116.29(16)	118.91(9)
N8–N7–C4	115.00(16)	112.87(9)
N7–N8–N1'	113.52(15)	109.63(8)
N2–C3–N6	124.79(18)	123.81(10)
N2–C3–C4	106.34(17)	106.66(10)
N6–C3–C4	128.86(19)	129.43(10)
N5–C4–N7	122.53(17)	117.50(10)
N7–C4–C3	125.78(17)	131.16(10)
N2'–N1'–C5'	113.57(16)	111.66(9)
N2'–N1'–N8	112.08(15)	116.43(8)
C5'–N1'–N8	134.32(17)	131.91(9)
C3'–N2'–N1'	103.32(16)	102.95(9)
O1'–N3'–O2'	124.7(2)	125.76(10)
O1'–N3'–C3'	118.35(18)	118.19(10)
O2'–N3'–C3'	116.90(18)	116.05(10)

O4'-N4'-O3'/ O4'-N5'-O3'	125.5(2)	125.12(10)
O4'-N4'-C4'/ O4'-N5'-C5'	117.51(18)	118.69(9)
O3'-N4'-C4'/ O3'-N5'-C5'	117.0(2)	116.12(9)
N2'-C3'-C4'	112.71(18)	115.13(10)
N2'-C3'-N3'	118.50(18)	119.31(10)
C4'-C3'-N3'	128.54(18)	125.55(10)
C5'-C4'-C3'	105.92(18)	101.94(9)
C5'-C4'-N4'/C4'-C5'-N5'	124.49(19)	127.52(10)
N1'-C5'-C4'/ C4'-C5'-N1'	104.47(18)	108.32(10)
C3'-C4'-N4'/ N1'-C5'-N5'	129.36(19)	123.71(9)

4.3. Порошковые рентгенодифракционные исследования

Порошковые рентгенодифракционные эксперименты были проведены на дифрактометрах Bruker AXS D8 Advance Vario в режиме пропускания (расшифровка структур и фазовый анализ) и Bruker AXS D8 в режиме отражения (только фазовый анализ), с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.534 \text{ \AA}$); оба дифрактометра оснащены детектором LynxEye. При наличии структуры, установленной из монокристалльного РСИ, начальные параметры элементарной ячейки брались из соответствующего эксперимента при низкой температуре, в оставшихся случаях индифференцирование дифрактограммы проводилось методом SVD (singular value decomposition)⁴³ по программе TOPAS 5.0.⁴⁴ Параметры и объём элементарной ячейки при комнатной температуре ($\sim 298 \text{ K}$) в случае фазового анализа были уточнены методом Паули. Структуры по порошковым данным были расшифрованы методом параллельного отжига в прямом пространстве по программе FOX⁴⁵ и уточнены методом Ритвельда с ограничениями⁴⁶ в программе TOPAS.

Дополнительная проверка корректности получаемых структур проводилась с использованием квантовохимических расчётов кристаллов методом теории функционала плотности с дисперсионной поправкой (PBE-D3) в базисе плоских волн по программе VASP 5.4.4.⁴⁷ Получаемая в результате расчётов геометрия использовалась в качестве базовой для построения ограничений при уточнении; близость координат атомов, получаемых при расшифровке и в результате расчётов является свидетельством корректности получаемой модели. Дополнительно, для азофуразана **23a** по результатам расчётов был выбран конформационный изомер, более корректно описывающий дифрактограмму и при этом на 8 ккал·моль⁻¹ более выгодный по внутренней энергии.

4.3.1. Порошковые рентгенодифракционные исследования тетразино-тетразапенталена **1a**

Структура тетразино-тетразапенталена **1a** была установлена порошковым рентгеноструктурным анализом (Рис. 21).

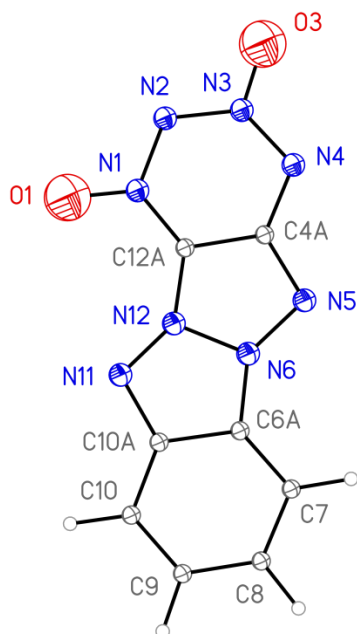


Рис. 21. Общий вид молекулы **1a** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными сферами атомных смещений ($p=30\%$).

Таблица 17. Параметры элементарной ячейки и плотность тетразино-тетраазапенталена **1a** по данным порошковой дифракции при 298 К.

Соединение	1a
Эмпирическая формула	C ₈ H ₄ N ₈ O ₂
M	244.19
Пространственная группа	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1
<i>a</i> , Å	21.1724(10)
<i>b</i> , Å	5.69241(19)
<i>c</i> , Å	7.63218(16)
<i>V</i> , Å ³	919.84(6)
<i>d</i> _{расч.} , г/см ³	1.763

4.3.2. Порошковые рентгенодифракционные исследования [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов

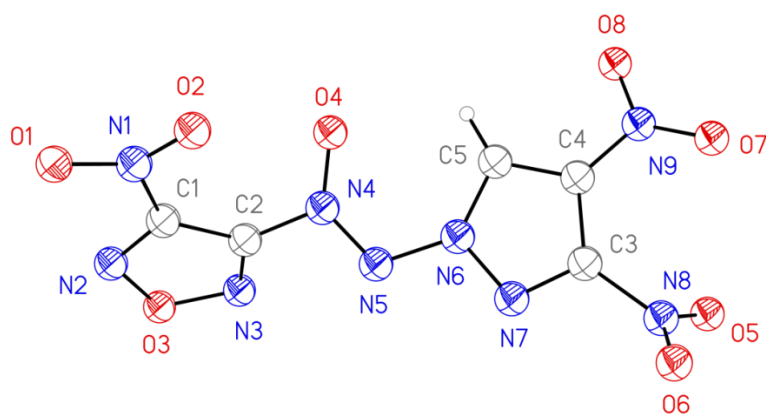


Рис. 22. Общий вид молекулы **22a** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными сферами атомных смещений ($p = 30\%$).

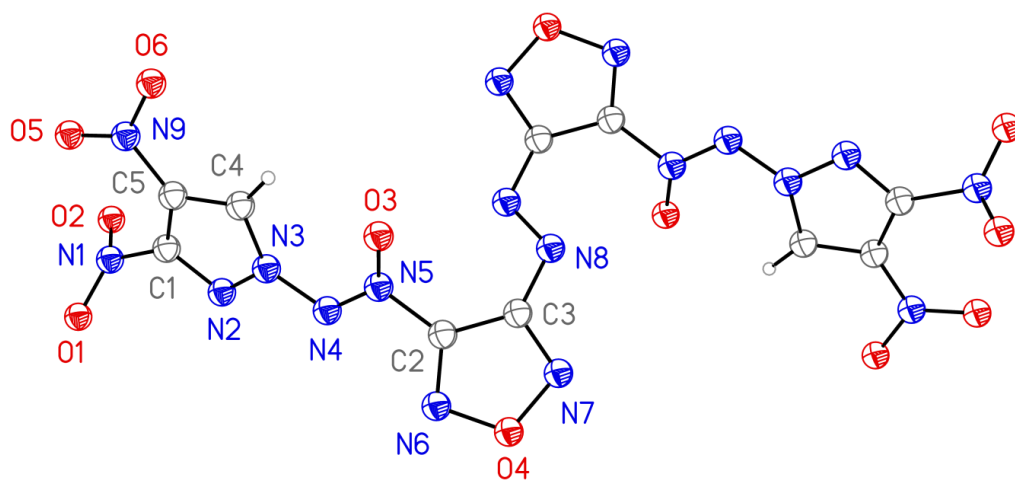


Рис. 23. Общий вид молекулы **23a** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными сферами атомных смещений ($p = 30\%$).

Таблица 18. Параметры элементарной ячейки и плотность соединений **22a** и **23a** по данным порошковой дифракции при 298 К.

Соединение	22a	23a
Эмпирическая формула	$C_5H_9N_9O_8$	$C_{10}H_{18}N_{18}O_{12}$
M	315.15	566.30
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	8 / 1	2 / 0.5
<i>a</i> , Å	8.3104(2)	9.5089(3)
<i>b</i> , Å	14.2198(5)	11.6331(4)
<i>c</i> , Å	19.4264(7)	10.6270(3)
β , °		116.2370(12)
<i>V</i> , Å ³	2295.66(14)	1054.43(6)

$d_{расч}$, Г/см ³	1.823	1.783
--------------------------------	-------	-------

Для аминифуразанов **21a,b**, нитрофуразана **22b** и азофуразана **23b** с помощью порошковой дифракции были определены параметры элементарной ячейки и значения плотности при 298 К (без установления структуры из данных порошкового РСА) (Таблица 19).

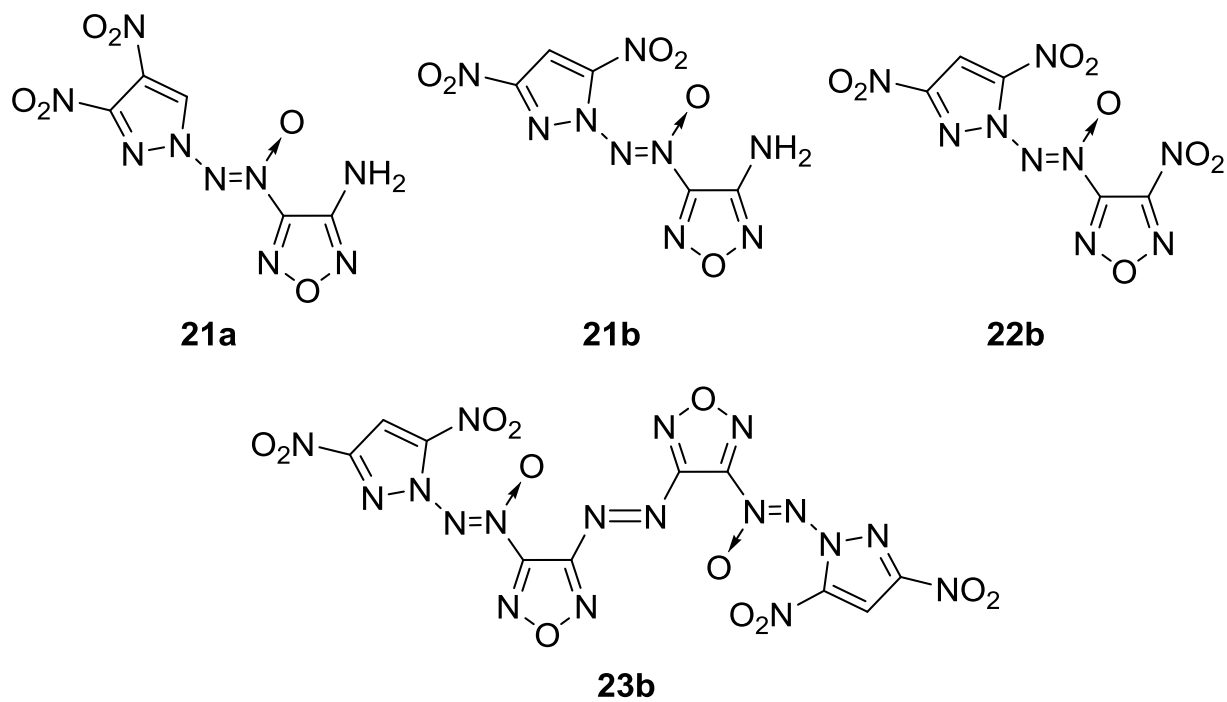


Таблица 19. Параметры элементарной ячейки и плотность соединений **21a,b**, **22b** и **23b** по данным порошковой дифракции при 298 К.

Соединение	21a	21b	22b	23b
Эмпирическая формула	C ₅ H ₃ N ₉ O ₆	C ₅ H ₃ N ₉ O ₆	C ₅ HN ₉ O ₈	C ₁₀ H ₂ N ₁₈ O ₁₂
М	285.16	285.16	315.12	566.24
Пространстве	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>

нная группа				
Z / Z'	4 / 1	8 / 1	2 / 1	2 / 0.5
$a, \text{Å}$	4.91602(7)	25.8926(13)	9.6781(8)	5.8403(6)
$b, \text{Å}$	10.73019(16)	6.0745(4)	6.0645(7)	10.1193(12)
$c, \text{Å}$	20.1372(3)	17.6443(10)	10.6736(9)	17.532(2)
$\beta, ^\circ$		130.5495(18)	116.469(3)	98.332(3)
$V, \text{Å}^3$	1062.23(3)	2108.7(2)	560.79(9)	1025.2(2)
$d_{расч}, \text{Г/см}^3$	1.783	1.796	1.866	1.834

5. Термическая стабильность

Одной из задач настоящей работы было изучение термической стабильности полученных энергоемких соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).^{**}

Температуры начала интенсивного разложения основных изомеров тетразино-тетраазапенталенов **1a–c** находятся в диапазоне 234–281 °С (Рис. 24–26). Эти соединения разлагаются без плавления. Термическая стабильность в ряду тетразино-тетраазапенталенов **1a–c** возрастает с введением в молекулу нитрогрупп. Незамещенный тетразино-тетраазапентален **1a** имеет температуру начала интенсивного разложения 234 °С, моонитрозамещенный тетразино-тетраазапентален **1b** чуть более термостабилен ($T_{\text{нир}} = 240$ °С). Наиболее высокую температуру начала интенсивного разложения имеет динитрозамещенный тетразино-тетраазапентален **1c** ($T_{\text{нир}} = 281$ °С). Изомерный динитротетраазапентален **2c** имеет существенно более низкую термостабильность ($T_{\text{нир}} = 155$ °С) (Рис. 27).

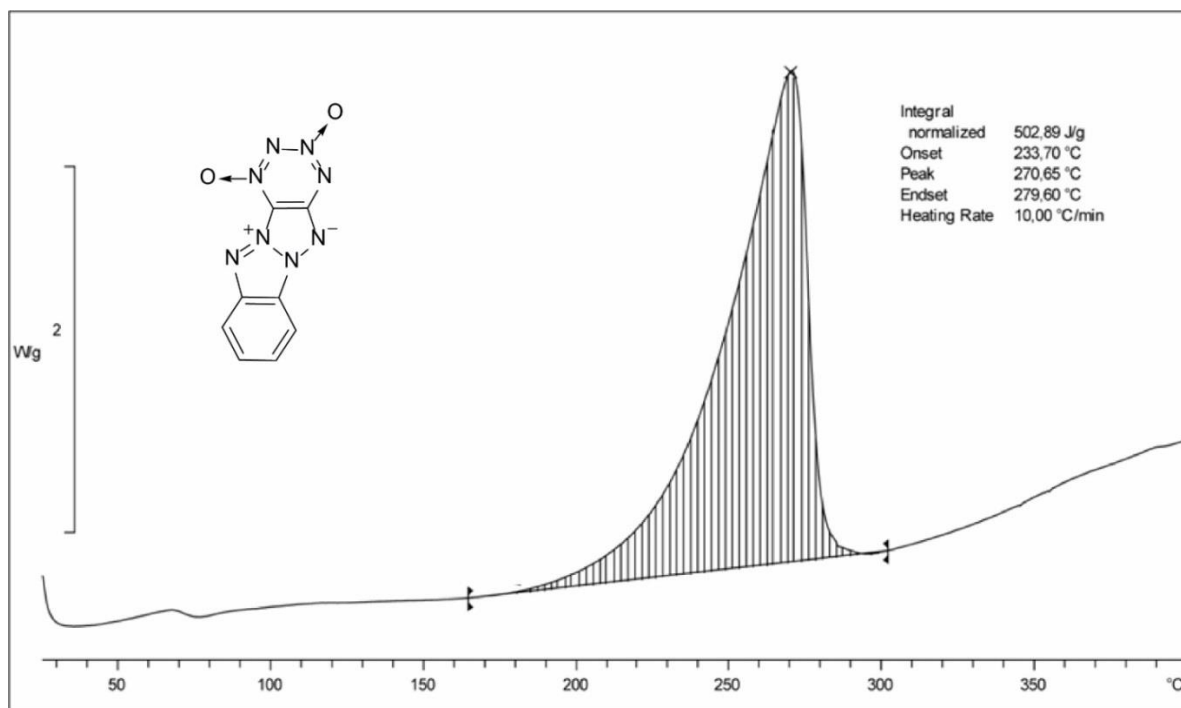


Рис. 24. Термограмма тетразино-тетраазапенталена **1a**.

^{**} Определение термической стабильности большинства из полученных соединений методом ДСК проведено к.х.н. Н.В. Муравьевым и его коллегами (ФИЦ ХФ РАН).

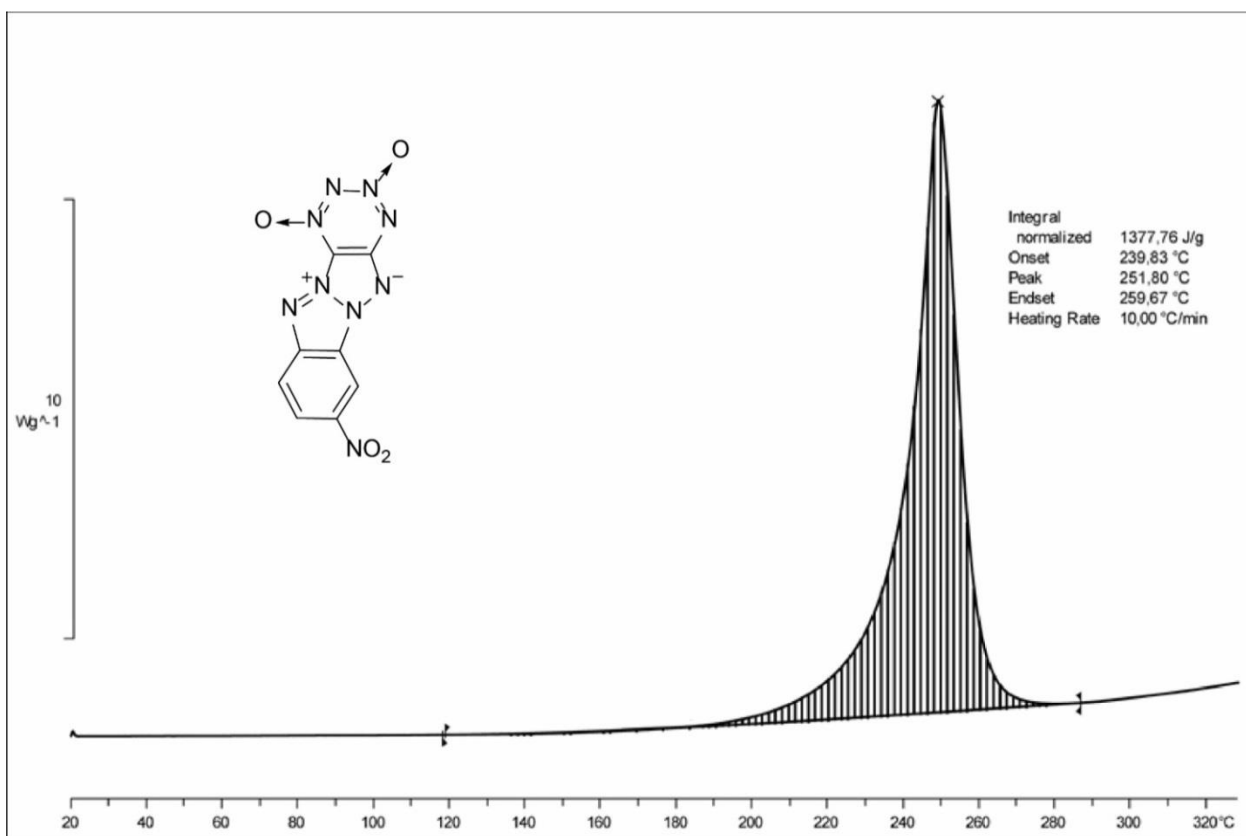


Рис. 25. Термограмма тетразино-тетраазапенталена **1b**.

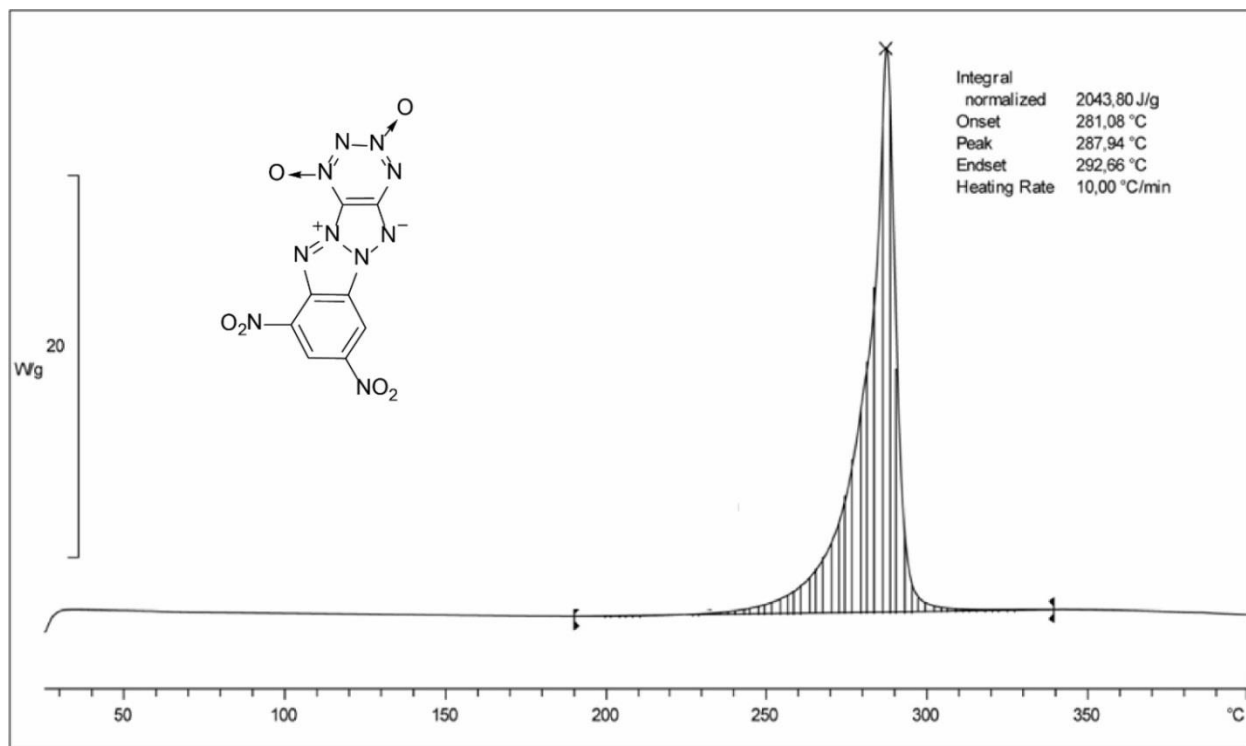


Рис. 26. Термограмма тетразино-тетраазапенталена **1c**.

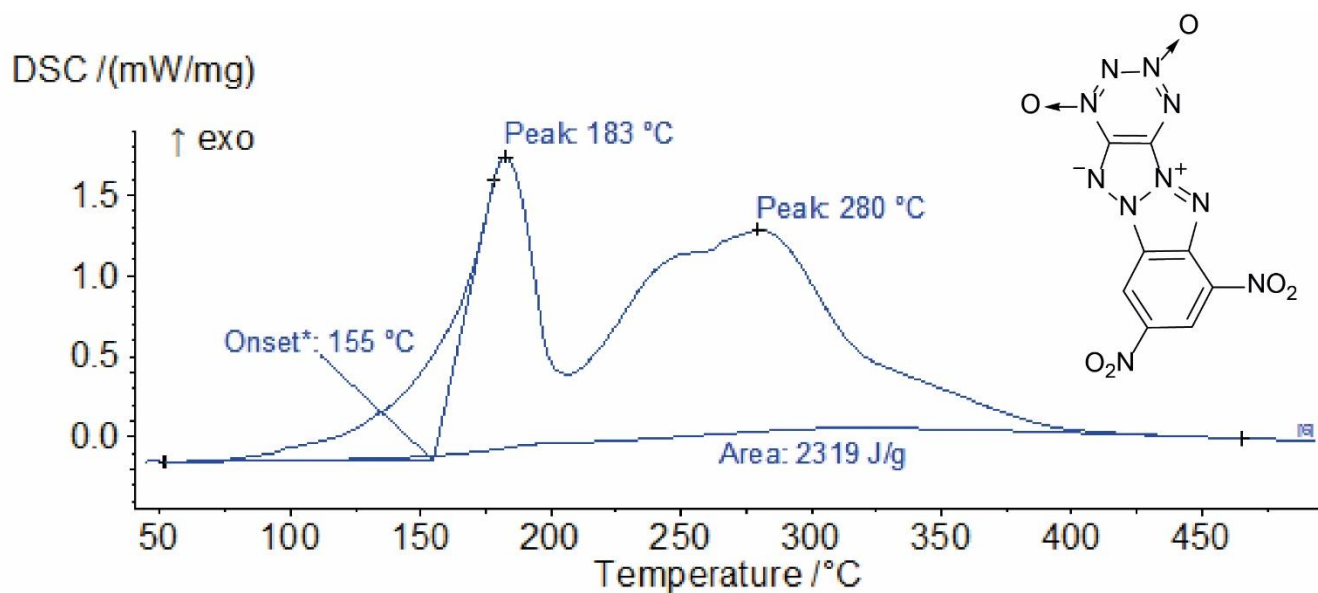


Рис. 27. Термограмма тетразино-тетразапенталена **2c**.

Аминотетразапенталены **4** и **5** показали высокую термическую стабильность (Рис. 28 и 29). Соединение **4** имеет $T_{\text{нир}} = 240$ °С, разложению предшествует плавление (т. пл. 235–239 °С) и полиморфный переход. Изомер **5** менее термически стабилен – он плавится с разложением при 193 °С.

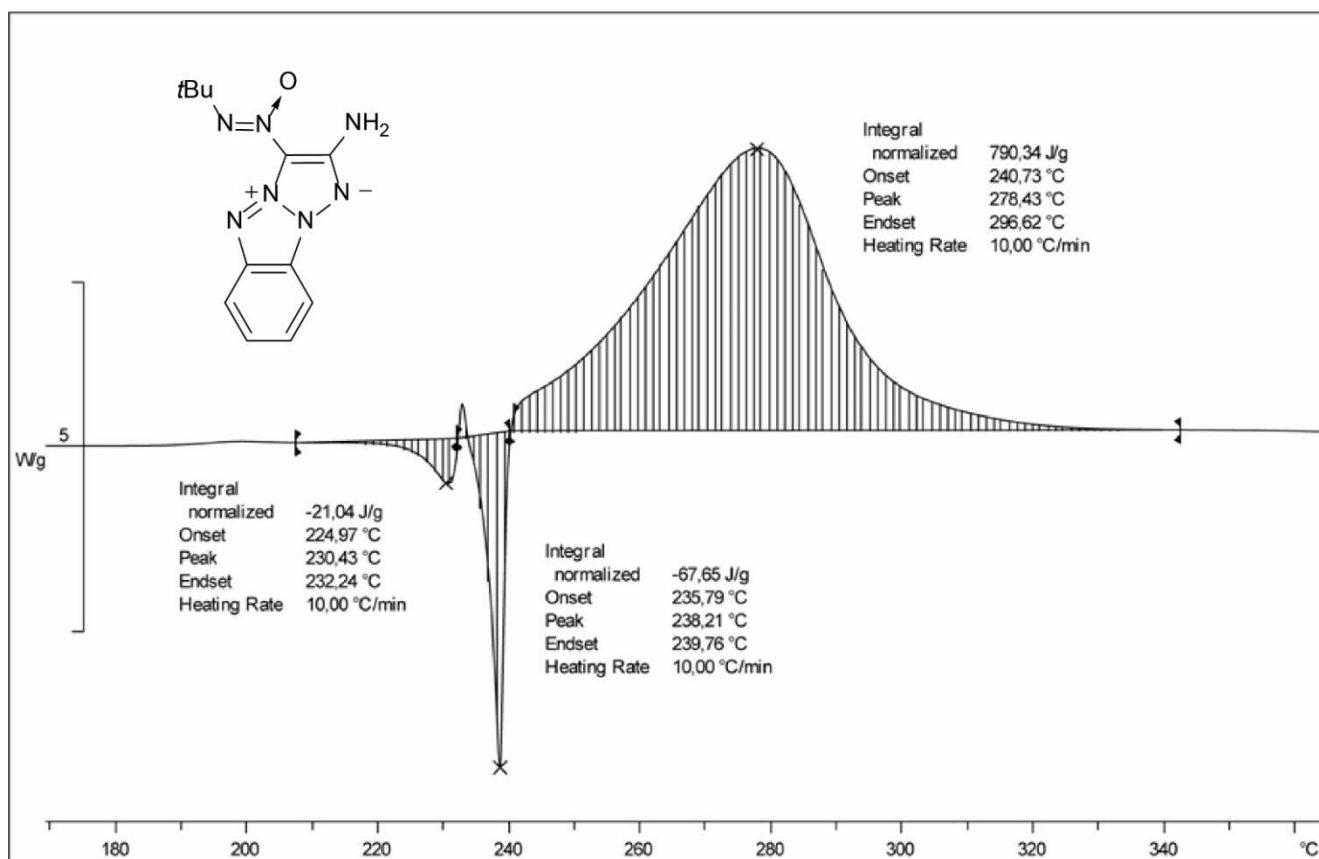


Рис. 28. Термограмма аминотетразапенталена 4.

