

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

На правах рукописи



КОРМАНОВ АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ

**ПОЛИНИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНИЛ- И
ТЕТРАЗОЛИЛПИРАЗОЛОВ В СИНТЕЗЕ ЭНЕРГОЕМКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Алексей Борисович Шереметев

Научный консультант:

доктор химических наук

Игорь Львович Далингер

Москва – 2021

Выражаю глубокую благодарность всему коллективу лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18 ИОХ РАН в особенности к.х.н. Шкиневой Татьяне Константиновне и д.х.н. Далингеру Игорю Львовичу, научному руководителю д.х.н. Шереметеву Алексею Борисовичу за ценные комментарии, советы и конструктивную критику.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АЗОЛИЛПИРАЗОЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	9
1.1 Построение (азолил)пиразольного каркаса	9
1.1.1 С–N-связанные (пиразол-1-ил)тетразолы	9
1.1.2 С–N-связанные (пиразол-1-ил)триазолы	12
1.1.3 С–N-связанные (пиразол-1-ил)фуразаны	14
1.1.4 С–N-связанные (азолил)пиразолы	15
1.1.5 С–С-связанные (тетразолил)пиразолы	18
1.1.6 С–С-связанные (триазолил)пиразолы	19
1.1.7 С–С-связанные (оксадиазолил)пиразолы	23
1.2 Функционализация (азолил)пиразольных каркасов	26
1.2.1 Функционализация С–N- и С–С-связанных (тетразолил)пиразолов	26
1.2.2 Нитрование С–С-связанных (триазолил)пиразолов	29
1.2.3 Нитрование С–С-связанных (оксадиазолил)пиразолов	32
1.2.4 Функционализация С–N-связанных (пиразолил)пиразолов	38
1.2.5 Нитрование С–С-связанных (пиразолил)пиразолов	40
1.2.6 Функционализация нитробипиразолов	42
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	49
2.1 Синтез N-незамещенных фуразанил- и тетразолилнитропиразолов	49
2.1.1 Производные 3(5)-(3-метил-фуразан-4-ил)пиразола	50
2.1.2 Синтез C-аминопроизводных фуразанилпиразолов	57
2.1.3 Синтез полностью C-нитрованного фуразанилпиразола	62
2.1.4 Синтез нитропроизводных 3(5)-(тетразол-1-ил)- и 3(5)-(тетразол-5-ил)пиразолов	63
2.2 N-Функционализация фуразанил- и тетразолилнитропиразолов	69
2.2.1 N-Аминирование фуразанил- и тетразолилнитропиразолов	69
2.2.2 N-ацетонилирование нитропроизводных фуразанил- и тетразолилпиразолов	77
2.3 Синтез N-полинитрометильных производных пиразола	85
2.3.1 Синтез моноциклических N-тринитрометильных производных пиразола	85
2.3.2 Синтез азолил замещенных (N-полинитрометил)пиразолов	88
2.4. Физические и специальные свойства целевых соединений	93
3 Экспериментальная часть	100

ВЫВОДЫ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Военная и космическая отрасли нуждаются в новых энергоемких соединениях, которые позволили бы выйти на новый уровень характеристик современной техники. Очевидно, что создание более эффективных энергоемких соединений является чрезвычайно актуальным. Стратегической задачей этих исследований является разработка методов синтеза и всестороннее изучение соединений, обладающих улучшенной эффективностью и эксплуатационной безопасностью.

Одной из современных тенденций в конструировании энергоемких соединений является создание нитропроизводных ансамблей из линейно-связанных одинаковых или разнотипных гетероциклов. При поиске, варьирование типа гетероциклов и вариантов их сочленения используется для модифицирования свойства целевых структур.

Энергоемкие ансамбли гетероциклов, включающие нитропиразольный фрагмент, практически не изученная группа NH-азолов. В то же время, с синтетической точки зрения, очевидны преимущества пиразольного фрагмента, имеющего большее количество реакционных центров для введения эксплозифорных групп.

Нитропиразолы характеризуются привлекательным сочетанием достаточно высокой энергетической эффективности и термостабильности с низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Имеющиеся данные о свойствах энергоемких ансамблей, сконструированных из нескольких азотсодержащих нитрогетероциклов, показывают, что они, как правило, обладают большей термостабильностью и плотностью, а также меньшей чувствительностью к механическим воздействиям, чем исходные моноциклические предшественники. Таким образом, разработка методов синтеза ансамблей азолов, включающих нитропиразольный фрагмент, является актуальным и насущным направлением исследований.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ № 14-13-01153 и 20-13-00289, и гранта Минобрнауки № 075-15-2020-803.

Степень разработанности темы исследования. Методы синтеза энергоемких соединений на основе моноциклических пиразолов изучены досконально. До настоящего времени не проводилось систематического изучения влияния региоизомерии, а именно взаимного расположения эксплозифорных групп на базовом каркасе молекулы, на физико-химические характеристики энергоемких соединений.

Цель работы. Разработка методов синтеза энергоемких (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов содержащих в качестве эксплозифорных групп, NO_2 , NHNO_2 ,

$C(NO_2)_3$ и другие группы, изучению влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление закономерности структура-свойства. При ее реализации решались следующие задачи:

- Конструирование фуразанил- и тетразолилпиразолов и региоселективное введение нитрогрупп в полученные каркасы.
- Разработка методов модификации нитропиразольных фрагментов для получения региоизомерных $N-NH_2$, $N-C(NO_2)_3$, $N-C(NO_2)_2F$ и других производных.
- Исследование спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких продуктов, поиск закономерностей структура-свойство.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

- Впервые систематически исследованы региоселективные методы инсталляция нитро, амина, $C(NO_2)_3$, $C(NO_2)_2F$, $C(NO_2)_2NF_2$ и других групп на (фуразанил)пиразольные и (тетразолил)пиразольные каркасы молекул.
- Впервые продемонстрировано, что региоизомерия может служить дополнительным действенным методом управления свойствами энергоемких соединений, позволяя менять как их физические, так и специальные свойства (энтальпия образования, плотность, чувствительность к тепловым и механическим импульсам).
- Установлены взаимосвязи структура-свойство для некоторых спектральных и специальных характеристик фуразанил- и тетразолилпиразолов.

Практическая значимость работы. Разработаны простые и эффективные препаративные методы региоселективного введения $-NO_2$, $-NH_2$, $-C(NO_2)_3$, $-C(NO_2)_2F$, $-C(NO_2)_2NF_2$ групп в пиразольный цикл, имеющий в качестве заместителей фуразановый и тетразольный фрагменты. Получен ряд перспективных энергоемких соединений.

Ряд соединений был наработан и исследован в смежных организациях (ФЦП ХФ РАН, ИПХ РАН, ИНЭОС РАН, МГУ) для определения физико-химических и специальных свойств, что позволило выявить некоторые закономерности структура-свойства.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей. Восемь из них опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК, и включены в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, а также 10 тезисов докладов на 8 международных, всероссийских и молодежных конференциях.

Опубликованы статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

1. Далингер, И.Л. Синтез и изучение изомерных моно- и динитропроизводных 3-метил-4-(пиразол-3-ил)фуразана / И.Л. Далингер, И.А. Вацадзе, Т.К. Шкинева, **А.В. Корманов**, А. М. Козеев, Б.Б. Аверкиев, А.И. Далингер, М.К. Беклемишев, А.Б. Шереметев // Химия гетероциклических соединений. – **2015**. – № 6. – С. 545–552.

2. Dalinger, I.L. Novel high energetic pyrazoles: N-trinitromethyl substituted nitropyrazoles / I.L. Dalinger, I.A. Vatsadze, T.K. Shkineva, **A.V. Kormanov**, M.I. Struchkova, K.Yu. Suponitsky, A.A. Bragin, K.A. Monogarov, V.P. Sinditskii, A.B. Sheremetev // Chemistry – An Asian Journal. – **2015**. – V. 10. – No 9. – P. 1987–1996.

3. Далингер, И.Л. N-Алкилирование и N-аминирование изомерных нитропроизводных 3-метил-4-(1-Н-пиразол-3(5)-ил)фуразана / И.Л. Далингер, **А.В. Корманов**, И.А. Вацадзе, Т.К. Шкинева, А.М. Козеев, Б.Б. Аверкиев, А.Б. Шереметев // Химия гетероциклических соединений. – **2015**. – № 9. – С. 819–828.

4. Далингер, И.Л. Синтез amino- и нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)-1Н-тетразолов / И.Л. Далингер, **А.В. Корманов**, И.А. Вацадзе, О.В. Серушкина, Т.К. Шкинева, К.Ю. Супоницкий, А.Н. Пивкина, А.Б. Шереметев // Химия гетероциклических соединений. – **2016**. – № 12. – С. 1025–1034.

5. **Корманов, А.В.** Синтез и превращения 3(5)-(3-метилфуразанил-4)-4-нитро-1Н-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты / А.В. Корманов, Д.Л. Липилин, Т.К. Шкинева, И.А. Вацадзе, А.М. Козеев, И.Л. Далингер // Химия гетероциклических соединений. – **2017**. – № 8. – С. 876–882.

6. **Kormanov, A.V.** Shkineva, T.K. Dalinger, I.L. Acetylation of 5(3)-(1H-tetrazol-1-yl)-3(5)-nitro-1H-pyrazole / Mendeleev Communications – **2017**. – V. 27. – No 5. – P. 462–463.

7. Dalinger, I.L. Pyrazole-Tetrazole Hybrid bearing the Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials / I.L. Dalinger, **A.V. Kormanov**, K.Yu. Suponitsky, N.V. Muravyev, A.B. Sheremetev // Chemistry – An Asian Journal. – **2018**. – V. 13. – P. 1165–1172.

8. Казаков, А.И. Пиразолилтетразолы – высокоэнтальпийный каркас для конструирования энергоемких соединений: экспериментальное определение энтальпий образования / А.И. Казаков, Л.С. Курочкина, А.В. Набатова, Д.Б. Лемперт, И.Л. Далингер, **А.В. Корманов**, О.В. Серушкина, А.Б. Шереметев // Доклады АН. – **2018**. – Т. 478. – № 3. – С. 302–305.

9. Dalinger, I.L. Novel Energetic CNO oxidizer: Pernitro-Substituted Pyrazolyl-Furazan Framework / I.L. Dalinger, T.K. Shkineva, I.A. Vatsadze, **A.V. Kormanov**, А.М. Kozeev, K.Yu. Suponitsky, А.Н. Pivkina, А.В. Sheremetev // FirePhysChem. – **2021**. – No 2. – P. 83–89.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на III Международной конференции “Новые направления в химии гетероциклических соединений” (Пятигорск, 2013), VI, VII и VIII Молодежных конференциях ИОХ РАН (Москва, 2014, 2017, 2019),

International Conference «Molecular Complexity in Modern Chemistry (MCMC-2014)» (Москва, 2014), VII Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы», (Черноголовка-Дзержинский, 2014), Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений, посвященный 100-летию со дня рождения А.Н. Коста (КОСТ-2015) (Москва, 2015), Markovnikov Congress on Organic Chemistry MC-150 (Москва-Казань, 2019).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 138 страницах и состоит из введения, обзора литературы на тему «нитропроизводные азолилпиразолов», обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, иллюстрирована 76 схемами, 16 рисунками и 19 таблицами. Список цитируемой литературы включает 186 наименований.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и систематизации литературных данных о методах синтеза тетразолил- и фуразанилзамещенных пиразолов, разработке методологии синтеза, выделения и идентификации новых их производных, включая региоизомеры, содержащие NO_2 , NH_2 , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ группы, обработке и обсуждении полученных данных. Им осуществлена апробация отдельных этапов исследования на конференциях, подготавливались материалы к публикации. Соискатель является соавтором 23 публикаций: 13 статей и 10 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

1 НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ АЗОЛИЛПИРАЗОЛОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

За последнее десятилетие способы синтеза и свойства полинитропиразолов были описаны в нескольких обстоятельных обзорах [1-4]. Задача настоящего обзора – представить наиболее интересные разработки, опубликованные за последнее время по методам синтеза полинитропроизводных (азолил)пиразолов, представляющих как самостоятельный интерес в качестве энергоемких соединений, так и пригодных для получения более функционализированных аналогов.

Интерес к энергоемким соединениям, построенных на базе ансамблей гетероциклов, включающих эксплозифорные группы, год от года возрастает. Комбинация различных гетероциклов в единой молекуле позволяет использовать "сильные стороны" различных циклов, создавая новые соединения с желаемыми энергетическими и физическими свойствами. Однако, пиразольный цикл, как фрагмент таких молекул, пока изучен весьма скудно. В обзоре суммированы имеющиеся подходы для конструирования энергоемких соединений с использованием пиразол-содержащих "билдинг-блоков", ведущие к формированию ансамблей гетероциклов.

1.1 Построение (азолил)пиразольного каркаса

Гетероциклические соединения, такие как, пиразол, триазол, тетразол, фуразан и т.д., обладают положительными энтальпиями образования, высокой плотностью и пригодны для введения эксплозифорных групп ($-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и др.), т.е. свойствами, которые позволяют рассматривать их как перспективные каркасы для получения энергоемких соединений. Вместе с тем, известно, что ансамбли гетероциклов, включающие два и более циклов, проявляют большую термическую стабильность и меньшую чувствительность к механическим воздействиям, чем производные моноциклов. При этом С–N-связанные бициклы обладают большей энтальпией образования, чем С–С-связанные.

1.1.1 С–N-связанные (пиразол-1-ил)тетразолы

Наличие в пиразольном цикле NH-фрагмента открывает возможности для его функционализации. Например, для получения высокоэнергетических соединений

введением *N*-тетразольного фрагмента к атому азота пиразольного цикла. Такая модификация приводит к существенному увеличению энтальпии образования целевых продуктов и повышению детонационных характеристик.

Синтез 5-(пиразол-1-ил)тетразолов был реализован взаимодействием солей нитропиразолов с цианазидом, синтезируемый *in situ* из бромциана и азида натрия в абсолютном ацетонитриле при 0 °С.

На первом этапе синтеза получают соли соответствующих нитропиразолов **1.1–1.4**, взаимодействием с KOH или NaOH. Затем свежеполученный цианазид добавляют к водному раствору солей и перемешивают при 25 °С в течение 24 ч, после чего растворитель удаляют, подкисляют HCl, с получением соединений **1.5–1.8** с высокими выходами (схема 1.1) [5–9].

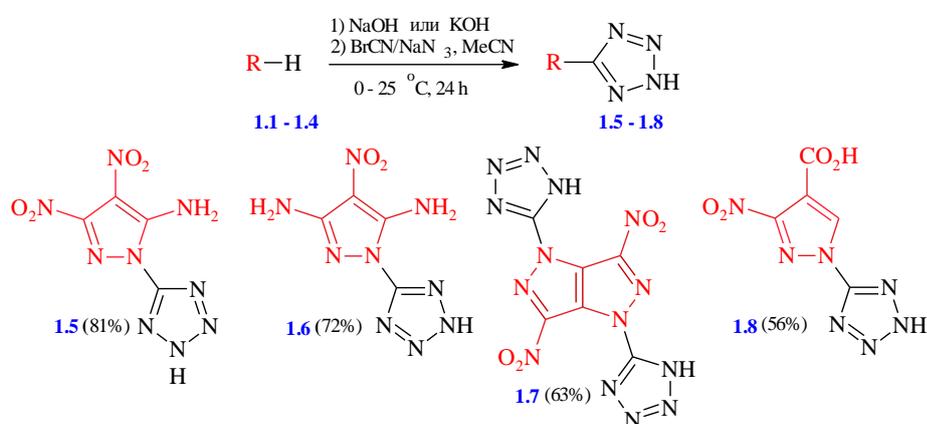


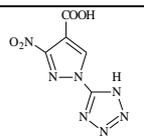
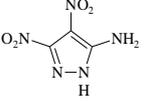
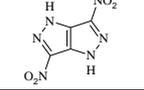
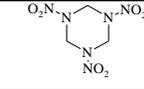
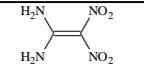
Схема 1.1

Полученные вещества проявляют достаточно высокую термическую стабильность, обладают меньшей чувствительностью к удару и трению, чем RDX, и близкими по этим показателям к FOX-7 (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Физико-химические и специальные свойства соединений **1.5–1.8**

Формула	№	exo. onset ДСК [°С] ^a	ρ^{δ} [г/см ³]	$\Delta_f H^{\circ}$ [кДж/ моль] ^b	D^r [м/с]	P_{C,J^I} [ГПа]	IS^e [Дж]	FS^{κ} [Н]
	1.5	222	1.85 ^{ГП}	+848.0	9261	38.3	25	168
	1.6	272	1.76 ^{ГП}	+407.7	8257	25.9	30	360
	1.7	281	1.79 ^{ГП}	+1111.5	8720	30.9	15	192

Окончание таблицы 1.1

Формула	№	exo. onset ДСК [°C] ^a	ρ^{δ} [г/см ³]	$\Delta_f H^{\circ}$ [кДж/ моль] ^b	D ^г [м/с]	P _{c,j} ^д [ГПа]	IS ^е [Дж]	FS ^ж [Н]
	1.8	312	1.754 ^{гп}	+75.71	7747	23.03	>40	240
	1.1	214	1.872	+60.0	8350	31.6	3	>360
	1.3	336	1.85 ^{гп}	+322.6	8250	27.4	15	160
	RDX	205	1.81	+70.3	8721	34.9	7	120
	FOX-7	219	1.885	-130	8870	34.0	25	340

[а] Температура разложения (начала разложения) согласно ДСК, измеренная при скорости нагрева 5 К мин⁻¹. [б] Плотность определяли с помощью газ-пикнометра (при 298 К). [в] Расчетная энтальпия образования твердого тела. [г] Расчетная скорость детонации. [д] Расчетное давление детонации. [е] Чувствительность к удару. [ж] Чувствительность к трению. Физико-химические и специальные свойства АДНП **1.1** [10] и ДНПП **1.3** [11].

Недавно был предложен альтернативный способ получения (тетразолил)пиразольного ансамбля, заключающийся в достраивании пиразольного цикла в производное тетразола [12]. Циклоконденсацию гидрохлорида гидразинотетразола **1.9** с этоксиметилиденмалонитрилом проводят в кипящем этаноле в течение 10 ч с получением соответствующего *N*-замещенного пиразола **1.10** с высоким выходом, в присутствии триэтиламина для нейтрализации HCl (схема 1.2).

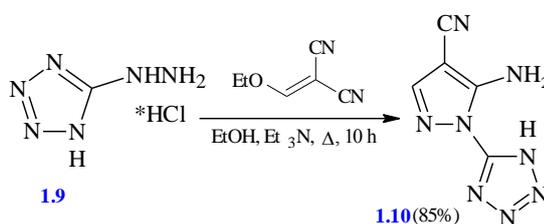


Схема 1.2

Существенным преимуществом этого способа является то, что не используется цианазид – взрывоопасное токсичное соединение. Более того, не выделяются высокотоксичные реагенты, такие как HCN и HBr. Этот метод обладает высокой толерантностью, позволяя использовать различные гидразины (алифатические,

ароматические, гетероциклические) с получение соответствующих *N*-замещенных пиразолов.

1.1.2 С–N-связанные (пиразол-1-ил)триазолы

Известно три разных подхода для получения пиразолов, содержащих в положении 1 триазольный фрагмент. Хорошо известна реакция циклоконденсации этоксиметилиденмалонитрила с производных гидразина, дающая разнообразные 5-амино-4-цианопиразолы. На основе гидразиназолов могут быть получены С–N-связанных (азолил)пиразолы. Этим методом был получен 5-амино-4-циано-(4-амино-1,2,4-триазол-3-ил)пиразол **1.12** с выходом 84% (схема 1.3) [12].

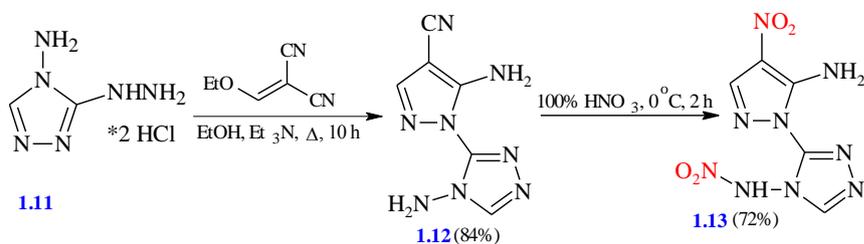


Схема 1.3

Авторы установили, что при обработке пиразола **1.12** 100% азотной кислоте при температуре 0 °С, происходит не только *N*-нитрование аминогруппы, но и введение нитрогруппы в положение 4 пиразольного цикла. Очевидно, в условиях реакции происходит гидролиз нитрильной группы, декарбоксилирование и нитрование, дающее соединение **1.13** [12].

Одним из методов получения С–N-связанных бициклических ансамблей, является реакция *кине*-замещения *N*-нитрогруппы. Показано, что в случае взаимодействия 1,3-динитро-1,2,4-триазола **1.14** с натриевой солью 3,4-динитропиразола образуется (пиразол-1-ил)триазол **1.15**. К сожалению, авторами не приводится выход полученного соединения (схема 1.4) [13].

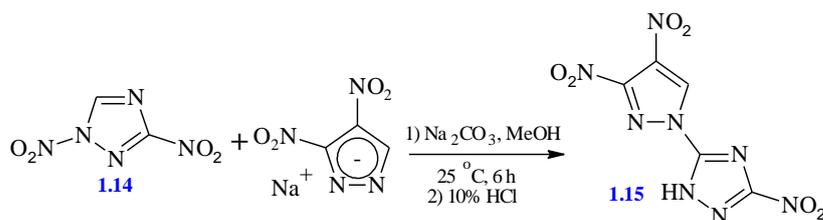
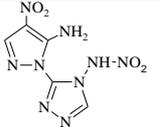
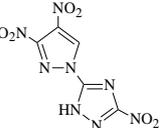
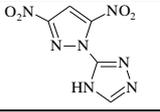
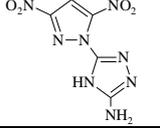
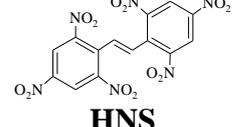


Схема 1.4

Полученные (нитропиразол-1-ил)триазолы **1.15–1.19** демонстрируют высокую термическую стабильность и низкую чувствительность к внешним воздействиям, в некоторых случаях превосходя по своим характеристикам HNS (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Физико-химические и специальные свойства (пиразол-1-ил)триазолов

Формула	№	Т. пл.	exo. onset ДСК [°C]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/моль]	D [м/с]	P _{c,J} [ГПа]	IS [Дж]	FS [H]
	1.13		195	1.816	+549.5	8694	31.7	17	216
	1.15	80	330	1.75 ^{ГП}	+139.6	29.0	8262	>40	>360
	1.18	213	300	1.742	+408.1	25.8	7699	21	288
	1.19	251	256	1.732	+397.9	25.4	7657	15	>360
 HNS		317	320	1.745	+78	24.5	7629	5	>360

1.1.3 C–N-связанные (пиразол-1-ил)фуразаны

Синтетический путь, представленный в схеме 1.6, базирующийся на реакции гетариламинов с тетранитропропаном [14], пригоден и для получения фуразанильных аналогов. Так, при использовании диаминофуразана **1.20** в качестве аминной компоненты был получен (3,5-динитропиразолил)фуразан **1.21** (схема 1.7). Окислением соединения **1.21** в смеси 85% H₂O₂ / Na₂WO₄ / H₂SO₄ было получено тринитропроизводное **1.22** с выходом 92% (схема 1.7).

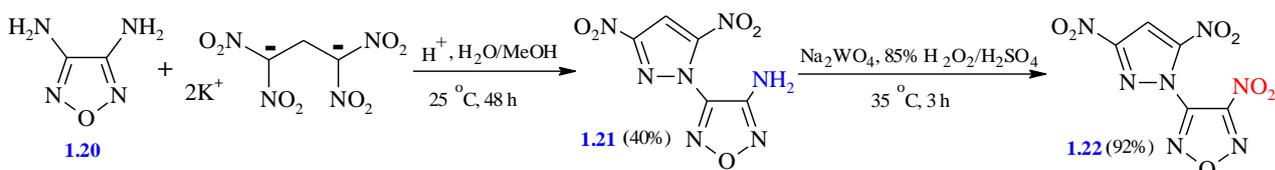
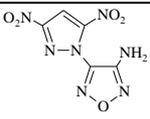
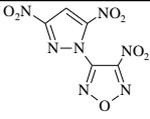


Схема 1.7

(3,5-Динитропиразол-1-ил)фуразаны **1.21** и **1.22** имеют положительную энтальпию образования, хорошую плотность и демонстрируют высокую термическую стабильность (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Физико-химические и специальные свойства (пиразол-1-ил)фуразанов

Формула	№	Т. пл.	exo. onset ДСК [°С]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	P _{C,J} [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.21	155	245	1.771	+424.7	28.6	8071	13	252
	1.22	147	225	1.816	+469.8	32.9	8592	10	240

1.1.4 С–N-связанные (азолил)пиразолы

Реакции *ипсо*- и *кине*-замещения нитрогруппы в нитропиразолах открывают возможность получения линейно связанных (азолил)пиразолов. Получить ансамбль, содержащий гетероцикл в положении 3(5) пиразольного цикла можно с помощью *кине*-замещения *N*-нитрогруппы в нем. Для селективного введения гетероцикла в положение 4 следует использовать замещение 4-нитрогруппы в 3,4,5-тринитропиразоле.

Показано, что *кине*-замещение *N*-нитрогруппы в 1,3,4-тринитропиразоле **1.23** при реакции с анионом 3-нитро-1,2,4-триазола позволяет получить соединение **1.24**, являющееся региоизомером соединения **1.15** (схема 1.8). Выход продукта этой реакции авторами не указан [13].

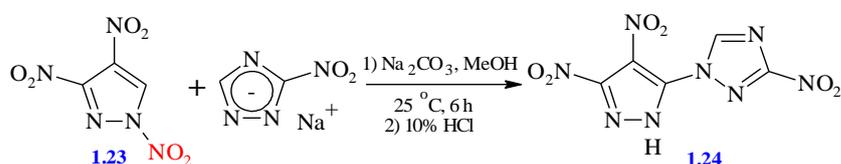


Схема 1.8

Наличие в полинитропиразолах *C*-нитрогрупп, подверженных реакций нуклеофильного замещения, позволяет рассматривать их в качестве полупродуктов в синтезе разнообразных производных.

Установлено, что при реакции 3,4,5-тринитропиразола **1.25** с нуклеофилами замещению подвергается только нитрогруппа, находящаяся в положении 4. Было

показано, что при обработке соединения **1.25** нуклеофильными реагентами, в частности, *N*-нуклеофилами, генерируемых из азолов в присутствии неорганических оснований, были получены 4-(*N*-азол-1-ил)-3,5-динитропиразолы **1.26–1.33** (схема 1.9) с выходами от хорошего до высокого [8, 15–18].

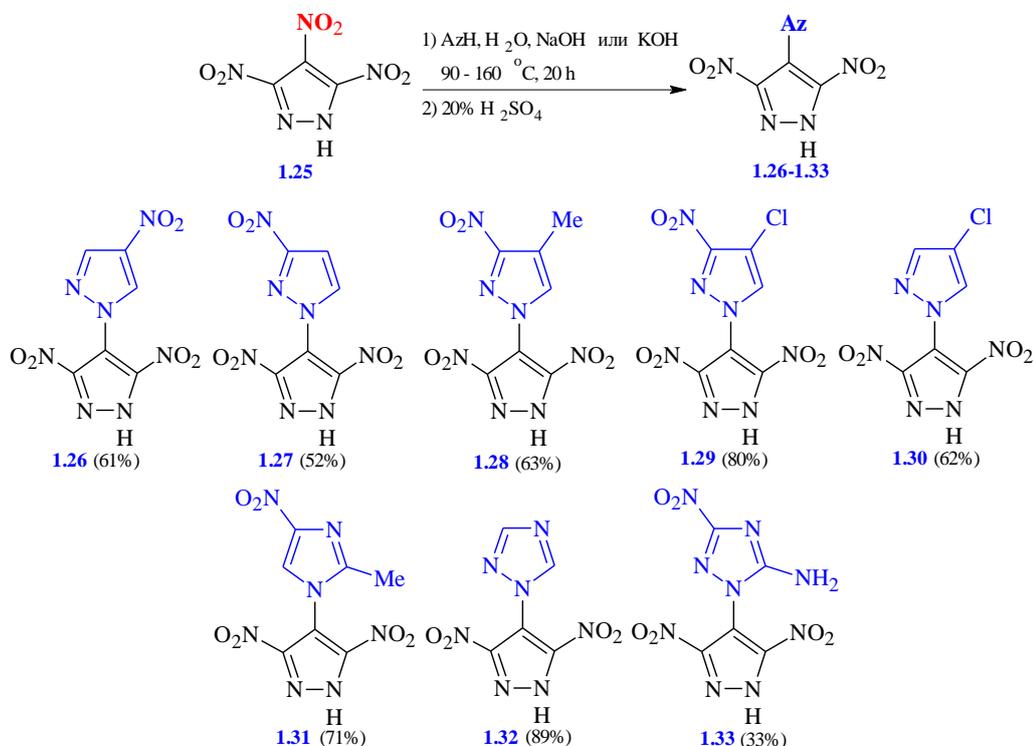


Схема 1.9

В отечественных работах [15, 16] реакцию рекомендуется проводить при температуре 90 °С, тогда как в зарубежные исследователи [8, 17–19] синтез проводят в запаянных ампулах при температуре 160 °С. Однако, эти различие в условиях не сказываются на выходе конечных продуктов и скорости реакции. Недавно обнаружено, что при взаимодействии соединения **1.25** с 3,4,5-триаминотриазолом в присутствии основания может быть получено цвиттерионное соединение **1.34** с выходом 70%. Окисление последнего смесью H₂O₂ и H₂SO₄ приводит к продукту **1.33** с выходом 45% (схема 1.10) [19].

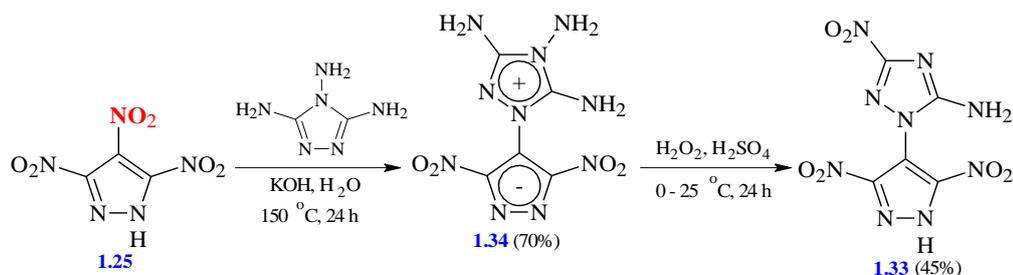


Схема 1.10

Недавно показано, что при повышенной температуре в диазосоединении **1.35** замещаются обе нитрогруппы без затрагивания диазогруппы, что было использовано для получения 3,5-бис-(4'-амино-3',5'-динитропиразол-1-ил)-4-диазопиразола **1.36** [8, 20]. Соединение **1.36** характеризуется неожиданно высокой для диазосоединений термостабильностью, начиная разлагаться лишь при 278 °С, и обладает чувствительностью на уровне октогена (схема 1.11).

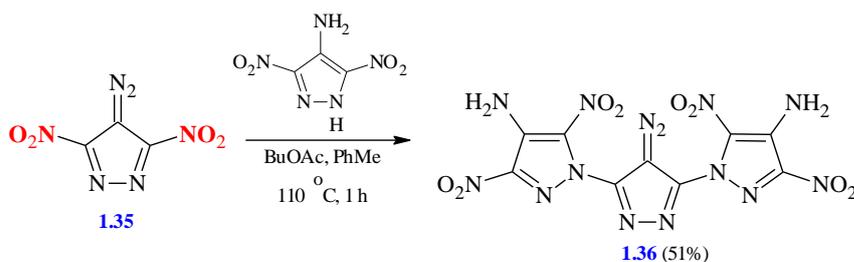
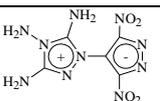
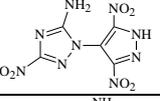
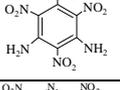
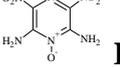


Схема 1.11

Свойства двух наиболее термостойких соединений этой группы, 1-(3,5-динитропиразол-4-ил)-3-нитро-1,2,4-триазол-5-амин **1.33** и цвиттерионного соединения – 3,5-динитро-4-(3,4,5-триамино-4*H*-1,2,4-триазол-1-иум-1-ил)-4*H*-пиразол-4-ида **1.34**, представлены в таблице 1.4. Как видно из таблицы, рассчитанные скорость детонации и давление детонации соединений **1.33** и **1.34** выше, чем у ТАТВ и LLM-105. Следует отметить, что образование С–N-связанных ансамблей способствует повышению термической стабильности по сравнению с исходными моноциклическими соединениями; для сравнения, у 3-амино-5-нитро-1,2,4-триазола (АНТ) температура начала разложения 238 °С, а у 3,4,5-тринитропиразола (**1.25**) – 200 °С.

Таблица 1.4 – Физико-химические и специальные свойства соединений **1.33** и **1.34**

Формула	№	exo. onset ДСК [°С]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	$P_{C,J}$ [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.34	270	1.82 ^{гп}	+555.8	8750	31.5	>40	>360
	1.33	353	1.84 ^{гп}	+833.4	9167	37.8	9	240
	TATB	350	1.93	-154.2	8114	31.2	50	>360
	LLM-105	342	1.91	-12.9	8560	35.0	>40	>360

1.1.5 С–С-связанные (тетразолил)пиразолы

Реакция [3+2]-циклоприсоединения между нитрилами и азидами представляет собой эффективный и широко используемый препаративный метод для создания 5-замещенных-1*H*-тетразолов. В работах [21–23], посвященных получению С–С-связанных бициклических (тетразолил)пиразольных систем **1.42–1.46**, описана методология, основанная на использовании в качестве прекурсоров цианпиразолов **1.37–1.41**. Нитрильная группа этих прекурсоров при обработке азидом натрия в присутствии хлорида аммония или цинка (схема 1.12) превращалась в тетразольный цикл. Синтезы осуществляли в ДМФА при температуре 120 °С, и только в случае 3,5-динитро-4-цианпиразола **1.41** реакцию проводят в воде при 85 °С. Отметим, что природа и расположение заместителей в пиразольном цикле прекурсора оказывает существенное влияние на продолжительность реакции и выходы (тетразолил)пиразолов. Показано, если цианогруппа занимает положение 3(5), а нитрогруппа находится в 4-положении, соединение **1.38**, реакция завершается за 6 ч, а выход составляет 70%. Если использовать региоизомерный 3-нитро-4-цианопиразола **1.40**, то в тех же условиях циклоприсоединение протекает значительно медленнее; для полной конверсии требуется 24 ч, а выход снижается до 50% [21]. При введении двух нитрогрупп (положения 3 и 5) в 4-цианопроизводное **1.41**, время, необходимое для завершения реакции, увеличивается до 72 ч, а выход составляет 55% [22]. Однако, сказать с уверенностью, что это связано только с влиянием нитрогрупп нельзя, так как реакцию проводят в другом растворителе при более низкой температуре. Следует отметить, что для региоизомерных аминцианопиразолов **1.37** и **1.39** расположение amino- и цианогруппы не оказывает влияния на эффективность; в обоих случаях реакция завершалась за 12 часов с высокими выходами (80–81%) [23]. Таблица 1.5 содержит специальные свойства соединения **1.46**.

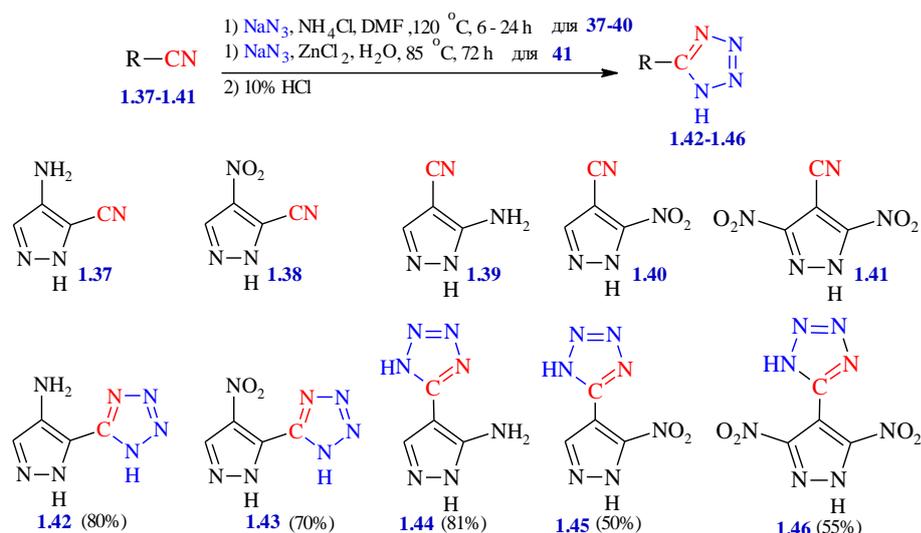


Схема 1.12

Таблица 1.5 – Физико-химические и специальные свойства соединения 1.46

Формула	№	exo. onset ДСК [°C]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	P _{с,г} [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.46	207	1.669	+517.1	8062	26.0	2	120

1.1.6 С–С-связанные (триазолил)пиразолы

Для конструирования С–С-связанных (триазолил)пиразольных ансамблей наиболее широко используют три метода: (i) циклоконденсация производных пиразолкарбоновых кислот с аминогуанидинами в щелочной среде при нагревании [8, 24, 25], (ii) циклоконденсация производных пиразолкарбоновых кислот с диаминогуанидином в кислой [25, 26] и (iii) циклоконденсация иминоэфиров с гидразидами в присутствии КОН [27].

Так, при кипячении в метаноле эфира 4-нитропиразол-3,5-дикарбоновой кислоты **1.47** с сульфатом аминогуанидина в присутствии MeONa в результате каскадной реакции образуется бис-триазольное производное **1.49**. В аналогичных условиях из метилового эфира **1.48** получен 4-нитро-5-(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)пиразол **1.50** (схема 1.13) [8, 24, 25].

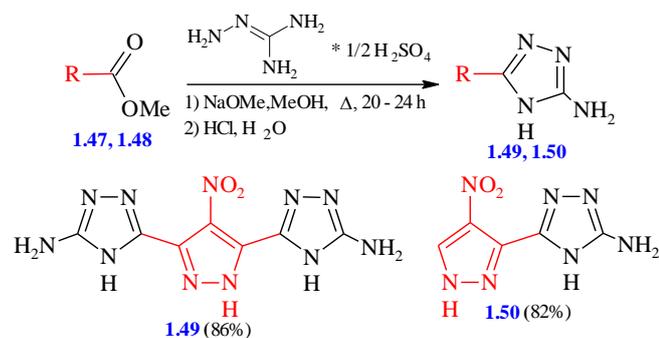


Схема 1.13

При нагревании (120 °С) в течение 5 ч пиразолкарбоновых кислот и диаминогуанидина в смеси фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида также формируется 1,2,4-триазольный цикл [25, 26]. Использование этого метода позволило получить бис(3,4-диамино-1,2,4-триазол-5-ил)пиразол **1.53** синтезирован из пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты **1.51** и 4-нитро-(3,4-диамино-1,2,4-триазол-5-ил)пиразол **1.54** из 4-нитропиразол-(3)5-карбоновой кислоты **1.52** с высокими выходами (схема 1.14).