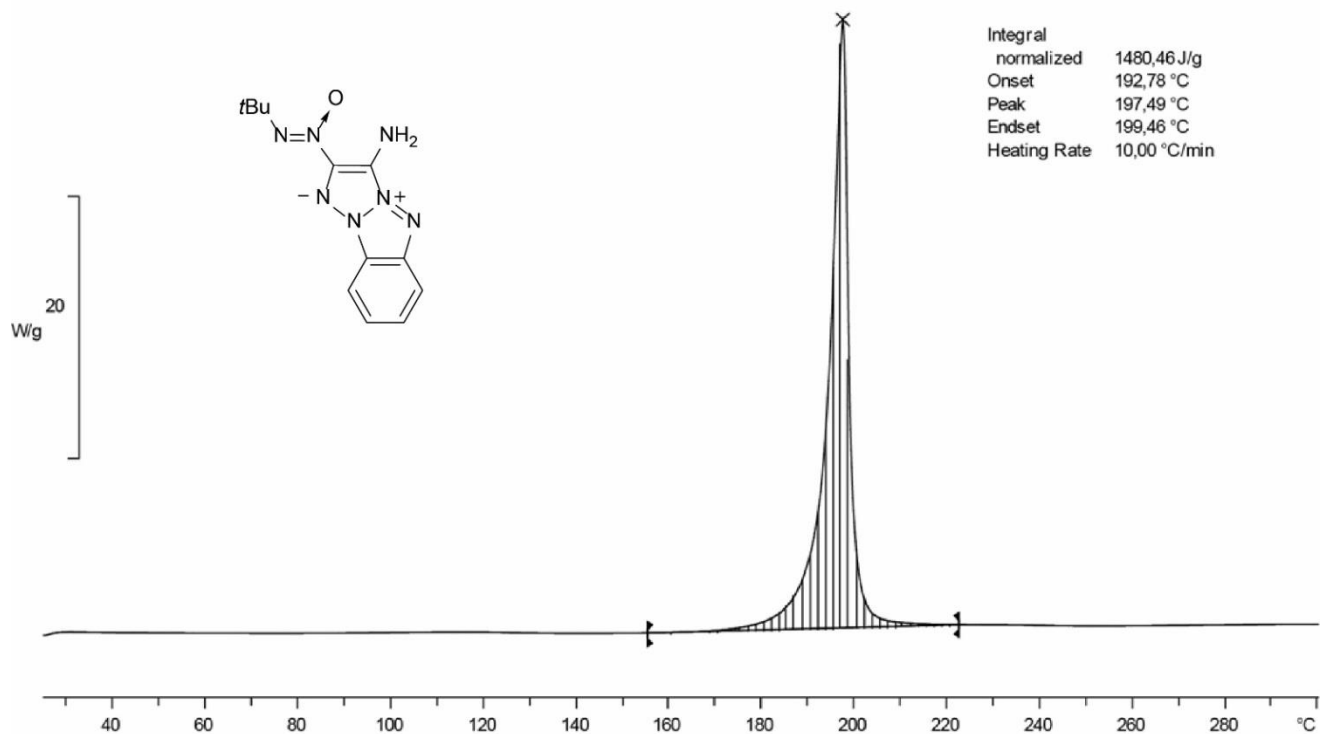


Рис. 29. Термограмма аминотетразапенталена 5.

Температуры начала интенсивного разложения триазоло-ТДО **6a–c** находятся в диапазоне 153–162 °C (Рис. 30–32). Все соединения разлагаются без плавления. Наибольшую термическую стабильность имеет незамещенный триазоло-ТДО **6a** ($T_{\text{нир}} = 162$ °C). Введение нитрогрупп в молекулу триазоло-ТДО **6** снижает их термическую стабильность. Мононитрозамещенный триазоло-ТДО **6b** имеет температуру начала интенсивного разложения 155 °C, а триазоло-ТДО **6c**, содержащий две нитрогруппы, является наименее термически стабильным ($T_{\text{нир}} = 153$ °C).

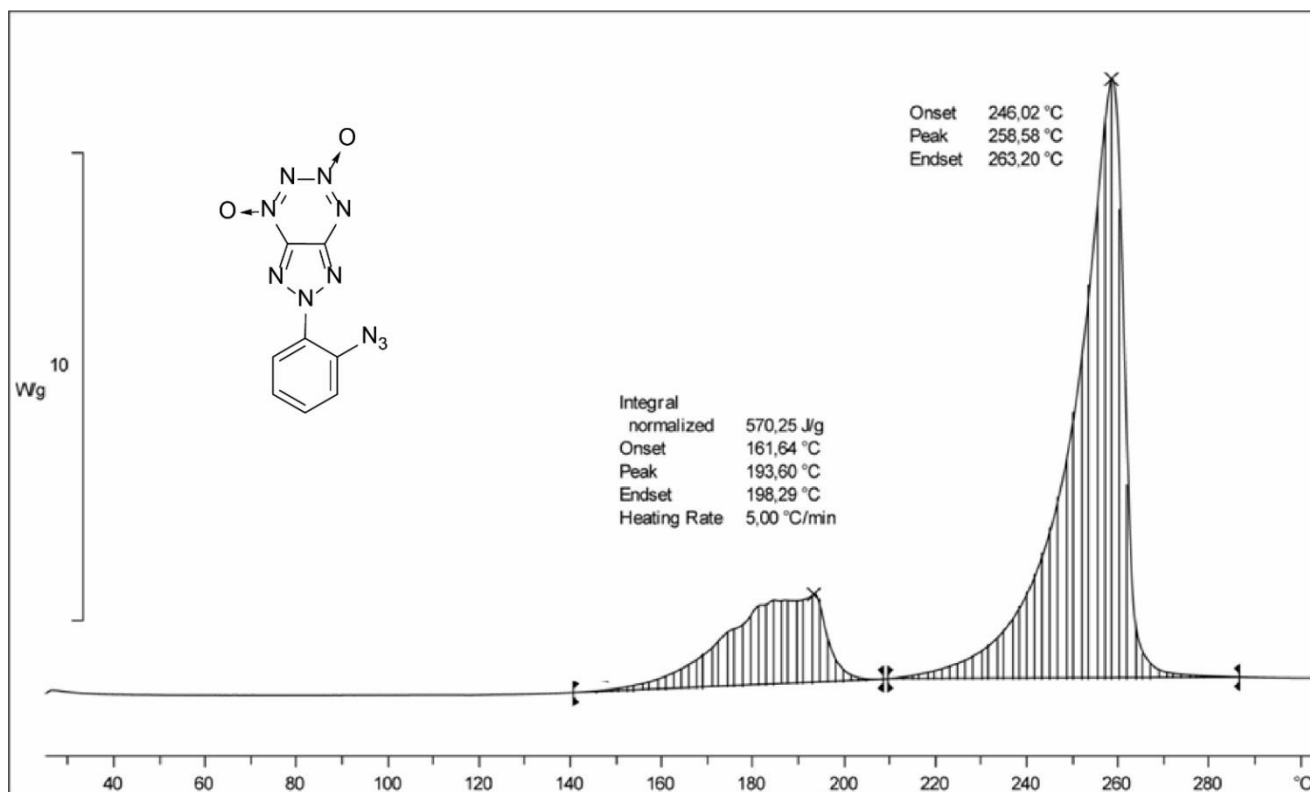


Рис. 30. Термограмма триазоло-ТДО **6a**.

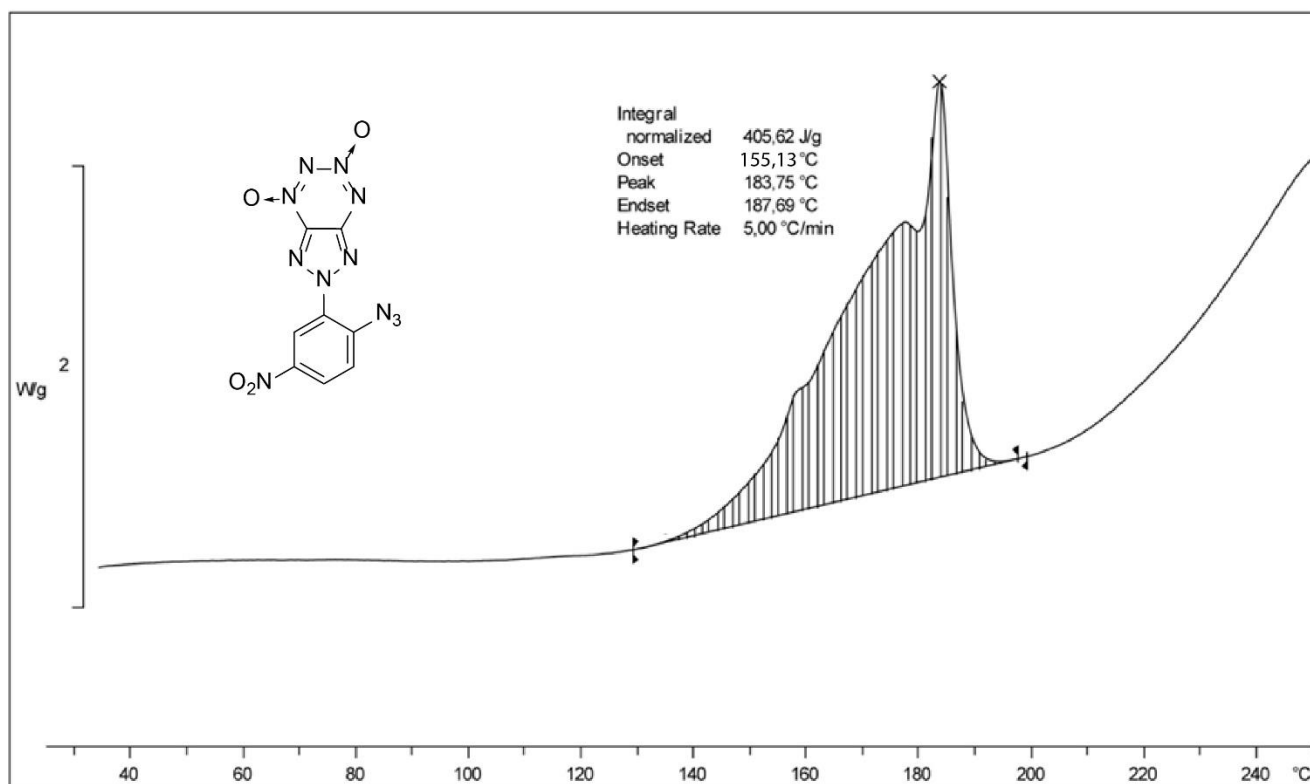


Рис. 31. Термограмма триазоло-ТДО 6б.

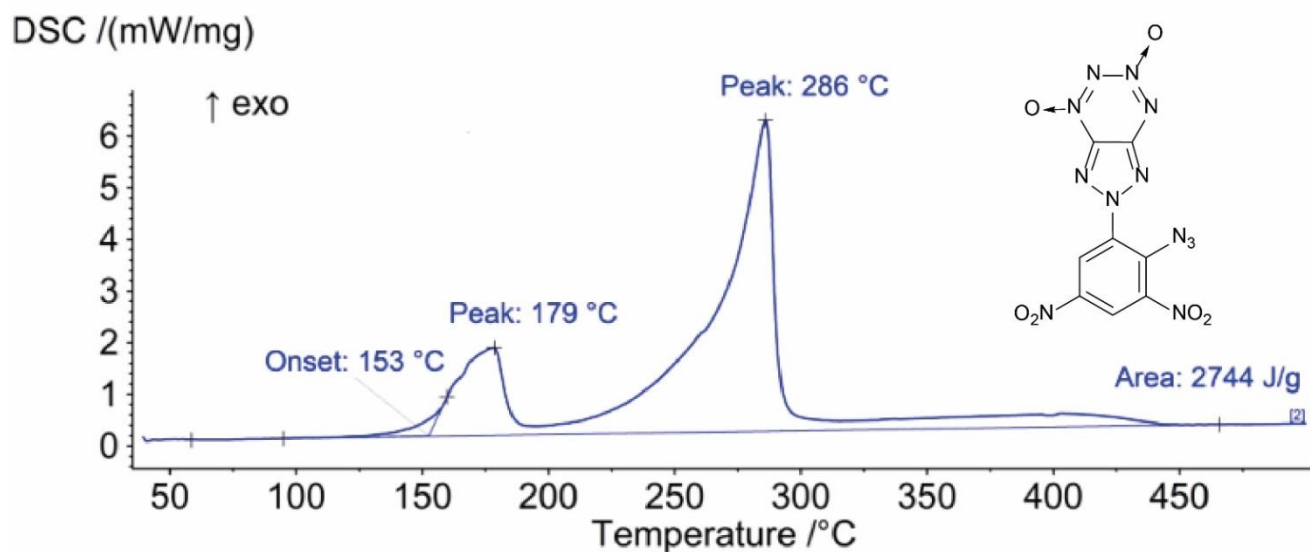


Рис. 32. Термограмма триазоло-ТДО 6с.

Бензофуроксан **16** является изомером динитротетраазапенталенов **1с** и **2с**. Это соединение разлагается без плавления при 190 °С (Рис. 33).

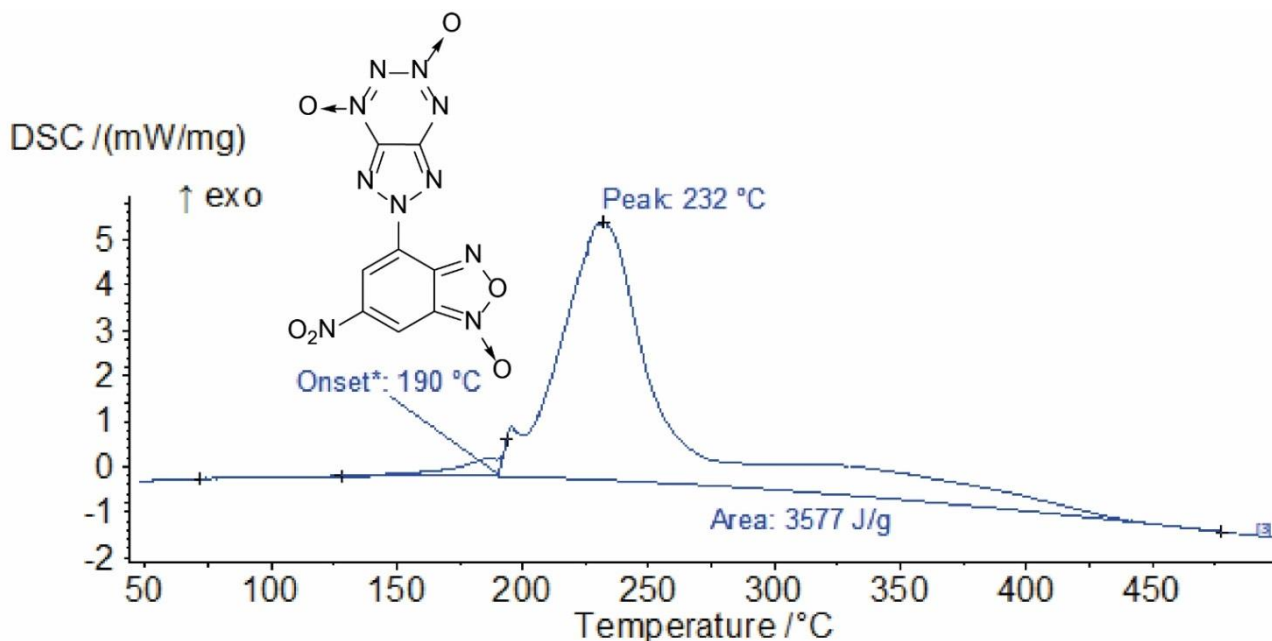


Рис. 33. Термограмма бензофуроксана **16**.

Изомерные [(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны **21a,b–23a,b** обладают высокой термической стабильностью и имеют температуры начала интенсивного разложения в диапазоне 203–228 °С (Рис. 34). За исключением азофуразана **23a** все новые *N*-(азокси)пиразолы **21a,b–23a,b** плавятся перед разложением. Аминофуразаны **21a** и **21b** имеют температуры плавления 153 °С и 119 °С и температуры разложения 212 °С и 224 °С, соответственно.

Изомерные нитрофуразаны **22a** и **22b** имеют температуры плавления 112 °С и 101 °С и близкие температуры разложения 225 °С и 228 °С, соответственно. Таким образом, соединения **21b** и **22a,b** относятся к классу плавких взрывчатых веществ, для которых рекомендованный⁴⁸ диапазон температур плавления составляет 80–120 °С. Отметим, что расплав соединений **21b** и **22a,b** может существовать без разложения в широком диапазоне температур, что говорит о возможности их переработки путем плавления.

Азофуразан **23a** разлагается без плавления при 203 °С. Изомерный азофуразан **23b** плавится при 168 °С и разлагается при 226 °С.

Попарное сравнение 3,4-динитроизомеров **21a–23a** с 3,5-динитроизомерами **21b–23b** показывает, что первые имеют более высокие температуры плавления, чем вторые. Однако в незамещенный 3,5-динитро-1*H*-пиразол имеет температуру плавления на 80 °С выше, чем изомерный 3,4-динитро-1*H*-пиразол.⁴⁹

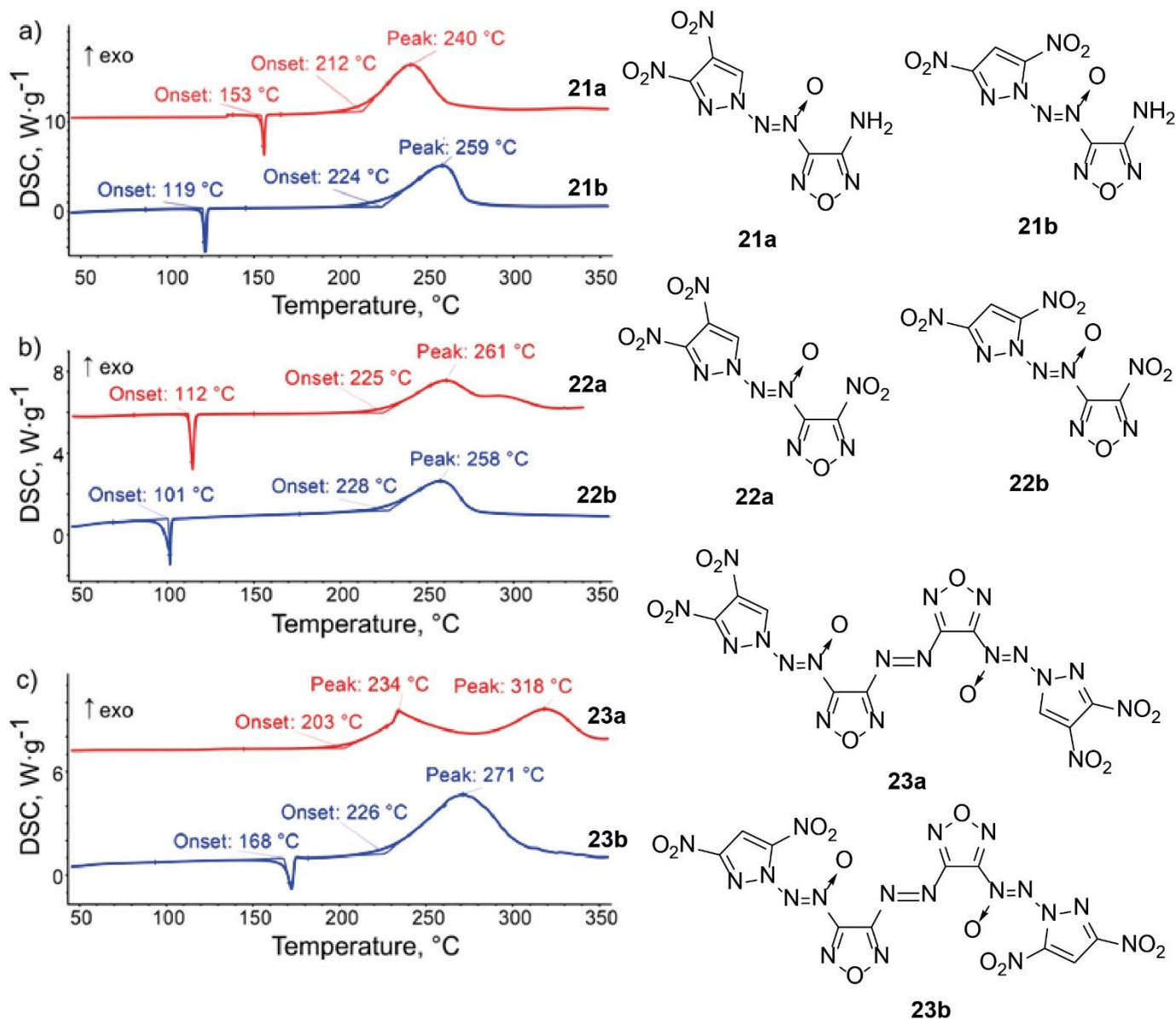
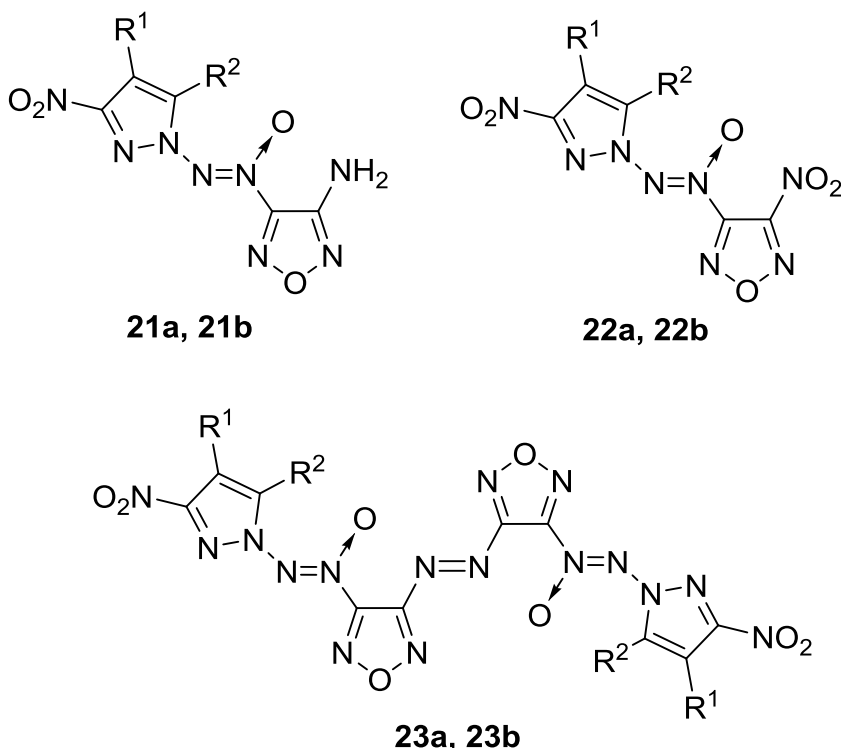


Рис. 34. Термограммы *N*-(азокси)пиразолов **21a,b–23a,b**.

6. Экспериментальное определение энтальпии образования

Для полученной серии [(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов **21a,b-23a,b** а так же известных 1,2-бис(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов **20a,b** были определены экспериментальные значения энтальпии образования.^{††}

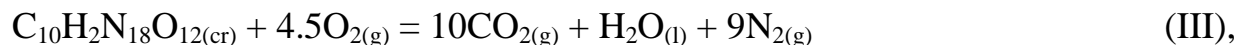
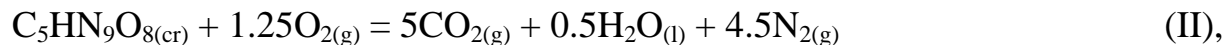
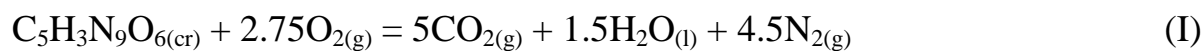
Калориметрические измерения энергий сгорания соединений **20a,b-23a,b** проводили на прецизионном автоматическом калориметре сжигания с изотермической оболочкой (конструкции Лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем ФИЦ ХФ РАН), разработанным специально для сжигания энергоемких веществ.⁵⁰



a: R¹ = NO₂, R² = H, b: R¹ = H, R² = NO₂

Реакции сгорания изомерных соединений **21a,b-23a,b** протекают в соответствии со стехиометрией, представленной в уравнениях (I)–(III), соответственно:

^{††} Экспериментальное определение энтальпии образования было выполнено д.х.н. Т. С. Коньковой и д.х.н. Ю. Н. Матюшиным (ФИЦ ХФ РАН).



где индексы “*cr*”, “*g*” и “*l*” отвечают кристаллическому, газообразному и жидкому состоянию соответственно.

Стандартные энтальпии образования (ΔH_f°) для изомерных фуранозов **21a,b-23a,b** рассчитаны, исходя из их стандартных энтальпий сгорания (ΔH_c°) в соответствии с уравнениями (IV)–(VI):

$$\Delta H_f^\circ[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_9\text{O}_6]_{(\text{cr})} = 5\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2]_{(\text{g})} + 1.5\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{l})} + 4.5\Delta H_f^\circ[\text{N}_2]_{(\text{g})} - \Delta H_c^\circ \quad (\text{IV})$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{C}_5\text{HN}_9\text{O}_8]_{(\text{cr})} = 5\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2]_{(\text{g})} + 0.5\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{l})} + 4.5\Delta H_f^\circ[\text{N}_2]_{(\text{g})} - \Delta H_c^\circ \quad (\text{V})$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_{18}\text{O}_{12}]_{(\text{cr})} = 10\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2]_{(\text{g})} + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{l})} + 9\Delta H_f^\circ[\text{N}_2]_{(\text{g})} - \Delta H_c^\circ \quad (\text{VI})$$

При расчете стандартных энтальпий образования (ΔH_f°) фуранозов **21a,b-23a,b** были использованы эталонные величины энтальпий образования продуктов сгорания:⁵¹

$$\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2]_{(\text{g})} = -94.051 \pm 0.031 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и}$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{l})} = -68.315 \pm 0.009 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В Таблице 20 приведены полученные термодимические характеристики соединений **21a,b-23a,b**.

Таблица 20. Экспериментальные термодимические характеристики соединений **21a,b-23a,b**.