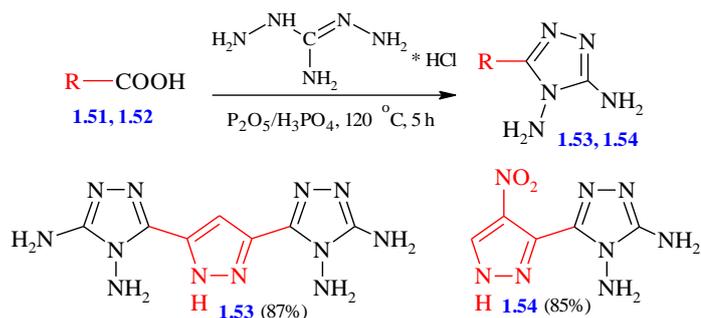


Схема 1.14

Наличие в исходной кислоте сильных электроноакцепторных групп, таких как нитрогруппы, затрудняет реакцию циклизации; попытки получить триазольное производное из 3,4-динитропиразол-5-карбоновой кислоты оказались неудачными.

Стоит отметить, что полученные *N*-аминосоединения **1.53** и **1.54**, обладают высокой термической стабильностью.

Показана возможность дальнейших преобразований синтезированных (триазолил)пиразолов. Используя реакцию диазотирования в серной кислоте с избытком нитрита натрия из диамина **1.49** был получен 4-нитро-3,5-бис(3-нитро-1*H*-1,2,4-триазол)пиразол **1.55** с выходом 63%. Однако, эта реакция оказалась не эффективной для замены аминогрупп соединения **1.50** на нитрогруппы [8]. В некоторых случаях для превращения аминов в соответствующие нитросоединения оказалась эффективной

реакция окисления. Так, окисление амина **1.50** смесью 50% H₂O₂ в H₂SO₄, дало 4-нитро-5-(5-нитро-1,2,4-триазол-3-ил)пиразол **1.57** с 66% выходом; использование менее концентрированной H₂O₂ не приводит к желаемому продукту [24].

При нитровании диамина **1.49** смесью 100% HNO₃ / 98% H₂SO₄ при температуре 25 °С в течение 2 ч синтезирован 4-нитро-3,5-бис(3-нитрамино-1*H*-1,2,4-триазол)пиразол **1.56** с выходом 74% [24]. Найдено, что обработка 100% азотной кислотой при пониженной температуре как амина **1.50**, так и диамина **1.54** приводит к получению 4-нитро-5-(5-нитроимино-1,2,4-триазол-3-ил)пиразола **1.58**. При этом в случае диамина **1.54** наблюдается нитрование C–NH₂-группы, вместе с тем N–NH₂-фрагмент подвергается дезаминированию (схема 1.15) [25].

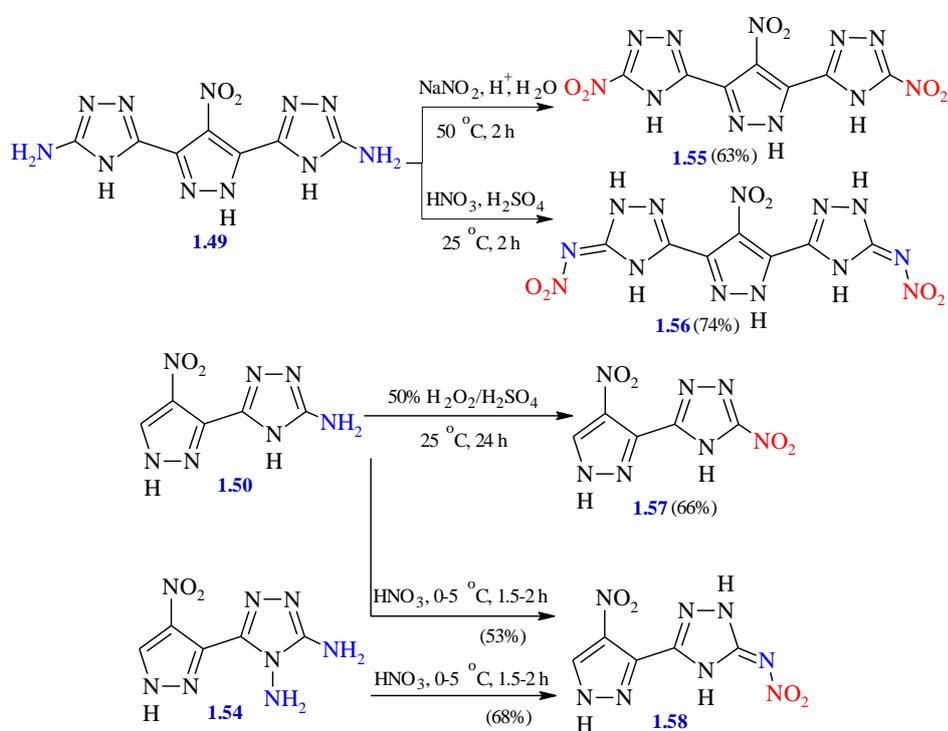


Схема 1.15

Разработан метод синтеза гибридных молекул, где два пиразольных цикла расположены по краям молекулы [27]. При таком расположении пиразольных фрагментов количество реакционных центров для последующего введения эксплозифорных групп максимально (по сравнению с региоизомерами, где пиразольные фрагменты находятся "внутри" молекулы, а триазольные по краям).

Разработаны условия синтеза линейно C–C-связанных гетероциклических ансамблей из трех- и четырех азолов. Синтез региоизомерных полиядерных каркасов представлен на схеме 1.16. На первой стадии обработкой 3-цианопиразола **1.59** или 4-

цианопиразола **1.63** метилатом натрия в метаноле получали иминоэфиры **1.60** и **1.64**, соответственно. Кипячением смеси иминоэфиров **1.60** и **1.64** и соответствующих гидразидов карбоновых кислот в безводном метаноле с последующим нагреванием в растворе гидроксида калия были синтезированы полигетероциклические ансамбли **1.61**, **1.62** и **1.65**, **1.66** с высокими выходами 79–89% (схема 1.16).

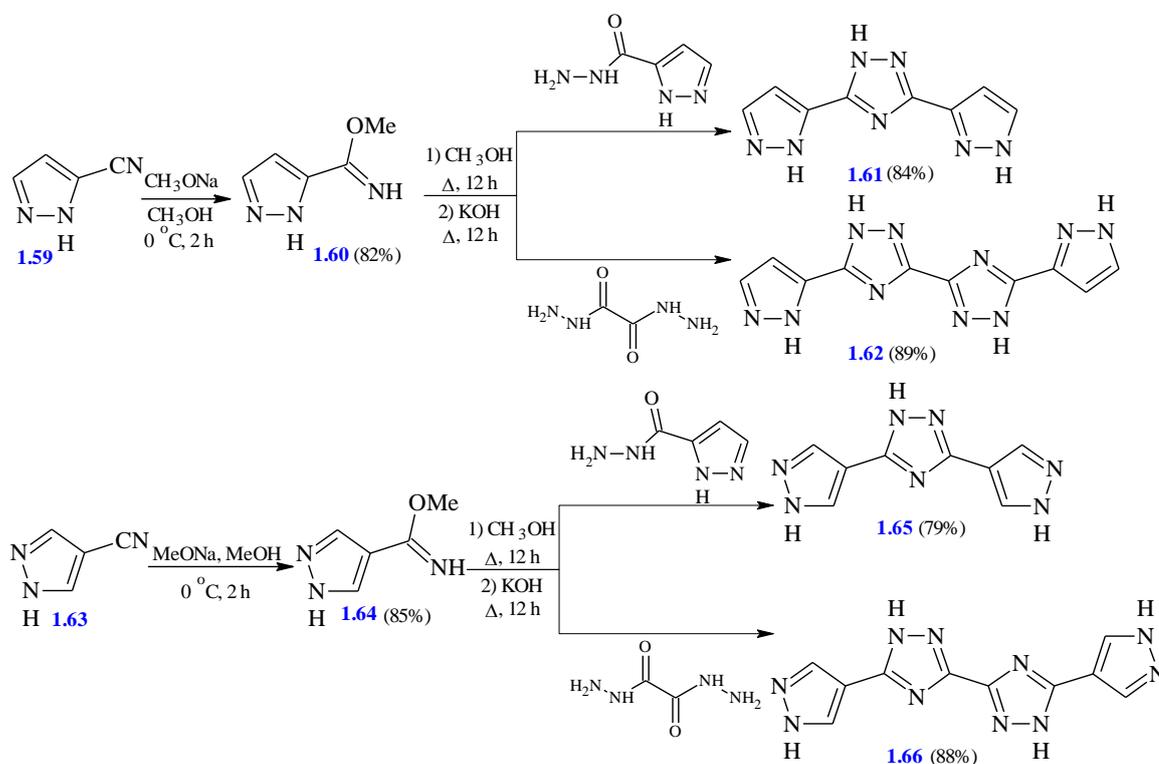


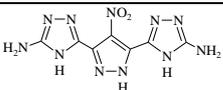
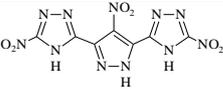
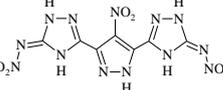
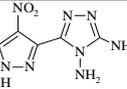
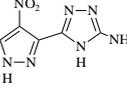
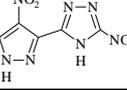
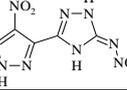
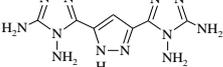
Схема 1.16

Из представленных в таблице 1.6 данных можно заключить, что нитропроизводные пиразолсодержащих ансамблей рассматриваемого типа обладают низкой чувствительностью к удару и трению. Даже нитрамины **1.56** и **1.58** оказались менее чувствительны к механическим воздействиям, чем можно было ожидать от нитраминов. При этом, плотности биазолов составляют от 1.79 до 1.87 г/см³, а ансамбли, включающие три азольных фрагмента, от 1.77 до 1.915 г/см³. Соединение **1.56** является самым плотным в рассматриваемом ряду (1.915 г/см³). Наиболее высокие значения термической стабильности характерны для соединений, содержащих аминогруппу. Так, температуры начала разложения бис(аминотриазолов) **1.49** и **1.53** фиксируются при 353 °С, что сопоставимо с 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензолом (ТАТБ, $T_{\text{разл}} = 350^\circ\text{C}$). У биазола с диаминотриазольным фрагментом **1.54** температуры начала разложения 331 °С, что выше чем у HNS ($T_{\text{разл}} = 318^\circ\text{C}$), и сопоставимо с 5,5'-бис(2,4,6-тринитрофенил)-2,2'-би(1,3,4-оксадиазолом) (ТКХ-55, $T_{\text{разл}} = 335^\circ\text{C}$). Расчетные скорости детонации бистриазолов

находятся в диапазоне от 8024 до 9008 м/с, а давления детонации характеризуются величинами от 23.1 до 35.9 ГПа, соответственно. Расчетные скорости детонации и давления детонации (триазолил)пиразолов находятся в диапазоне от 8182 до 9075 м/с и от 27.0 до 30.7 ГПа, соответственно.

Стоит отметить, что расчетная скорость детонации и давление детонации соединений **1.53**, **1.54** и **1.56** выше, чем у гексогена (RDX: D = 8841 м/с, P = 34.9 ГПа), при этом 3,5-бис(3,4-диамино-1,2,4-триазолил)пиразол **1.53** еще и менее чувствителен.

Таблица 1.6 – Физико-химические и специальные свойства (триазолил)пиразолов

Формула	№	exo. onset ДСК [°С]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	P _{c,l} [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.49	353	1.770 ^{ГП}	+555.0	8024	23.1	>40	>360
	1.55	238	1.865 ^{ГП}	+737.6	8747	33.0	30	360
	1.56	134	1.915 ^{ГП}	+791.8	9008	35.9	20	270
	1.54	331	1.87 ^{ГП}	+474.5	9075	30.7	>80	>360
	1.50	281	1.79 ^{ГП}	+389.2	8255	24.6	>80	>360
	1.57	278	1.79 ^{ГП}	+366.2	8182	27.0	50	324
	1.58	205	1.80 ^{ГП}	+390.0	8336	27.8	20	240
	1.53	353	1.78 ^{ГП}	+660.9	9275	28.7	>80	>360

1.1.7 С–С-связанные (оксадиазолил)пиразолы

С точки зрения пригодности для конструирования энергоемких соединений, также рассмотрим полициклические ансамбли, состоящие из комбинаций пиразольного цикла с различными оксадиазолами [8], такими как 1,2,4- [28], 1,3,4- [29–31] и 1,2,5-оксадиазолы [32].

При взаимодействии пиразол-3-карбонилхлорида **1.67** с пиразол-3-амидоксимом или диаминоглиоксимом происходит циклоконденсация, приводящая к 3,5-ди(пиразол-3-ил)-1,2,4-оксадиазолу **1.68** или 5,5'-ди(пиразол-3-ил)-3,3'-би(1,2,4-оксадиазолу) **1.69**, соответственно [28] (схема 1.17). Реакция проходит в ацетонитриле в присутствии K₂CO₃

при 50 °С, давая трициклический **1.68** и тетрациклический **1.69** продукты с высокими выходами.

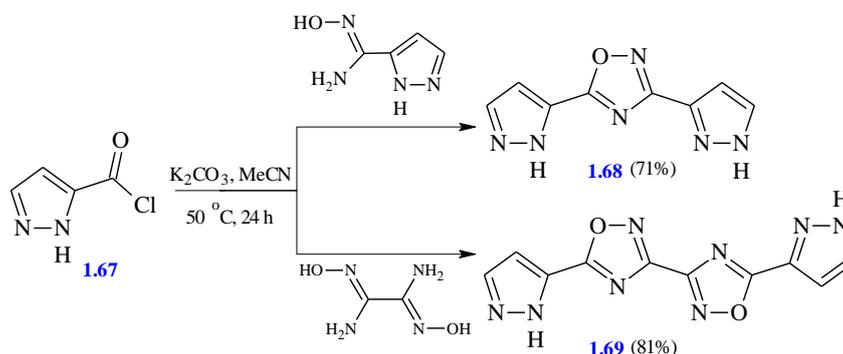


Схема 1.17

Получены также аналогичные региоизомерным ансамбли, где 1,2,4-оксадиазольный фрагмент заменен 1,3,4-оксадиазольным [29]. Разработанный двухстадийный метод основан на взаимодействии пиразол-3-карбогидразида **1.70** с пиразол-3-карбонилхлоридом или оксалилхлоридом в присутствии триэтиламина, и приводит к образованию промежуточных соединений **1.71** и **1.73**, соответственно. Изучение возможностей циклоконденсации **1.71** и **1.73** показало, что в 20% олеуме при 25 °С за 12 ч соединения **1.72** и **1.74**, соответственно, образовывались с высокими выходами (схема 1.18). Авторы отмечают, что использование других водоотнимающих реагентов, например, SOCl_2 или POCl_3 , требует высоких температур, поэтому от них отказались.

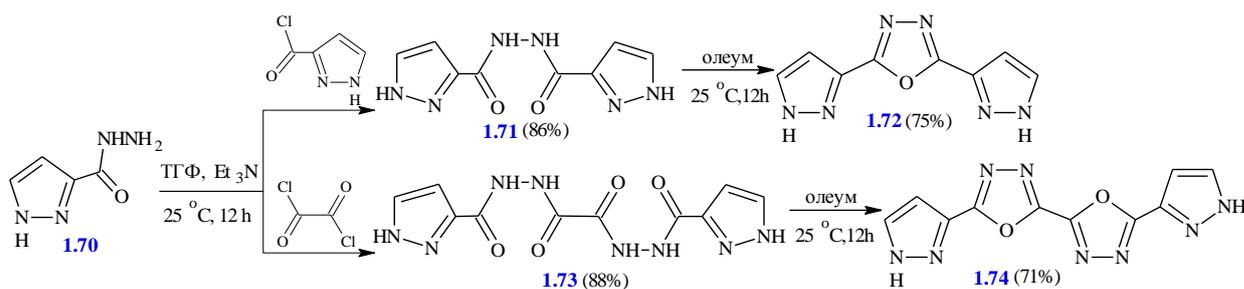


Схема 1.18

Последующее нитрование полученных соединений показало, что 1,3,4-оксадиазольное кольцо, особенно би(1,3,4-оксадиазол) **1.74**, менее стабильно, чем региоизомерный 1,2,4-оксадиазол **1.69** [29]. По этой причине синтез соединений, представляющих собой ансамбли из нитропиразольных и 1,3,4-оксадиазольных фрагментов, осуществляли на основе синтонов содержащих гидразидов

динитропиразолкарбоновых кислот. Схема 1.19 иллюстрирует осуществленные превращения, которые протекали в условиях аналогичных описанным выше.

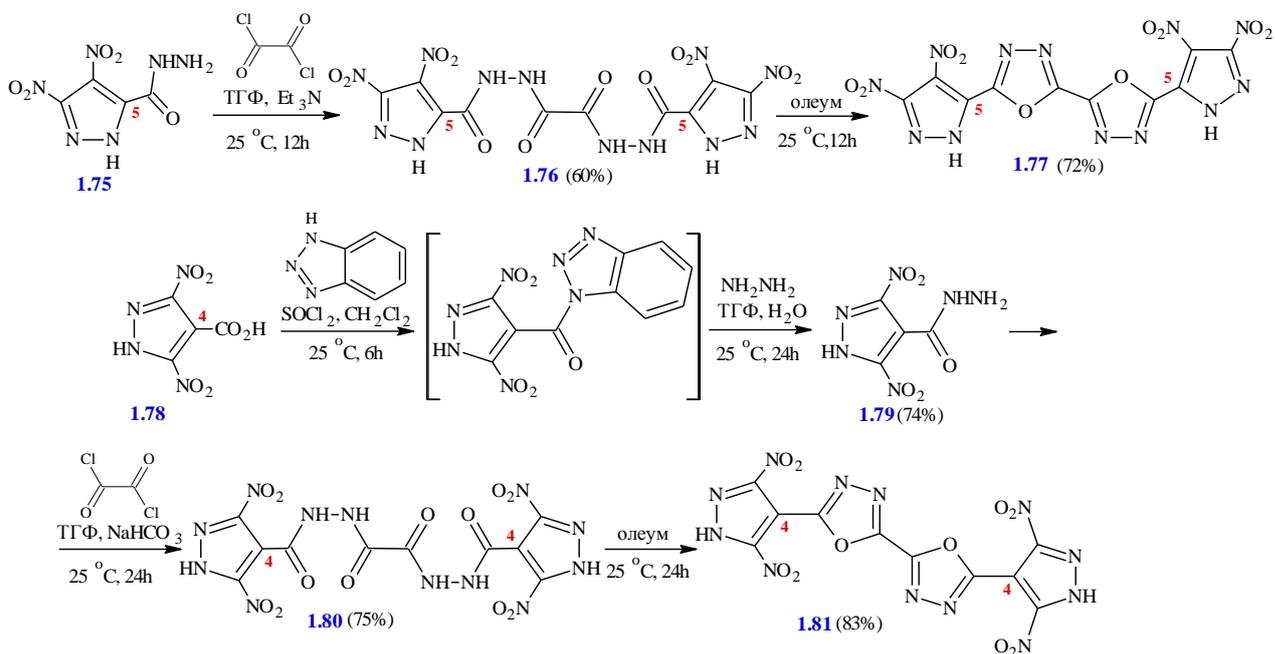


Схема 1.19

Другая группа авторов разработала способ синтеза 5,5'-бис(3,5-динитропиразол-4-ил)-2,2'-би(1,3,4-оксадиазола) **18.4** с использованием схожего подхода [31] (схема 1.19). Региоизомеры **1.77** и **1.81** отличаются позицией связывания оксадиазольного цикла с положением 5 или 4 пиразольного цикла.

Отдельно хочется остановиться на реакции получения 3,5-динитропиразол-4-гидразида **1.79** из 3,5-динитропиразол-4-карбоновой кислоты **1.78**. На первой стадии происходит взаимодействие кислоты **1.78** с тионилхлоридом с последующим ацилированием образовавшимся хлорангидридом бензотриазола. На второй – осуществляют *in situ* переаминирование (бензотриазол-1-ил)(3,5-динитропиразол-4-ил)метанона при обработке гидразином, что давало гидразида **1.79** с выходом 74%. Отмечалось, что попытки использования свежеполученного 3,5-динитропиразол-4-карбонилхлорида для ацилирования оксалилдигидразида по методике, описанной для получения 5,5'-бис(2,4,6-тринитрофенил)-2,2'-би(1,3,4-оксадиазол) (ТКХ-55) [33], не привел к образованию ключевого интермедиата **1.80**; реакция не наблюдается, и исходный оксалилдигидразид возвращается не измененным.