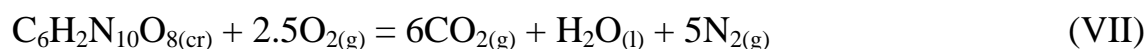
Соединение	$-\Delta U'_B,$ ккал·г ⁻¹ ^a	$\Delta H_c^\circ,$ ккал·моль ⁻¹ ^b	$\Delta H_f^\circ,$ ккал·моль ⁻¹ ^c
21a	2551.7 ± 3.0	722.4 ± 0.9	149.6 ± 0.9
21b	2530.1 ± 1.3	716.3 ± 0.4	143.6 ± 0.4
22a	2136.9 ± 2.5	667.2 ± 0.8	162.8 ± 0.8
22b	2118.1 ± 2.3	661.3 ± 0.7	157.6 ± 0.7

23a	2481.4 ± 1.8	1394.1 ± 1.0	385.3 ± 1.0
23b	2459.3 ± 1.6	1381.6 ± 0.9	372.8 ± 0.9

^a Энергия сгорания в калориметре. ^b Экспериментальная стандартная энтальпия сгорания. ^c Экспериментальная стандартная энтальпия образования.

Для известных диазенов **20a,b** были определены экспериментальные значения энтальпии образования, которые оказались близкими к литературным величинам (Таблица 21), рассчитанным методом изодесмических реакций в газовой фазе с учетом энтальпии сублимации, предсказанной с использованием модели Политцера.⁵²

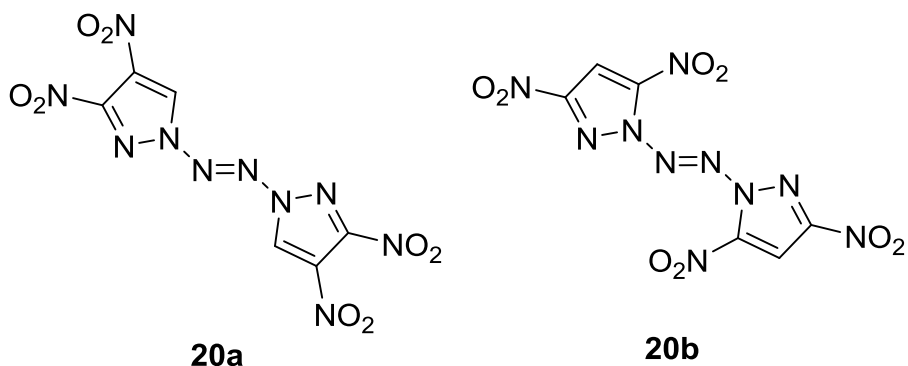
Реакции сгорания изомерных диазенов **20a,b** протекают в соответствии со стехиометрией, представленной в уравнении (VII):



где индексы “*cr*”, “*g*” и “*l*” отвечают кристаллическому, газообразному и жидкому состоянию соответственно.

Стандартные энтальпии образования (ΔH_f°) для веществ **20a,b** рассчитаны, исходя из их стандартных энтальпий сгорания (ΔH_c°) в соответствии с уравнением (VIII):

$$\Delta H_f^\circ[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_8]_{(\text{cr})} = 6\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2]_{(\text{g})} + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}]_{(\text{l})} + 5\Delta H_f^\circ[\text{N}_2]_{(\text{g})} - \Delta H_c^\circ \quad (\text{VIII})$$



В Таблице 21 приведены полученные термодинамические характеристики соединений **20a,b**.

Таблица 21. Экспериментальные и расчетные термохимические характеристики соединений **20a,b**.

Соединение	$-\Delta U'_{\text{в}},$ ккал·г ⁻¹ ^a	$\Delta H^{\circ}_{\text{с}},$ ккал·моль ⁻¹ ^b	$\Delta H^{\circ}_{\text{f}},$ ккал·моль ⁻¹ ^c	$\Delta H_{\text{f}},$ ккал·моль ⁻¹ ^d
20a	2341.4 ± 3.0	-794.3 ± 1.0	161.7 ± 1.0	164.3
20b	2340.8 ± 1.5	-794.1 ± 0.5	161.5 ± 0.5	164.3

^a Энергия сгорания в калориметре. ^b Экспериментальная стандартная энтальпия сгорания. ^c Экспериментальная стандартная энтальпия образования. ^d Расчетная энтальпия образования (лит.³¹).

7. Физико-химические, энергетические характеристики и чувствительность к механическим воздействиям

7.1. Физико-химические и энергетические характеристики тетразино-тетразапенталена **1c** и бензофуроксана **16**

Энергоемкий тетразино-тетразапентален **1c** обладает высокой расчетной энтальпией образования ($656 \text{ ккал} \cdot \text{кг}^{-1}$), высокой плотностью ($1.90 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и высокой термической стабильностью ($T_{\text{нир}} = 281 \text{ }^\circ\text{C}$) (Таблица 22). Изомерный бензофуроксан **16** немного превосходит соединение **1c** по расчетной энтальпии образования ($720 \text{ ккал} \cdot \text{кг}^{-1}$), однако имеет меньшую плотность ($1.84 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и более низкую термическую устойчивость ($T_{\text{нир}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$). Тетразино-тетразапентален **1c** имеет значительно более высокую энтальпию образования, а также большую плотность, чем известный энергоемкий тетразапентален **TACOT**. Однако он уступает этим веществам по термической стабильности (см. Таблицу 22). По сравнению со штатным взрывчатым веществом гексогеном (RDX) соединение **1c** имеет большую плотность, более высокую термостабильность и в 9 раз более высокую энтальпию образования, но более низкий кислородный баланс.

Детонационные параметры соединений **1c**, **16**, **TACOT** и гексогена были рассчитаны с помощью программы Shock and Detonation (S&D) Version 4.5 (см. Таблицу 22).²⁷ Тетразино-тетразапентален **1c** благодаря высокой энтальпии образования и высокой плотности имеет высокие расчетные скорость и давление детонации ($8.84 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ и 36.4 ГПа). По своим расчетным детонационным характеристикам он превосходит **TACOT** ($8.11 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ и 27.3 ГПа) и находится на одном уровне с гексогеном ($8.96 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ и 36.6 ГПа). Бензофуроксан **16** имеет более низкие детонационные характеристики ($8.69 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ и 33.9 ГПа), по сравнению с изомерным тетразапенталеном **1c** и гексогеном, однако превосходит по этим параметрам тетразапентален **TACOT**. По расчетным значениям теплоты взрыва соединения **1c**, **16** и гексоген находятся примерно на одном уровне.

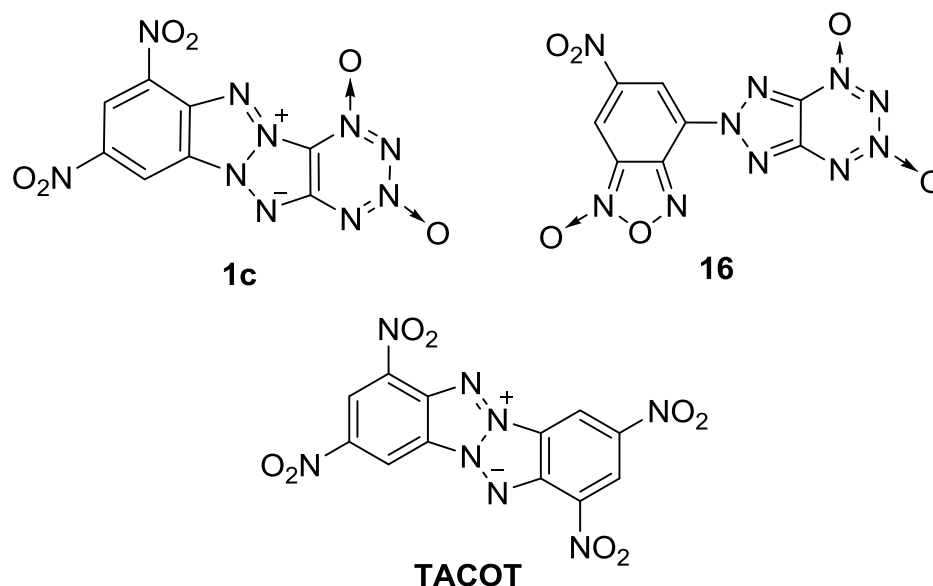


Таблица 22. Физико-химические и энергетические характеристики тетразино-тетразапенталена **1c** и бензофуроксана **16** в сравнении с известным тетразапенталеном **TACOT** и гексогеном (RDX).

Соединение	1c	16	TACOT	Гексоген (RDX)
Брутто-формула	$C_8H_2N_{10}O_6$	$C_8H_2N_{10}O_6$	$C_{12}H_4N_8O_8$	$C_3H_6N_6O_6$
d (г·см ⁻³)	1.90 ^[a]	1.84 ^[a]	1.85 ^[l]	1.82 ^[k]
$T_{пл}$ ^[b] (°C)	–	–	378 ^[l]	204 ^[k]
$T_{нпр}$ ^[c] (°C)	281	190	378 ^[l]	204 ^[k]
α ^[d]	0.35	0.35	0.31	0.67
Ω_{CO_2} ^[e] (%)	–52.7	–52.7	–74.2	–21.62
ΔH_f° (ккал·кг ⁻¹)	+656 ^[f]	+720 ^[f]	+285 ^[m]	72 ^[k]
$V_{лет}$ ^[g] (км·с ⁻¹)	8.84 ^[j]	8.69 ^[j]	8.11 ^[j] 7.20 ^[l]	8.96 ^[j] 8.75 ^[k]

$P_{\text{дет}}^{[h]}$ (ГПа)	36.4 ^[j]	33.9 ^[j]	27.3 ^[l] 24.5 ^[l]	36.6 ^[l] 35.0 ^[k]
$Q_{\text{дет}}^{[i]}$ (ккал·кг ⁻¹)	1541 ^[j]	1581 ^[j]	1245 ^[l] 1368 ^[l]	1479 ^[l] 1512 ^[k]

[a] Плотность, измеренная с помощью гелиевого пикнометра при 25 °С. [b] Температура плавления (ДСК). [c] Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК. [d] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой $C_xH_yN_wO_z$, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [e] Кислородный баланс (в расчете на CO_2). [f] Энтальпия образования рассчитана полуэмпирическим методом (PM3) и приведена с учётом оценочного значения энтальпии сублимации 84 кДж·моль⁻¹. [g] Скорость детонации. [h] Давление детонации. [i] Теплота образования. [j] Рассчитано программой Shock and Detonation (S&D) Version 4.5.²⁷ [k] Лит.²⁸ [l] Лит.⁸ [m] Лит.⁵³

7.2. Физико-химические, энергетические и специальные характеристики [(3,4(5)-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]фуразанов **21a,b–23a,b**, и **27–29**

Основные физико-химические и энергетические характеристики соединений **21a,b–23a,b** приведены в Таблице 23.

Плотности изомерных фуразанов **21a,b–23a,b** были определены с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа и находятся в диапазоне 1.783–1.866 г·см⁻³. 3,5-Динитроизомеры **21b–23b** имеют более высокую плотность (на 0.034–0.05 г·см⁻³) по сравнению с соответствующими 3,4-динитроизомерами **21a–23a**.

Экспериментальные значения энтальпии образования 3,4-динитропиразолов **21a–23a** на 17–21 ккал·кг⁻¹ выше, чем у соответствующих 3,5-динитропиразолов **21b–23b**.

Расчеты параметров детонации для соединений **21a,b–23a,b** проведены с использованием программы Shock and Detonation (S&D) версии 4.5 (см. Таблицу 23).²⁷ Благодаря высокой плотности нитрофуразан **22b** имеет наиболее высокие среди веществ **21a,b–23a,b** расчетные скорость и давление детонации (8.99 км·с⁻¹ и 38.7 ГПа). По своим детонационным характеристикам он немного превосходит гексоген (8.96 км·с⁻¹ и 36.6 ГПа) и приближается к октогену (9.10 км·с⁻¹ и 39.0 ГПа).²⁸ Остальные соединения серии имеют взрывчатые характеристики на уровне

значений гексогена.

Расчетные значения скорости и давления детонации более плотных 3,5-динитроизомеров **21b–23b** немного выше, чем соответствующих менее плотных 3,4-динитроизомеров **21a–23a**. В тоже время значения теплоты взрыва немного выше у 3,4-динитроизомеров **21a–23a**, имеющих более высокую энтальпию образования, чем 3,5-динитроизомеры **21b–23b**.

Чувствительность^{‡‡} соединений **21a,b–23a,b** к удару и трению определяли по протоколу STANAG на приборах типа BAM.

Аминофуразан **21a** оказался наименее чувствительным к механическим воздействиям (IS = 9 Дж, FS = 142 Н) и проявляет чувствительность на уровне гексогена (IS = 10 Дж, FS = 130 Н). Аминофуразан **21b** несколько более чувствителен к удару (IS = 5 Дж, FS = 115 Н), чем RDX. Нитрофуразан **22b** (IS = 2.5 Дж, FS = 42 Н) проявляет чувствительность к механическим воздействиям на уровне ТЭНа (IS = 3.3 Дж, FS = 71 Н).²⁸ Нитрофуразан **22b** и азофуразаны **23a** и **23b** имеют значения чувствительности к удару и трению, близкие к инициирующим взрывчатым веществам (IS = 1–1.5 Дж, FS = 16–23 Н). Попарное сравнение 3,4-динитроизомеров **21a–23a** с 3,5-динитроизомерами **21b–23b** показывает, что их чувствительность к механическим воздействиям находится примерно на одном уровне.

^{‡‡} Определение чувствительности соединений к удару и трению проведено к.х.н. Н.В. Муравьевым и его коллегами (ФИЦ ХФ РАН).

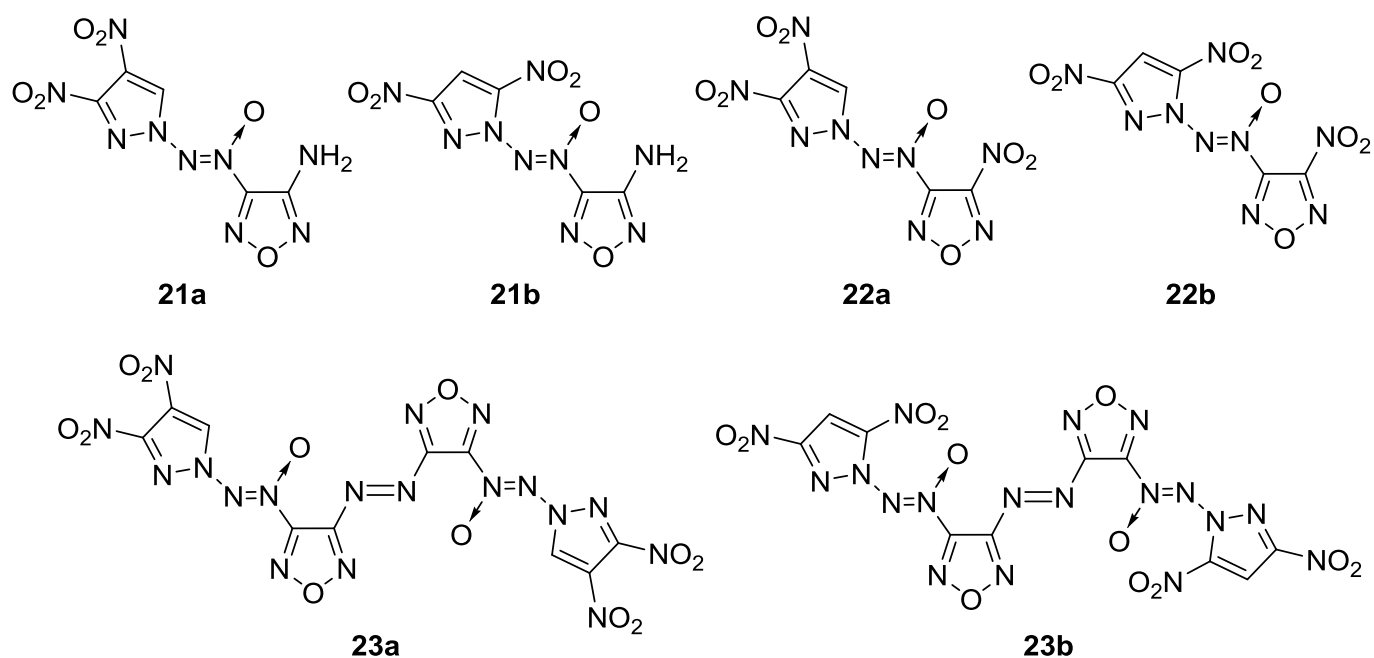


Таблица 23. Физико-химические и энергетические характеристики соединений **21a,b-23a,b** в сравнении с гексогеном (RDX).

Соединение	21a	21b	22a	22b	23a	23b	RDX
Брутто-формула	$C_5H_3N_9O_6$	$C_5H_3N_9O_6$	$C_5H_1N_9O_8$	$C_5H_1N_9O_8$	$C_{10}H_2N_{18}O_{12}$	$C_{10}H_2N_{18}O_{12}$	$C_3H_6N_6O_6$
$d^{[a]}$ (г·см ⁻³)	1.783	1.796	1.824	1.866	1.784	1.834	1.82 ^[m]
$T_{пл}^{[b]}$ (°C)	153	119	112	101	–	168	204 ^[m]
$T_{нир}^{[c]}$ (°C)	212	224	225	228	203	226	204 ^[m]
$\alpha^{[d]}$	0.52	0.52	0.76	0.76	0.57	0.57	0.67
$\Omega_{CO_2}^{[e]}$ (%)	-30.88	-30.88	-12.70	-12.70	-25.44	-25.44	-21.62
ΔH_f° ^[f] (ккал·кг ⁻¹)	525	504	517	500	680	659	72 ^[m]
$V_{дет}^{[g]}$ (км·с ⁻¹)	8.71 ^[l]	8.73 ^[l]	8.89 ^[l]	8.99 ^[l]	8.76 ^[l]	8.88 ^[l]	8.96 ^[l] 8.75 ^[m]
$P_{дет}^{[h]}$ (ГПа)	33.9 ^[l]	34.3 ^[l]	37.2 ^[l]	38.7 ^[l]	35.2 ^[l]	36.9 ^[l]	36.6 ^[l] 35.0 ^[m]

$Q_{\text{дет}}^{[i]}$ (ккал·кг ⁻¹)	1553 ^[l]	1535 ^[l]	1690 ^[l]	1681 ^[l]	1664 ^[l]	1650 ^[l]	1479 ^[l] 1512 ^[m]
IS ^[j] (Дж)	9	5	1.5	2.5	1	1.5	7.5 ^[m]
FS ^[k] (Н)	142	115	23	42	23	16	120 ^[m]

[a] Плотность (по данным порошкового рентгеноструктурного анализа при 25 °С). [b] Температура плавления (ДСК). [c] Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК. [d] Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой C_xH_yN_wO_z, $\alpha = z/(2x+y/2)$. [e] Кислородный баланс (в расчете на CO₂). [f] Экспериментальная энтальпия образования. [g] Скорость детонации. [h] Давление детонации. [i] Теплота взрыва. [j] Чувствительность к удару. [k] Чувствительность к трению. [l] Рассчитано программой Shock and Detonation (S&D) Version 4.5. [m] Лит.²⁸

N-(Азокси)пиразолы **27**, **28** и **29** имеют высокие расчетные значения энтальпии образования (627, 614 и 741 ккал·кг⁻¹, соответственно),^{§§} что выше (на 60–100 ккал·кг⁻¹), чем у соответствующих соединений **21a**, **22a** и **23a** (см. Таблицу 23). Аминофуразан **27** отличается приемлемой термической стабильностью ($T_{\text{нпр}} = 168$ °С по данным ДСК), относительно высокой плотностью (1.82 г·см⁻³, измерено с помощью гелиевого пикнометра) и высокими расчетными скоростью и давлением детонации ($V_{\text{дет}} = 8.80$ км·с⁻¹, $P_{\text{дет}} = 36.0$ ГПа). В тоже время *N*-(азокси)пиразолы **28** и **29** являются аморфными, обладают невысокой плотностью (1.50 и 1.52 г·см⁻³, соответственно), что не позволяет их рассматривать в качестве перспективных энергоемких веществ.

7.3. Физико-химические, энергетические и специальные характеристики

1,2-бис(3,4(5)-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов **20a,b**

Основные физико-химические и энергетические характеристики диазенов **20a,b** приведены в Таблице 24.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии изомерные диазены **20a** и **20b** являются термически стабильными веществами и имеют

^{§§} Энтальпии образования рассчитаны д.х.н. Т. С. Коньковой (ФИЦ ХФ РАН) методом “вкладов” групп.

температуры начала интенсивного разложения 223 и 240 °С, соответственно, что практически совпадает с данными Shreeve и соавт.³¹ (218 и 243 °С, соответственно).

Диазены **20a** и **20b** имеют практически одинаковые экспериментальные значения энтальпии образования (473 и 472 ккал·кг⁻¹ соответственно).

Плотности изомерных пиразолов **20a** и **20b** были уточнены с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа и составляют 1.895 и 1.809 г·см⁻³, соответственно. Плотность 3,4-динитроизомера **20a**, определенная с помощью гелиевого пикнометра, составила 1.89 г·см⁻³. Плотность 3,5-динитроизомера **20b** полностью совпадает с литературными данными,³¹ в то время как 3,4-динитроизомер **20a** оказался на 0.075 г·см⁻³ более плотным по сравнению с известным значением (1.82 г·см⁻³, измерена с помощью газового пикнометра)³¹ (см. Таблицу 24).

Расчеты параметров детонации соединений **20a,b** проведены с использованием программы Shock and Detonation (S&D) версии 4.5.²⁷ Пиразол **20a** благодаря высокой плотности имеет наиболее высокие расчетные скорость и давление детонации (8.98 км·с⁻¹ и 38.0 ГПа). По своим детонационным характеристикам он превосходит гексоген (8.96 км·с⁻¹ и 36.6 ГПа) и приближается к октогену (9.10 км·с⁻¹ и 39.0 ГПа).²⁸ Диазен **20b** имеют близкие расчетные характеристики: скорость детонации 8.63 км·с⁻¹ и давление детонации 34.1 ГПа, соответственно, что находится на уровне значений для гексогена. Отметим, что детонационные характеристики соединений **20a,b**, рассчитанные нами, близки к величинам, полученным в литературе³¹ с помощью программы Explot v6.01 (см. Таблицу 24).

Чувствительность диазена **20a** к удару составляет 3 Дж, что соответствует уровню тетранитрата пентаэритрита (ТЭНа). Изомерный пиразол **20b** имеет чувствительность к удару как у гексогена (7 Дж). Чувствительность диазена **20a** к трению аналогична чувствительности ТЭНа²⁸ и составляет 71 Н. Соединение **20b** более чувствительно к трению (25 Н).

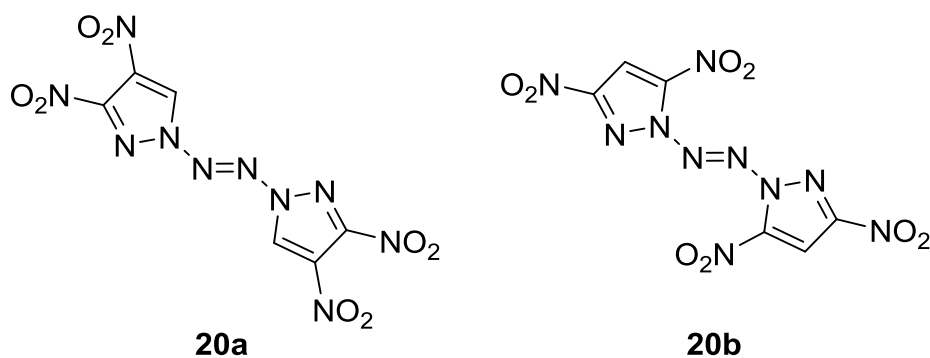


Таблица 24. Физико-химические и энергетические характеристики соединений **20a,b** в сравнении с гексогеном (RDX).

Соединение	Брутто-формула	α^a	$T_{\text{onset}},$ $^{\circ}\text{C}^b$	$d,$ $\text{г}\cdot\text{см}^{-3c}$	$\Delta H^{\circ}_f,$ $\text{ккал}\cdot\text{кг}^{-1d}$	$V_{\text{дет}},$ $\text{км}\cdot\text{с}^{-1e}$	$P_{\text{дет}},$ ГПа^f	$IS,$ Дж^g	$FS,$ Н^h
3a	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$	0.62	223^i	1.82^i	480^i	8.96^i	35.1^i	5^i	80^i
			218^j	1.895	473	8.97	38.4	3 ^j	71 ^j
3b	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$	0.62	240^i	1.81^i	480^i	8.93^i	34.8^i	5^i	60^i
			243^j	1.809	472	8.70	34.6	7 ^j	25 ^j
Гексоген (RDX)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	0.67	204^k	1.82^l	72^l	8.75^k	35.0^k	7^k	120^k

^a Коэффициент избытка окислителя. Для соединения с молекулярной формулой $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_z$, $\alpha = z/(2x + y/2)$.
^b Температура начала интенсивного разложения по данным ДСК. ^c Плотность при 25 °С. ^d Энтальпия образования.
^e Скорость детонации. ^f Давление детонации. ^g Чувствительность к удару. ^h Чувствительность к трению. ⁱ Лит.³¹ ^j Лит.³⁴
^k Лит.²⁸

8. Эффективность полученных соединений в качестве энергоемких наполнителей смесевых твердых ракетных топлив

8.1. [(3,4(5)-Динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразаны 21a,b–23a,b

С помощью термодинамических расчетов была оценена эффективность использования соединений **21a,b–23a,b** в качестве энергоемких наполнителей смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) по сравнению с известными компонентами СТРТ такими, как гексоген (RDX), октоген (HMX), гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) и перхлорат аммония (ПХА).^{***} Фуразаны **21a,b–23a,b** имеют достаточно высокие величины энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 500\text{--}680$ ккал·кг⁻¹), относительно высокие плотности (1.78–1.87 г·см⁻³) и относительно невысокие коэффициенты избытка окислителя ($\alpha = 0.52\text{--}0.76$), поэтому их наиболее рационально использовать в составах СТРТ без металлического горючего с активным связующим (АС). В качестве последнего мы рассматривали смесь поливинилметилтетразола с пластификатором – смесь нитроглицерина с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (брутто-формула $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$, энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -181$ ккал·кг⁻¹, плотность $d = 1.49$ г·см⁻³).⁵⁴ Объемное содержание активного связующего в СТРТ составляло 18%±0.1% (примерно 13.8–15.5 масс.%), что считается минимально допустимым для обеспечения удовлетворительных реологических свойств неотвержденной топливной массы и физико-механических свойств отвержденного изделия. Также были изучены композиции, содержащие металлическое топливо [алюминий (Al)] и окислитель [перхлорат аммония (ПХА)] вместо части энергетического наполнителя.

Удельные импульсы (I_{sp}) рассматриваемых составов СТРТ были рассчитаны с использованием стандартного кода TERRA⁵⁵ (при давлениях в камере сгорания и секции выходного сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно).

^{***} Термодинамические расчеты были проведены к.х.н. Д. Б. Лемпертом (ИПХФ РАН).

В Таблице 25 представлены основные характеристики бинарных составов топлив, содержащих энергетические наполнители **21a,b–23a,b** и "активное" связующее (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%). Так же приведены для сравнения данные для аналогичных составов со штатными энергоемкими веществами (гексоген (RDX) и октоген (HMX)) и CL-20.

Таблица 25. Основные энергетические характеристики бинарных составов, содержащих энергетический наполнитель + "активное" связующее (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%).

Энергоемкий наполнитель		"Активное" связующее	$d^{[a]}$	$T^{[b]}$	$I_{sp}^{[c]}$
тип	масс.%	(масс.%)	(г·см ⁻³)	(К)	(с)
21b	84.60	15.40	1.741	3380	250.3
HMX	85.35	14.65	1.832	3175	251.0
RDX	84.75	15.25	1.761	3180	251.1
21a	84.50	15.50	1.730	3400	251.8
CL-20	86.20	13.80	1.944	3450	255.7
23b	84.85	15.15	1.772	3720	259.8
22b	85.10	14.90	1.798	3700	261.0
23a	84.50	15.50	1.731	3735	261.2
22a	85.05	14.95	1.798	3720	261.8

^a Плотность топлива. ^b Температура горения топлива. ^c Удельный импульс топлива.