Свойства полинитропиразольных производных, содержащих оксадиазольный фрагмент будут приведены ниже в главе 1.2.3. (таблица 1.9).

Стратегия синтеза (пиразол-4-ил)фуразанильной C–C-связанной комбинации, в отличие от других описанных выше (оксадиазолил)пиразолов, заключается в достраивании пиразольного фрагмента к фуразанильному прекурзору [32]. Найдено, что двойное формилирование активированной метиленовой группы, а именно, нагревание смеси 3-нитрофуразануксусной кислоты **1.82**, оксихлорида фосфора (POCl₃) и ДМФА при температуре 95–100 °С в течение 2 ч и последующим взаимодействием с перхлоратом натрия, приводит к соли **1.83**. Последующее замыкание полученного производного диформилметана **1.83** с гидразином в присутствии ацетата натрия и уксусной кислоты в этаноле при кипячении давало пиразол **1.84** с выходом 78% (схема 1.20).

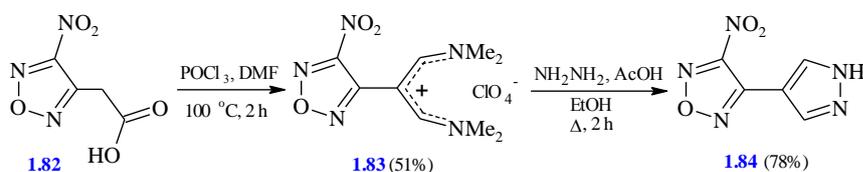


Схема 1.20

1.2 Функционализация (азолил)пиразольных каркасов

Важной частью химии энергонасыщенных соединений является дополнительная функционализация энергоемких каркасов. Нитрование – наиболее широко применяемый метод введения эксплозифорных заместителей. Эта часть литературного обзора посвящена в первую очередь введению нитрогрупп в свободные положения пиразольного кольца. Здесь же будут описаны некоторые реакции, позволяющие ввести в энергоемкие ансамбли аминогруппу и ее дополнительные трансформации, а также будут освещены реакции по атому азота пиразольного цикла, используемые при конструировании энергоемких соединений.

1.2.1 Функционализация C–N- и C–C-связанных (тетразолил)пиразолов

Авторы работы [34] обнаружили, что в условиях нитрования тетразольный цикл претерпевает необычное превращение при наличии в *орто*-положении аминогруппы. Так при обработке гибридной системы состоящей из C–N-связанных аминопиразольного и тетразольного циклов, а именно, 5-(3,4-динитро-5-аминопиразол-1-ил)тетразола **1.5** смесью олеума и азотной кислоты при 0 °С, с последующей 2 ч выдержкой во время которой температуру постепенно поднимают до 25 °С, образуется (пиразоло)тетразин

1.85. При этом соединение **1.85** не выделяют в NH-форме, в виду высокой гигроскопичности, а получают его натриевую соль (схема 1.21).

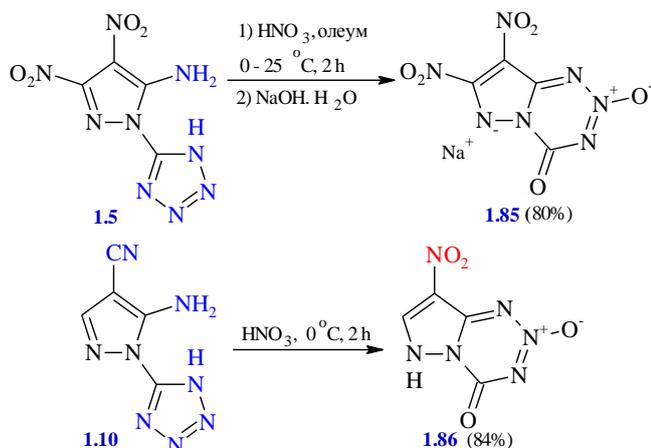


Схема 1.21

Позднее другой группой авторов [12] была получена аналогичная бициклическая аннелированная система при циклизации (пиразол-1-ил)тетразола в условиях, близких описанным выше. Их методика заключается в обработке соединения **1.10** 100% HNO_3 при $0\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, что давало соединение **1.86** с выходом 84% (схема 1.21). Примечательно, что в условиях нитрования цианогруппа соединения **1.10** подвергалась ряду последовательных превращений (гидролиз, декарбоксилирование/ нитрование), так что в конечном продукте **1.86** в положении 4 находится нитрогруппа.

Предложенный механизм реакции образования (пиразоло)тетразинов, включает на первой стадии *N*-нитрование аминогруппы, затем расщепление тетразольного цикла с последующей циклизацией, представленный на схеме 1.22 [12, 34].

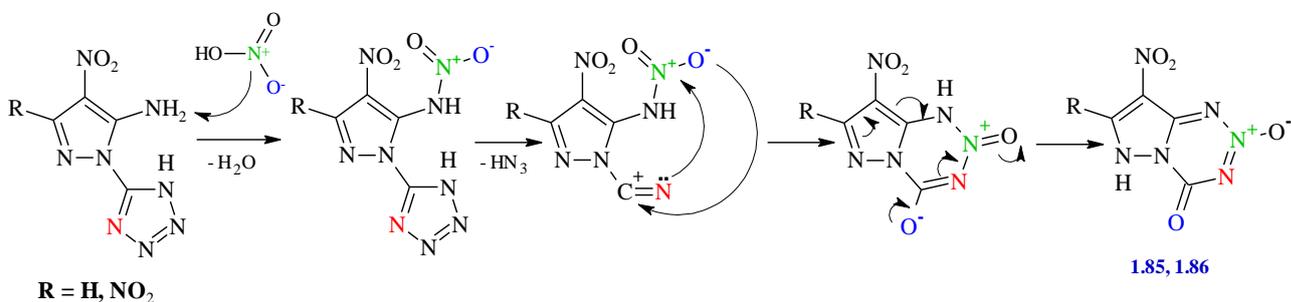


Схема 1.22

В случае C–C-связанной комбинации, состоящей из аминопиразольного и тетразольного фрагментов, в условиях *N*-нитрования, наблюдается образование (пиразоло)триазинов [23]. Так, обнаружено, что нитрование соединений **1.42** и **1.44**

смесью азотной кислоты и трифторуксусного ангидрида при пониженной температуре образуются (пиразоло)триазины **1.87** и **1.88**. Авторы отмечают, что проведении этой реакции при более высоких температурах ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается снижение выхода (схема 1.23).

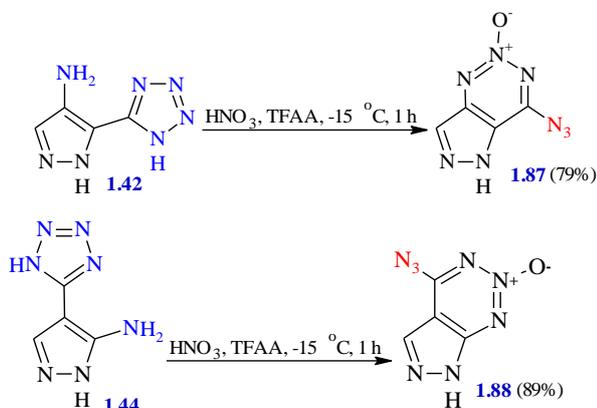


Схема 1.23

Предложенный механизм этой реакции иллюстрирует схема 1.24 на примере соединения **1.44**. В этом механизме не происходит деструкция тетразольного цикла, но он участвует в азидо-тетразольной таутомерии.

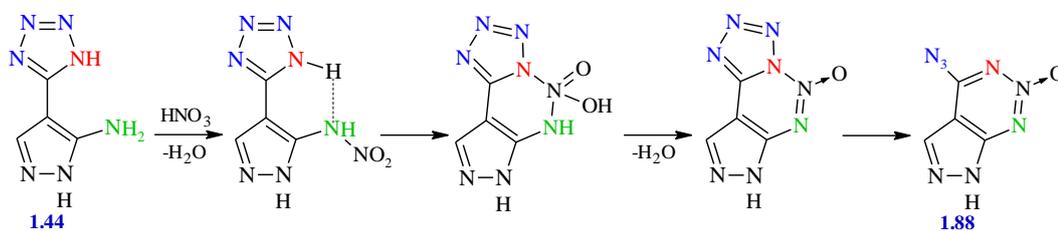
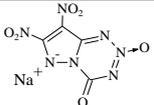
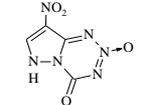
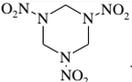


Схема 1.24

Как можно видеть в таблице 1.7, по скорости детонации и давления детонации (пиразоло)тетразин **1.86** схож с гексогеном, но демонстрируют более высокую температуру начала разложения, и меньшую чувствительность. Энергетические свойства (пиразоло)триазинов авторы не приводят [23].

Таблица 1.7 – Физико-химические и специальные свойства соединений 1.85, 1.86

Формула	№	exo. onset ДСК [°C]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	$P_{с,л}$ [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.85 *Na	243	2.02 ^{ГП}	+131.8	8515	33.2	2.5	144
	1.86	225	1.882	+393.1	8770	33.7	19	252
	RDX	205	1.81	+70.3	8721	34.9	7	120

1.2.2 Нитрование С–С-связанных (триазолил)пиразолов

Описаны методы синтеза нитропроизводных региоизомерных ди(пиразолил)триазолов **1.61**, **1.65** и ди(пиразолил)битриазолов **1.62**, **1.66** [27]. Показано, что в зависимости от позиций связывания триазольного и пиразольного циклов требуются разные условия.

При планировании стратегии синтеза тетранитропроизводных три- и тетрациклических систем, учитывают то обстоятельство, что при прямом кислотном нитровании NH-пиразолов со свободным положением 4 образуются 4-нитропиразолы, которые далее не нитруются. Поэтому, для введения двух нитрогрупп в каждый пиразольных цикл применялась другая стратегия. На первой стадии соединения **1.61** и **1.62** нитровались по атому азота цикла смесью $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и HNO_3 , а образующиеся N-нитропроизводные подвергали термоизомеризации (бензонитрил, 140 °C), что давало 3(5)-нитропроизводные **1.90** и **1.93**, соответственно. Далее, соединения **1.90** и **1.93** нитрование в положение 4 пиразольного цикла смесью H_2SO_4 и HNO_3 при 50 °C в течение 8 ч. В результате были получены тетранитропроизводные **1.91** и **1.94** с выходами 72 и 79%, соответственно (схема 1.25).

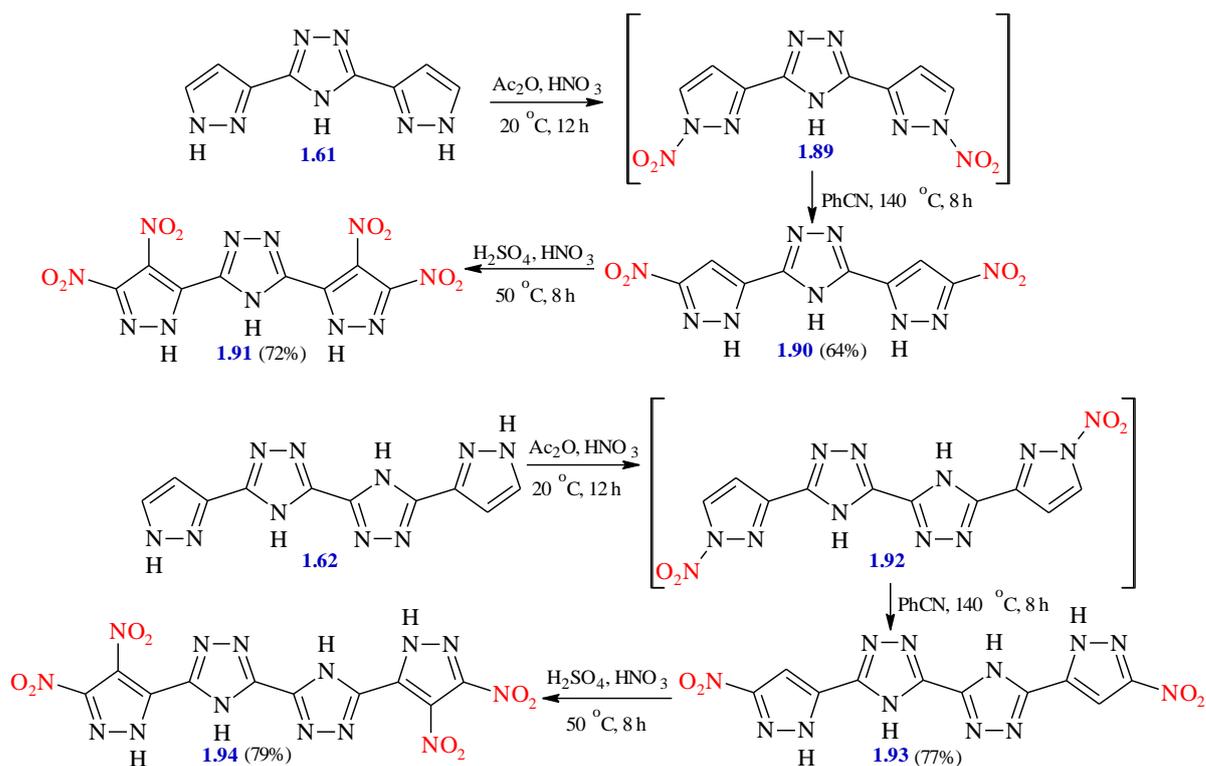


Схема 1.25

Также были получены региоизомеры соединений 1.91 и 1.94, используя прекурсоры, где пиразольные циклы были связаны положением 4 с триазольными циклами. В каждый из пиразол-4-ильных заместителей соединений **1.65** и **1.66** можно сразу ввести по две нитрогруппы. Нитрование осуществляют смесью H_2SO_4 и HNO_3 при кипячении, что приводит к образованию тетранитросоединений **1.95** и **1.96** с выходами 71% и 80%, соответственно (схема 1.26).

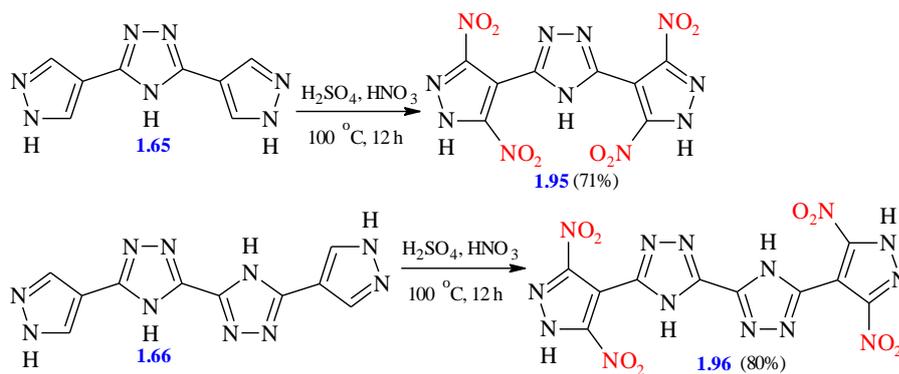


Схема 1.26

В таблице 1.8 представлены характеристики полученных (триазолил)пиразолов. Эти данные весьма интересны для выявления взаимосвязей структура-свойство.

Таблица 1.8 – Физико-химические и специальные свойства (триазолил)пиразолов

Формула	№	exo. onset ДСК [°C] ^a	ρ^b [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль] ^b	D^f [м/с]	$P_{C,J}^d$ [ГПа]	IS^e [Дж]	FS^j [Н]
	1.91	254	1.867 ^{гп}	+643.01	8847	33.67	30	>360
	1.94	276	1.882 ^{гп}	+829.40	8729	32.76	35	>360
	1.95	300	1.860 ^п	+693.78	8813	33.08	22	300
	1.96	372	1.877 ^п	+875.21	8705	32.25	26	>360
	HNS	318	1.75	+78.2	7612	24.3	5	240
	TATB	350	1.93	-139.7	8179	30.5	50	>360
	PYX	360	1.76	+43.7	7757	25.1	10	360
	RDX	204	1.80	+92.6	8796	33.6	7.4	120
	FOX-7	219	1.88	-130	8870	34.0	25	340

[а] Температура разложения (начала разложения) согласно ДСК, измеренная при скорости нагрева 5 К мин⁻¹. [б] Плотность определяли с помощью газ-пикнометра (при 298 К). [в] Расчетная энтальпия образования твердого тела. [г] Расчетная скорость детонации. [д] Расчетное давление детонации. [е] Чувствительность к удару. [ж] Чувствительность к трению.

Все полученные соединения обладают низкой чувствительностью к механическим воздействиям, превосходя по этим параметрам используемые в настоящее время взрывчатые вещества, такие как RDX и 1,1-диамино-2,2-динитроэтан (FOX-7). 4-Замещенные пиразолы **1.95** и **1.96** обладают гораздо более высокими значениями температур начала разложения, чем 3-замещенные пиразолы **1.91** и **1.94**. Так, например, соединение **1.96** демонстрирует более высокое значение температуры разложения, чем известные термостойкие взрывчатые вещества, такие как HNS (318 °C), 2,6-бис(пикриламино)-3,5-динитропиридин (PYX, 360 °C) и 5,5'-бис(3,5-динитропиразол)-2,2'-би(1,3,4-оксадиазол) (**1.81**, 341 °C [31]). Как демонстрирует таблица 1.8 значения плотностей соединений находятся в диапазоне 1.860–1.882 г/см³, т.е. выше, чем плотности

HNS и гексогена. Трициклические региоизомеры **1.91** и **1.95** характеризуются высокими скоростями детонации, 8847 и 8813 м/с, соответственно. Это выше, чем у гексогена, и приближается к характеристикам FOX-7. Соединения **1.94** и **1.96** показывают скорости детонации 8729 и 8705 м/с, соответственно, что выше, чем у HNS и РУХ, и даже выше, чем у недавно полученного соединения **1.81** (8517 м/с). По своим свойствам (триазилил)пиразольные ансамбли соответствуют всем характеристикам современных термостойких энергоемких веществ и превосходят характеристики наиболее широко используемых веществ, HNS и ТАТВ.

1.2.3 Нитрование С–С-связанных (оксадиазолил)пиразолов

Показана принципиальная возможность введения нитрогрупп в пиразольные фрагменты полициклических ансамблей, включающих 1,2,4- [28], 1,3,4- [29] и 1,2,5-оксадиазольные циклы [32].

Разработаны условия, позволяющие получать полинитропиразолы, содержащие 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, нитрованием базового каркаса молекул, включающих три- или четыре азольных цикла [28]. На первом этапе *N*-нитрование соединений **1.68** и **1.69** осуществляли смесью азотной кислотой и уксусном ангидриде. Полученные *N*-нитропиразолы **1.97** и **1.100** затем подвергали термической перегруппировке в бензонитриле при температуре 140 °С, что давало 3,5-бис(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол **1.98** и 5,5'-бис(3-нитропиразол-5-ил)-3,3'-би(1,2,4-оксадиазол) **1.101**. На втором этапе соединения **1.98** и **1.101** нитровали в положение 4 пиразольных циклов смесью H₂SO₄ и HNO₃ при 50 °С в течение 8 ч. В результате были получены тетранитропродукты **1.99** и **1.102** с выходами 76% и 68%, соответственно (схема 1.27).

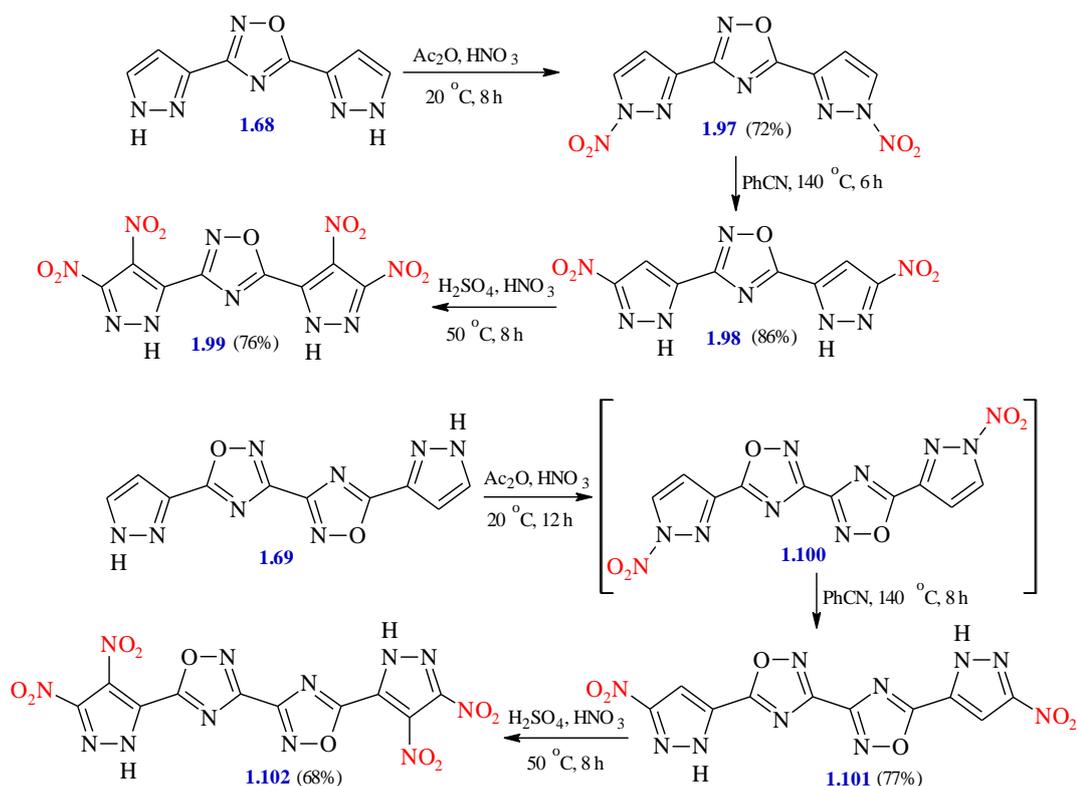


Схема 1.27

Прямое нитрование (оксадиазолил)пиразолов **1.68** и **1.69** серно-азотной смесью при 50 °С в течение 8 ч приводит к получению 4-нитропиразолильных производных, 3,5-бис(4-нитропиразол-3-ил)-1,2,4-оксадиазола **1.103** и 5,5'-бис(4-нитропиразол-3-ил)-3,3'-би(1,2,4-оксадиазола) **1.104**. Для того, чтобы оценить разницу энергетических свойств в *C*-нитро- и *N*-нитропроизводных, из соединений **1.103** и **1.104** при обработке смесью $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и HNO_3 при комнатной температуре были получены их *N*-нитропроизводные **1.105** и **1.106**, соответственно (схема 1.28).

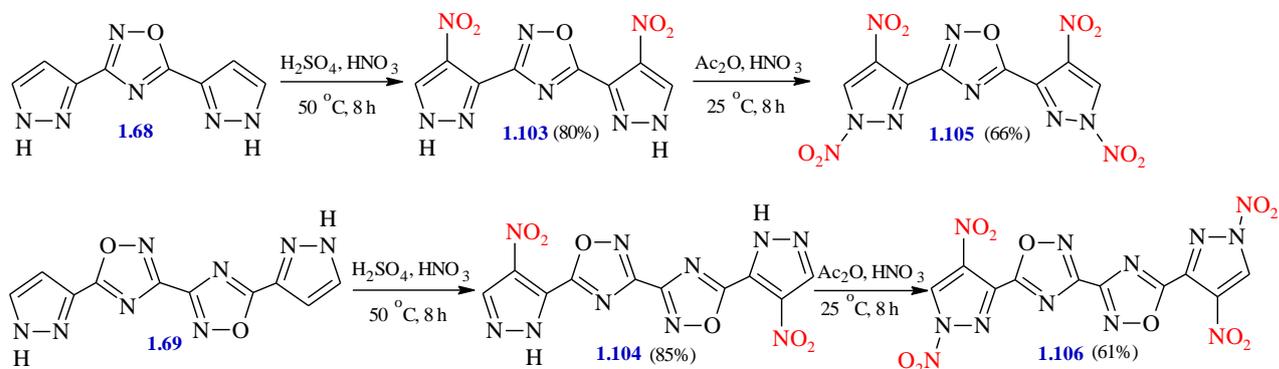


Схема 1.28

Свойства нитропиразольных производных 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолов приведены в таблице 1.9.

Сравнивая термостабильность изомерных нитропроизводных (пиразолил)-1,2,4-оксадиазолов, можно заключить, что 4-нитропроизводные **1.103** и **1.104** обладают наиболее высокими температурами разложения, 314 °С и 317 °С, соответственно. Это сравнимо с термостойкостью гексанитростильбена (HNS). Термическая стабильность тетранитропроизводных **1.99** и **1.102** выше, чем у гексогена и 3,3',4,4'-тетранитробипиразола-5,5' (ТНБП). Напротив, изомерные теранитро-соединения, включающие две *N*-нитрогруппы, соединения **1.105** и **1.106**, менее стабильны.

Исключая *N*-нитропроизводных **1.105** и **1.106**, полученные соединения этой группы демонстрируют низкую чувствительность к механическим воздействиям. Значения плотности 1,2,4-оксадиазольных производных лежат в диапазоне от 1.770 до 1.856 г/см³. Наибольшей плотностью обладают тетранитропроизводные **1.99** и **1.102** – 1.843 г/см³ и 1.856 г/см³, соответственно.

Той же группой исследователей разработаны методы синтеза нитропиразолов С–С-связанных с 1,3,4-оксадиазольным циклом [29].

Показано, что обработка соединений **1.72** и **1.74** с азотной кислотой в уксусном ангидриде дает *N*-нитропроизводные, термическая перегруппировка которых в бензонитриле при 130 °С давала 3(5)-нитропродукты **1.108** и **1.111**. Как отмечают авторы, в условиях нитрования серно-азотной смесью 1,3,4-оксадиазольный фрагмент менее устойчив, чем 1,2,4-оксадиазольный [28]. Эта особенность 1,3,4-оксадиазольного цикла не позволила получить тетранитропроизводные нитрованием соединений **1.108** и **1.111**. Тем не менее, удалось найти условия, позволяющие ввести одну дополнительную нитрогруппу в трициклическую систему **1.108**; наибольший выход тринитропроизводного **1.109** достигается при использовании смеси 100% HNO₃ и 98% H₂SO₄ при 30 °С и выдержке в течение 24 ч (схема 1.29). Однако, в широком диапазоне условий попытки нитрования тетрациклической молекулы **1.108** сопровождались его полной деструкцией. Целевой тетранитропродукт **1.77** удалось получить другим способом (см. выше, глава 1.1.7).

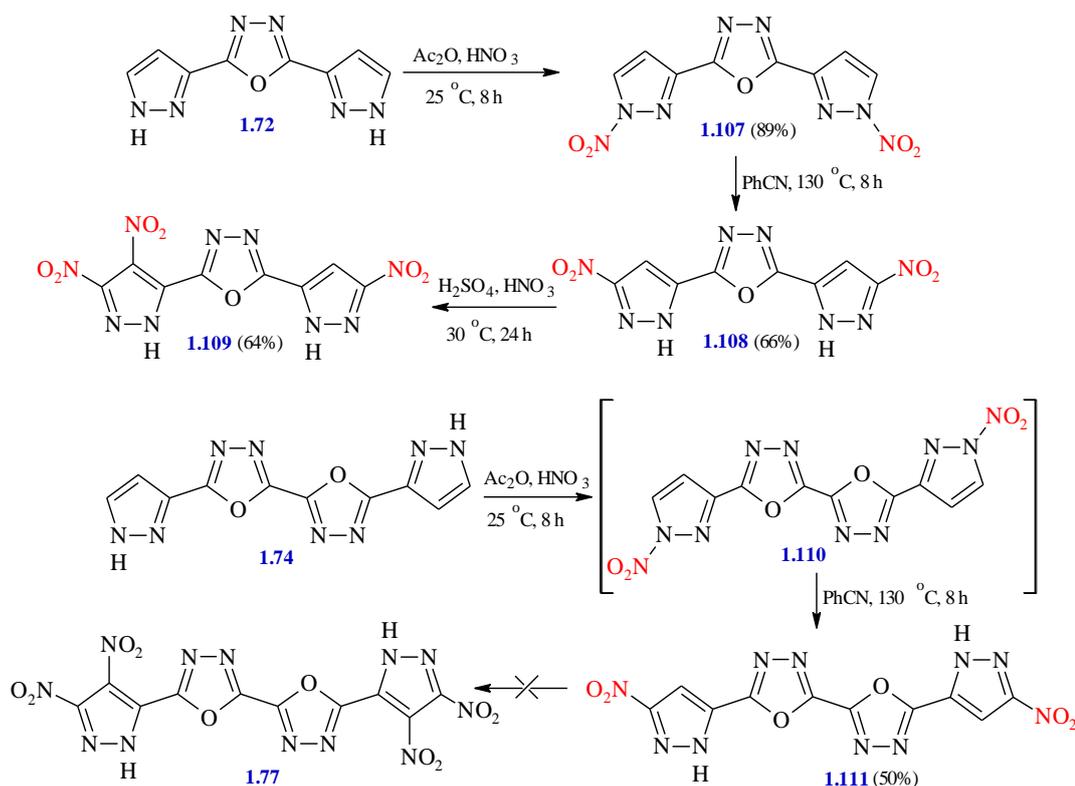


Схема 1.29

Таким образом, проведенное исследование показало, что при обработке серно-азотной смесью гибридных молекул, содержащих 1,3,4-оксадиазольный фрагмент, в условиях, подобранных ранее для других (азолил)пиразолов [27, 28], наблюдается разрушение 1,3,4-оксадиазольного цикла. В условиях кислотного нитрования соединений **1.108** и **1.74** протекает два параллельных процесса: разрушение оксадиазольного цикла и нитрование пиразольного цикла в положение 4. В результате образуются нитропиразолкарбоновые кислоты **1.112** и **1.52**, соответственно (схема 1.30).

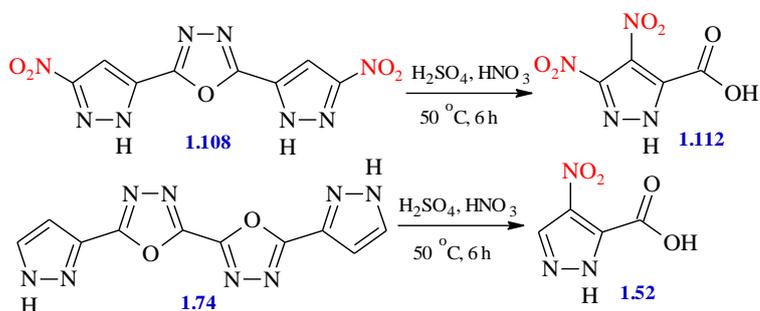


Схема 1.30

Разработаны условия *S*-нитрования соединений **1.72** и **1.74** смесью серной и азотной кислоты в более мягких условиях с образованием соответствующих 4-

нитропродуктов **1.113** и **1.114** [29]. При обработке последних смесью $\text{HNO}_3 / \text{Ac}_2\text{O}$ при комнатной температуре были получены продукты **1.115** и **1.116**, содержащие как *C*-, так и *N*-нитрогруппы (схема 1.31).

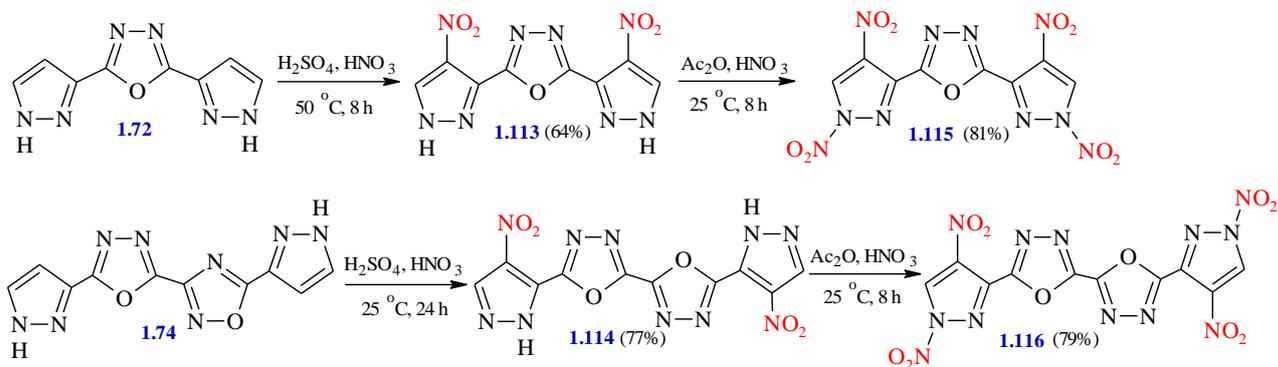


Схема 1.31

Все 1,3,4-оксадиазольные производные, за исключением *N*-нитропроизводных, обладают высокой термической стабильностью.

Сравнивая региоизомерные три- и тетрациклические молекулы, содержащие 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольные фрагменты можно заметить, что последние обладают более высокой термической стабильностью (таблица 1.9).

За исключением *N*-нитропроизводных **1.115** и **1.116**, нитропиразольные производные 1,3,4-оксадиазола демонстрируют низкую чувствительность к механическим воздействиям. Значения их плотностей лежат в диапазоне от 1.800 до 1.870 г/см³. Наибольшей плотностью обладают изомерные тетрациклические тетранитропроизводные **1.77** и **1.81** – 1.870 г/см³ и 1.865 г/см³, соответственно.

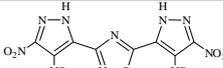
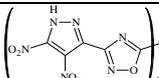
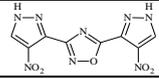
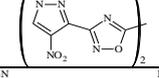
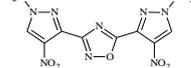
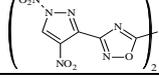
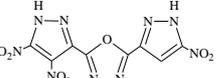
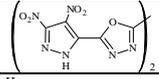
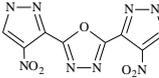
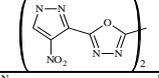
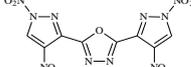
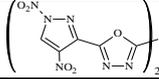
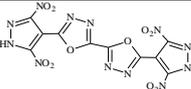
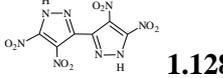
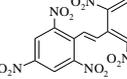
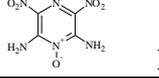
Сравнивая приведенные в литературе расчетные детонационные характеристики 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолов, представленные в таблице 1.9, можно заключить, что ряд соединений, содержащих 1,3,4-оксадиазольный фрагмент обладает несколько более высокими детонационными характеристиками, чем изомерные 1,2,4-оксадиазолы. Такой на первый взгляд парадоксальный результат связан с тем, что некоторые производные 1,3,4-оксадиазолов обладая меньшей ΔH° по сравнению с аналогичными производными 1,2,4-оксадиазолов тем не менее являются более плотными. Что в конечном счете приводит к увеличению детонационных характеристик.

По своим физико-химическим и детонационным свойствам три- и тетрациклические нитропиразолы, содержащие оксадиазольный фрагмент, например, **1.99** и **1.102**, превосходят 3,3',4,4'-тетранитробипиразол-5,5' (ТНБП) [28]. Согласно приведенным в таблице 1.9 литературным данным, введение оксадиазольного фрагмента в

бициклическую молекулу ТНБП можно рассматриваться как способ улучшения термической стабильности и детонационных свойств.

(Оксадиазолил)пиразолы обладают низкой чувствительностью к удару и трению, а их расчетные детонационных характеристики сопоставимы с таковыми гексогена и LLM-115, при этом они обладают высокой термостабильностью и, в ряде случаев, по этому параметру приближаются к HNS.

Таблица 1.9 – Физико-химические и специальные свойства (оксадиазолил)пиразолов

Формула	№	exo. onset ДСК [°С]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	$P_{C,J}$ [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
(1,2,4-оксадиазолил)пиразолы								
	1.99	274	1.843 ^{ГП}	+659.8	8741	34.0	33	>360
	1.102	272	1.856 ^{ГП}	+789.3	8685	33.4	31	>360
	1.103	314	1.770 ^{ГП}	+548.5	8027	26.4	>40	>360
	1.104	317	1.782 ^{ГП}	+676.9	7991	25.2	>40	>360
	1.105	156	1.820 ^{ГП}	+825.4	8904	35.1	17	250
	1.106	172	1.825 ^{ГП}	+992.5	8867	34.5	8	160
(1,3,4-оксадиазолил)пиразолы								
	1.109	254	1.838 ^{ГП}	+519.4	8543	31.7	35	>360
	1.77	265	1.870 ^{ГП}	+602.7	8710	32.75	30	360
	1.113	338	1.800 ^{ГП}	+521.6	8099	27.1	>40	>360
	1.114	368	1.809 ^{ГП}	+639.8	8054	26.5	>40	>360
	1.115	159	1.831 ^{ГП}	+762.1	8855	34.2	8	150
	1.116	186	1.844 ^{ГП}	+882.4	8766	33.3	13	220
	1.81	341	1.865 ^{ГП}	+446.5	8517	30.6	22	352
	1.128 (ТНБП)	243	1.84 ^{ГП}	+211.9	8556	32.3	30	360
	HNS	318	1.740	+78.2	7612	24.3	5	240
	LLM-105	345	1.910	-12.0	8560	33.4	28	>360

В завершении рассмотрения реакций нитрования (оксадиазолил)пиразолов, остановимся на 1,2,5-оксадиазолах, обычно называемых фуразанами. Сообщается, что прямое кислотное нитрование пиразола, содержащего в положении 4 нитрофуразановый фрагмент, позволяет ввести в свободные положения 3 и 5 пиразольного цикла одну или две нитрогруппы [32]. Найдено, что нитрование соединения **1.84** смесью 20% олеума и HNO_3 при 100 °С позволяет ввести одну нитрогруппу, получив соединение **1.117**. При увеличении длительности реакции образуется 3-(3,5-динитропиразол-4-ил)-4-нитрофуразан **1.118** (схема 1.32).

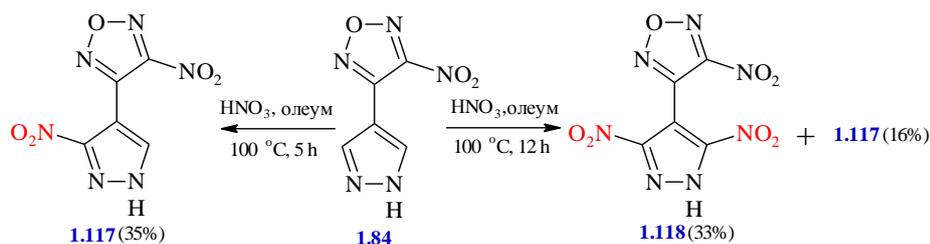


Схема 1.32

Продукт с двумя нитрогруппами в пиразольном цикле **1.118** обладает сравнительно высокой термостабильностью (222-223 °С), при этом соединение **1.117**, с одной нитрогруппой в пиразольном кольце, имеет $T_{\text{пл}} = 171-172$ °С. К сожалению авторами не приводятся их детонационные характеристики.

1.2.4 Функционализация С–N-связанных (пиразолил)пиразолов

С–N-Связанный бипиразола **1.30** (глава 1.1.4) представляет несомненный интерес для функционализации эксплозофорными группами [17]. Разработанная цепочка превращений представлена на схеме 1.33. При нитровании соединения **1.30** смесью 100% азотной и серной кислот было введено две нитрогруппы, дав соединения **1.119**. При обработке соединения **1.119** 25%-ным водным аммиаком атом хлора замещается на аминогруппу с образованием соединения **1.120**. Окислением аминогруппы соединения **1.120** смесью перекиси водорода и серной кислоты в присутствии вольфрамата натрия приводит к образованию пентанитропроизводного **1.121**.

Также определены условия, позволяющие ввести в молекулу **1.120** N-NH_2 -группу. В качестве эффективного реагента здесь использовался свежеприготовленный *O*-тозилгидроксиламин. В результате целевое диаминопроизводное **1.122** было получено с хорошим выходом.