Бинарные композиции с соединениями **22a,b** и **23a,b** значительно превосходят по удельному импульсу (I_{sp}) те же составы с CL-20 на 4–6 с и RDX или HMX на 9–11 с (см. Таблицу 25). Основными характеристиками, определяющими эффективность соединения в качестве энергетического наполнителя топлива, являются энтальпия

образования, молекулярный состав и коэффициент избытка окислителя α . Поэтому фуразаны **22a,b** и **23a,b**, обладающие высокой энтальпией образования и оптимальным содержанием кислорода, превосходят RDX, HMX и CL-20 в качестве энергоемких наполнителей ракетных топлив.

Бинарные композиции на основе аминифуразанов **21a** и **21b** демонстрируют значения I_{sp} на уровне составов с гексогеном и октогеном и при этом значительно ниже, чем для композиций на основе нитрофуразанов **22a,b** и азофуразанов **23a,b**. Это можно объяснить тем фактом, что соединения **21a** и **21b** имеют меньшие значения коэффициента избытка окислителя α , чем соединения **22a** и **22b** (0.52 против 0.76) при близких значениях энтальпии образования. С другой стороны, аминифуразаны **21a** и **21b** имеют энтальпии образования на 155 ккал·кг⁻¹ меньше, чем у азофуразанов **23a** и **23b**, кроме того, соединения **21a** и **21b** имеют значения коэффициента избытка окислителя α , несколько меньшие, чем у фуразанов **23a** и **23b** (0.52 против 0.57).

Составы СТРТ на основе 3,4-динитроизомеров **21a-23a** имеют несколько более высокие удельные импульсы (на 0.8–1.5 с), чем составы на основе соответствующих 3,5-динитроизомеров **21b-23b** (см. Таблицу 25). Это связано с более высокими энтальпиями образования 3,4-динитроизомеров **21a-23a** по сравнению с 3,5-динитроизомерами **21b-23b**.

Добавление алюминия (до 6–9 масс.%) вместо части энергоемкого наполнителя увеличивает значения I_{sp} всех изученных композиций, но не изменяет их относительную эффективность (Рис. 35 и Таблица 26).

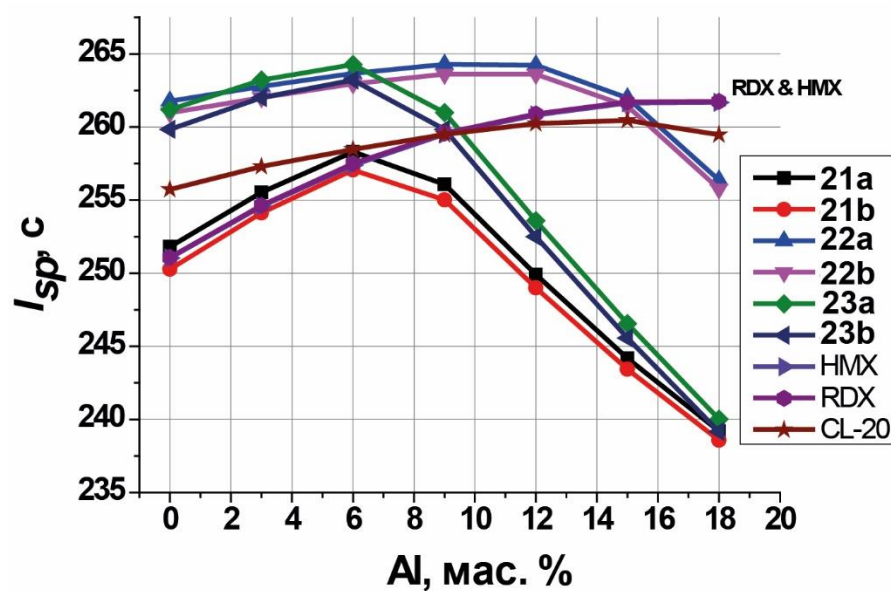


Рис. 35. Составы, содержащие энергоемкий наполнитель + "активное" связующее (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%) + алюминий (Al). Зависимость I_{sp} от типа энергоемкого наполнителя и от содержания Al в составе.

Таблица 26. Основные энергетические характеристики бинарных составов, содержащих энергоемкий наполнитель + "активное" связующее (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%) + алюминий (Al).

Энергоемкий наполнитель	Энергоемкий наполнитель (масс.%)	Al (масс.%)	Связующее (масс.%)	Плотность топлива ($г \cdot см^{-3}$)	Температура горения топлива (T_c (К))	Удельный импульс топлива I_{sp} (с)
21a	84.5	0	15.50	1.730	3406	251.8
21a	81.65	3	15.35	1.748	3506	255.5
21a	78.8	6	15.20	1.766	3570	258.3
21a	75.95	9	15.05	1.785	3535	256.1
21a	73.1	12	14.90	1.804	3415	249.9
21b	84.6	0	15.4	1.741	3377	250.3
21b	81.75	3	15.25	1.759	3480	254.1

21b	78.9	6	15.1	1.777	3550	257.1
21b	76.05	9	14.95	1.795	3515	255.0
21b	73.2	12	14.8	1.814	3390	249.0
22a	85.05	0	14.95	1.798	3720	261.8
22a	82.2	3	14.8	1.815	3830	262.8
22a	79.35	6	14.65	1.832	3940	263.7
22a	76.5	9	14.5	1.850	4030	264.3
22a	73.65	12	14.35	1.868	4075	264.2
22a	70.8	15	14.2	1.886	4070	262.0
22a	67.95	18	14.05	1.904	4020	256.4
22b	85.05	0	14.95	1.798	3705	261.0
22b	82.2	3	14.8	1.815	3815	262.0
22b	79.35	6	14.65	1.832	3930	263.0
22b	76.5	9	14.5	1.850	4020	263.6
22b	73.65	12	14.35	1.868	4070	263.6
22b	70.8	15	14.2	1.886	4065	261.4
22b	67.95	18	14.05	1.904	4015	255.8
23a	84.5	0	15.50	1.731	3735	261.2
23a	81.65	3	15.35	1.749	3800	263.2
23a	78.8	6	15.20	1.767	3845	264.3
23a	75.95	9	15.05	1.785	3815	261.0
23a	73.1	12	14.90	1.804	3730	253.6
23b	84.9	0	15.10	1.772	3715	259.8
23b	82	3	15	1.789	3790	262.0
23b	79.15	6	14.85	1.807	3830	263.2
23b	76.3	9	14.7	1.825	3800	259.8
23b	73.45	12	14.55	1.843	3700	252.5
23b	70.6	15	14.4	1.862	3560	245.6
23b	67.75	18	14.25	1.881	3370	239.2
HMX	85.35	0	14.65	1.832	3175	251.0
HMX	82.5	3	14.5	1.848	3285	254.6
HMX	79.62	6	14.38	1.865	3390	257.4

HMX	76.74	9	14.26	1.882	3500	259.5
HMX	73.86	12	14.14	1.899	3590	260.8
HMX	71	15	14	1.916	3660	261.6
RDX	84.75	0	15.25	1.761	3180	251.1
RDX	81.9	3	15.1	1.778	3280	254.6
RDX	79.05	6	14.95	1.796	3390	257.5
RDX	76.2	9	14.8	1.814	3500	259.6
RDX	73.35	12	14.65	1.832	3590	260.9
RDX	70.5	15	14.5	1.851	3660	261.7
RDX	67.65	18	14.35	1.870	3670	261.7
CL-20	86.2	0	13.80	1.944	3450	255.7
CL-20	83.3	3	13.7	1.959	3560	257.3
CL-20	80.4	6	13.60	1.973	3670	258.5
CL-20	77.5	9	13.5	1.988	3780	259.5
CL-20	74.6	12	13.40	2.003	3870	260.2
CL-20	71.7	15	13.3	2.018	3930	260.5
CL-20	68.8	18	13.20	2.033	3945	259.5

Добавление окислителя перхлората аммония (ПХА) (до 20 масс.%) вместо части энергетического наполнителя увеличивает значения I_{sp} только для составов на основе аминофуранов **21a** и **21b** (Рис. 36 и Таблица 27), которые имеют самые низкие значения коэффициента избытка окислителя α , по сравнению с другими рассматриваемыми энергоемкими наполнителями.

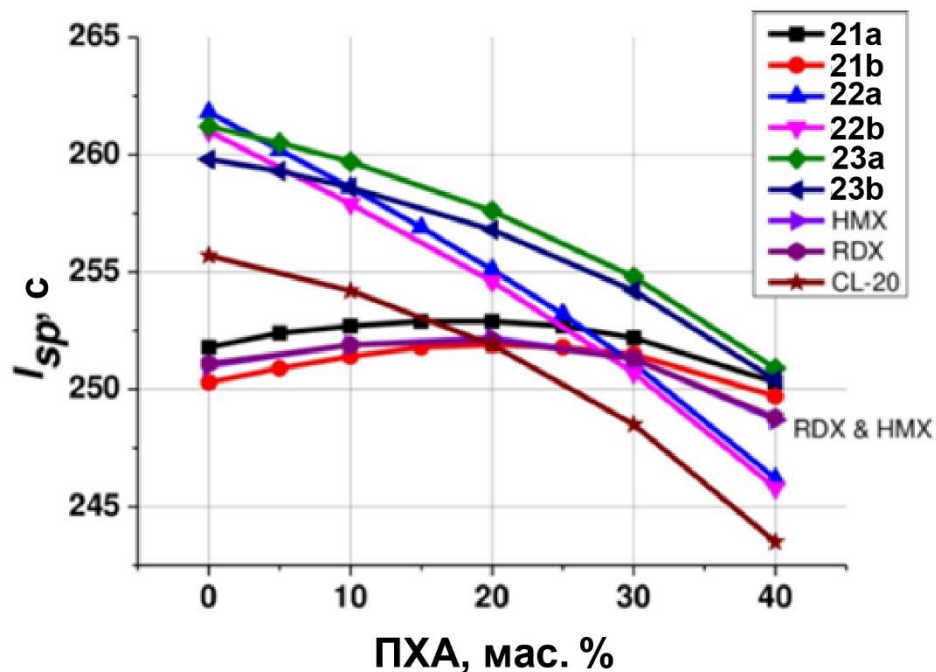


Рис. 36. Составы, содержащие энергоемкий наполнитель + "активное" связующее (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%) + перхлорат аммония (ПХА). Зависимость I_{sp} от вида энергетического наполнителя и от содержания ПХА в составе.

Таблица 27. Основные энергетические характеристики бинарных составов, содержащих энергоемкий наполнитель + "активное" связующее (13.8–15.5 масс.%, 18 об.%) + перхлорат аммония (ПХА).

Энергоемкий наполнитель	Энергоем-ный наполнитель (масс.%)	ПХА (масс.%)	Связу-ющее (масс.%)	Плотность топлива ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$)	Температура горения топлива T_c (К)	Удельный импульс топлива I_{sp} (с)
21a	84.5	0	15.50	1.730	3406	251.8
21a	79.6	5	15.4	1.738	3415	252.4
21a	74.65	10	15.35	1.745	3420	252.7
21a	69.75	15	15.25	1.753	3420	252.9
21a	64.8	20	15.2	1.761	3410	252.9

21a	59.85	25	15.15	1.768	3400	252.7
21a	54.9	30	15.1	1.776	3380	252.2
21a	45	40	15	1.792	3320	250.3
21b	84.6	0	15.4	1.741	3377	250.3
21b	79.65	5	15.35	1.748	3390	250.9
21b	74.7	10	15.3	1.755	3400	251.4
21b	69.75	15	15.25	1.762	3400	251.8
21b	64.83	20	15.17	1.769	3400	251.9
21b	59.91	25	15.09	1.776	3386	251.8
21b	54.95	30	15.05	1.783	3370	251.5
21b	45.05	40	14.95	1.798	3310	249.7
22a	85.1	0	14.90	1.798	3720	261.8
22a	80.13	5	14.87	1.802	3660	260.2
22a	75.14	10	14.86	1.806	3615	258.6
22a	70.17	15	14.83	1.810	3570	256.9
22a	65.2	20	14.80	1.814	3520	255.1
22a	60.23	25	14.77	1.818	3472	253.2
22a	55.26	30	14.74	1.822	3420	251.1
22a	45.3	40	14.70	1.830	3310	246.2
22b	85.1	0	14.90	1.798	3705	261.0
22b	75.14	10	14.86	1.806	3600	257.9
22b	65.2	20	14.80	1.814	3510	254.6
22b	55.26	30	14.74	1.822	3415	250.7
22b	45.32	40	14.68	1.830	3310	245.8
23a	84.5	0	15.50	1.731	3735	261.2
23a	79.57	5	15.43	1.738	3690	260.5
23a	74.64	10	15.36	1.746	3640	259.7
23a	69.71	15	15.29	1.753	3600	258.7
23a	64.78	20	15.22	1.761	3560	257.6
23a	59.85	25	15.15	1.769	3520	256.4
23a	54.92	30	15.08	1.777	3470	254.8
23a	45	40	15.00	1.792	3380	250.9

23b	84.85	0	15.15	1.772	3715	259.8
23b	79.89	5	15.11	1.777	3670	259.3
23b	74.93	10	15.07	1.783	3620	258.6
23b	65.04	20	14.96	1.793	3550	256.8
23b	55.12	30	14.88	1.804	3465	254.2
23b	45.2	40	14.80	1.815	3370	250.4
HMX	85.35	0	14.65	1.832	3175	251.0
HMX	75.4	10	14.60	1.836	3220	251.9
HMX	65.42	20	14.58	1.840	3240	252.2
HMX	55.44	30	14.56	1.844	3230	251.3
HMX	45.46	40	14.54	1.848	3180	248.7
RDX	84.8	0	15.20	1.761	3175	251.1
RDX	74.88	10	15.12	1.772	3220	251.9
RDX	64.97	20	15.03	1.784	3200	252.1
RDX	55.06	30	14.94	1.796	3230	251.3
RDX	45.15	40	14.85	1.809	3180	248.8
CL-20	86.2	0	13.80	1.944	3455	255.7
CL-20	76.12	10	13.88	1.935	3410	254.2
CL-20	66.05	20	13.95	1.926	3350	251.9
CL-20	55.98	30	14.02	1.916	3280	248.5
CL-20	45.91	40	14.09	1.907	3200	243.5

8.2. 1,2-Бис(3,4(5)-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазены 20a и 20b

С помощью термодинамических расчетов также была оценена эффективность использования изомерных диазенов **20a** и **20b** в качестве энергоемких наполнителей смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) по сравнению с известными компонентами СТРТ такими, как октоген (HMX), гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20), динитрамид аммония (АДНА) и перхлорат аммония (ПХА). Диазены **20a,b** имеют достаточно высокие величины энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 473$ и 472 ккал·кг⁻¹, соответственно) и относительно невысокий коэффициент избытка

окислителя ($\alpha = 0.62$), поэтому их наиболее рационально использовать в составах СТРТ без металлического горючего с активным связующим (АС). В качестве последнего мы рассматривали смесь поливинилметилтетразола с пластификатором – смесь нитроглицерина с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (брутто-формула $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$, энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -181 \text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$, плотность $d = 1.49 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).⁵⁴ Объемное содержание активного связующего в СТРТ составляло 18% (примерно 14–15 масс.%), что считается минимально допустимым для обеспечения удовлетворительных реологических свойств неотвержденной топливной массы и физико-механических свойств отвержденного изделия. Известно,⁵⁶ что если энергоемкий наполнитель имеет величину коэффициента избытка окислителя α не выше 0.65–0.7, то для восполнения недостатка кислорода в СТРТ и для повышения удельного импульса (I_{sp}) топлива необходимо добавить в состав окислитель с высоким значением α , например, ПХА или АДНА. Оптимальное количество этого окислителя, обеспечивающее максимальные величины I_{sp} , зависит в первую очередь от величины α энергоемкого наполнителя и его энтальпии образования (чем ниже значения α и энтальпии образования, тем больше требуется дополнительного окислителя). Нами были рассмотрены смеси диазенов **20a,b** с неорганическими окислителями ПХА или АДНА, имеющими высокие величины α , при варьировании содержания неорганического окислителя. Величины удельного импульса I_{sp} (при давлениях в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) и температуры горения топлива T_c рассчитывали с помощью программы термодинамических равновесий TERRA.⁵⁵ Кроме I_{sp} на баллистическую эффективность СТРТ наряду с множеством факторов влияет его плотность d . Вклад плотности в эффективность СТРТ различается в зависимости от ступени ракетной системы (первая, вторая или третья), поэтому для сравнения топлив с учетом плотности использовали величины эффективного удельного импульса $I_{ef(n)}$ (n – номер ступени ракеты), вычисляемые по формулам:⁵⁷

$$I_{\text{ef}(1)} = I_{\text{sp}} + 100 \cdot (d - 1.9),$$

$$I_{\text{ef}(2)} = I_{\text{sp}} + 50 \cdot (d - 1.8),$$

$$I_{\text{ef}(3)} = I_{\text{sp}} + 25 \cdot (d - 1.7).$$

В настоящей работе мы сравнивали величины $I_{\text{ef}(3)}$, так как на третьей ступени ракет, имеющей наименьший вес, наиболее безопасно применение новых высокоэнергетических соединений, обладающих более высоким уровнем чувствительности к механическим воздействиям, чем штатные вещества (октоген и гексоген).

Таким образом, были рассмотрены:

а) композиции СТРТ, состоящие из энергоемкого наполнителя (диазены **20a,b**, CL-20, НМХ), окислителя (ПХА или АДНА) и активного связующего (АС) (18 ± 0.1 об.%);

б) составы СТРТ, состоящие из окислителя (ПХА, АДНА) и углеводородного связующего УС (18 ± 0.1 об.%). Для окислителей с высокими величинами коэффициента избытка окислителя α (ПХА, АДНА) наиболее оптимально углеводородное связующее, в качестве которого было рассмотрено связующее УС (брутто-формула $\text{C}_{72.15}\text{H}_{119.21}\text{O}_{0.68}$, энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -94$ ккал·кг⁻¹; плотность $d = 0.92$ г·см⁻³).⁵⁴ Результаты расчетов величин I_{sp} и $I_{\text{ef}(3)}$ для рассматриваемых композиций СТРТ приведены в Таблицах 28 и 29 и на Рис. 37.

Таблица 28. Баллистические характеристики СТРТ на базе энергоемких наполнителей (диазены **20a,b** CL-20, НМХ), окислителя (ПХА) и связующего АС или УС (в зависимости от энергоемкого наполнителя или окислителя).

Энергоемкий наполнитель	Энергоемкий наполнитель (масс.%)	ПХА (масс.%)	Связующее	Связующее (масс.%)	Связующее (об.%)	d^a (г·см ⁻³)	T_c^b (К)	I_{sp}^c (с)	$I_{ef(3)}^d$ (с)
–	–	90.65	УС	9.35	18.0	1.763	2980	239.0	240.6
20a	40	45.5	АС	14.5	18.0	1.848	3260	245.2	248.9
	45	40.5		14.5	18.0	1.846	3310	247.7	251.4
	50	35.45		14.55	18.0	1.843	3360	249.7	253.3
	55.5	30		14.5	17.9	1.841	3400	251.3	254.8
	65.45	20		14.55	17.9	1.836	3470	253.3	256.7
	75.4	10		14.6	17.9	1.831	3530	254.5	257.8
	80.3	5		14.7	18.0	1.828	3555	254.8	258.0
	85.2	0		14.8	18.1	1.826	3580	254.9	258.1
20b	40	45.2	АС	14.8	18.0	1.815	3260	245.3	248.1
	45	40.15		14.85	18.0	1.809	3310	247.9	250.6
	50	35.15		14.85	18.0	1.803	3360	249.8	252.4
	55.1	30		14.9	18.0	1.797	3400	251.3	253.7
	65	20		15	18.0	1.785	3470	253.3	255.4
	74.9	10		15.1	18.0	1.773	3520	254.4	256.2
	79.85	5		15.15	18.0	1.767	3550	254.7	256.3
	84.8	0		15.2	18.0	1.761	3575	254.8	256.3
НМХ	40	45.5	АС	14.5	18.0	1.850	3140	245.6	249.4
	45	40.5		14.5	18.0	1.848	3180	248.4	252.2
	50	35.5		14.5	18.0	1.846	3210	250.2	253.8

	50.45	35		14.55	18.0	1.846	3210	250.3	253.9
	55.45	30		14.55	18.0	1.844	3230	251.2	254.8
	60.4	25		14.6	18.0	1.841	3240	251.7	255.3
	63.4	22		14.6	18.0	1.840	3240	251.9	255.4
	65.4	20		14.6	18.0	1.839	3240	251.9	255.4
	75.35	10		14.65	18.0	1.835	3220	251.7	255.1
	85.35	0		14.65	18.0	1.831	3175	251.0	254.2
CL-20	40	45.9	АС	14.1	18.0	1.901	3130	239.4	244.4
	45	40.95		14.05	18.0	1.905	3185	242.8	247.9
	50	35.95		14.05	18.0	1.909	3235	245.7	250.9
	56	30		14	18.0	1.915	3280	248.5	253.9
	66.05	20		13.95	18.0	1.923	3350	251.9	257.5
	76.15	10		13.85	18.0	1.932	3410	254.2	260.0
	86.2	0		13.8	18.0	1.941	3450	255.7	261.8

^a Плотность топлива. ^b Температура горения топлива. ^c Удельный импульс топлива. ^d Эффективный удельный импульс топлива на 3-ей ступени ракеты.

Таблица 29. Баллистические характеристики СТРТ на базе энергоемких наполнителей (диазены **20a,b** CL-20, НМХ), окислителя (АДНА) и связующего АС или УС (в зависимости от энергоемкого наполнителя или окислителя)

Энергоемкий наполнитель	Энергоемкий наполнитель (масс.%)	АДНА (масс.%)	Связующее	Связующее (масс.%)	Связующее (об.%)	d^a (г·см ⁻³)	T_c^b (К)	I_{sp}^c (с)	$I_{ef(3)}^d$ (с)
–	–	89.95	УС	10.05	18.0	1.641	3020	250.8	249.3
20a	40	45	АС	15	18.0	1.786	3310	254.5	256.7
	45	40		15	18.0	1.790	3350	255.3	257.5
	50	35.1		14.9	18.0	1.795	3390	255.7	258.1

	55.1	30		14.9	18.0	1.799	3420	256.0	258.5
	65.15	20		14.85	18.0	1.808	3480	256.0	258.7
	75.25	10		14.75	18.0	1.817	3530	255.7	258.6
	85.2	0		14.8	18.1	1.826	3580	254.9	258.1
20b	40	44.75	AC	15.25	18.0	1.756	3320	254.6	256.0
	45	39.75		15.25	18.0	1.757	3350	255.3	256.7
	50	34.75		15.25	18.0	1.757	3390	255.7	257.1
	54.75	30		15.25	18.0	1.758	3420	255.9	257.3
	64.75	20		15.25	18.0	1.759	3470	255.9	257.4
	74.8	10		15.2	18.0	1.760	3520	255.6	257.1
	84.8	0		15.2	18.0	1.761	3575	254.8	256.3
HMX	40	45	AC	15	18.0	1.788	3190	254.6	256.8
	45	40		15	18.0	1.793	3210	255.1	257.4
	50	35.05		14.95	18.0	1.798	3230	255.1	257.6
	55.1	30		14.9	18.0	1.802	3230	255.0	257.6
	65.2	20		14.8	18.0	1.812	3235	254.1	256.9
	75.3	10		14.7	18.0	1.822	3210	252.7	255.8
	85.35	0		14.65	18.0	1.831	3175	251.0	254.3
CL-20	40	45.4	AC	14.6	18.0	1.835	3210	250.9	254.3
	45	40.5		14.5	18.0	1.846	3240	252.3	256.0
	50	35.55		14.45	18.0	1.857	3280	253.4	257.3
	55.65	30		14.35	18.0	1.870	3310	254.3	258.5
	60.75	25		14.25	18.0	1.881	3340	254.8	259.4
	65.85	20		14.15	18.0	1.893	3370	255.2	260.0

	76	10		14	18.0	1.917	3410	255.6	261.0
	86.2	0		13.8	18.0	1.941	3450	255.7	261.8

^a Плотность топлива. ^b Температура горения топлива. ^c Удельный импульс топлива. ^d Эффективный удельный импульс топлива на 3-ей ступени ракеты.

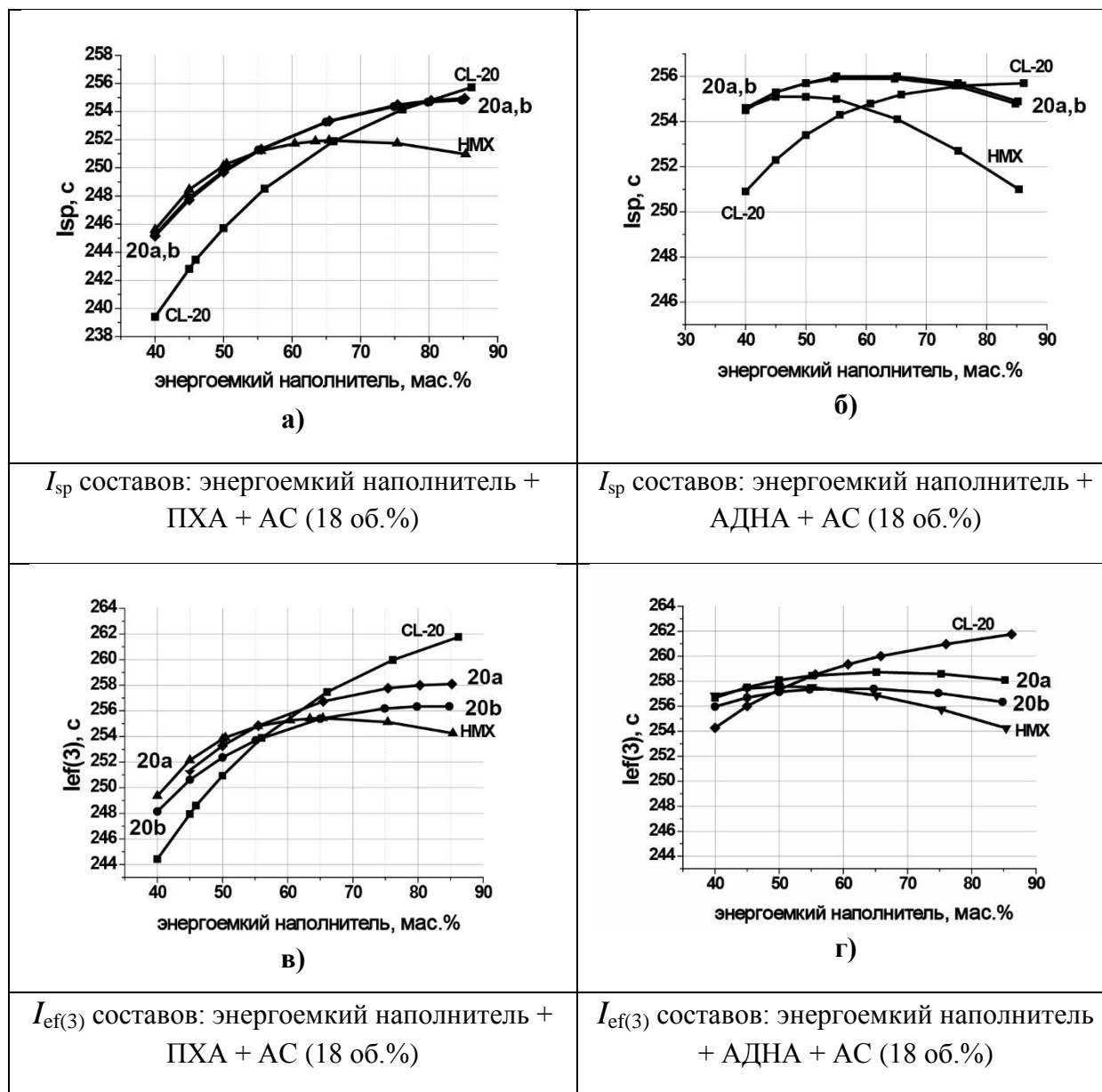


Рис. 37. Зависимость величин I_{sp} и $I_{ef(3)}$ при горении составов: энергоемкий наполнитель (диазены **20a,b**, CL-20, HMX) + ПХА или АДНА + “активное”

связующее (АС) от содержания энергоемкого наполнителя при фиксированной объемной доле (18 ± 0.1 об.%) связующего в композиции.