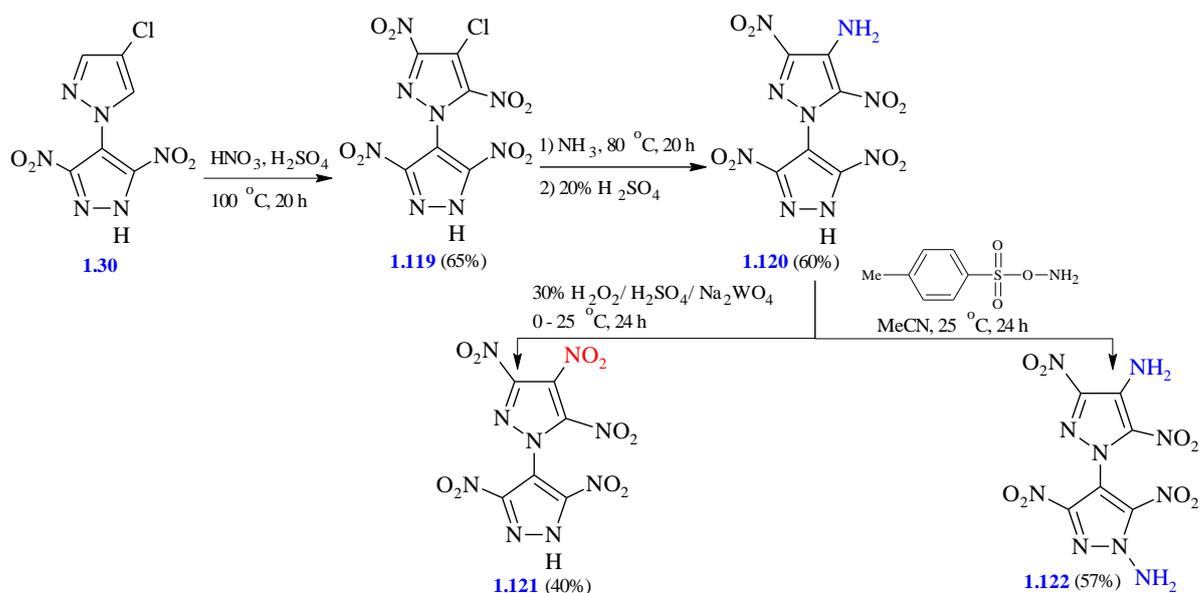


Схема 1.33

Сравнивая условия, используемые для функционализации бипиразола **1.30** и моноциклического 4-хлор-3,5-динитропиразола, отметим, что как сама стратегия синтеза, так и условия реакций схожи. Тем не менее, наличие дополнительного сильного электроноакцепторного фрагмента – 3,5-динитропиразола, в положении 1 пиразольного кольца, облегчает замещение атома хлора в хлординитропиразоле **1.119**, которое протекает в более мягких условиях, чем в 4-хлор-3,5-динитропиразоле [35].

Таблица 1.10 – Физико-химические и специальные свойства (пиразолил)пиразолов **1.119-1.122**

Формула	№	exo. onset ДСК [°C]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	P _{c,l} [ГПа]	IS [Дж]
	1.119	308	1.96 ^{гп}	+184.4	8724	36.0	>40
	1.120	242	1.89 ^{гп}	+388.1	8672	35.6	>40
	1.121	297	1.82 ^{гп}	+824.2	8852	36.0	28
	1.122	284	1.87 ^{гп}	+477.9	8684	34.8	>40
	LLM-116 (АДНП)	184	1.54	-0.85			

Свойства АДНП [36].

Исходя из исследованных физико-химических свойств полученных соединений, можно заключить, что такая комбинация двух пиразольных циклов приводит к увеличению плотности и термостабильности по сравнению с моноциклическими аналогами. При этом С–N-связанные (пиразолил)пиразолы показывают крайне низкую чувствительности к удару (таблица 1.10).

1.2.5 Нитрование С–С-связанных (пиразолил)пиразолов

Методы синтеза изомерных полинитробипиразолов - 3,3',5,5'-тетранитробипиразола-4,4' **1.124** и 3,3',4,4'-тетранитробипиразола-5,5' **1.228** – первых представителей сполна С-нитрованных N-незамещенных бипиразолов, впервые разработан в ИОХ РАН [37] (схема 1.34). В качестве стартовых соединений для их синтеза использовались N-незамещенные бипиразолы **1.123** и **1.25**. В случае бипиразола **1.123**, оптимальным является его нитрование смесью концентрированных HNO₃ и H₂SO₄, что позволяет в одну стадию ввести сразу четыре нитрогруппы в нехарактерные для электрофильной атаки положения 3 и 5. В результате образуется соединение **1.124** с выходом 96% (схема 1.34).

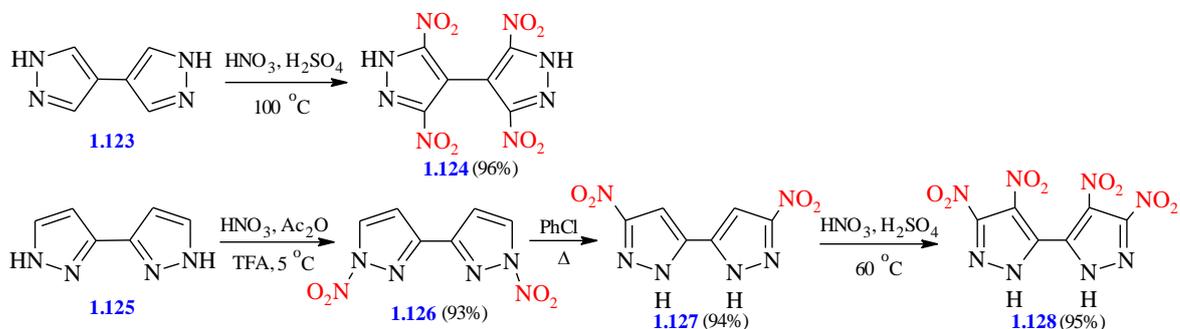


Схема 1.34

Недавно *Klapotke et al* сообщил, что в зависимости от условий нитрования соединения **1.123**, с высокими выходами может быть получен не только тетранитробипиразол **1.124**, но и моно-, ди- и тринитропиразолы **1.129-1.132** (схема 1.35) [38].

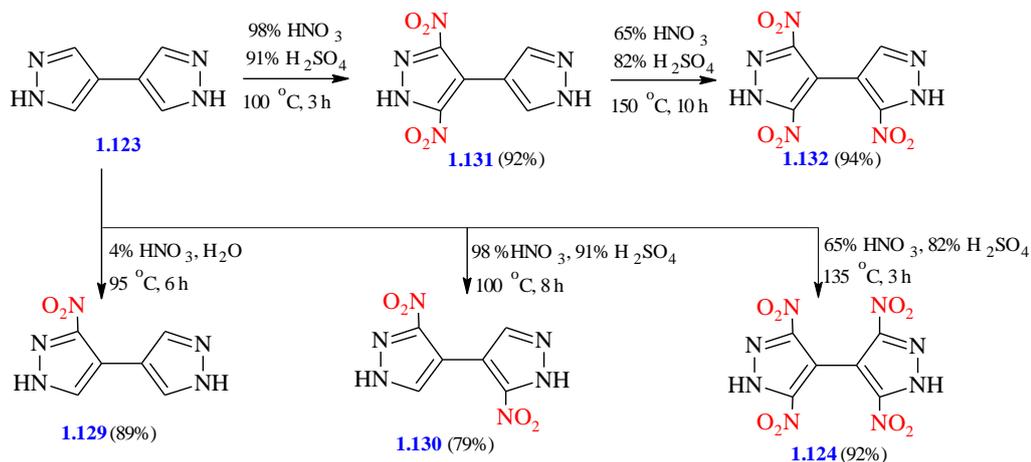


Схема 1.35

При планировании стратегии синтеза тетранитропроизводного из изомерного *N*-незамещенного бипиразола-3(5),3'(5') **1.125** (схема 1.34), необходимо было учитывать то обстоятельство, что при прямом кислотном нитровании NH-пиразолов со свободным положением 4 образуются 4-нитропиразолы, которые далее не нитруются. Поэтому для получения тетранитробипиразола **1.128** был выбран путь, включающий двойное *N*-нитрование бипиразола **1.125**, термическую перегруппировку полученного *N,N'*-динитропиразола **1.126** в *C*-динитропиразол **1.127** и последующее его донитрование серно-азотной смесью до соединения **1.128**. Общий выход на 3 стадии составил 83% [39] (схема 1.34). Позднее действенность этой методологии была подтверждена и другими авторами [40, 41]. Методология постадийного введения нитрогрупп является общей для синтеза 3(5),4-динитропиразолов [1].

Используя эту методологию разработаны методы синтеза региоизомерных *C,C',N,N'*-тетранитропроизводных 3,3'-бипиразола, **1.134** и **1.135** (схема 1.36) [41].

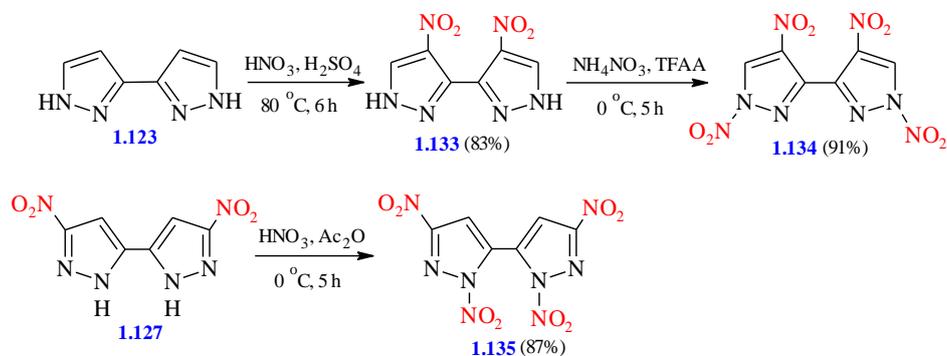


Схема 1.36

В таблице 1.11 приведены свойства региоизомерных C–C-связанных

полинитробипиразолов. Все полинитробипиразолы, за исключением *N*-нитроизомеров, демонстрируют высокую термическую стабильность. Региоизомерные тетранитробипиразолы **1.124** и **1.128** имеют высокую плотность 1.82 г/см³ и 1.84 г/см³, соответственно.

Таблица 1.11 – Физико-химические и специальные свойства соединений нитробипиразолов

Формула	№	exo. onset ДСК [°C]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [М/с]	$P_{C,J}$ [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
Нитробипиразолы-4,4'								
	1.129	303	1.635	+224.6	6506	14.4	40	>360
	1.130	382	1.794	+203.5	7528	22.1	30	>360
	1.131	302	1.813	+371.7	7873	24.9	30	>360
	1.132	314	1.855	+224.9	8256	28.6	20	>360
	1.124	298	1.820	+227.8	8520	31.1	4.5	192
Нитробипиразолы-5,5'								
	1.126	183	1.81 ^{гп}	+413.9	8301	28.8	20	240
	1.127	376	1.81 ^{гп}	+229.1	8026	26.2	>40	>360
	1.128 (ТНПП)	243	1.84 ^{гп}	+211.9	8556	32.3	30	360
	1.133	365	1.83 ^{гп}	+221.0	8120	26.9	>40	>360
	1.134	206	1.85 ^{гп}	+407.1	8869	34.5	2	40
	1.135	152	1.855 ^{гп}	+444.1	8926	35.4	2	60

1.2.6 Функционализация нитробипиразолов

Анализируя свойства разнообразных энергоемких соединений можно заметить, что введение в молекулы аминогрупп часто приводит к увеличению термостабильности и плотности, а также снижению чувствительности к механическим воздействиям. Таким

образом, аминогруппа является полезным структурным элементом для модификации каркаса энергоемких соединений.

Для введения *C*-аминогруппы в нитропиразолы, была предложена методология ключевой стадией которой являлась перегруппировка Гофмана амидов нитропиразолкарбоновых кислот [39]. Разработаны условия (схема 1.37) получения диаминобипиразола **1.137** с 30% выходом. Позже было подтверждена воспроизводимость этой методологии [42].

Альтернативным вариантом получения аминонитропиразолов является метод, основанный на гидролизе фосфазенов, легко образующихся из соответствующих азидов. Так, из азида **1.138** был получен амин **1.136** с выходом 61% [39] (схема 1.37).

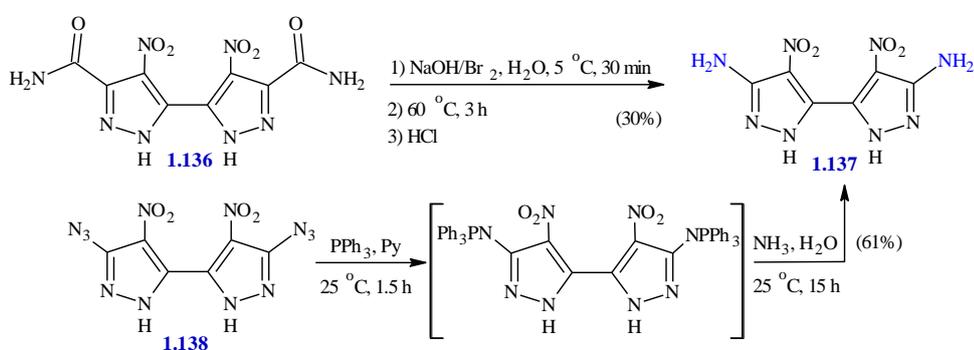


Схема 1.37

Аминогруппы соединения **1.137** при обработке смесями азотной кислоты с ангидридами органических кислот превращаются в первичные нитраминогруппы, давая продукт **1.139** (схема 1.38) [39, 43].

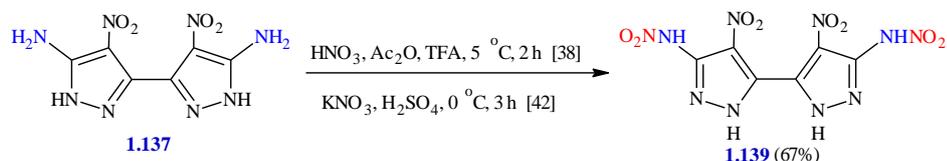


Схема 1.38

Окисление аминогруппы при пиразольном цикле может быть использовано для синтеза азопиразолов. Так, при обработке аминопиразола **1.140** в щелочной среде с KMnO₄ получен 4,4'-азодипиразола **1.141** (схема 1.39) [44].

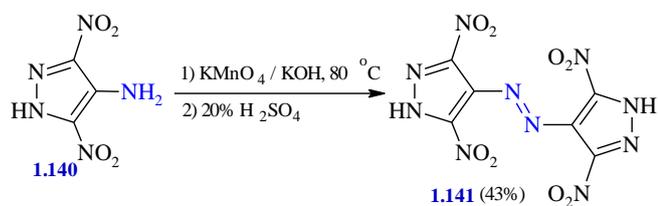


Схема 1.39

Наличие незамещенного атома азота в полинитропиразолах создает дополнительные возможности для получения энергоемких соединений за счет *N*-функционализации пиразольного цикла дополнительными эксплозифорными группами. В частности, разработана методология *N*-аминирования нитропиразолат анионов простым аминирующим реагентом – гидросиламин-*O*-сульфо кислотой в воде. Особенностью данного метода является использование буферного раствора, что позволяет генерировать и поддерживать концентрацию нитропиразолат анионов на необходимом уровне. Альтернативный вариант *N*-аминирования основан на взаимодействии сильных, однако, малостабильных аминирующих реагентов, например, *O*-тозилгидросиламина с солями полинитропиразолов в MeCN [40].

Было показано, что эти подходы применимы для бипиразолов. Например, в молекулу биприазола **1.128** удастся ввести сразу две *N*-аминогруппы, что приводит к соединению **1.142** (схема 1.40) [40].

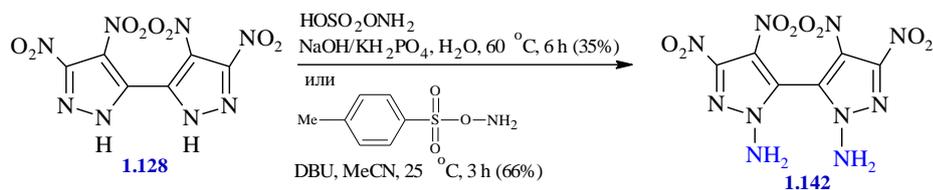
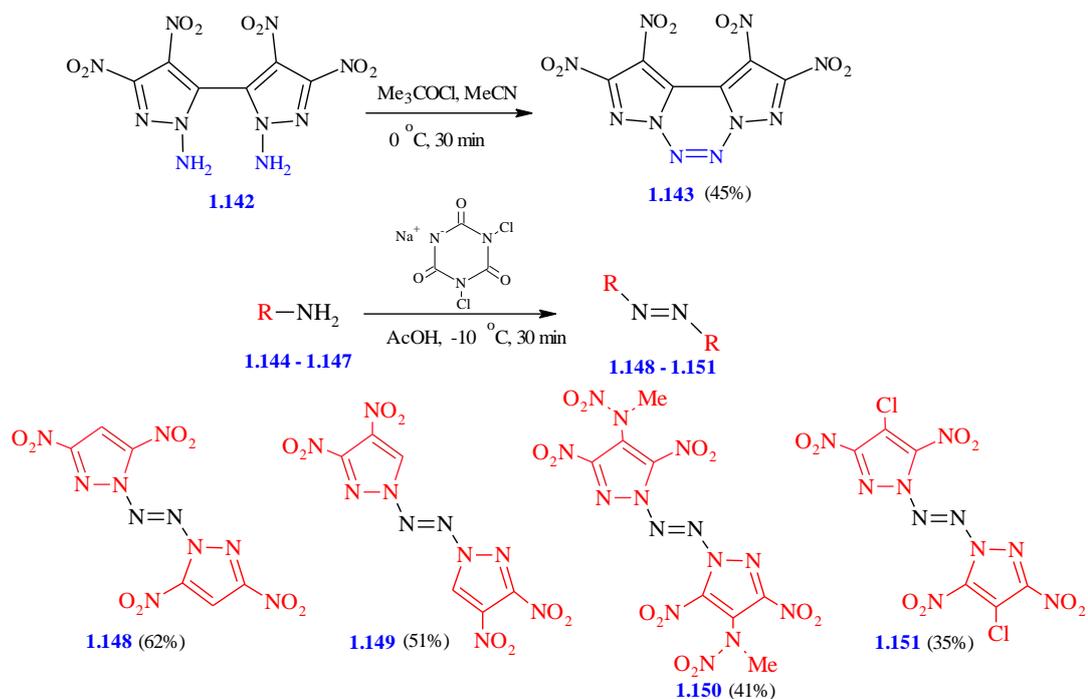


Схема 1.40

N-Аминопипразолы, благодаря высокой реакционной способности *N*-аминогруппы, являются ключевыми соединениями в дизайне разнообразных энергоемких нитропиразолов, содержащих экзоциклическую связь N–N. Разработаны методы окисления с образованием симметричных N,N'-динитропиразолилдиазенов [45], в том числе аннелированных [40].

Показано, что при взаимодействии N,N'-диамина **1.142** с *tert*-бутил гипохлоритом образуется аннелированное азосоединение **1.143** (схема 1.41). При окислении *N*-аминогруппы различных нитропиразолов **1.144-1.147** при пониженной температуре были получены соответствующие N,N'-динитропиразолилдиазены **1.148-1.151** (схема 1.41).