Из полученных результатов видно, что величины I_{sp} и $I_{ef(3)}$ для составов СТРТ на основе диазенов **20a,b** и активного связующего (18 ± 0.1 об.%) существенно выше, чем для составов на основе ПХА и АДНА и 18 об.% углеводородного связующего. СТРТ на основе соединений **20a** и **20b** по величине $I_{ef(3)}$ существенно опережают композиции ПХА + УС (на 17.5 с для диазена **20a** и на 16 с для диазена **20b**) и АДНА + УС (7.5 с для диазена **20a** и на 6 с для диазена **20b**). Отметим, что замена части энергоемкого наполнителя перхлоратом аммония приводит к снижению чувствительности композиции и вероятности перехода горения в детонацию. Рассмотрим разницу в баллистической эффективности СТРТ на основе диазенов **20a,b** в сравнении с композициями на базе CL-20. Бинарные составы соединений **20a,b** с активным связующим имеют более низкие значения $I_{ef(3)}$ (на 4 и 6 с соответственно), чем аналогичный состав на основе CL-20. В то же время замена части энергоемкого наполнителя на ПХА (содержание в составе: ПХА 25–30 масс.%, энергоемкий наполнитель 55–60 масс.%) приводит к тому, что величины $I_{ef(3)}$ для составов на базе соединений **20a,b** и CL-20 становятся практически равными. При дальнейшем снижении доли энергоемкого наполнителя и повышении содержания ПХА в композиции наблюдается преимущество соединений **20a,b** и НМХ над CL-20 (см. Рис 37(в)). Из Таблицы 28 видно, что составы на основе диазенов **20a,b** и НМХ с содержанием энергоемкого наполнителя 40–45 масс.% по величине $I_{ef(3)}$ практически равноценны и на 1–2 с опережают составы на базе CL-20. Таким образом, на основе диазенов **20a,b** и ПХА можно создать композиции без металлического горючего, содержащие менее 50 масс.% энергоемкого наполнителя, с величинами $I_{ef(3)}$ на ~ 15 с превышающими $I_{ef(3)}$ для оптимальных бинарных композиций ПХА + УС и на ~ 5 с превышающие $I_{ef(3)}$ для бинарных составов АДНА + УС.

Замена части энергоемкого наполнителя на окислитель АДНА вместо ПХА (см. Таблицу 29) немного увеличивает величины I_{sp} и $I_{ef(3)}$ по сравнению с составами, содержащими ПХА (сравни Рис. 37(а) и 37(б), 37(в) и 37(г)). При этом качественные зависимости эффективности составов с АДНА и ПХА от содержания энергоемкого наполнителя аналогичны. Так при содержании энергоемкого наполнителя 40 масс.% и АДНА ~ 45 масс.% составы на основе диазенов **20a,b** и НМХ практически идентичны по величине $I_{ef(3)}$ и эти величины на 2.0–2.5 с выше тех, что можно достигнуть при применении ПХА как дополнительного окислителя.

Достижение величин $I_{ef(3)} = 256–257$ с для топлив, не содержащих металлического горючего, при невысоком (40–50 масс.%) содержании энергоемкого наполнителя является определенным успехом в развитии химии СТРТ. Кроме того, если рассмотренные составы с заменой части основного наполнителя окислителем ПХА относятся к разряду дымных и экологически вредных из-за выделяющегося при их сгорании хлористого водорода, то составы с АДНА в существенно меньшей степени оказывают вредное воздействие на окружающую среду. Соединения **20a,b** могут служить эффективными энергетическими добавками к известным неорганическим окислителям и тем самым повышать основные энергетические параметры перспективных СТРТ.

Таким образом, установлено, что соединения **20a,b** могут служить эффективными энергоемкими наполнителями для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив без конденсированных продуктов сгорания. По своей баллистической эффективности на верхних ступенях ракет топлива на основе диазенов **20a,b**, не содержащие металлического горючего, значительно (на 6–17.5 с) опережают аналогичные составы на основе известных неорганических окислителей – перхлората аммония (ПХА) и динитрамида аммония (АДНА). Топливные составы, содержащие соединений **20a,b** (40–50 масс.%) и АДНА (35–45 масс.%) отличаются высокими значениями эффективного удельного импульса $I_{ef(3)} = 255–258$ с, повышенной безопасностью за счет уменьшенного количества энергоемкого

наполнителя, повышенной экологической чистотой благодаря отсутствию оксидов металлов и хлористого водорода в продуктах сгорания.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

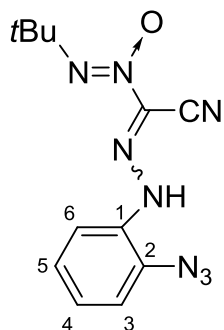
Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборах «Bruker AM-300», «Bruker DRX500» и «Bruker AV600» с частотами 300.13, 600.1 и 600.13 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на приборах «Bruker DRX500» и «Bruker AV600» с частотами 125.76 и 150.90 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{14}N зарегистрированы на приборах «Bruker DRX500» и «Bruker AV600» с частотами 36.14 и 43.37 МГц соответственно. Спектры ЯМР ^{15}N зарегистрированы на приборе «Bruker AV600» с частотой 60.80 МГц. Химические сдвиги приведены относительно ТМС (^1H , ^{13}C) или MeNO_2 (^{14}N , ^{15}N , внешний стандарт, сильнополюсные химические сдвиги отрицательны). ИК-спектры записаны на спектрометре Bruker ALPHA-T. Спектры поглощения растворов были получены с помощью спектрофотометра SF2000 UV/Vis (ОКБ Спектр, Россия) в кварцевых кюветах диаметром 1 см при комнатной температуре при концентрации 10^{-4} М в недеаэрированном ацетонитриле. Спектры флуоресценции растворов ацетонитрила были получены с использованием флуоресцентного спектрометра Horiba-Jobin-Yvon Fluorolog 3-221 при комнатной температуре в кювете 0.1 или 0.02 см в режиме отражения под углом $7\text{--}10^\circ$ для оптической плотности $D \approx 0,2$ (для растворов) на длине волны возбуждения. Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Элементные анализы выполнены в лаборатории микроанализа Института Органической химии. Плотность измеряли с помощью гелиевого пикнометра Micromeritics AccuPyc II 1340. Термическая стабильность соединений изучена при линейном (5 и 10 $\text{K}\cdot\text{мин}^{-1}$) нагревании образцов (массой $0.3\text{--}1.5$ мг, в алюминиевых тиглях, накрытых крышками с отверстием) в атмосфере азота в дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 HP. Чувствительность к удару и трению определяли с использованием STANAG.^{58,59} За реакциями следили с помощью тонкослойной хроматографии («Silufol» UV-254 и «Merck» 60 F_{254}). Для колоночной

хроматографии использовали силикагель (Merck 40-63). Для препаративной тонкослойной хроматографии использовали силикагель (Merck 15-40). По известной методике получен 2-азидоанилин,⁶⁰ (трет-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрил,¹⁷ 1-амино-3,4-динитро-1*H*-пиразол,³¹ 1-амино-3,5-динитро-1*H*-пиразол,³¹ *N*-(4-нитрозофуразан-3-ил)-2,2,2-трифторацетамид,⁶¹ 2-нитро-2-нитрозопропан.⁶²

Внимание! Соединения, полученные в этой работе, чувствительны к удару и трению, с ними следует обращаться как с взрывоопасными.

1. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных тетразапенталенами

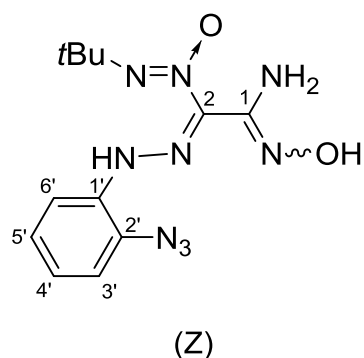
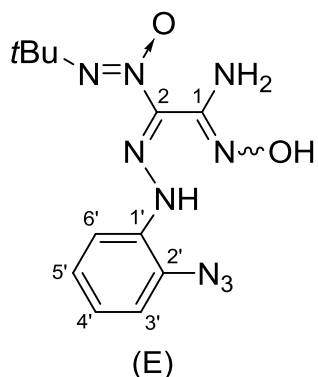
(*tert*-Бутил-*NNO*-азокси)(2-азидофенилгидразоно)ацетонитрил (9). 2-Азидоанилин (8.1 г, 60 ммоль) и раствор NaNO_2 (4.3 г, 62 ммоль) в H_2O (18 мл) последовательно прибавили к 0.8 М HCl (63 мл) при 0 °С и интенсивном перемешивании. Реакционную массу перемешивали при 0 °С в течение 15 мин до полного растворения исходного соединения и образования раствора соли 2-азидофенилдиазония **8**. К раствору AcONa (97.5 г, 1.19 моля) в H_2O (180 мл) последовательно прибавили EtOH (180 мл) и (*tert*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрил (**7**) (8.5 г, 60 ммоль) при перемешивании при 25 °С. Полученный раствор охладили до 0 °С и небольшими порциями прибавили соляно-кислый раствор соли 2-азидофенилдиазония **8**. Реакционную смесь плавно нагрели до 25 °С и перемешивали в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровали, сушили в вакуум-эксикаторе над P_4O_{10} . Получили гидразон **9** (12.4 г, 71%) в виде светло-коричневых кристаллов, т. пл. 135–137 °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 309.1183 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}$. Вычислено: m/z : 309.1184 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК-спектр



(KBr), ν/cm^{-1} : 3435 сл, 3091 сл, 2974 сл, 2932 сл, 2229 ср, 2134 с, 2104 с, 1540 с, 1461 ср, 1398 ср, 1288 ср, 1254 ср. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.1 МГц): 1.51 (с, 9 Н, 3Me); 7.22–7.23 (м, 3 Н, Ar, H(3), H(4), H(5)); 7.64–7.66 (м, Ar, H(6)); 13.48 (с, 1 Н, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 125.76 МГц): 25.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 60.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 112.4 (CN); 115.9 (C(6)); 119.0 (C(3)); 126.4 (C(4) или C(5)); 126.5 (C(4) или C(5)); 128.0 (C(2)); 132.3 (C(1)). Спектр ЯМР ^{14}N (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 36.14 МГц): –51 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц), –140 ($\text{N}=\underline{\text{N}}^+=\text{N}^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц).

2-(*tert*-Бутил-*NNO*-азокси)-*N*'-гидрокси-2-(2-азидофенилгидразоно)-этанимидаид (10). К суспензии гидразона **9** (12.35 г, 41 ммоль) в MeOH (840 мл) прибавили при перемешивании $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (9.00 г, 130 ммоль) и AcONa (10.63 г,

130 ммоль). Реакционную смесь нагрели до 40 °С и перемешивали при этой температуре 3.5 ч. Получили темно-коричневый раствор. Растворитель упарили в вакууме, остаток промыли водой (50 мл) и полученный продукт очистили перекристаллизацией из AcOEt. Получили амидоксим **10** (10.56 г, 77%) в виде светло-коричневых кристаллов, т. пл. 127–130 °С.



Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 342.1397 $[M+Na]^+$. $C_{12}H_{17}N_9O_2$. Вычислено: m/z : 342.1397 $[M+Na]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3490 ср, 3386 ср, 3286 ср, 3139 сл, 3073 сл, 2974 сл, 2928 ср, 2137 с, 1654 ср,

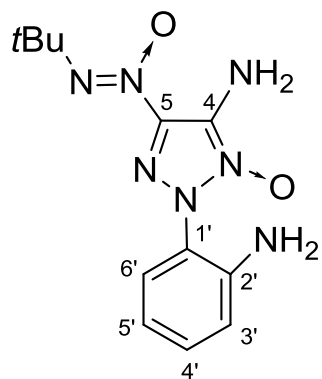
1575 с, 1525 ср, 1487 ср, 1437 сл, 1393 сл, 1363 ср, 1301 с, 1246 ср.

Основной E-изомер: ЯМР 1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/Гц$, 600.1 МГц): 1.45 (с, 9 H, 3Me); 5.62 (уш.с., 2 H, NH_2); 7.03–7.06 (м, 1 H, H(4')); 7.15–7.18 (м, 1 H, H(5')); 7.21–7.23 (м, 1 H, H(3')); 7.45 (д, 1 H, H(6'), $J = 8.2$); 10.29 (с, 1 H, OH); 12.07 (с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 125.76 МГц): 25.7 ($C(\underline{C}H_3)_3$); 60.2 ($\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$); 114.7 (C(6')); 119.5 (C(3')); 123.4 (C(4')); 126.3 (C(2')); 126.8 (C(5')); 134.7 (уш.с., C(2)); 135.4 (C(1')); 147.9 (C1)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 36.14 МГц): -49 ($N \rightarrow O$, $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Гц), -139 ($N = \underline{N}^+ = N^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Гц).

Минорный Z-изомер: ЯМР 1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/Гц$, 600.1 МГц): 1.49 (с, 9 H, 3Me); 5.51 (уш.с., 2 H, NH_2); 7.03–7.06 (м, 1 H, H(4')); 7.15–7.18 (м, 1 H, H(5')); 7.21–7.23 (м, 1 H, H(3')); 7.66 (д, 1 H, H(6'), $J = 8.2$); 8.98 (с, 1 H, NH), 9.57 (с, 1 H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 125.76 МГц): 26.0 ($C(\underline{C}H_3)_3$); 60.7 ($\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$); 114.9 (C(6')); 119.3 (C(3')); 123.2 (C(4')); 125.7 (C(2')); 126.8 (C(5')); 134.7 (уш.с., C(2)); 134.8 (C(1')); 145.8 (C1)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 36.14 МГц): -56 ($N \rightarrow O$, $\Delta\nu_{1/2} = 120$ Гц), -139 ($N = \underline{N}^+ = N^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Гц).

2-(2-аминофенил)-5-(трет-бутил-NNO-азокси)-2-Н-1,2,3-триазол-4-амин-3-оксид (11). Ацетат натрия (60 мг, 0.734 ммоль) прибавил к раствору амидоксима **10** (78 мг,

0.245 ммоль) в ДМФА (5 мл) при 25 °С. Реакционную смесь нагрели до 140 °С и перемешивали в течение 30 минут. Затем охладили и добавили H₂O (10 мл) и экстрагировали AcOEt (3 × 15 мл), сушили (MgSO₄) и упарили растворитель в вакууме. Продукт очистили препаративной хроматографией (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1)). Получили триазолоксид **11** (23 мг, 32%) в виде красных кристаллов т. пл. 114–116 °С.

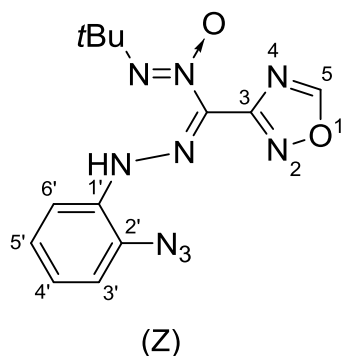
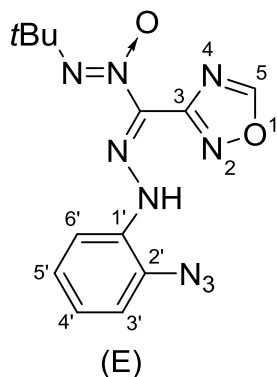


Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 314.1336 [M+Na]⁺. C₁₂H₁₇N₇O₂. Вычислено: m/z : 314.1329 [M+Na]⁺. ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 1.44 (с, 9 H, 3Me); 5.51 (с, 2 H, Ar–NH₂); 5.96 (с, 2 H, Het–NH₂); 6.64 (т, 1 H, H(4'), J = 7.6); 6.86 (д, 2 H, H(6'), J = 7.9); 7.22 (д, 1 H, H(3'), J = 7.9); 7.27 (т, 1 H, H(3'), J = 7.6). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ, м.д., 125.76 МГц): 25.4 (C(CH₃)₃); 58.8 (C(CH₃)₃); 115.5 (C(5')); 116.3 (C(3')); 118.0 (C(1')); 128.7 (C(4)); 129.0 (C(6')); 131.8 (C(3')); 136.6 (уш. с, C(5)); 146.1 (C(2')). Спектр ЯМР ¹⁴N (DMCO-d₆, δ, м.д., 36.14 МГц): –62 (N→O, Δν_{1/2} = 170 Гц).

3-[(2-Азидофенил)гидразоно](*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,4-оксадиазол (**12**).

НС(OEt)₃ (21.9 мл, 132 ммоль) и Et₂O·BF₃ (0.35 мл, 2.9 ммоль) прибавили к раствору амидоксима **10** (3.5 г, 11 ммоль) в сухом ДМФА при 25 °С в атмосфере аргона. Реакционную массу нагрели до 50 °С и перемешивали в течение 2 ч, затем вылили в воду (1000 мл), экстрагировали AcOEt (3 × 900 мл). Объединенный органический слой промыли H₂O (600 мл), сушили (MgSO₄) и упарили в вакууме, продукт очистили препаративной колоночной хроматографией (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1)). Получили оксадиазол **12** (2.66 г, 74%) в виде желтых кристаллов, т. пл. 114–116 °С (разл.). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 352.1241 [M+Na]⁺. C₁₃H₁₅N₉O₂. Вычислено: m/z : 352.1239 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/см⁻¹: 3246 сл, 3110 ср, 2968 ср, 2932 сл, 2130 с, 1584 с, 1538 ср,

1517 ср, 1459 ср, 1408 ср, 1363 ср, 1334 ср, 1288 с, 1236 с. Спектр ЯМР ^{14}N (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 36.14 МГц): -51 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$, $\Delta\nu_{1/2} = 120$ Гц), -140 ($\text{N}=\underline{\text{N}}^+=\text{N}^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 150$ Гц).

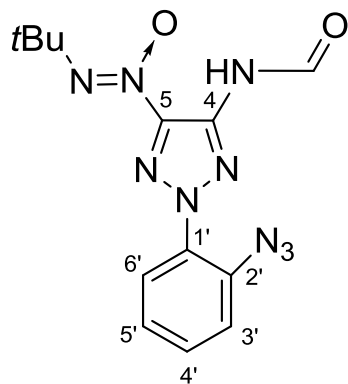


Основной E-изомер: ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.1 МГц): 1.53 (с, 9 H, 3Me); 7.07–7.12 (м, 1 H, H(4')); 7.16–7.19 (м, 2 H, H(3') и H(5')); 7.58 (д, 1 H, H(6'), $J = 7.9$); 8.83 (с, 1 H, H(5)); 12.62 (с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 125.76 МГц): 26.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 60.5 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$);

115.3 ($\text{C}(6')$); 118.8 ($\text{C}(3')$); 124.5 ($\text{C}(4')$); 124.7 (уш.с., $\text{C}=\text{N}$); 126.4 ($\text{C}(5')$); 126.8 ($\text{C}(2')$); 133.5 ($\text{C}(1')$); 163.2 ($\text{C}(3)$); 165.1 ($\text{C}(5)$).

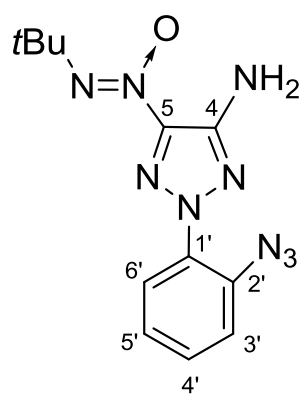
Минорный Z-изомер: ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.1 МГц): 1.48 (с, 9 H, 3Me); 7.07–7.12 (м, 1 H, H(4')); 7.16–7.19 (м, 2 H, H(3') и H(5')); 7.58 (д, 1 H, H(6'), $J = 7.9$); 8.99 (с, 1 H, H(5)); 10.61 (с, 1 H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 125.76 МГц): 25.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 60.3 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 115.2 ($\text{C}(6')$); 118.7 ($\text{C}(3')$); 123.9 ($\text{C}(4')$); 126.3 ($\text{C}(5')$); 133.9 ($\text{C}(1')$); 163.2 ($\text{C}(3)$); 165.1 ($\text{C}(5)$).

5-(*трет*-Бутил-*NNO*-азокси)-4-формиламино-2-(2-азидофенил)-2*H*-1,2,3-триазол (13). *t*-BuOK (0.88 г, 7.8 ммоль) прибавили к раствору оксадиазола **12** (2.56 г, 7.8 ммоль) в сухом ДМФА (88 мл) при 0 °С в атмосфере аргона. Реакционную смесь выдержали при температуре 0 °С в течение 30 мин, затем вылили в смесь H_2O (160 мл) и HCl (конц.) (0.85 мл), экстрагировали AcOEt (3×200 мл). Объединенный органический слой промыли H_2O (100 мл), сушили (MgSO_4). Растворитель удалили в вакууме, продукт очистили колоночной хроматографией (элюент — петролейный эфир– AcOEt (2 : 1, затем 1 : 1)). Получили формиламинотриазол **13** (2.06 г, 81%) в виде желтых кристаллов, т. пл. 95–97 °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 330.1421 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{O}_2$. Вычислено: m/z : 330.1421 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3213 сл, 3077 сл, 2974 ср, 2136 с, 1725 с, 1580 с, 1502 с, 1459 ср, 1366 ср, 1296 с, 1224 с. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.1 МГц): 1.50 (с, 9 H, 3Me);



7.31 (т, 1 H, H(4')). $J = 7.6$); 7.38 (д, 1 H, H(6')), $J = 8.2$); 7.57 (т, 1 H, H(5')), $J = 7.6$); 7.61 (д, 1 H, H(3')), $J = 8.2$); 8.80 (уш.с., 1 H, NH); 9.09 (с, 1 H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 125.76 МГц): 26.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 60.4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 120.6 ($\text{C}(6')$); 125.7 ($\text{C}(4')$); 126.4 ($\text{C}(3')$); 130.8 ($\text{C}(2')$); 131.7 ($\text{C}(5')$); 135.7 ($\text{C}(1')$); 139.8 ($\text{C}(4)$); 140.3 (уш.с., $\text{C}(5)$); 160.8 (CHO). Спектр ЯМР ^{14}N (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 36.14 МГц): -62 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц), -141 ($\text{N}=\underline{\text{N}}^+=\text{N}^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 120$ Гц).

4-Амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2-(2-азидофенил)-2*H*-1,2,3-триазол (3). К суспензии формиламинотриазола **13** (500 мг, 1.5 ммоль) в MeOH (11 мл) прибавили MeSO_3H (0.375 мл, 5.6 ммоль) при перемешивании при 0 °С. Выпал желтый осадок. Полученную суспензию перемешивали в течение 20 мин, затем вылили в H_2O (30 мл), экстрагировали AcOEt (2×40 мл). Объединенные экстракты сушили (MgSO_4), растворитель удалили в вакууме. Получили аминотриазол **3** (409 мг, 89%) в виде светло-желтых кристаллов, т. пл. 168–170 °С (разл.). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 324.1292 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_9\text{O}$. Вычислено: m/z :

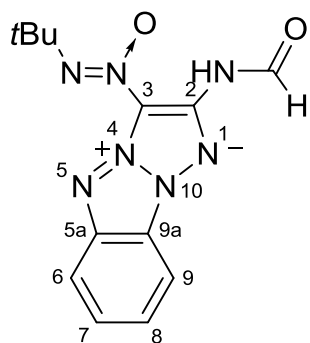


324.1293 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3476 с, 3348 с, 3004 сл, 2972 ср, 2140 с, 1616 с, 1504 ср, 1484 ср, 1436 ср, 1392 сл, 1328 ср, 1308 ср. ЯМР ^1H (CD_2Cl_2 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.1 МГц): 1.48 (с, 9 H, 3Me); 5.11 (уш.с., 2 H, NH_2); 7.26 (т, H(4')), $J = 7.6$); 7.32 (д, 1 H, H(6')), $J = 7.9$); 7.50 (т, 1 H, H(5')), $J = 7.6$); 7.57 (д, 1 H, H(3')), $J = 7.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 125.76 МГц): 26.0 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$); 59.7 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 120.6 ($\text{C}(6')$); 125.6 ($\text{C}(4')$); 127.4 ($\text{C}(3')$); 130.8 ($\text{C}(5')$); 131.4 ($\text{C}(2')$); 135.1 ($\text{C}(1')$); 140.3 (уш.с., $\text{C}(5)$); 146.6 ($\text{C}(4)$). Спектр ЯМР ^{14}N (CD_2Cl_2 , δ , м.д., 36.14 МГц): -60 ($\text{N}\rightarrow\text{O}$, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц), -140 ($\text{N}=\underline{\text{N}}^+=\text{N}^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц).

[3-(*трет*-Бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]-бензотриазол-2-ил]формамид (14) и [2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-

1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]-бензотриазол-3-ил]формаимид (15). Раствор аминотриазола **3** (198 мг, 0.6 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (14 мл) перемешивали при 180 °С в течение 1 ч. Затем растворитель удалили в вакууме, продукты очистили колоночной хроматографией (элюент – CH₂Cl₂–AcOEt (2 : 1)). Получили формиламинотетраазапентален **14** (94 мг, 52%) в виде желтых кристаллов, т. пл. 201–203 °С и формиламинотетраазапентален **15** (56 мг, 31%) в виде желтых кристаллов, т. пл. 250–253 °С.

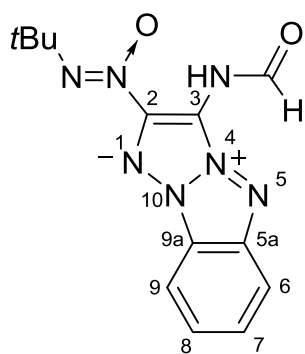
Основной изомер **14**: Масс-спектр высокого разрешения (ESI):



Найдено: m/z : 324.1184 [M+Na]⁺. C₁₃H₁₅N₇O₂. Вычислено: m/z : 324.1179 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3334 ср, 3087 сл, 2972 ср, 2923 ср, 2853 сл, 1708 с, 1571 с, 1530 с, 1490 с, 1357 с, 1292 с, 1210 с, 1187 с. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, δ , м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 1.56 (с, 9 H, 3Me); 7.47 (т, 1 H, H(8), $J = 7.9$); 7.58 (т, 1 H, H(7), $J = 7.9$); 7.91–7.93 (м, 2 H, H(6) и H(9)) 9.28 (уш.с., 2 H, NH и

CHO). ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 1.50 (с, 9 H, 3Me); 7.48 (т, 1 H, H(8), $J = 7.6$); 7.61 (т, 1 H, H(7), $J = 7.6$); 7.96 (д, 1 H, H(6), $J = 8.5$), 8.09 (д, 1 H, H(9), $J = 8.5$), 8.90 (уш.с., 1 H, CHO) 10.30 (уш.с., 1 H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ , м.д., 125.76 МГц): 26.4 (C(CH₃)₃); 60.4 (C(CH₃)₃); 110.3 (C(6)); 111.9 (уш.с., C(3)); 117.9 (C(6)); 119.5 (C(9a)); 123.7 (C(8)); 127.1 (C(7)); 139.8 (C(2)); 144.2 (C(5a)); 160.1 (CHO). Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₂Cl₂, δ , м.д., 36.14 МГц): –66 (N→O, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц).

Минорный изомер **15**: Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z :

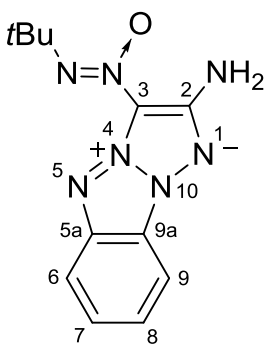


324.1178 [M+Na]⁺. C₁₃H₁₅N₇O₂. Вычислено: m/z : 324.1179 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3410 ср, 3262 ср, 2976 ср, 2931 ср, 2894 ср, 1713 с, 1598 ср, 1483 с, 1468 с, 1404 с, 1390 с, 1365 с, 1232 с. ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 1.45 (с, 9 H, 3Me); 7.41 (т, 1 H, H(8), $J = 7.9$); 7.63 (т, 1 H, H(7), $J = 7.9$); 7.85 (д, 1 H, H(6), $J = 8.5$); 8.19 (д, 1 H, H(9), $J = 8.5$); 8.46 (с,

1 H, CHO); 10.90 (уш.с., 1 H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ , м.д., 125.76 МГц):

25.3 (C(C(CH₃)₃)); 59.5 (C(CH₃)₃); 105.6 (C(3)); 111.1 (C(9)); 115.9 (C(6)); 118.7 (C(9a)); 121.9 (C(8)); 127.8 (C(7)); 145.2 (C(5a)); 145.3 (уш.с., C(2)); 160.6 (CHO). Спектр ЯМР ¹⁴N (DMCO-d₆, δ, м.д., 36.14 МГц): -65 (N→O, Δv_{1/2} = 115 Гц).

2-Амино-3-(трет-бутил-NNO-азокси)-1,5-дегидро-1H,5H-[1,2,3]триазоло[2,1-a]-[1,2,3]-бензотриазол (4). **Метод А.** Суспензию аминотриазола **3** (301 мг, 0.1 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (30 мл) перемешивали при 150 °С в течение 3.5 ч. Затем растворитель удалили в вакууме, продукт очистили колоночной хроматографией (элюент – петролейный эфир–AcOEt (2 : 1, затем 1 : 1)). Получили аминотетраазапентален **4** (190 мг, 70%) в виде желтых кристаллов. ДСК (10 °С·мин⁻¹): T_{пл} = 235 °С, T_{нир} = 240 °С. **Метод Б.** К суспензии формиламинотетраазапенталена **14** (36 мг, 0.12 ммоль) в MeOH (2 мл) прибавили MeSO₃H (0.02 мл, 5.6 ммоль) при перемешивании при 50 °С. Выпал желтый осадок и полученную суспензию перемешивали в течение 20 мин, затем вылили в H₂O (15 мл), экстрагировали CH₂Cl₂ (4 × 30 мл), объединенные экстракты сушили (MgSO₄), растворитель удалили в вакууме. Получили аминотетраазапентален **4** (32 мг, 98%) в виде светло-желтых кристаллов. ДСК (10 °С·мин⁻¹): T_{пл} = 235 °С, T_{нир} = 240 °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z: 296.1230 [M+Na]⁺. C₁₂H₁₅N₇O. Вычислено: m/z:

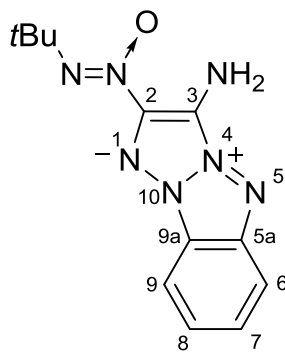


296.1233 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm⁻¹: 3432 с, 3272 с, 2970 ср, 2929 ср, 1621ср, 1599 с, 1539 ср, 1516ср, 1489 ср, 1420ср, 1383 ср, 1328 ср, 1223 ср, 1171 ср. ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц, 600.13 МГц): 1.55 (с, 9 H, 3Me); 5.56 (уш.с., 2 H, NH₂); 7.35 (т, 1 H, Ar, J = 8.1); 7.47 (т, 1 H, Ar, J = 8.1); 7.80 (д, 1 H, Ar, J = 8.8); 7.87 (д, 1 H, Ar, J = 8.8). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д., 150.90 МГц): 26.5 (C(C(CH₃)₃)); 59.4 (C(CH₃)₃); 109.5 (C(Ar)); 112.1 (уш.с., C(3)); 117.4

(C(Ar)); 119.1 (C(Ar)); 123.4 (C(Ar)); 126.3 (C(Ar)); 144.7; 148.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д., 43.37 МГц): -65 (N→O, Δv_{1/2} = 100 Гц).

3-Амино-2-(трет-бутил-NNO-азокси)-1,5-дегидро-1H,5H-[1,2,3]триазоло[2,1-a]-[1,2,3]-бензотриазол (5). К суспензии формиламинотетраазапенталена **15** (56 мг,

0.19 ммоль) в MeOH (5 мл) прибавили MeSO₃H (0.02 мл, 5.6 ммоль) при перемешивании при 50 °С. Выпал желтый осадок. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, затем вылили в H₂O (15 мл), экстрагировали AcOEt (3 × 50 мл), объединенные экстракты сушили (MgSO₄), растворитель удалили в вакууме. Получили аминотетраазапентален **5** (49 мг, 96%) в виде оранжевых кристаллов, плавящихся с разложением при 193 °С (ДСК, 10 °С·мин⁻¹). Масс-спектр

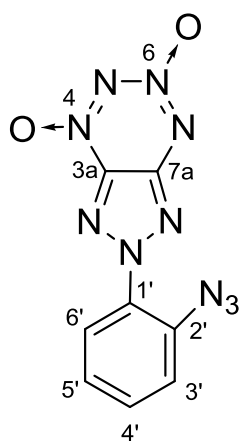


высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 274.1412 [M+H]⁺. C₁₂H₁₅N₇O. Вычислено: m/z : 274.1411 [M+H]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3422 с, 3274 с, 3096 сл, 2972 ср, 1629 с, 1579 сл, 1435 с, 1407 ср, 1373 с, 1286 сл, 1265 с, 1232 ср. ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.13 МГц): 1.49 (с, 9 H, 3Me); 6.57 (уш.с., 2 H, NH₂); 7.19 (т, H(8), $J = 7.3$); 7.51 (т, 1 H, H(7), $J = 7.3$); 7.65 (д, 1 H,

H(6), $J = 8.8$); 8.04 (д, 1 H, H(9), $J = 8.8$). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ , м.д., 150.90 МГц): 25.7 (C(CH₃)₃); 58.9 (C(CH₃)₃); 111.0 (C(9)); 114.3 (C(6)); 117.5 (C(9a)); 119.2 (C(8)); 121.4 (C(3)); 127.6 (C(7)); 135.5 (C(2)); 146.4 (C(5a)). Спектр ЯМР ¹⁴N (DMCO-d₆, δ , м.д., 43.37 МГц): -61 (N→O, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц).

2-(2-Азидофенил)-2H-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (**6a**).

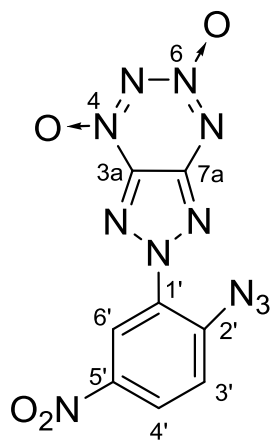
Охлаждённый раствор HNO₃ (111 мг, 1.76 ммоль, $d = 1.5$ г·см⁻³) в Ac₂O (2 мл) и охлаждённый раствор 93%-ной H₂SO₄ (345 мг, 3.53 ммоль, $d = 1.82$ г·см⁻³) в Ac₂O (2 мл) последовательно добавили к суспензии аминотриазола **3** (528 мг, 1.75 ммоль) в Ac₂O (6.4 мл) при -15 °С и перемешивании. После добавления H₂SO₄ получился темно-красный раствор. Через 20 мин убрали охлаждающую баню и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл) и перемешивали 30 мин. Экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 80 мл), объединенные экстракты сушили (MgSO₄), растворитель упарили в вакууме. Продукт перекристаллизовали из CH₂Cl₂ и получили триазоло-ТДО **6a** (371 мг, 78%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нир}} = 162$ °С (ДСК, 5 °С·мин⁻¹). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 290.0855 [M+NH₄]⁺. C₈H₄N₁₀O₂.



Вычислено: m/z : 290.0857 $[M+NH_4]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 2134 с, 1572 ср, 1545 с, 1508 ср, 1426 с, 1401 с, 1341 ср, 1295 ср. ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/Гц$, 600.1 МГц): 7.50 (т, 1 H, H(5'), $J = 7.9$); 7.74 (д, 1 H, H(3'), $J = 7.6$); 7.82 (т, 1 H, H(6'), $J = 7.6$); 7.88 (д, 1 H, H(6'), $J = 7.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 125.76 МГц): 121.6 (C(3')); 126.0 (C(5')); 127.3 (C(6')); 129.1 (C(1')); 133.5 (C(4')); 134.8 (C(2')); 137.5 (уш.с., C(3a)); 153.1 (C(7a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.14 МГц): -51 (N \rightarrow O, $\Delta\nu_{1/2} = 240$ Гц), -142 (N= $\underline{N}^+=N^-$,

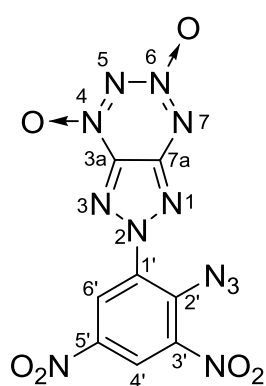
$\Delta\nu_{1/2} = 340$ Гц).

2-(2-Азидо-5-нитрофенил)-2H-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (6b). К охлажденной HNO_3 (6.75 мг, 35.71 ммоля, $d = 1.5$ г·см $^{-3}$) прибавили порциями триазоло-ТДО **6a** (285 мг, 0.26 ммоль) при -15 °С и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл) и экстрагировали AcOEt (4 × 25). Объединенные экстракты сушили ($MgSO_4$), растворитель удалили в вакууме и получили триазоло-ТДО **6b** (300 мг, 90%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{нир} = 155$ °С (ДСК, 5 °С·мин $^{-1}$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 335.0708 $[M+NH_4]^+$. $C_8H_3N_{11}O_4$. Вычислено: m/z : 335.0719 $[M+NH_4]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 2146 с, 1594 ср, 1575



ср, 1545 с, 1528 с, 1494 ср, 1426 с, 1395 ср, 1353 ср, 1297 с, 1224 сл. ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/Гц$, 600.1 МГц): 7.97 (д, H(3'), $J = 8.8$); 8.59 (д, 1 H, H(4'), $J = 8.8$); 8.66 (с, 1 H, H(6')). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 125.76 МГц): 122.9 (C(6')); 123.0 (C(3')); 127.6 (C(4')); 128.1 (уш.с., C(5')); 137.4 (уш.с., C(3a)); 141.7 (C(2')); 143.6 (C(1')); 152.9 (C(7a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.14 МГц): -18 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 250$ Гц), -51 (N(4) и N(6), $\Delta\nu_{1/2} = 260$ Гц), -146 (N= $\underline{N}^+=N^-$, $\Delta\nu_{1/2} = 390$ Гц).

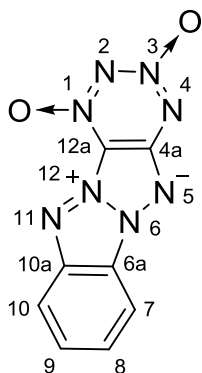
2-(2-Азидо-3,5-динитрофенил)-2H-[1,2,3]триазоло[4,5-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид (6с). К охлажденной HNO₃ (8.25 г, 35.71 ммоль, $d = 1.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) прибавили порциями тетразиндиоксид **6а** (265 мг, 0.97 ммоль) при 0 °С и перемешивании. Охлаждающую баню убрали и перемешивали раствор при 40 °С в течение 3 ч. Реакционную смесь охладили, вылили в воду со льдом (40 мл) и экстрагировали AcOEt (4 × 40 мл). Объединенные экстракты сушили (MgSO₄), растворитель удалили в вакууме и получили триазоло-ТДО **6с** (333 мг, 95%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нир}} = 153 \text{ °С}$ (ДСК, 5 °С·мин⁻¹). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 363.0301 [M+H]⁺. C₈H₃N₁₁O₄. Вычислено:



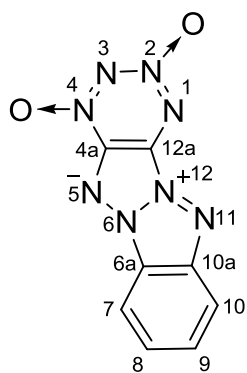
m/z : 363.0293 [M+H]⁺. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1283 сл, 1345 с, 1425 ср, 1542 с, 1609 ср, 2133 с, 2164 ср, 3088 ср. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 9.04 (д, H(6'), $J = 2.6$); 9.22 (д, 1 H, H(4'), $J = 2.6$). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., 125.76 МГц): 124.9 (C(4')); 127.7 (C(6')); 134.6 (C(1')); 136.9 (C(2')); 138.5 (уш.с, C(3a)); 144.4 (C(5')); 145.2 (C(3')); 154.3 (C(7a)). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆, δ , м.д., 36.14 МГц): -20 (C-NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 140 \text{ Гц}$); -42 (N(6), $\Delta\nu_{1/2} = 100 \text{ Гц}$); -49 (N(4), $\Delta\nu_{1/2} = 45 \text{ Гц}$); -151 (N=N⁺=N⁻, $\Delta\nu_{1/2} = 100 \text{ Гц}$).

5,11-Дегидро-5H,11H-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло[2,1-а][1,2,3]-бензотриазол-1,3-диоксид (1а) и 5,11-дегидро-5H,11H-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5]-[1,2,3]триазоло[2,1-а][1,2,3]бензотриазол-2,4-диоксид (2а). Суспензию триазоло-ТДО **6а** (296 мг, 1.09 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (19 мл) перемешивали при 170 °С в течение 2.5 ч. Затем растворитель удалили в вакууме, остаток промыли CH₂Cl₂ (10 мл) и получили смесь тетразино-тетраазапенталенов **1а** и **2а** (200 мг, 75%) в виде малинового порошка, разлагающегося без плавления при $T_{\text{нир}} = 191 \text{ °С}$ (ДСК, 10 °С·мин⁻¹). Соотношение изомеров **1а** : **2а** = 5.3 : 1 (по данным ЯМР ¹H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 262.0795 [M+NH₄]⁺. C₈H₃N₁₁O₄. Вычислено: m/z : 262.0795 [M+NH₄]⁺. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$:

3096 сл, 3075 сл, 1603 с, 1545 с, 1527 с, 1500 ср, 1476 ср, 1403 с, 1362 с, 1302 сл, 1264 сл, 1209 сл.



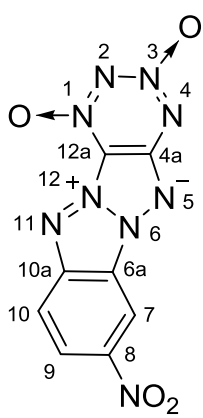
Основной изомер **1a**: ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.13 МГц): 7.89–7.95 (м, 2 Н Н(8) и Н(9)); 8.37 (д, 1 Н, Н(10), $J = 8.8$); 8.42–8.45 (м, 1 Н, Н(7)). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 150.90 МГц): 111.7 (C(7)); 115.2 (C(12a)); 119.4 (C(10)); 119.7 (C(6a)); 130.1 (C(8) или C(9)); 130.7 (C(9) или C(8)); 146.2 (C(10a)); 155.6 (C(4a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 43.37 МГц): -38 (N(3), $\Delta\nu_{1/2} = 220$ Гц), -70 (N(1), $\Delta\nu_{1/2} = 190$ Гц).



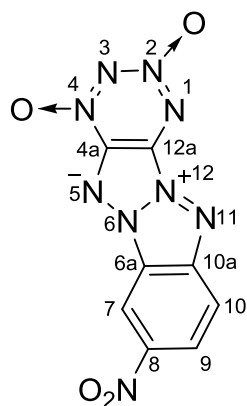
Минорный изомер **2a**: ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.13 МГц): 7.80 (т, 1 Н, Н(10), $J = 8.1$); 7.89–7.95 (м, Н(9)); 8.24 (д, 1 Н, Н(10), $J = 8.8$); 8.42–8.45 (м, Н(7)). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 150.90 МГц): 110.3 (C(4a)), 112.2 (C(7)); 118.3 (C(6a)); 118.5 (C(10)); 128.0 (C(8) или C(9)); 131.4 (C(9) или C(8)); 148.0 (C(10a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 43.37 МГц): -38 (N(2), $\Delta\nu_{1/2} = 220$ Гц), -70 (N(4), $\Delta\nu_{1/2} = 190$ Гц).

5,11-Дегидро-8-Нитро-5Н,11Н-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло-[2,1-а][1,2,3]бензо-триазол-1,3-диоксид (1b) и дегидро-5,11-8-нитро-5Н,11Н-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло[2,1-а][1,2,3]бензотриазол-2,4-диоксид (2b). Суспензию ТДО **6b** (437 мг, 0.2 ммоль) в 1,2-дихлорбензоле (23 мл) перемешивали 0,5 ч при 170 °С. Затем растворитель удалили в вакууме и получили 362 мг (91%) в виде малинового порошка, разлагающегося без плавления при $t_{\text{нир}} = 204$ °С. Соотношение изомеров **1b** : **2b** = 1.1 : 1. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 290.0383 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_{11}\text{O}_4$. Вычислено: m/z : 290.0381 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1623 сл, 1590 с, 1525 с, 1499 ср, 1435 ср, 1406 с, 1379 ср, 1339 с, 1300 сл, 1207 сл, 1104 ср.

Основной изомер **1b**: ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 500.13 МГц): 8.56-8.63 (м, 2 Н, Н(9), Н(10)); 9.47 (с, Н(7)). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 500.13 МГц): 8.5 (д, 1 Н,

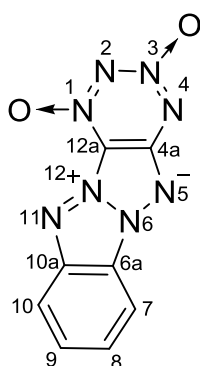


H(10), $J = 9.5$); 8.69 (дд, 1 H, H(9), $^3J = 9.5$, $^4J = 2.2$); 9.35 (д, H(7), $J = 2.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 150.90 МГц): 110.3 (C(7)); 115.2 (уш.с., C(12a)); 118.8 (C(6a) или C(8)); 120.4 (C(9)); 146.3 (C(6a) или C(8)); 147.8 (C(10a)); 155.4 (C(4a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -14 (C-NO $_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Гц), -39 ((N3), $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц), -67 ((N1), $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Гц). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -14 (C-NO $_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 570$ Гц), -39 ((N3), $\Delta\nu_{1/2} = 200$ Гц), -67 ((N1), $\Delta\nu_{1/2} = 330$ Гц).



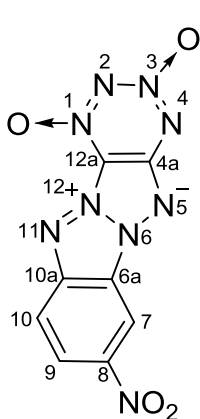
Минорный изомер **2b**: ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 500.13 МГц): 8.40 (д, 1 H, H(10), $J = 9.2$); 8.56-8.63 (м, 1 H, H(9)), 9.51 (с, 1 H, H(7)). ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 500.13 МГц): 8.35 (д, 1 H, H(10), $J = 9.5$); 8.66 (дд, 1 H, H(9), $^3J = 9.5$, $^4J = 2.2$); 9.38 (д, H(7), $J = 2.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 150.90 МГц): 111.1 (C(7)); 117.5 (C(6a) или C(8)); 119.2 (C(10)); 125.3 (C(9)); 132.7 (C(12a)); 136.1 (C(4a)); 144.5 (C(6a) или C(8)); 149.6 (C(10a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -15 (C-NO $_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Гц), -51 ((N2), $\Delta\nu_{1/2} = 150$ Гц), -60 ((N4), $\Delta\nu_{1/2} = 55$ Гц). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -14 (C-NO $_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 570$ Гц), -39 ((N3), $\Delta\nu_{1/2} = 200$ Гц), -67 ((N1), $\Delta\nu_{1/2} = 330$ Гц).

5,11-Дегидро-5H,11H-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]-бензотриазол-1,3-диоксид (1a). К 93%-ной H $_2$ SO $_4$ (8.0 г, 81.71 ммоль, $d = 1.82$ г·см $^{-3}$) при 25 °С добавили порциями смесь тетразапенталенов **1a** и **2a** (соотношение 5.3 : 1) (177 мг, 0.73 ммоль) при перемешивании. Реакционную смесь нагрели до 40 °С и перемешивали в течение 3 ч. Затем реакционную смесь вылили в воду со льдом (20 мл), выпавший осадок отфильтровали и промыли водой (5 × 10 мл). Продукт перекристаллизовали из AcOEt и получили тетразино-тетразапентален **1a** (142 мг, 80%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нпр}} = 234$ °С (ДСК, 10 °С·мин $^{-1}$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 262.0795 [M+NH $_4$] $^+$. С $_8$ H $_3$ N $_{11}$ O $_4$. Вычислено: m/z : 262.0795 [M+NH $_4$] $^+$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$:



1603 с, 1545 с, 1500 ср, 1476 ср, 1427 ср, 1403 с, 1382 ср, 1362 с, 1302 сл, 1209 сл. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.13 МГц): 7.92 (м, Н(8) и Н(9)); 8.36–8.41 (д, 2 Н, Н(7), Н(10)). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 150.90 МГц): 111.7 (C(7)); 115.1 (уш.с., C(12a)); 119.3 (C(10)); 119.6 (C(6a)); 130.0 (C(8) или C(9)); 130.7 (C(8) или C(9)); 146.2 (C(10a)); 155.5 (C(4a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -38 (N(3), $\Delta\nu_{1/2} = 210$ Гц), -70 (N(1), $\Delta\nu_{1/2} = 200$ Гц).

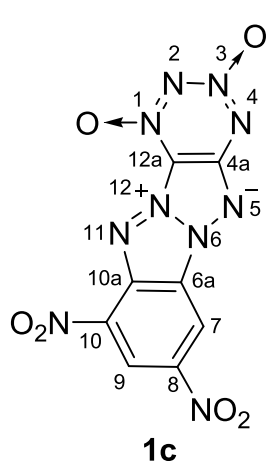
5,11-Дегидро-8-Нитро-5Н,11Н-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло-[2,1-а][1,2,3]бензо-триазол-1,3-диоксид (1b). К 93%-ной H_2SO_4 (7.28 г, 74.29 ммоль, $d = 1.82 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) при 25 °С добавили порциями смесь тетразапенталенов **1b** и **2b** (соотношение 1.1 : 1) (154 мг, 0.53 ммоль) при перемешивании. Реакционную смесь нагрели до 40 °С и перемешивали в течение 30 мин. Затем реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл), выпавший осадок отфильтровали, промыли водой (5 × 10 мл) и сушили на воздухе. Продукт очистили хроматографией (элюент — АсОEt, затем MeOH) и получили тетразино-тетразапентален **1b** (68 мг, 80%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нир}} = 240$ °С (ДСК, 10 °С·мин $^{-1}$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 290.0383 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



$\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_{11}\text{O}_4$. Вычислено: m/z : 290.0381 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1623 сл, 1590 с, 1525 с, 1527 с, 1499 ср, 1470 сл, 1435 ср, 1406 с, 1379 ср, 1339 с, 1300 сл, 1207 сл. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.13 МГц): 8.57 (д, 1 Н, Н(10), $J = 9.5$); 8.69 (дд, Н(9)); 9.47 (д, Н(7), $J = 2.2$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 150.90 МГц): 110.3 (C(7)); 115.2 (уш, C(12a)); 118.8 (C(6a) или C(8)); 120.4 (C(10)); 124.6 (C(9)); 146.3 (C(8) или C(6a)); 147.8 (C(10a)); 155.4 (C(4a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -14 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 320$ Гц), -39 (N(3), $\Delta\nu_{1/2} = 230$ Гц), -67 (N(1), $\Delta\nu_{1/2} = 210$ Гц). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -15 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 150$ Гц), -37 (N(3), $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц), -64 (N(1), $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Гц).

5,11-Дегидро-8,10-динитро-5*H*,11*H*-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло-[2,1-*a*][1,2,3]бензотриазол-1,3-диоксид (1с). Метод А. К 93%-ной H₂SO₄ (9.1 г, 92.86 ммоль, $d = 1.82 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) при 0 °С добавили порциями смесь тетразапенталенов **1а** и **2а** (168 мг, 0.69 ммоль) при перемешивании. Затем прибавили HNO₃ (173 мг, 2.75 ммоль, $d = 1.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Реакционную смесь нагрели до 40 °С и перемешивали раствор в течение 2 ч. Затем реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл) и экстрагировали AcOEt (5 × 60 мл), сушили (MgSO₄), растворитель упарили в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовали из AcOEt и получили тетразино-тетразапентален **1с** (110 мг, 43%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нир}} = 281 \text{ °С}$ (ДСК, 10 °С·мин⁻¹). **Метод Б.** К 93%-ной H₂SO₄ (2.4 г, 24.49 ммоль, $d = 1.82 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) до 0 °С добавили порциями смесь тетразапенталенов **1б** и **2б** (57 мг, 0.20 ммоль) при перемешивании. Затем прибавили HNO₃ (63 мг, 1.00 ммоль, $d = 1.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Реакционную смесь нагрели до 40 °С и перемешивали раствор в течение 2 ч. Затем реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл) и экстрагировали AcOEt (3 × 50 мл), сушили (MgSO₄), растворитель упарили в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовали из AcOEt и получили тетразино-тетразапентален **1с** (27 мг, 41%) в виде оранжевых кристаллов, $T_{\text{нир}} = 281 \text{ °С}$ (ДСК, 10 °С·мин⁻¹). Пикнометрическая плотность 1.90 г·см⁻³. **Метод В.** К 93%-ной H₂SO₄ (3.64 г, 37.1 ммоль, $d = 1.82 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) при 25 °С добавили порциями тетразапентален **1а** (93 мг, 0.38 ммоль) при перемешивании. Затем прибавили HNO₃ (96 мг, 1.52 ммоль, $d = 1.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Реакционную смесь нагрели до 40 °С и перемешивали раствор в течение 2 ч. Затем реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл), осадок отфильтровали и промыли водой (5 × 10 мл). Продукт сушили на воздухе и получили тетразино-тетразапентален **1с** (80 мг, 63%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нир}} = 281 \text{ °С}$ (ДСК, 10 °С·мин⁻¹). **Метод Г.** К 93%-ной H₂SO₄ (5.46 г, 56 ммоль, $d = 1.82 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) при 25 °С добавили порциями тетразапентален **1а** (140 мг, 0.48 ммоль) при перемешивании. Затем прибавили HNO₃ (92 мг, 1.45 ммоль, $d = 1.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Реакционную смесь нагрели до 40 °С и

перемешивали раствор в течение 2 ч. Затем реакционную смесь вылили в воду со льдом (50 мл), осадок отфильтровали и промыли водой (5 × 10 мл). Продукт сушили на воздухе и получили тетразино-тетразапентален **1c** (88 мг, 54%) в виде оранжевых кристаллов, разлагающихся без плавления при $T_{\text{нир}} = 281 \text{ }^\circ\text{C}$ (ДСК, $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$).



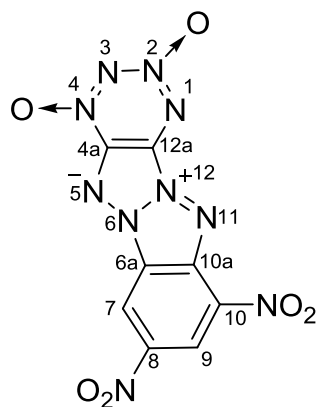
Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 357.0057 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_{11}\text{O}_4$. Вычислено: m/z : 357.0051 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1583 с, 1542 с, 1498 с ν , 1427 с, 1401 с ν , 1337 с, 1302 с ν , 1276 с ν , 1223 с ν . ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 500.1 МГц): 9.32 (с, 1 H, H(9)); 10.00 (с, 1 H, H(7)). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 125.8 МГц): 115.5 (уш.с., C(12a)); 116.9 (уш.с., C(7)); 121.0 (уш.с., C(4a)); 122.2 (C(9)); 136.0 (C(8)); 140.5 (C(10)); 144.1 (C(10a)); 155.6 (C(4a)). Спектр ЯМР ^{14}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -14 (C-NO $_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 320 \text{ Гц}$), -39 (N(3), $\Delta\nu_{1/2} = 231 \text{ Гц}$), -67 (N(1), $\Delta\nu_{1/2} = 210 \text{ Гц}$). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 36.1 МГц): -15 (C-NO $_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 150 \text{ Гц}$), -37 (N(3), $\Delta\nu_{1/2} = 60 \text{ Гц}$), -64 (N(1), $\Delta\nu_{1/2} = 30 \text{ Гц}$). Спектр ЯМР ^{15}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 50.7 МГц): -18.1 (C-NO $_2$); -20.6 (C-NO $_2$); -26.3 (N(2)); -38.5 (N(3)); -63.6 (N(1)); -94.5 (N(4)); -117.5 (N(6)); -120.2 (N(12)); -137.5 (N(5)); -139.5 (N(11)).