Свойства аминопиразолов и их производных представлены в таблице 1.12. Трицикл **1.143** имеет высокую плотность 1.955 г/см³ и хорошую термическую стабильность (233 °С). Детонационные характеристики соединения **1.143** сравнимы с гексанитрогексаазаизовюрцитаном (CL-20), и намного лучше, чем у гексогена и октагена, тогда как его чувствительности к ударам и трению ниже, чем у CL-20. Отметим, что присутствие в молекуле азофрагмента (-N=N-) приводит к существенному увеличению энтальпии образования, что ведет к повышению детонационных параметров (таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Физико-химические и специальные свойства аминопиразолов и их производных

Формула	№	exo. onset ДСК [°С]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	$P_{C,J}$ [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.137	228	1.72 ^{ГП}	+212.0	7779	23.0	>60	>360
	1.142	252	1.76 ^{ГП}	+457.5	8504	31.0	30	360
	1.143	233	1.955 ^{ГП}	+758.5	9631	44.0	10	240
	1.141	221	1.85 ^{ГП}	+699.8	9083	36.6	>40	240

Окончание таблицы 1.12

	1.148	240	1.81 ^{ГП}	+687.9	8928	34.8	5	60
	1.149	223	1.82 ^{ГП}	+687.9	8964	35.1	5	80
	1.150	195	1.80 ^{ГП}	+788.9	8834	34.6	2	40
	1.151	251	1.92 ^{ГП}	+665.9	8255	30.6	4	40
CL-20		195	2.038	+398.7	9706	45.2	4	48

N-Незамещенные нитропиразолы могут быть модифицированы фторсодержащими группами. Показано, что фторирование натриевых солей полинитропиразолов смесью 10% F₂/N₂ приводит к образованию *N*-фторнитропиразолов **1.152** и **1.153** (схема 1.42) [46]. Использование *O*-фторсульфонил-*N,N*-дифторгидроксиламина в качестве электрофильного дифтораминирующего реагента позволило получить *N*-дифтораминопиразолы **1.154** и **1.155** [47] (схема 1.42).

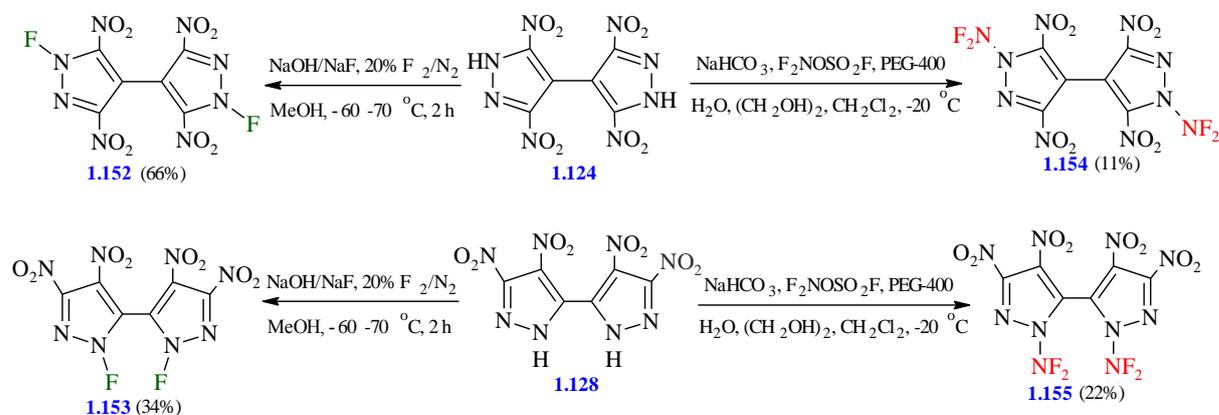


Схема 1.42

Недавно показано, что (азолил)пиразолы **1.128** и **1.156** при взаимодействии с бромацетоном дают соответствующие *N*-ацетонильные производные **1.157** и **1.158**. После чего активированная метиленовая группа в соединениях **1.157** и **1.158** подвергается деструктивному нитрованию в смеси концентрированной серной кислоты и 100% азотной кислоты. При продолжительной выдержке реакционной смеси при комнатной температуре получены *N*-тринитрометильные производные **1.159–1.161** (схема 1.43) [48–50].

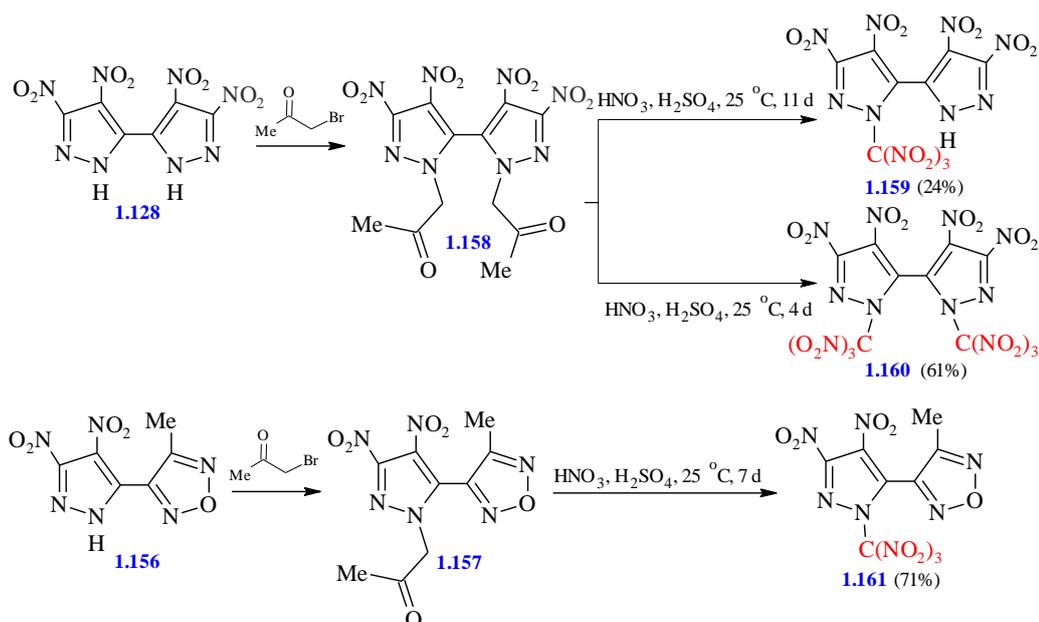


Схема 1.43

Хотя тринитрометильные производные не обладают высокой термостабильностью, они составляют редкую группу органических окислителей, представляя интерес для решения ряда важных практических задач. Бистринитрометильное производное **1.160**, к тому же, обладает рекордно высокой плотностью (2.021 г/см^3) и входит в тройку наиболее плотных CHNO-содержащих энергоёмких окислителей, по энергетическим параметрам приближаясь к CL-20 (таблица 1.13) [48].

Таблица 1.13 – Физико-химические и специальные свойства тринитрометильных производных

Формула	№	exo. onset ДСК [°C]	ρ [г/см ³]	$\Delta_f H^\circ$ [кДж/ моль]	D [м/с]	$P_{C,J}$ [ГПа]	IS [Дж]	FS [Н]
	1.159	150	1.822 ^{гп}	+347.4	8987	36.0	5	240
	1.160	125	2.021	+522.5	9320	40.0	9	215
	1.161	94-95 ^{г. пл.}	1.779	+294.9	8320	31.1	7	130

Как видно из обзора, соединения, базирующиеся на базовых каркасах, являющихся комбинациями пиразольного цикла с тетразольный и/или фуразановым, изучены лишь поверхностно. Заметим, что многие из приведенных в обзоре публикаций появились лишь недавно. На момент начала наших работ эта область еще не попала в поле зрения

энергоёмких материалов и их химия была с этой точки зрения практически не изучена. Наше исследование направлено на восполнение пробелов в этих знаниях.

Современные методологии конструирования и C- и N-функционализации полинитропиразолов предлагают различные пути для создания энергоёмкие соединения. Однако какие именно методы пригодны для функционализации новых каркасов молекул априори не известно. Апробация известных методологий, их адаптация к новым объектам исследования, а также создание новых методов нуждаются во всестороннем исследовании.

Следует также отметить, что для придания целевому соединению нужного комплекса свойств важным является как сам каркас молекулы, так и то, какие функциональные (эксплозорные) группы и в каких позициях на нем располагаются. То, как структурные изменения влияют на свойства целевых соединений, является важнейшей информацией для понимания взаимосвязей структура-свойства и прогнозирования новых перспективных соединений. Пролить свет на эти взаимосвязи можно лишь по результатам фундаментальных систематических исследований.

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерес к нитропиразолам, возникший более полувека назад, был обусловлен использованием их в качестве строительных блоков для синтеза биологически активных соединений. За последние десятилетия количество публикаций, посвященных различным аспектам химии и использованию пиразолов, удвоилось и продолжает нарастать, в частности опубликован ряд представительных обзоров [51–58]. Особый интерес представляют полинитропиразолы, которые рассматриваются как перспективные энергоемкие соединения [17, 59–68]. Синтезу и свойствам нитропиразолов посвящен ряд обстоятельных обзоров [1, 69–72].

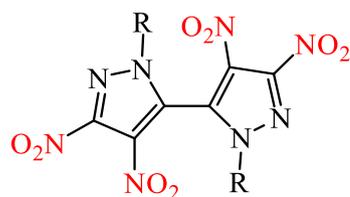
Идея создания гибридных молекул [73], являющихся комбинацией нескольких гетероциклов с различными заместителями, широко эксплуатируется химиками для придания целевым молекулам, в частности энергоемким соединениям [11, 46, 47, 74–87], определенного комплекса свойств. При этом удается не только оптимизировать желаемое свойство, но и получить соединения с новыми свойствами, расширяющими их области применения. Конструирование новых комбинаций гетероциклов и выявление влияния типа, положения и числа заместителей на их свойства является важной и интересной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза энергоемких фуразанилпиразолов и тетразолилпиразолов¹ содержащих в качестве эксплозифорных групп $-\text{NO}_2$, $-\text{NHNO}_2$, также $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и другие группы, изучению влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявлению закономерности структура-свойства.

2.1 Синтез *N*-незамещенных фуразанил- и (тетразолил)нитропиразолов

К началу нашего исследования среди имеющегося разнообразия пиразолсодержащих структур имелся очень узкий круг моонитропиразолов, содержащих в положении 3(5) в качестве заместителя азольный фрагмент, связанный связью С–С [1, 69–72], а С–С-связанные 3(5)-азолил-4,5(3)-динитропиразолы были представлены всего несколькими примерами (рис. 2.1) [37, 46, 47, 74, 88].

¹ В обсуждении результатов соединения названы не по номенклатуре IUPAC, т.к. базовым циклом, участвующим в превращениях является пиразол, а остальные гетероциклы выступают как заместители.



R = H, F, NF₂, CH₂Ac

Рисунок 2.1 Структуры известных в литературе би(динитропиразолов).

2.1.1 Производные 3(5)-(3-метил-фуразан-4-ил)пиразола [89]

Настоящая глава посвящена разработке методов синтеза нитропиразолов, содержащих в положении 3(5) фуразанильный фрагмент. До начала нашей работы 3(5)-фуразанилпиразолы известны не были, тогда как несколько примеров производных 1-[90,91] и 4-(фуразанил)пиразолов [32] описаны в литературе. В качестве исходного соединения нами был использован фуразан **1** [89], и изучено его нитрование.

Как известно [92, 93], фуразанильный фрагмент как заместитель близок по свойствам трифторметильной группе. Обладая электроноакцепторным эффектом, он не склонен к существенному сопряжению с заместителями. Согласно литературным данным, при нитровании 3-фенил-4-R-фуразанов образуется смесь трех возможных региоизомерных мононитрофенильных производных, причем с преимущественным содержанием *para*-изомера [94, 95]. По-видимому, слабый мезомерный эффект фуразанового цикла как заместителя оказывает более существенное ориентирующее влияние при электрофильной атаке на связанный с ним бензольный цикл, чем его электроноакцепторный эффект. Однако введение второй нитрогруппы в бензольный цикл затруднено, а третьей – невозможно, что определяется именно электроноакцепторным эффектом фуразанового цикла [94]. Наличие фуразанового цикла при атоме азота пиррольного цикла не изменяет существенным образом регионаправленности атаки нитрующих реагентов, однако препятствует введению более чем двух нитрогрупп в пиррольный фрагмент молекулы [96]. В то же время, ранее было показано, что в 4-фуразанилпиразоле одна или две нитрогруппы могут быть инсталлированы к пиразольному циклу с использованием смеси 100% HNO₃ и олеума [32]. Таким образом, введение фуразанового цикла в качестве заместителя к (гет)арильному циклу хотя и оказывает влияние на нитрование таких молекул, однако не препятствует полинитрованию связанного с ним пиразольного цикла.

Известно, что, в зависимости от типа нитрующего реагента, возможно региоселективное нитрование пиразольного цикла [1,69–72]. Наиболее активным к электрофильному нитрованию является положение 4 пиразольного цикла, в которое входит нитрогруппа даже при наличии в *орто*-положении электроноакцепторной группы. Действительно, при обработке соединения **1** смесью 100% HNO₃ и 93% H₂SO₄ при 80–85

°С в течение 4 ч 4-нитропроизводное **2** было получено с выходом 81% (схема 2.1). При увеличении продолжительности нитрования до 10 ч выход практически не изменился (82%). Использование смесей на основе менее концентрированной азотной кислоты приводит к снижению выхода и неполной конверсии исходного соединения **1**. Так, при нитровании смесью 70% HNO₃ и 93% H₂SO₄ в течение 4 ч выход продукта **2** составил лишь 60%.

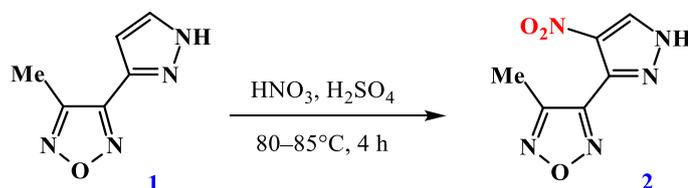


Схема 2.1

Одной из характерных особенностей 1*H*-пиразолов, кардинально отличающих их от других NH-азолов, является способность образовывать стабильные *N*-нитропроизводные. *N*-Нитропиразолы играют важную роль в направленной функционализации пиразольного цикла за счет реакции *кине*-замещения и миграции N→С нитрогруппы [1, 69–72].

Обычным приемом введения *N*-нитрогруппы в пиразольный цикл является использование в качестве нитрующего реагента ацетил- или трифторацетилнитратов [1,69–72]. Не стал исключением и наш объект исследования. Обработка соединения **2** смесью HNO₃/Ac₂O/CF₃COOH [97] при 5–10 °С через 2 ч дает желаемый *N*-нитропиразол **3** с выходом 92% (схема 2.2). Замена в указанной смеси уксусного ангидрида на трифторуксусный ангидрид приводит к понижению выхода до 85%.

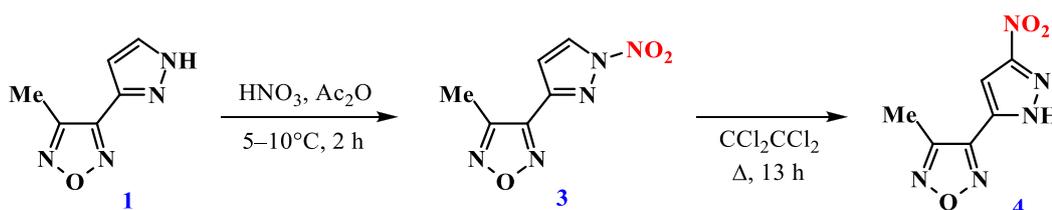


Схема 2.2

Наиболее сложно осуществить введение нитрогруппы в соседнее с атомом азота цикла положение 3(5) при свободном положении 4. Тем не менее, данную реакцию удается провести селективно. Это достигается путем термической перегруппировки соответствующих *N*-нитропиразолов, протекающей в среде кипящих растворителей при температуре от 100 до 200 °С [1, 69–72]. Фактором, определяющим эффективность конкретной реакции, является удачных подбор растворителя. При термоллизе *N*-нитропиразола **3** в декалине (т. кип. 186 °С) в течение 13 ч (до полного расходования исходного соединения **3**, контроль методом ТСХ) желаемый продукт **4** был получен с

выходом 40%. При использовании анизола (т. кип. 154 °С) для завершения реакции также потребовалось 13 ч, а выход составил 51%. И в том и в другом случае наблюдается значительное осмоление. Мы нашли, что наиболее подходящим растворителем для получения соединения **4** является тетрахлорэтилен (т. кип. 121 °С). В этом растворителе реакция завершается за 32 ч кипячения, приводя к образованию продукта **4** с выходом 81%.

Таким образом, получены все синтетически возможные изомеры 3(5)-фуразанилзамещенных моонитропиразолов. Положение нитрогруппы значительно влияет на свойства этих соединений. Так, 4-нитропиразол **2** имеет наибольшую температуру плавления. По мере удаления нитрогруппы от фуразанового цикла она снижается. Минимальное значение характерно для *N*-нитропиразола **3**, что, по-видимому, вызвано отсутствием сильных водородных связей.

Отчетливое влияние нитрогруппы прослеживается по данным спектроскопии ЯМР. В зависимости от положения нитрогруппы меняется распределение электронной плотности в пиразольном цикле и в целом его влияние на связанный с ним фуразанильный фрагмент. Известно, что в спектрах ЯМР ^1H 3-метил-4-*R*-фуразанов по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителя *R* сигнал протонов метильной группы смещается в слабое поле [98]. Из полученных данных следует, что в ряду моонитропроизводных акцепторные свойства максимальны у *N*-нитропиразольного фрагмента, поскольку в спектре соединения **3** сигнал протонов метильной группы расположен в наиболее слабом поле.

Согласно известной закономерности [70] в спектре ЯМР ^1H химические сдвиги атомов водорода пиразольного цикла обычно располагаются в последовательности: $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) > \delta(\text{H-4})$, что использовано нами для отнесения.

В спектрах ЯМР ^{13}C положение сигналов, соответствующих фуразанильному фрагменту молекул, практически не меняется от соединения к соединению. Отнесение сигналов атомов углерода в фуразанильном заместителе выполнено путем измерения КССВ протонов метильной группы с атомами цикла [98]. Распределение сигналов пиразольного цикла по спектру ЯМР ^{13}C находится в полном соответствии с установленными для нитропиразолов [70, 72, 73] закономерностями, когда $\delta(\text{C-3}=\text{N}(\text{sp}^2)) > \delta(\text{C-5}-\text{N}(\text{sp}^3)) > \delta(\text{C-4})$. Сигнал атома углерода, связанного с нитрогруппой, сильно уширен за счет квадрупольного взаимодействия $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$, что дополнительно облегчает его идентификацию.

В спектре ЯМР ^{14}N нитрогруппа при атоме углерода цикла проявляется в области от -19 до -30 м. д., тогда как сигнал *N*-нитрогруппы фиксируется в более сильном поле (от -60 до -70 м. д.).

Строение всех изомерных моонитропроизводных установлено методом

рентгеноструктурного анализа (рис. 2.2)². Соединения **2** и **3** содержат по одной молекуле в независимой части элементарной ячейки, тогда как в элементарную ячейку соединения **4** также включена молекула воды.

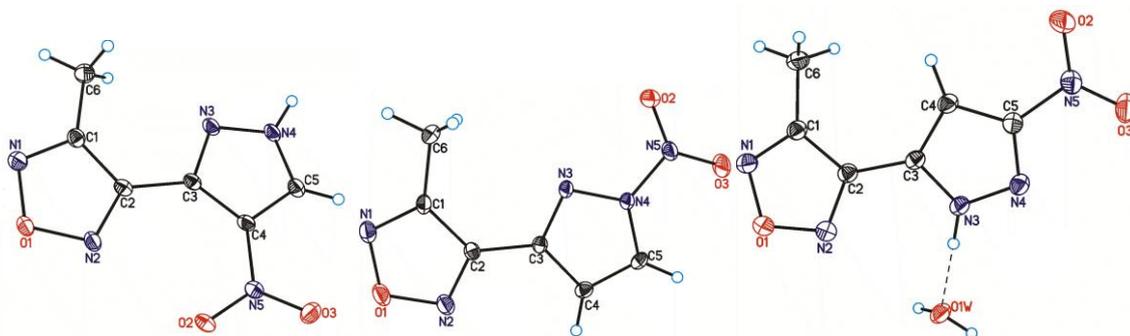


Рисунок 2.2 Молекулярная структура соединений **2** (слева), **3** (в центре) и **4** (справа) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Во всех трех молекулах нитрогруппа, будь это C–NO₂ или N–NO₂ группа, копланарна пиразольному циклу. Фуразановый и пиразольный циклы в моонитропроизводных **2** и **3** находятся в одной плоскости. В то же время для соединения **4** торсионный угол между гетероциклами (угол C(1)–C(2)–C(3)–C(4)) равен 19.5(2)°. Для более подробного анализа проведён квантово-химический расчет соединения **4** по программе GAUSSIAN [99] в рамках приближения M052X/aug-cc-pvdz, успешно использованного ранее для описания π-сопряженных гетероциклических систем [100–105]. Как видно по табл. 2-1, расчетные значения длин связей хорошо согласуется с экспериментом, за исключением связей N–O фуразанового цикла. Аналогичное явление отмечалось и ранее [106], однако разница в длинах связей N–O (что более важно) воспроизводится правильно. Согласно расчетам, для молекулы **4** оптимальным должно быть плоское строение, так как отсутствуют внутримолекулярные стерические напряжения. Фиксируемое в эксперименте отклонение от плоскости, вероятно, обусловлено имеющимися в кристалле межмолекулярными взаимодействиями и, в особенности системой водородных связей, где важную роль играет молекула воды, участвующая в H-связывании сразу с тремя молекулами соединения **4** [89].