Термолиз **2-(2-азидо-3,5-динитрофенил)-2H-[1,2,3]триазоло[4,5-e][1,2,3,4]тетразин 4,6-диоксида (6c)**. Суспензию ТДО **6c** (347 мг, 0.96 ммоль) в толуоле (10 мл) перемешивали 2 ч при кипении ($108 \text{ }^\circ\text{C}$). Затем растворитель удалили в вакууме, продукты очистили хроматографией (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1)), получив фуроксан **16** 207 мг (68%), температура начала разложения $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (ДСК), и смесь тетразапенталенов **1c** и **2c** 30 мг (10%), которую дополнительно разделили хроматографией на пластинках (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1)) тонкослойной ТСХ, получив тетразапентален **1c** 15 мг (5%) и тетразапентален **2c** 15 мг (5%).

5,11-Дегидро-8,10-динитро-5H,11H-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло-[2,1-a][1,2,3]бензотриазол-1,3-диоксид (1c). Оранжевые кристаллы, $T_{\text{нир}} = 281 \text{ }^\circ\text{C}$

(ДСК, 10 °С·мин⁻¹). Продукт идентичен (ТСХ, ЯМР ¹Н, ¹³С, ¹⁴Н, ESI) заведомому тетразино-тетраазапенталену **1с**, полученному по описанной выше методике.

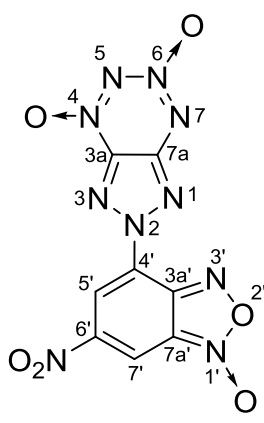
5,11-Дегидро-8,10-динитро-5Н,11Н-[1,2,3,4]тетразино[5',6':4,5][1,2,3]триазоло-[2,1-а][1,2,3]бензотриазол-2,4-диоксид (2с). Малиновые кристаллы, $T_{\text{нир}} = 155$ °С (ДСК, 5 °С·мин⁻¹). Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 335.0236



$[M+H]^+$. $C_8H_3N_{11}O_4$. Вычислено: m/z : 335.0232 $[M+H]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1143 сл, 1289 ср, 1335 с, 1437 ср, 1541 с, 1582 сл, 1631 ср, 3101 сл. ЯМР ¹Н (ацетон-d₆, δ , м.д., J/Гц, 600.13 МГц): 9.43 (д, Н(9), $J = 2.2$); 9.86 (д, 1 Н, Н(7), $J = 2.2$). Спектр ЯМР ¹³С (ацетон-d₆, δ , м.д., 150.90 МГц): 117.4 (С(7)); 121.5 (С(6a)); 123.7 (С(9)); 133.6 (С(12a)); 136.5 (уш.с, С(10)); 137.6 (уш.с, С(4a)); 143.3 (С(8)); 143.8 (С(10a)). Спектр ЯМР

¹⁴Н (ацетон-d₆, δ , м.д., 43.37 МГц): -21 (С-NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 190$ Гц); -50 (N(6), $\Delta\nu_{1/2} = 125$ Гц); -70 (N(4), $\Delta\nu_{1/2} = 70$ Гц).

2-(6-Нитро-1-оксидо-2,1,3-бензоксадиазол-4-ил)-2Н-[1,2,3]триазоло[4,5-е][1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксид (16). Оранжевые кристаллы, $T_{\text{нир}} = 190$ °С (ДСК, 5 °С·мин⁻¹). Пикнометрическая плотность 1.84 г·см⁻³. Найдено (%): С, 28.69; Н, 0.72; N, 42.31.



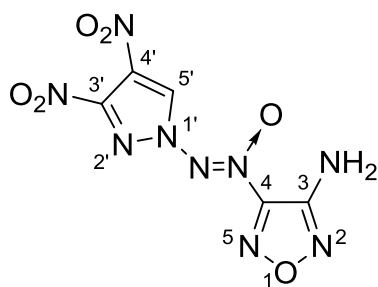
$C_8H_2N_{10}O_6$. Вычислено (%): С, 28.75; Н, 0.60; N, 41.92. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1182 сл, 1343 ср, 1419 ср, 1442сл, 1506 ср, 1534 с, 1568 с, 1612 с, 3086 сл. ЯМР ¹Н (ацетон-d₆, δ , м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 8.98 (д, Н(7'), $J = 1.8$); 9.12 (д, 1 Н, Н(5'), $J = 1.8$). Спектр ЯМР ¹³С (ацетон-d₆, δ , м.д., 125.76 МГц): 116.9 (С(7')); 117.2 (С(7a')); 121.5 (С(5')); 129.3 (С(4')); 138.9 (уш.с, С(3a)); 146.1 (С(3a')); 147.0 (уш.с, С(6')); 154.6 (С(7a)). Спектр ЯМР ¹⁴Н (ацетон-

d₆, δ , м.д., 36.1 МГц): -20 (N(1') и С-NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Гц); -42 (N(6), $\Delta\nu_{1/2} = 115$ Гц); -50 (N(4), $\Delta\nu_{1/2} = 55$ Гц).

2. Синтез *N*-(азокси)- и *N*-(азо)пиразолов

3-Амино-4-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразан (21a). К раствору 2,2,2-трифтор-*N*-(4-нитрозофуразан-3-ил)ацетамида (**18**) (3.82 г, 18.2 ммоль) в сухом MeCN (45 мл) при 0 °C и перемешивании прибавили одной порцией дибромизоциануровую кислоту (ДБИ) (5.47 г, 19.1 ммоль), а затем прибавили 1-амино-3,4-динитропиразол **17a** (3.00 г, 17.3 ммоль) небольшими порциями в течение 30 мин. Полученную суспензию перемешивали при 0 °C в течение 1 ч, осадок отфильтровали, промыли MeCN (2 × 15 мл) и фильтрат упарили досуха. Полученный трифторацетамид **19a** растворили в MeOH (50 мл), прибавили воду (25 мл) и трифторуксусную кислоту (1 мл). Реакционную смесь перемешивали при 25 °C в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровали и очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1)). Получили аминифуразан **21a** (3.40 г, 69%) в виде светло-желтых кристаллов и 1,2-бис(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазен (**20a**) (415 мг, 14%) в виде бесцветного твердого вещества, идентичного (ТСХ, ¹H, ¹³C ЯМР) соединению полученному в соответствии с описанной методикой.³¹ Образец аминифуразана **21a** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза.

Характеристики аминифуразана **21a**: ДСК (5 °C·мин⁻¹): $T_{пл.} = 153$ °C, $T_{нир.} = 212$ °C
Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 284.0122 [M–H]⁺. C₅H₃N₉O₆.
Вычислено: m/z : 284.0134 [M–H]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3458 с, 3339 ср, 3175 сл,



1634 с, 1556 с, 1518 ср, 1424 сл, 1360 ср, 1322 с, 1247 сл, 1126 сл, 1040 ср. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., 600.1 МГц): 6.57 (уш.с, 2 H, NH₂), 9.91 (с, 1 H, H(5')). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., 150.9 МГц): 127.3 (уш.с, C(4')), 132.4 (C(5')), 147.2 (уш.с, C(3')), 150.8 (уш.с, C(4)), 151.8 (C(3)). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆, δ , м.д., 43.4 МГц): –30 (C–NO₂,

$\Delta\nu_{1/2} = 80$ Гц), -71 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$, $\Delta\nu_{1/2} = 120$ Гц), -339 (NH_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 170$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 31.0 (N(5)), 0.5 (N(2)), -29.5 , -29.6 (2 N, C- $\underline{\text{N}}\text{O}_2$), -55.6 ($\text{N}(\text{O})=\underline{\text{N}}$), -70.7 (N(1')), -83.1 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$), -156.5 (N(2')), -337.5 (NH_2).

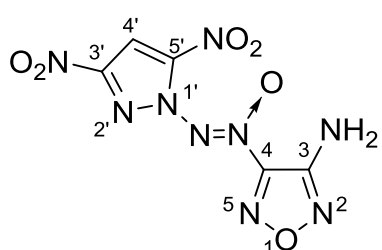
3-Амино-4-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразан (21b).

Аминофуразан **21b** был синтезирован по описанной выше методике с использованием 1-амино-3,5-динитро-1*H*-пиразола (**17b**) (3.00 г, 17.34 ммоль) вместо 1-амино-3,4-динитро-1*H*-пиразола (**17a**). Был получен аминофуразан **21b** (2.57 г, 52%) в виде желтых кристаллов и 1,2-бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)дiazен **20b** (296 мг, 10%) в виде бесцветного твердого вещества, идентичного (ТСХ, ЯМР ^1H , ^{13}C) соединению полученному в соответствии с известной методикой.³¹ Образец аминофуразана **21b** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза.

Характеристики аминофуразана **21b**: ДСК ($5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$): $T_{\text{пл.}} = 119^\circ\text{C}$, $T_{\text{нир}} = 224^\circ\text{C}$.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 308.0098 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_9\text{O}_6$.

Вычислено: m/z : 308.0092 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3483 с, 3357 с, 3147 сл,



1627 с, 1564 с, 1516 с, 1377 ср, 1348 с, 1255 сл, 1195 сл. ЯМР

^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., 600.1 МГц): 6.73 (уш.с, 2 H, NH_2), 8.24

(с, 1 H, H(4')). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 150.9

МГц): 103.4 (C(3')), 144.6 (уш.с., C(5')), 150.7 (уш.с, C(3')

или C(4)), 152.1 (уш.с, C(3)), $^1J_{\text{C,N}} = 7.4$), 153.2 (уш.с., C(4)

или C(3')). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.4 МГц): -28 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц),

-34 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Гц), -52 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$, $\Delta\nu_{1/2} = 85$ Гц), -341 (NH_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 1050$ Гц).

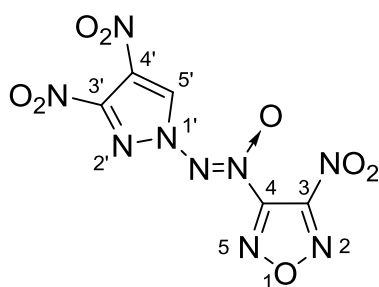
Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 33.9 (N(5)), 2.0 (N(2)), -28.0 , -34.3 (2

N, C- $\underline{\text{N}}\text{O}_2$), -52.3 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$), -80.7 (N(2')), -170.8 (N(1')).

4-[(3,4-Динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-3-нитрофуразан (22a). К

раствору аминофуразана **21a** (2.0 г, 7 ммоль) в сухом MeCN (20 мл) при -25°C прибавили при перемешивании N_2O_5 (10.14 г, 93.9 ммоль). Реакционную смесь

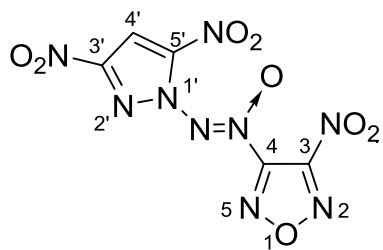
нагрели до 0 °С и выдержали при этой температуре в течение 11 суток. Затем реакционную смесь упарили в вакууме, остаток промыли CH₂Cl₂ (2 × 20 мл) и высушили в вакууме. Получили нитрофуразан **22a** (1.75 г, 78%) в виде светло-желтых кристаллов. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{пл.} = 113$ °С, $T_{нир} = 217$ °С. Образец нитрофуразана **22a** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 316.0016 [M+H]⁺. C₅H₁N₉O₈. Вычислено: m/z : 316.0021 [M+H]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3172 ср, 1571 с, 1532 с, 1497 ср, 1364 ср, 1326 с, 1245 сл, 1115 сл. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., 600.1 МГц): 10.14 (с, 1 H, H(5')). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., J/Гц, 150.9 МГц): 127.6 (уш. с, C(4')), 132.8 (C(5')), 147.6 (уш. с,



С(3')), 151.5 (уш. с, C(4)), 155.2 (уш. т, C(3), ¹J_{C,N} = 21.0). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆, δ , м.д., 43.4 МГц): -30 (C-NO₂ (пиразол), $\Delta\nu_{1/2} = 55$ Гц), -41 (C-NO₂ (фуразан), $\Delta\nu_{1/2} = 10$ Гц), -85 (N(O)=N, $\Delta\nu_{1/2} = 90$ Гц). Спектр ЯМР ¹⁵N (ацетон-d₆, δ , м.д., 60.8 МГц): 43.8 (N(2) или N(5)), 42.4 (N(5) или N(2)), -29.8, -30.1 (оба C-NO₂ (пиразол)), -40.9 (C-NO₂ (фуразан)), -46.8 (N(O)=N), -82.6 (N(1')), -85.9 (N(O)=N), -153.6 (N(2')).

4-[(3,5-Динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]-3-нитрофуразан (22b).

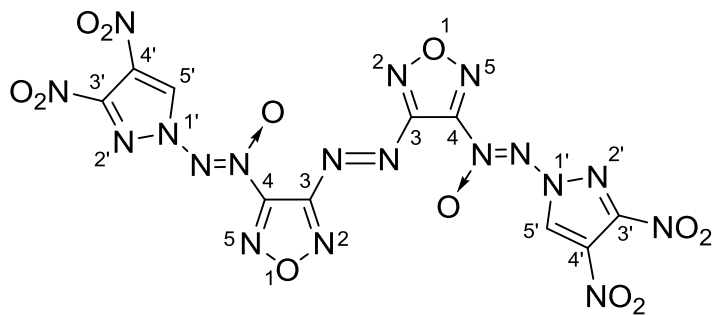
Нитрофуразан **22b** был получен по выше описанной методике с использованием аминифуразана **21b** (2.00 г, 17,34 ммоль) вместо аминифуразана **21a**. Был получен нитрофуразан **22b** (2.04 г, 92%) в виде белых кристаллов. Образец нитрофуразана **22b** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{пл.} = 101$ °С, $T_{нир} = 228$ °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 421.8994 [M+Ag]⁺. C₅H₁N₉O₈. Вычислено: m/z : 421.8988 [M+Ag]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1593 ср, 1567 с, 1522 с, 1491 ср, 1352 ср, 1244 сл. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., 600.1 МГц): 8.30 (с, 1 H, H(4')). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., J/Гц, 150.9 МГц): 103.8 (C(4')), 144.9 (уш. с, C(5')), 151.5



(уш. с, C(4) или C(3')), 153.6 (уш. с, C(4) или C(3')), 155.5 (уш. т, C(3), $^1J_{C,N} = 21.0$). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.4 МГц): -29 (C-NO₂ (пиразол), $\Delta\nu_{1/2} = 80$ Гц), -35 (C-NO₂ (пиразол), $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Гц), -42 (C-NO₂ (фуразан), $\Delta\nu_{1/2} = 7$ Гц), -64 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$, $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 44.1 (N(2) или N(5)), 43.4 (N(5) или N(2)), -27.9, -34.0 (оба C- $\underline{\text{N}}\text{O}_2$ (пиразол)), -41.4 (C-NO₂ (фуразан)), -63.2 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$), -82.0 (N(2')), -170.5 (N(1')).

3,3'-(*E*)-Диазен-1,2-диилбис{4-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-фуразан} (23а).

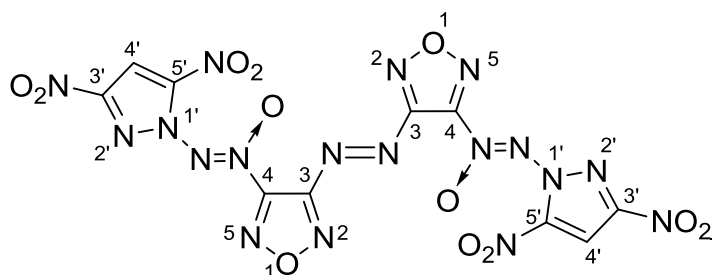
К суспензии аминофуразана **21а** (2.0 г, 7 ммоль) в концентрированной соляной кислоте (35 мл) прибавляли по каплям при перемешивании раствор перманганата калия (1.91 г, 12.1 ммоль) в воде (30 мл) в течение 1 ч. Реакционную массу нагрели до 55 °С и перемешивали при этой температуре в течение 5 ч. Осадок отфильтровали, промыли водой (20 мл), AcOEt (5 × 10 мл) и высушили в вакууме. Получили азофуразан **23а** (1.40 г, 70%) в виде желтых кристаллов. Образец азофуразана **22а** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{\text{нир}} = 203$ °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 588.9982 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺. С₁₀Н₂Н₁₈О₁₂. Вычислено: m/z : 588.9992 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3182 сл,



1558 с, 1526 с, 1366 ср, 1326 с, 1244 сл, 1123 ср. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., 600.1 МГц): 10.12 (с, 2 Н, Н(5')). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 150.9 МГц): 127.3 (уш.с, C(4')), 132.7(C(5')), 147.3 (уш.с, C(3')), 153.3 (уш.с, C(4)), 157.9 (C(3)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.4 МГц): -31 (C-NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 95$ Гц), -81 ($\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$, $\Delta\nu_{1/2} = 260$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (ДМСО- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 142.9 (2N, N=N), 35.5 (N(2) или N(5)), 31.5 (N(5) или N(2)), -29.3, -29.9 (2 N,

C–NO₂), –48.1 (N(O)=N), –77.6 (N(1')), –83.9 (N(O)=N), –155.4 (N(2')).

3,3'-(E)-Диазен-1,2-диилбис{4-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-фуразан} (23b). К раствору аминифуразана **21b** (1.0 г, 3.5 ммоль) в MeCN (10 мл) прибавили ДБИ (1.7 г, 5.9 ммоль) при 25 °С и перемешивали полученную суспензию в течение 24 ч. Осадок циануровой кислоты отфильтровали, промыли MeCN (2 × 3 мл). Растворитель удалили в вакууме, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент – CH₂Cl₂). Получили азофуразан **23b** (465 мг, 47%) в виде желтого порошка. Образец азофуразана **23b** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{пл.} = 168$ °С, $T_{нпр} = 226$ °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 588.9982 [M+Na]⁺. C₁₀H₂N₁₈O₁₂. Вычислено: m/z : 588.9992 [M+Na]⁺.

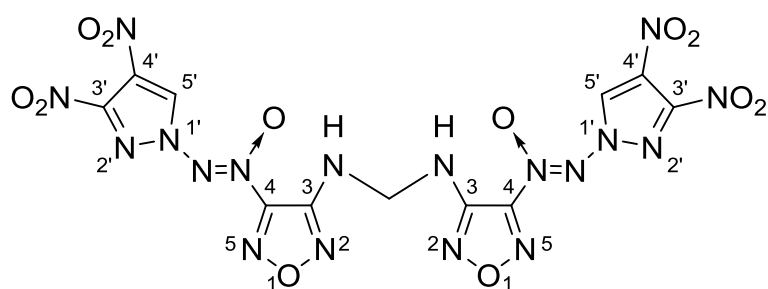


ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1566 с, 1525 с, 1492 с, 1368 ср, 1344 с, 1249 ср, 1182 с. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., 600.1 МГц): 8.25 (с, 2 H, H(4')). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., 150.9 МГц): 130.6 (C(3)), 144.7 (уш.с, C(5')),

153.1 (уш.с, C(4) или C(3')), 153.3 (уш.с, C(4) или C(3')), 158.2 (C(3)). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆, δ , м.д., 43.4 МГц): –28 (C–NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 150$ Гц), –35 (C–NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц), –60 (N(O)=N, $\Delta\nu_{1/2} = 110$ Гц). Спектр ЯМР ¹⁵N (DMCO-d₆, δ , м.д., 60.8 МГц): 142.2 (2N, N=N), 40.0 (N(2) или N(5)), 38.4 (N(5) или N(2)), –28.5, –34.6 (2 N, C–NO₂), –42.8 (N(O)=N), –60.2 (N(O)=N), –81.7 (N(2')), –170.2 (N(1')).

***N,N*-Бис{4-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-фуразан-3-ил}метандиамина (24).** К раствору 4-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-фуразанил-3-амина **21a** (2.0 г, 7 ммоль) в диоксане (10 мл) прибавили при перемешивании 37%-ный формалин (0.26 мл, 3.6 ммоль) и 93%-ную H₂SO₄ (0.16 мл, 2.84 ммоль) и перемешивали полученную смесь при 20 °С в течение 4 ч. Затем

реакционную смесь вылили в воду (30 мл) и экстрагировали AcOEt (3 × 30 мл). Объединенные органические экстракты сушили MgSO₄, и растворитель упарили в вакууме. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографией на силикагеле (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1, затем 1 : 1)). Получили 1.35 г (66%) *N,N*-бис{4-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-фуразан-3-ил}метандиамина **24** в виде желтых кристаллов. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{\text{нпр}} = 204$ °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 581.0325 [M–H][–]. C₁₁H₆N₁₈O₁₂. Вычислено: m/z : 581.0340 [M–H][–]. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3413 ср, 1611 с, 1559 с, 1525 с, 1367 ср,

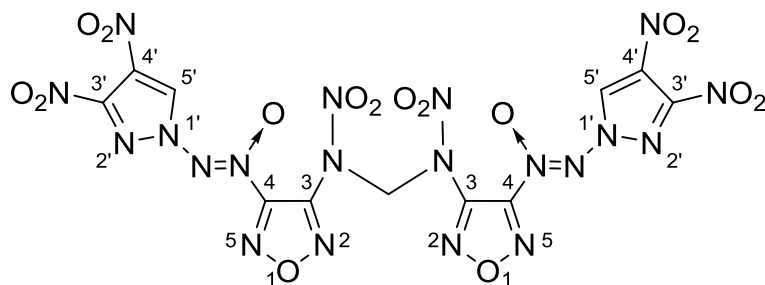


1330 ср, 1247 ср, 1131 ср. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 600.1 МГц): 5.22 (т, 2 H, CH₂, $J = 6.10$ Гц), 7.33 (т, 2 H, NH, $J = 6.0$), 9.90 (с, 2H, H(5')). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., 150.9 МГц): 54.8

(CH₂), 127.4 (уш.с, C(3') или C(4')), 132.4 (C(5')), 147.2 (уш.с, C(4') или C(3')), 150.6 (уш.с, C(4)), 151.0 (C(3)). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆, δ , м.д., 43.4 МГц): –30 (C–NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц), –72 (N(O)=N, $\Delta\nu_{1/2} = 180$ Гц).

***N,N*-Бис{4-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-фуразан-3-ил}-*N,N*-динитрометандиамин (25).** N₂O₅ (0.85 г, 7.89 ммоль) прибавили при перемешивании к раствору метиленамина **24** (0.84 г, 1.0 ммоль) в сухом ацетонитриле (6 мл) при 0 °С в атмосфере сухого аргона. Реакционную смесь нагрели до 25 °С и перемешивали при той температуре в течение 2 ч. Растворитель упарили в вакууме, остаток промыли MeOH (10 мл). Получили метилендинитрамин **25** (180 мг, 24%) в виде светло-желтых кристаллов. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{\text{нпр}} = 160$ °С. Пикнометрическая плотность 1.66 г·см⁻³. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 695.0015 [M+Na]⁺. C₁₁H₄N₂₀O₁₆.

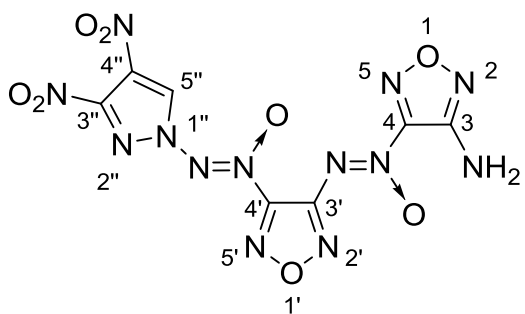
Вычислено: m/z : 695.0006 $[M+Na]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1611 с, 1561 с, 1527 с, 1365 с_p, 1325 с, 1283 с, 1246 с_л, 1137 с_л, 1106 с_p. ЯМР 1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., 600.1



МГц): 6.95 (с, 2 Н, CH₂), 10.05 (с, 2 Н, Н(5')). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 150.9 МГц): 66.8 (CH₂), 127.6 (C(3') или C(4')), 132.7 (C(5')), 146.8 (C(3)), 147.6 (C(4') или C(3')),

154.6 (C(4)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.4 МГц): -30 (C-NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц), -44 (N-NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Гц), -81 (N(O)=N, $\Delta\nu_{1/2} = 400$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 40.0 (N(2) или N(5)), 38.1 (N(5) или N(2)), -30.5, -30.6 (2 N, C-NO₂), -44.1 (N-NO₂), -50.4 (N(O)=N), -80.7 (N(O)=N), -82.8 (N(1')), -207.6 (N-NO₂).

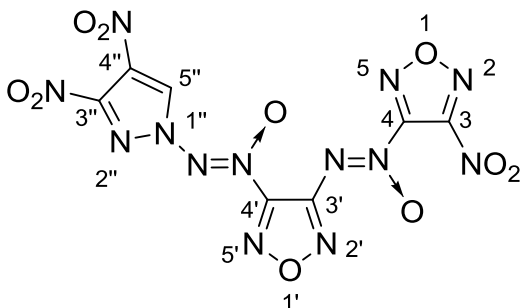
3-Амино-4-((3,4-динитро-1H-пирозол-1-ил)-NNO-азокси]-фуразан-3-ил}-NNO-азокси)фуразан (27). К раствору *N*-(4-нитрозофуразан-3-ил)-2,2,2-трифторацетамида (**18**) (2.00 г, 9.52 ммоль) в сухом MeCN (30 мл) прибавили ДБИ (3.30 г, 11.5 ммоль) и затем порциями в течение 30 мин прибавили аминофуразан **21a** (2.71 г, 9.51 ммоль) при перемешивании при 0 °С. Реакционную смесь нагрели до 25 °С и перемешивали при этой температуре в течение 2 ч. Осадок циануровой кислоты отфильтровали, промыли MeCN (25 мл), фильтрат упарили в вакууме. К полученному остатку прибавили MeOH (100 мл), H₂O (20 мл) и трифторуксусную кислоту (5 мл), и реакционную смесь перемешивали при 25 °С в течение 12 ч. Выпавший осадок продукта отфильтровали и очистили с помощью колоночной хроматографии (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2 : 1)). Получили аминофуразан **27** (2.80 г, 74%) в виде светло-желтого порошка. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{\text{нир}} = 168$ °С. Пикнометрическая плотность 1.82 г·см⁻³. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 420.0119 $[M+Na]^+$. C₇H₃N₁₃O₈. Вычислено: m/z : 420.0120 $[M+Na]^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1124 с_p, 1247 с_л, 1324 с, 1424 с_л, 1559 с,



3380 ср, 3483 с. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., 500.13 МГц): 6.90 (уш. с, 2 H, NH_2); 10.20 (с, 1 H, H-5''). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 125.76 МГц): 127.2 (уш. с, C-3'' или C-4''); 132.7 (C-5''); 147.5 (уш. с, C-3'' или C-4''); 149.3 (C-3' или C-3); 151.8 (C-3 или C-3'); 153.1 (уш. с, C-4' или C-4);

155.0 (уш. с, C-4 или C-4'). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.37 МГц): -30 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 140$ Гц); -60 (Fz- $\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$ -Fz, $\Delta\nu_{1/2} = 290$ Гц); -79 (Fz- $\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$ -Pyr, $\Delta\nu_{1/2} = 430$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 38.1, 34.0, 32.9, 1.2 (атомы азота фуразановых циклов); -29.7 (NO_2); -50.4 [$\text{N}(\text{O})=\underline{\text{N}}$]; -59.4 (Fz- $\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$ -Fz); -79.0 (Fz- $\underline{\text{N}}(\text{O})=\text{N}$ -Pyr); -84.0 (N-2''); -154.1 (N-1''); -334.9 (NH_2).

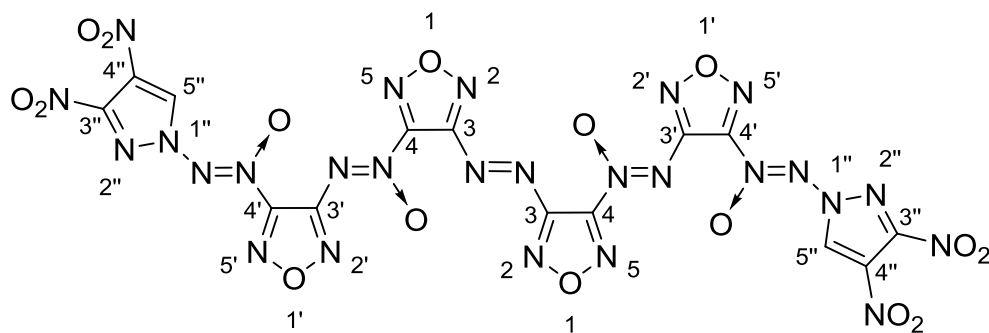
3-Нитро-4-({4-[(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]-фуразан-3-ил}-NNO-азокси)фуразан (28). К раствору аминифуразана **27** (0.70 г, 1.76 ммоль) в сухом MeCN (20 мл) при -20 °C прибавили при перемешивании N_2O_5 (1.76 г, 16.3 ммоль) в атмосфере сухого аргона. Реакционную смесь нагрели до 0 °C и выдержали в течении 6 суток. Растворитель упарили в вакууме, остаток промыли CH_2Cl_2 (40 мл), а затем очищали с помощью препаративной ТСХ (элюент — петролейный эфир—AcOEt (8 : 1, затем 6 : 1 и 4 : 1)). Получили нитрофуразан **28** (0.31 г, 41%) в виде светло-желтого порошка. ДСК (5 °C·мин $^{-1}$): $T_{\text{нпр}} = 86$ °C. Пикнометрическая плотность 1.50 г·см $^{-3}$. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 535.9012 [$\text{M}+\text{Ag}$] $^+$. $\text{C}_7\text{HN}_{13}\text{O}_{10}$. Вычислено: m/z : 535.9077 [$\text{M}+\text{Ag}$] $^+$. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1187 с, 1216 сл, 1245 сл, 1332 ср, 1497 ср, 1560 с, 1571 с. Спектр ЯМР ^1H



(ацетон- d_6 , δ , м.д., 600.13 МГц): 10.01 (с, 1 H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$, 150.90 МГц): 127.4 (C-3'' или C-4''); 132.4 (C-5''); 147.4 (уш. с, C-3'' или C-4''); 149.7 (C-3'); 153.4 (уш. с, C-4 или C-4'); 154.3 (т., C-4 или C-4'); 155.1 (уш. с,

$^1J_{C,N} = 23.3$, уш. с, С-3). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.37 МГц): -30 (Pyr- $\underline{N}O_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц); -42 (Fz- $\underline{N}O_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 15$ Гц); -70 (Fz- $\underline{N}(O)=N$ -Fz, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц); -79 (Fz- $\underline{N}(O)=N$ -Pyr, $\Delta\nu_{1/2} = 180$ Гц). Спектр ЯМР ^{15}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 60.8 МГц): 43.5, 42.4, 39.2, 33.8 (атомы азота фуразанового цикла); -30.2 (Pyr- $\underline{N}O_2$); -41.0 (Fz- $\underline{N}O_2$); -48.8 [$\underline{N}(O)=N$]; -69.8 (Fz- $\underline{N}(O)=N$ -Fz); -78.9 (Fz- $\underline{N}(O)=N$ -Pyr); -82.5 (N-2"), -153.5 (N-1").

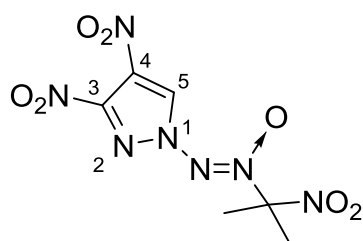
3,3'-(E)-Диазен-1,2-диилбис[4-({4-[(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]-фуразан-3-ил}-NNO-азокси)-фуразан] (29). К суспензии аминофуразана **27** (2.0 г, 5.0 ммоль) в MeCN (35 мл) при 0 °С прибавили ДБИ (4.3 г, 15.0 ммоль). Реакционную смесь нагрели до 25 °С и перемешивали при этой температуре в течение 12 ч. Выпавший осадок циануровой кислоты отфильтровали, промыли CH_2Cl_2 (2 × 10 мл). Фильтрат упарили в вакууме и полученный остаток очищали с помощью препаративной ТСХ (элюент — петролейный эфир–AcOEt (4 : 1, затем 2 : 1)). Получили азофуразан **29** (690 мг, 35%) в виде желтого порошка. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{нир} = 167$ °С. Пикнометрическая плотность 1.52 г·см⁻³. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 813.0032 [M+Na]⁺. C₁₄H₂N₂₆O₁₆. Вычислено: m/z : 813.0034 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1244 сл, 1326 с, 1366 ср, 1526 с, 1558 с, 3182 сл. Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., 600.13 МГц): 9.95 (с, 2 Н, Н-5"). Спектр



ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 125.76 МГц): 127.5 (уш. с, С-3" или С-4"); 132.5 (С-5"); 147.4 (уш. с, С-3" или С-4"); 149.8 (С-3' или

С-3); 154.2 (уш. с, С-4' или С-4); 155.0 (уш. с, С-4' или С-4); 157.9 (С-3 или С-3'). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.37 МГц): -31 (С- $\underline{N}O_2$, $\Delta\nu_{1/2} = 75$ Гц); -66 (Fz- $\underline{N}(O)=N$ -Fz, $\Delta\nu_{1/2} = 150$ Гц); -79 (Fz- $\underline{N}(O)=N$ -Pyr), $\Delta\nu_{1/2} = 230$ Гц).

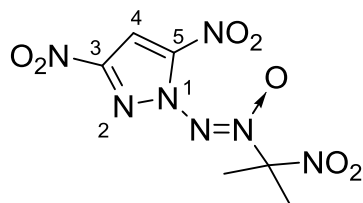
2-[(3,4-Динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]-2-нитропропан (31a). К раствору 2-нитро-2-нитрозопропана **30** (0.38 г, 3.22 ммоль) в сухом MeCN (3.0 мл) прибавили ДБИ (0.91 г, 3.17 ммоль) и затем порциями в течение 1 ч прибавили 1-амино-3,4-динитропиразол **17a** (0.50 г, 2.89 ммоль) при перемешивании при 0 °С. Реакционную смесь нагрели до 25 °С и перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Осадок циануровой кислоты отфильтровали, промыли MeCN (5 мл), фильтрат упарили в вакууме, очистили с помощью колоночной хроматографии (элюент — петролейный эфир–AcOEt (2: 1)). Получили пиразол **31a** (0.33 г, 40%) в виде светло-желтого порошка. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{пл} = 107$ °С, $T_{нир} = 211$ °С. Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 312.0301 [M+Na]⁺. C₅H₃N₉O₆. Вычислено: m/z :



312.0299 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3178 ср, 3024 сл, 1560 с, 1528 с, 1458 ср, 1370 ср, 1325 ср, 1249 ср, 1183 сл, 1124 ср, 993 сл. ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., J/Гц, 600.1 МГц): 2.43 (с, 6 H, CH₃), 9.96 (с, 1 H, H(5)). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆, δ , м.д., 150.9 МГц): 24.3 (CH₃), 114.9 (C(CH₃)₂), 126.9 (уш.с, C(3) или C(4)), 132.0 (C(5)), 146.9 (уш.с., C(3) или C(4)). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆, δ , м.д., 43.4 МГц): -2 (C–NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц), -30 (Pyr–NO₂, $\Delta\nu_{1/2} = 50$ Гц), -52 (N(O)=N, $\Delta\nu_{1/2} = 130$ Гц).

2-[(3,5-Динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]-2-нитропропан (31b).

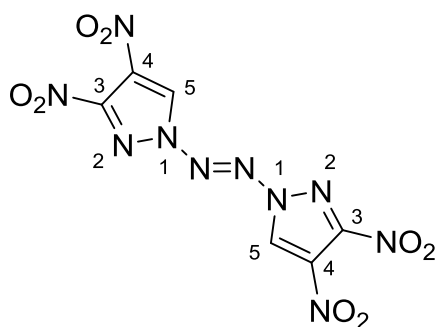
Соединение **31b** было получено по выше описанной методике с использованием 1-амино-3,5-динитро-1H-пиразола **17b** (3.00 г, 17.34 ммоль) вместо 1-амино-3,4-динитро-1H-пиразола **17a**. Был получен пиразол **31b** (0.34 г, 41%) в виде желтых кристаллов. ДСК (5 °С·мин⁻¹): $T_{пл} = 118$ °С, $T_{нир} = 208$ °С.



Масс-спектр высокого разрешения (ESI): Найдено: m/z : 312.0306 [M+Na]⁺. C₅H₃N₉O₆. Вычислено: m/z : 312.0299 [M+Na]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3163 ср, 3014 сл, 1573 с, 1504 с, 1458 ср, 1379 ср, 1346 с, 1257 сл, 1183 сл, 1159 ср,

999 сл. ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , δ , м.д., 600.1 МГц): 2.48 (с, 6 Н, CH_3), 8.18 (с, 1 Н, Н(4)). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6 , δ , м.д., 150.9 МГц): 24.6 (CH_3), 103.3 (C(4)), 115.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 144.3 (уш.с, C(3) или C(5)), 153.0 (уш.с., C(3) или C(5)). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6 , δ , м.д., 43.4 МГц): -4 (C- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц), -28 (Pyr- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 100$ Гц), -34 (Pyr- NO_2 , $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Гц), -36 ($\text{N}(\text{O})=\text{N}$, $\Delta\nu_{1/2} = 60$ Гц).

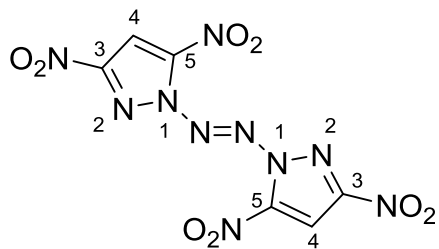
1,2-Бис(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)дiazен (20a). К суспензии 1-амино-3,4-динитро-1H-пиразола **17a** (1.0 г, 5.78 ммоль) в концентрированной HCl (23 мл) прибавили по каплям в течение 30 мин раствор KMnO_4 (1.1 г, 6.69 ммоль) в H_2O (50 мл) при 25 °C и перемешивании. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 25 °C. Желтый осадок отфильтровали, промыли 20%-ной HCl (20 мл), H_2O (2×20 мл) и сушили на воздухе. Получили diazen **20a** (890 мг, 90%) в виде бесцветных кристаллов. Образец diazenа **20a** для калориметрического измерения



энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза. Соединение **17a** по ТСХ, ЯМР ^1H и элементному анализу соответствует заведомому образцу, полученному по литературной методике.³¹ ДСК (5 °C·мин⁻¹): $T_{\text{нир}} = 218$ °C. Пикнометрическая плотность 1.89 г·см⁻³. Спектр ЯМР ^1H (ацетонитрил- d_3 , 300.13 МГц), δ : 9.32 (с, 2 Н, СН пиразола).

Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$ (%): С, 21.06; Н, 0.59; N, 40.94; найдено: С, 21.10; Н, 0.57; N, 40.43.

1,2-Бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)дiazен (20b). Синтезирован по методике, аналогичной методике синтеза diazenа **20a**, с использованием 1-амино-3,5-динитро-



1H-пиразола **17b** (1.0 г, 5.78 ммоль). Получили diazen **20b** (700 мг, 70%) в виде бесцветных кристаллов. Образец diazenа **20b** для калориметрического измерения энергии сгорания перекристаллизовали из этилацетата 3 раза. Diazen **20b** по ТСХ, ЯМР ^1H и

элементному анализу соответствует заведомому образцу, полученному по литературной методике.³¹ ДСК ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$): $T_{\text{нир}} = 243\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пикнометрическая плотность $1.80\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6 , 300.13 МГц), δ : 8.35 (с, 2 H, СН пиразола). Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$ (%): C, 21.06; H, 0.59; N, 40.94; найдено: C, 21.00; H, 0.56; N, 40.36.

V. ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза неизвестных ранее 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,3а,4,6а-тетразапенталеном. Эта новая гетероциклическая система обладает высокой термической и химической стабильностью и может являться перспективным строительным блоком для создания новых высокоэнергетических соединений.
2. Разработаны методы синтеза новых высокоэнергетических *N*-(азокси)пиразолов – изомерных [(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и [(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов, содержащих амино-, нитро- и азогруппы у фуразанового цикла. Для этих соединений экспериментально определены стандартные значения энтальпии образования. Полученные вещества обладают оптимальным комплексом физико-химических и энергетических характеристик. Модельные составы смесевых твердых ракетных топлив на основе [(динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]фуразанов с нитро- и азогруппами значительно превосходят по расчетным значениям удельного импульса аналогичные составы на основе гексогена, октогена и CL-20.
3. Синтезированы энергоемкие ансамбли из двух или четырех фуразановых циклов, связанных азо- и азоксимостиками, содержащие (3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азоксигруппу.
4. Разработаны методы синтеза первых представителей аминотетразапенталенов – 2-амино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]-бензотриазола и 3-амино-2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,5-дегидро-1*H*,5*H*-[1,2,3]триазоло[2,1-*a*][1,2,3]бензотриазола.
5. Открыто превращение 2-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-*N*¹-гидрокси-2-(2-азидофенилгидразоно)этанимидамида в 2-(2-аминофенил)-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-4-амин-3-оксид, в котором азидогруппа предположительно играет роль внутримолекулярного окислителя.

6. Синтезирован новый энергоемкий представитель [1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксидов, содержащих бензофуроксанный заместитель – 2-(6-нитробензофуоксан-4-ил)-2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид.
7. Синтезированы энергоемкие изомерные 2-[(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]- и 2-[(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)-*NNO*-азокси]-2-нитропропаны.
8. Оптимизирован метод синтеза известных энергоемких 1,2-бис(3,4-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)- и бис(3,5-динитро-1*H*-пиразол-1-ил)диазенов и уточнены их физико-химические и энергетические характеристики. С помощью термодинамических расчетов показано, что эти соединения могут служить эффективными энергоемкими наполнителями для высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив без конденсированных продуктов сгорания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carboni R. A., Castle J. E. Dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalene – a new heteroaromatic system // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – Т. 84. – С. 2453–2455.
2. Carboni R. A., Kauer J. C., Hatchard W. R., Harder R. J. Aromatic Azapentalenes. 2. Reactions of Monobenzo- and Dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Т. 89. – С. 2626–2633.
3. Maquestiau A., Flammang-Barbieux M., Vilain E. Nitration De Pyridinobenzotetraazapentalenes // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1986. – Т. 95. – С. 1117–1122.
4. Patent US 8273877. 2012.
5. Harder R. J., Carboni R. A., Castle J. E. Aromatic Azapentalenes. V. 1,1'- and 1,2'-Bibenzotriazoles and Their Conversion to Dibenzotetraazapentalenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Т. 89. – С. 2643–2647.
6. Altmann K. L., Chafin A. P., Merwin L. H., Wilson W. S. Chemistry of Tetraazapentalenes // *J. Org. Chem.* – 1998. – Т. 63 – С. 3352–3356.
7. Subramanian G., Trudell M. L., Boyer J. H. Dense energetic compounds of carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen atoms. V. 1,2,7,8-bisfuroxano-3,4,9,10-tetranitro-5,11-dehydro-5*H*,11*H*-benzotriazolo[2,1-*a*]benzotriazole (BTBB) // *Heteroatom Chem.* – 1995. – Т. 6. – № 5. – С. 391-395.
8. Subramanian G., Boyer J. H., Trudell M. L. Reactions of Benzotriazolo[2,1-*a*]benzotriazole Derivatives. 1. Synthesis of New Insensitive High-Density Energetic Compounds // *J. Org. Chem.* – 1996. – Т. 61. – С. 1898–1900.
9. Тюрин А. Ю., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. Бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные тетразапенталенами. Сообщение 1. Аннелирование по связи C(5)—C(6) // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – Т. 57. – № 1. – С. 186–188.
10. Смирнов О. Ю., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. Бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные тетразапенталеновыми системами.

-
- Сообщение 2. Аннелирование по связи C(6)—C(7) // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. –Т. 57. – № 10. – С. 2140–2144.
11. Тюрин А. Ю., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А., Бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные тетраазапенталенами. Сообщение 3. Аннелирование по связи C(7)—C(8) // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – Т. 58. – № 1. – С. 210–213.
 12. Schlesinger H. Uber 1.2.5.6-tetraaza-cyclooctatetraene-(2.4.6.8) // Angew. Chem. – 1960. – Т. 72. – № 17/18. – С. 563–564.
 13. Metze R. Das 3,4,7,8-tetraphenyl-1,2,5,6-tetraaza-cyclooctatetraen // Angew. Chem. – 1956. –Т. 68. – С. 580–581.
 14. Pflieger R.; Hahn H. G. Uber die intermolekulare kondensation des α -hydrazons der benzoyl-glyoxylsaure // Chem. Ber. – 1957. – Т. 90. – С. 2411–2415
 15. Pflieger R., Garthe E., Rauer K. Uber die dimerisierende Kondensation des Acetylglyoxylsaure-athylester- α -hydrazon. // Chem. Ber. – 1963. – Т. 96. – С. 1827–1839.
 16. Butler R. N. Colleran D. M., O'Shea D. F., Cunningham D., McArdle P., Gillan A. M. New entry to the imidazo[4,5-*c*]pyrazole system through photochemically induced sequential transformations of substituted pyrrolo[2,3-*b*]-1,2,3-triazoles: X-Ray crystal structure of a substituted 1,3a,6,6a-tetrahydro-imidazo [4,5-*c*]pyrazole // Chem. Soc., Perkin Trans. – 1993. – Т. 1. – С. 2757–2759.
 17. Зеленов В. П., Воронин А. А., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Стручкова М. И., Тартаковский В. А. Амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксаны: синтез, изомеризация и перегруппировка *N*-ацетильных производных // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – Т. 62. – № 1. – С. 118–123.
 18. Klenov M. S., Anikin O. V., Guskov A. A., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Ananyev I. V., Bushmarinov I. S., Dmitrienko A. O., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. Serendipitous synthesis of (*tert*-butyl-*NNO*-azoxy)acetonitrile: reduction of an oxime

-
- moiety to a methylene unit // Eur. J. Org. Chem. – 2016. – Т. 2016. – № 22. – С. 3845–3855.
19. Зеленов В. П., Воронин А. А., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. Синтез и восстановление 2-алкил-4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-1-оксидов // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – Т. 63. – № 1. – С. 123–129.
20. Voronin A. A., Churakov A. M., Klenov M. S., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Tartakovsky V. A. Synthesis of 1,2,3,4-Tetrazine 1,3-Dioxides Annulated with 1(2)-Aryl-1,2,3-triazoles // Eur. J. Org. Chem. – 2017. – Т. 2017. – № 33. – С. 4963–4971.
21. Voronin A. A., Zelenov V. P., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Tartakovsky V. A. Synthesis of 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides annulated with 1,2,3-triazoles and 1,2,3-triazole 1-oxides // Tetrahedron – 2014. – Т. 70. – № 18. – С. 3018–3022.
22. Воронин А. А., Зеленов В. П., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. Синтез 1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида и его метильных производных // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – Т. 64. – № 3. – С. 699–703.
23. Moriarty R. M., Hopkins T. E., Prakash I., Vaid B. K., & Vaid R. K. Hypervalent Iodine Oxidation of Amines in the Presence of Nitroso Compounds: A Method for the Preparation of Unsymmetrically Substituted Azoxy Compounds // Synthetic Communications – 1990. – Т. 20. – № 15. – С. 2353–2357.
24. Семенов С.Е., Чураков А.М., Чертанова Л.Ф., Стреленко Ю.А., Иоффе С. Л., Тартаковский В.А. Синтез 1-(2,4,6-трихлорфенил)-2-(1,2,4-триазолил-4)-дiazен-1-оксида // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – Т. 41. – № 2. – С. 362–365.
25. Gulyaev D. A. Klenov M.S., Churakov A.M., Strelenko Y.A., Fedyanin I.V., Lempert D.B., Kosareva E. K., Kon'kova T. S., Muravyev N.V., Tartakovsky V.A. [(3-Nitro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-*NNO*-azoxy]furazans: energetic materials containing an N(O)=N–N fragment // RSC Advances. – 2021. – Т. 39. – № 11. – С. 24013–24021.

-
26. Гуляев Д. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Пивкина А. Н., Тартаковский В. А. Синтез высокоэнергетических соединений, содержащих (3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-*NNO*-азокси группу // Изв. АН. Сер. хим. – 2021. – Т. 70 – № 8. – С. 1599–1604.
27. Sumin A.I. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package. Transactions of the 11th International Detonation Symposium. // Snowmass-Colorado, USA. – 1998. – С. 30–35.
28. Meyer R., Kohler J., Homburg A. Explosives. 7th edn, Wiley-VCH, Weinheim. – 2016.
29. Андрианов В. Г., Семенихина В. Г., Еремеев А. В. Перегруппировки 1-окса-2-азолов. 8. Синтез и перегруппировка амидразонов 1,2,4-оксадиазол-3-карбоновой кислоты // Химия гетероцикл. соединений – 1992. – Т. 28. – № 7. – С. 964–968.
30. Воронин А. А., Зеленов В. П., Чураков А. М., Федянин И. В., Тартаковский В. А. Синтез первых представителей 5-диазо-1,2,3-триазол-4-онов // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – Т. 64. – № 12. – С. 2970–2972.
31. Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. M. N-Diazo-bridged nitroazoles: catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities // Chem. Eur. J. – 2014. – Т. 20. – № 22. – С. 6707–6712.
32. Churakov A. M., Semenov S. E., Ioffe S. L., Strelenko Yu. A., Tartakovsky V. A. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinitrogen pentoxide // Mendeleev Commun. – 1995. – Т. 5. – № 3. – С. 102—103.
33. Zhong Y., Huang J., Song J., Xu K., Zhao D., Wang L., Zhang X. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of GZTO·H₂O // Chin. J. Chem. – 2011. – Т. 29. – С. 1672.
34. 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 CHNOFCl compounds // Chem. Eng. J. – 2021. – Т. 421. – С. 129804.

-
35. Katritzky A. R., Akhmedov N. G., Doskocz J., Hall C. D., Akhmedova R. G., Majumder S. Structural elucidation of nitro-substituted five-membered aromatic heterocycles utilizing GIAO DFT calculations // *Magn. Reson. Chem.* – 2007. – Т. 45. – № 1. – С. 5–23.
36. Шкинева Т. К., Далингер И. Л., Вацадзе И. А., Корманов А. В., Шевелев С. А. Нитропиразолы. 21. Селективное нуклеофильное замещение нитрогруппы в 1-амино-3,4-динитропиразоле // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2012. – Т. 61. – № 2. – С. 464–465.
37. Дмитриев Д. Е., Стреленко Ю. А., Шереметев А. Б. Исследование 3 нитрофуранов методом спектроскопии ЯМР // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – Т. 62. – № 2. – С. 503–513.
38. Rezhikova K. I., Churakov A. M., Burshtein K. Ya., Shlyapochnikov V. A., Tartakovskii V. A. Benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides as new chromophore systems // *Mendeleev Commun.* – 1997. – Т. 7. – С. 174–175.
39. SAINT v. 8.34A. – Bruker. – 2013.
40. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M. and Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure Determination // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – Т. 48. – С. 3–10.
41. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystalstructure determination // *Acta Crystallogr. A.* – 2015. – Т. 71. – С. 3–8.
42. Suponitsky K. Y., Smol'yakov A. F., Ananyev I. V., Khakhalev A. V., Gidasov A. A., Sheremetev A.B. 3,4-Dinitrofurazan: Structural Nonequivalence of *ortho*-Nitro Groups as a Key Feature of the Crystal Structure and Density // *ChemistrySelect.* – 2020. – Т. 5. – С. 14543–14548.
43. Coelho A. A. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition // *J. Appl. Crystallogr.* – 2003. – Т. 36. – С. 86–95.
44. Coelho A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // *J. Appl. Crystallogr.* – 2018. – Т. 51. – С. 210–218.

-
45. Favre-Nicolin V. Černý R. FOX, free objects for crystallography: a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // *J. Appl. Crystallogr.* – 2002. – Т. 35. – С. 734–743.
 46. Dmitrienko A. O., Bushmarinov I. S. Reliable structural data from Rietveld refinements via restraint consistency // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – Т. 48. – С. 1777–1784.
 47. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* – 1996 – Т. 54. – С. 11169–11186.
 48. Ravi P., Badgular D. M., Gore G. M., Tewari S. P., Sikder A. K. Review on Melt Cast Explosives // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2011 – Т. 36. – №5. – С. 393–403.
 49. Bragin A., Pivkina A., Muravyev N., Monogarov K., Gryzlova O., Shkineva T., Dalinger I. Thermal decomposition of nitropyrazoles // *Phys. Procedia.* – 2015. – Т. 72. – С. 358–361.
 50. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н., Калориметрия энергоемких соединений // *Горение и взрыв.* – 2014. – Т. 7. – С. 260–270.
 51. Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. Eds., CODATA key values for thermodynamics. Final Report of the CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics // New York, Washington, Philadelphia, London. – 1989.
 52. Politzer P., Murray J. S., Grice M. E., DeSalvo M., Miller E. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation // *Mol. Phys.* – 1997. – Т. 91. – С. 923–932.
 53. Gibbs T. R., Popolato A. LASL Explosive Property Data. // University of California Press. Berkeley and Los Angeles. – 1980. – С. 222.
 54. Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Manelis G. B. Energetic Characteristics of Solid Composite Propellants and Ways for Energy Increasing. // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* 2006. – Т. 3. – С. 73–80.
 55. Trusov B. G. Theses of XIV International conference on chemical thermodynamics. – НИИ Химии SPbGU: St. Petersburg. – 2002. – С. 483.

-
56. Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Санников В. С., Набатова А. В., Дашко Д. В., Степанов А. И. Термохимические и энергетические характеристики DAzFF и AzNTF. // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – С. 29.
57. Павловец Г., Цуцуран В. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. // Издательство Министерства обороны. Москва. – 2009. – С. 408.
58. Standardization Agreement 4489 (STANAG 4489), Explosives, Impact Sensitivity Tests. // NATO. Brussels. – 1999.
59. Standardization Agreement 4487 (STANAG 4487), Explosives, Impact Sensitivity Tests. // NATO. Brussels. – 2002.
60. Hall J. H., Patterson E. Formation of *cis,cis*-1,4-Dicyano-1,3-butadienes by thermal decomposition of 1,2-diazidobenzenes // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – Т. 89. – С. 1147–1148.
61. Leonov N. E., Klenov M. S., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Voronin A. A., Lempert D. B., Muravyev N. V., Fedyanin I. V., Semenov S. E., Tartakovsky V. A. Synthesis of New Energetic Materials Based on Furazan Rings and Nitro-*NNO*-azoxy Groups // ChemistrySelect – 2020. – Т. 5. – С. 12243–12249.
62. Burdon J., Ramirez A. Reaction of gem-nitronitroso-compounds with triethyl phosphite // Tetrahedron. – 1973. – Т. 29. – С. 4195–4198.