Характер взаимодействия и сопряжения между циклами отражается на длине связи C(2)–C(3), связывающей гетероциклы (табл. 2.1). Сравнение трех изученных нитропиразолов показывает, что эта связь наиболее короткая в соединении **4**, несмотря на то, что его молекула в кристалле не плоская. Судя по распределению длин связей в пиразольном цикле, в молекуле **2** в делокализации в большей степени участвуют атомы N(4), C(5) и нитрогруппа, в то время как в молекуле **4** – все атомы пиразольного цикла и, как следствие, связь C(2)–C(3) вовлечена в π-сопряжение.

² Здесь и далее рентгено-структурный анализ и квантово-химические расчеты выполнены по нашей просьбе в рамках совместной работы в ИНЭОС РАН к.ф.-х.н. Супоницким К.Ю.

Таблица 2.1 Основные длины связей (Å) моно- и динитропроизводных пиразолов **2–4** и **7**

Связь	Соединение 2	Соединение 3	Соединение 4		Соединение 7
			Эксперимент	Расчет	
O(1)–N(1)	1.385(2)	1.3927(11)	1.3897(10)	1.353	1.3945(2)
O(1)–N(2)	1.383(2)	1.3771(11)	1.3746(10)	1.344	1.3747(2)
C(2)–C(3)	1.463(2)	1.4579(11)	1.4558(12)	1.454	1.4700(2)
C(3)–C(4)	1.420(2)	1.4269(11)	1.3856(12)	1.383	1.3846(2)
C(4)–C(5)	1.384(2)	1.3657(12)	1.3949(12)	1.407	1.4003(2)
N(4)–C(5)	1.333(2)	1.3773(11)	1.3314(11)	1.320	1.3180(2)
N(3)–N(4)	1.350(2)	1.3487(9)	1.3387(11)	1.321	1.3411(2)
N(3)–C(3)	1.338(2)	1.3302(11)	1.3625(11)	1.361	1.3453(2)

Ранее нами отмечалось, что разница длин связей N–O фуразанового цикла весьма чувствительна к донорно-акцепторным свойствам заместителей [106–111]. Максимальная разница $l(\text{O}(1)\text{--N}(1)) - l(\text{O}(1)\text{--N}(2)) = 0.0156 \text{ \AA}$, наблюдается для соединения **3**, а минимальная – для соединения **2** ($l(\text{O}(1)\text{--N}(1)) - l(\text{O}(1)\text{--N}(2)) = 0.002 \text{ \AA}$). В соответствии с этим, относительные электроакцепторные свойства изомерных нитропиразольных фрагментов снижаются в ряду: 1-нитро- > 3(5)-нитро- > 4-нитрозамещенные. Это согласуется с заключением, сделанным выше на основе данных спектроскопии ЯМР.

Наличие незамещенного эндоциклического атома азота в 3(5)-нитропиразолах позволяет проводить его дополнительную функционализацию, например, *N*-нитрование [1, 71]. Такое нитрование осуществляется ацилнитратами и всегда проходит селективно по атому азота цикла более удаленному от уже имеющейся нитрогруппы. При *N*-нитровании 4-нитроизомера **2** происходит образование *N*-нитропиразола **5**, в котором нитрогруппа занимает положение, наиболее удаленное от обоих заместителей (схема 2.3). Проведение нитрования при 5–10 °С азотной кислотой в смеси $\text{Ac}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$ дает продукт **5** с выходом 71%. Использование нитрующих смесей, содержащих трифторацетилнитрат (например, $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{AcOH}$, $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{O}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), приводит к снижению выхода до 64–68%. Вероятно, именно ацетилнитрат, а не трифторацетилнитрат наиболее эффективен в нашем случае.

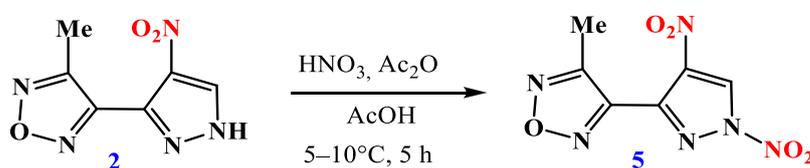


Схема 2.3

При *N*-нитровании соединения **4** ориентирующее влияние нитрогруппы превалирует над влиянием фуразанильного фрагмента, и образуется только соединение **6** (схема 2.4). Как и в предыдущем случае, наиболее эффективной оказалась смесь $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$, при использовании которой при 5–10 °С через 2 ч выход продукта **6** составил 65%.

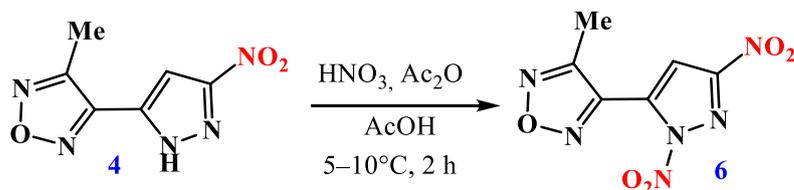


Схема 2.4

В отличие от *N*-нитрования, *C*-нитрование соединения **4** проходит в более жестких условиях. В смеси 70% HNO₃ / 85% H₂SO₄ за 5 ч нитрования при 80–85 °С на образование целевого динитропродукта **7** (схема 2.5) расходуется лишь 20–25% исходного соединения. Кипячение в смеси 100% HNO₃ / 95% H₂SO₄ в течение 5 ч позволяет значительно увеличить выход (до 89%).

Таким образом, получены все синтетически возможные изомеры 3(5)-фуразанилзамещенных динитропиразолов. Как и в случае моонитропроизводных, положение нитрогрупп определяет свойства этих соединений. Следует отметить, что введение второй нитрогруппы приводит к снижению температуры плавления на 30–60 °С. Наиболее низкоплавким оказался динитроизомер **6**.

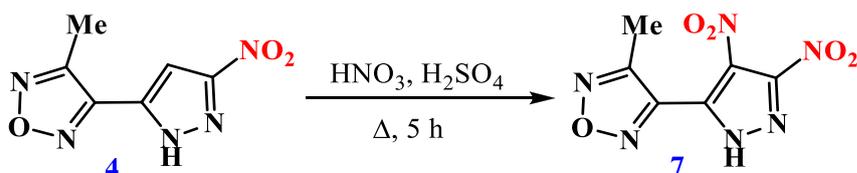


Схема 2.5

Как известно [112], накопление электроноакцепторных заместителей в пиразольном цикле приводит к возрастанию кислотных свойств. Для качественной оценки влияния фуразанильного фрагмента на NH-кислотность *N*-незамещенных 3-(фуразанил)нитропиразолов в рамках совместной работы по нашей просьбе в МГУ д.х.н. Беклемишевым М.К. и Далингером А.И. проведено потенциметрическое титрование растворов моонитропиразолов **2** и **4** и динитропиразола **7**. Значения рK_a определялись в одинаковых условиях (0.01 М растворы в 30% водном EtOH, табл. 2.2), для сравнения в этих же условиях исследовались ранее известные 4-нитро-, 3-нитро- и 3,4-динитропиразолы, не содержащие фуразанильного заместителя.

Полученные данные указывают, что присутствие электроноакцепторного метилфуразанильного фрагмента заметно увеличивает NH-кислотность нитропиразолов. Введение фуразанильного фрагмента в молекулы моонитропиразолов понижает значение рK_a на 0.5–0.8 единицы, а в случае динитропиразола - даже на 1.2 единицы, что, по-видимому, обусловлено отсутствием сопряжения из-за неплоского строения молекулы соединения **7**, в которой отсутствует +*M*-эффект фуразанового фрагмента.

Таблица 2.2 Значения pK_a нитропиразолов

Соединение	pK_a
3-Метил-4-(4-нитро-1 <i>H</i> -пиразол-3-ил)фуразан (2)	9.5
4-Нитро-1 <i>H</i> -пиразол	10.0
3-Метил-4-(3-нитро-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)фуразан (4)	9.2
3-Нитро-1 <i>H</i> -пиразол	10.0
3-(3,4-Динитро-1 <i>H</i> -пиразол-5-ил)-4-метил-фуразан (7)	7.3
3,4-Динитро-1 <i>H</i> -пиразол	8.5

В зависимости от взаимного расположения нитрогрупп в пиразольном фрагменте, положение соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C значительно различается, что, впрочем, находится в полном соответствии с литературными данными [1, 71]. Отнесение сигналов к конкретным атомам углерода С-3 или С-5 пиразольного цикла в спектре ЯМР ^{13}C соединения **5** осуществлялось по наличию прямой КССВ ($J_{\text{CH}}^1 = 210$ Гц) у наиболее сильнополюсного сигнала при 125.0 м. д. В спектре соединения **6** наиболее слабополюсный из «пиразольных» сигналов (151.2 м. д.) является уширенным, следовательно, относится к атому углерода, связанному с нитрогруппой. Эти данные в совокупности с упомянутыми выше закономерностями в спектрах ЯМР ^{13}C нитропиразолов позволяют приписать соединениям **5** и **6** строение 3- и 5-фуразанилпиразолов соответственно. В то время как в спектрах ЯМР ^{14}N *S,N*-динитроизомеров **5** и **6** наблюдается по два характеристичных сигнала, в спектре 3,4-динитроизомера **7** имеется один уширенный сигнал, обусловленный С-нитрогруппами.

Попытки вырастить кристаллы *S,N*-динитроизомеров **5** и **6** оказались безуспешными. Кристаллы *S,S'*-динитропроизводного **7**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены при его перекристаллизации из воды. Соединение кристаллизуется как гидрат (рис. 2.3). В отличие от мононитропроизводных, гетероциклические фрагменты молекулы **7** существенно развернуты относительно друг друга (торсионный угол С(1)–С(2)–С(3)–С(4) равен $-68.3(2)^\circ$) и обе нитрогруппы несколько выходят из плоскости пиразольного цикла (торсионные углы С(4)–С(5)–N(5)–O(2) и С(5)–С(4)–N(6)–O(4) равны 10.8° и 29.1° соответственно). При этом, несмотря на отсутствие π -сопряжения между циклами (связь С(2)–С(3) в молекуле **7** наиболее длинная среди исследованных нами соединений, табл. 2.1), разница в длинах связей N–O фуразанового цикла в соединении **7** наибольшая, что, вероятно, вызвано индуктивным эффектом динитропиразольного фрагмента.

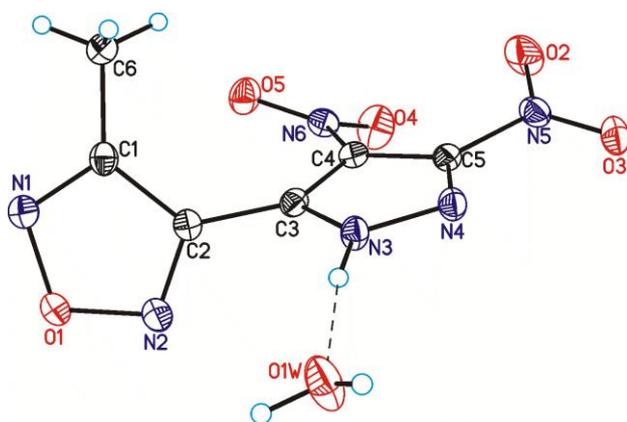


Рисунок 2.3 Молекулярная структура соединения **7** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Таким образом, разработаны методы синтеза всех синтетически возможных моно- и динитропроизводных 3(5)-(метилфуразанил)пиразола. Выявлены основные закономерности изменения свойств этих нитросоединений в зависимости от числа и положения нитрогрупп. Полученные *N*-нитропиразолы, а также *N*-незамещенные *C*-нитропиразолы представляют несомненный интерес для последующих трансформаций.

2.1.2 Синтез *C*-аминопроизводных фуразанилпиразолов [113]

Нитропиразолкарбоновые кислоты (НПКК) широко используются в синтезе как биологически активных продуктов, так и для получения высокоэнергетических соединений, в частности, для введения аминогруппы. В ряду энергоемких нитропиразолов наличие аминогруппы не только приводит к увеличению термостабильности, уменьшению чувствительности и в ряде случаев плотности такого рода соединений [114], но и позволяет осуществить их функционализацию дополнительными энергоемкими группами [12, 25, 39, 43].

Анализ литературы показывает, что среди имеющегося разнообразия НПКК к началу наших работ не существовало соединений, содержащих в качестве дополнительного заместителя гетероцикл при пиразольном цикле.

Настоящая глава посвящена синтезу и превращениям первого примера гетарилнитропиразолкарбоновых кислот – 3(5)-(3-метилфуразан-4-ил)-4-нитро-1*H*-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты (**8**).

Традиционными методами синтеза НПКК являются кислотное нитрование пиразолкарбоновых кислот [115–117] и окисление метильной группы в *C*-метилнитропиразолах [11, 118–122]. Однако в литературе отсутствуют сведения о синтезе как соответствующих метилнитропиразолов, так и пиразолкарбоновых кислот или их производных.

Наиболее распространенный метод синтеза 3(5)-замещенных пиразолкарбоновых кислот основан на взаимодействии различных гидразинов с синтетическими

эквивалентами ацилпировиноградных кислот (в основном сложных эфиров), которые, в свою очередь, могут быть получены конденсацией Кляйзена соответствующих метилкетонов с диалкилоксалатами [123]. Этот подход оказался эффективным и в нашем случае.

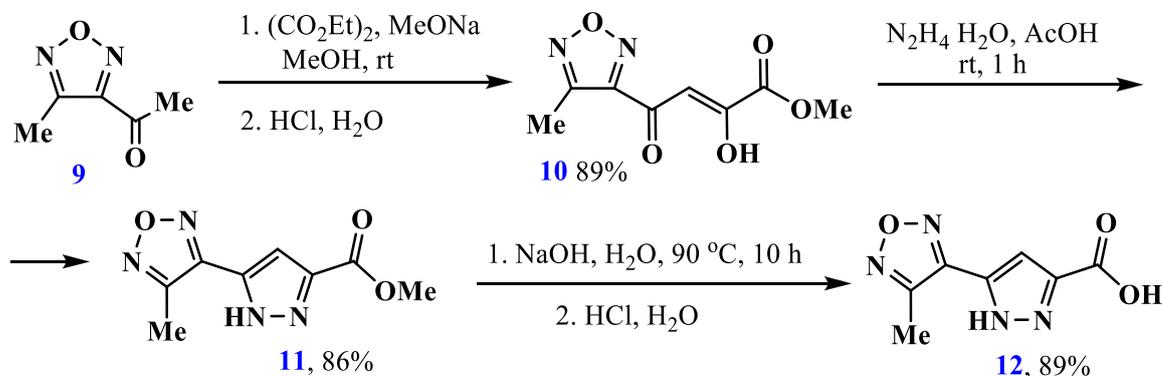
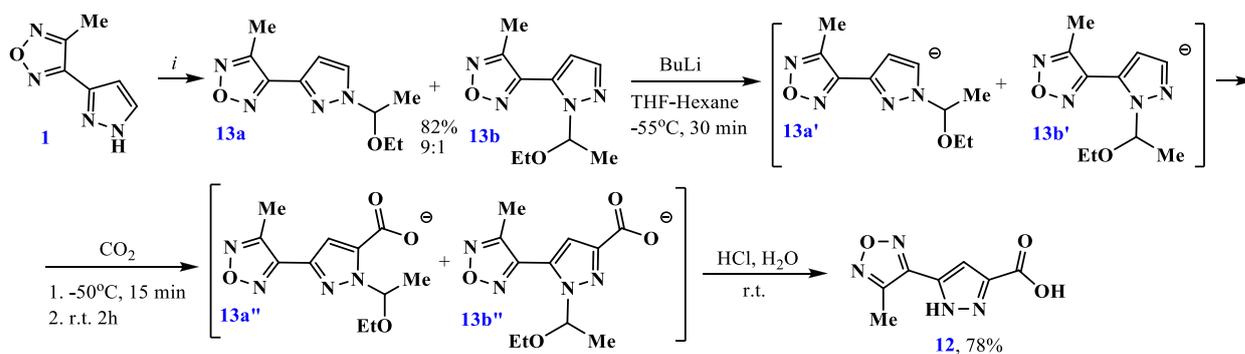


Схема 2.6

Действительно, конденсация доступного 3-ацетил-4-метилфуразана (**9**) [124] с диэтилоксалатом в присутствии NaOMe с высоким выходом привела к получению соответствующего метил(3-метил-фуразаноил-4)пирувата **10** (схема 2.6). Гетероциклизация β-дикетоэфира **10** гладко проходит при обработке гидразином с образованием эфира пиразолкарбоновой кислоты **11**. Последующий щелочной гидролиз этого эфира, дает целевую кислоту **12**. Суммарный выход кислоты **12** на три стадии, представленные на схеме 2.6, составил 67%.

Нами также показано, что кислота **12** может быть получена альтернативным способом, а именно, прямым карбоксилированием пиразольного цикла [125]. Получение пиразолкарбоновых кислот этим способом является частным случаем более общего метода функционализации пиразольного ядра, основанного на взаимодействии C-анионов N-замещенных пиразолов с электрофилами [126]. В качестве исходного соединения для синтеза кислоты **12** этим методом использовался N-незамещенный фуразанилпиразол **1** [89].



i: EtOCH=CH₂, CF₃CO₂H_{cat}, CH₂Cl₂, r.t., 24 h

Схема 2.7

Известно, что *N*-незамещенные арилпиразолы являются NH-кислотами (pK_a 13-14) [112], поэтому для получения только *C*-депротонированного пиразольного ядра в соединении **1** необходимо исключить возможность предварительного образования *N*-аниона введением к атому азота цикла легко удаляемой защитной группы. С этой целью кислотнo-катализируемым присоединением этилвинилового эфира к пиразолу **1** был получен соответствующий *N*-замещенный пиразол **13** в виде смеси 1,3- и 1,5-изомеров **13a** и **13b** (соотношение 9:1), схема 2.7. Для дальнейшей реакции эта смесь изомеров использовалась без разделения. *C*-Депротонирование пиразолов **13a** и **13b** под действием BuLi проходит в положение, соседнее с атомом азота цикла. Карбоксилирование образовавшихся анионов **13a',b'** при обработке CO₂ дает соответствующие карбанионы **13a'',b''**. Последующее кислотнo-катализированное удаление защитной группы позволило получить *N*-незамещенную фуразанилпиразолкарбоновую кислоту **12** с суммарным выходом 64% (схема 2.7).

Следует отметить, что в случае *N*-незамещенного пиразола **1** его обработка двумя эквивалентами BuLi и, затем, CO₂ приводит к принципиально иному результату. Под действием сильного основания соединение **1** образует *N*-анион **1'**, что препятствует *C*-депротонированию пиразольного ядра. Как иллюстрирует схема 2.8, в этом случае *C*-депротонированию подвергается метильная группа при фуразановом цикле, что типично для метилфуразанов [127, 128]. Образующийся карбанион **1''** при обработке CO₂ дает фуразанилуксусную кислоту **14**.

Таким образом, разработано два принципиально разных метода синтеза кислоты **12**. Заметим, однако, что метод, основанный на использовании в качестве прекурсора ацетилметилфуразана **9**, синтетически более удобен, т.к. не требует применения абсолютных сред и низких температур.

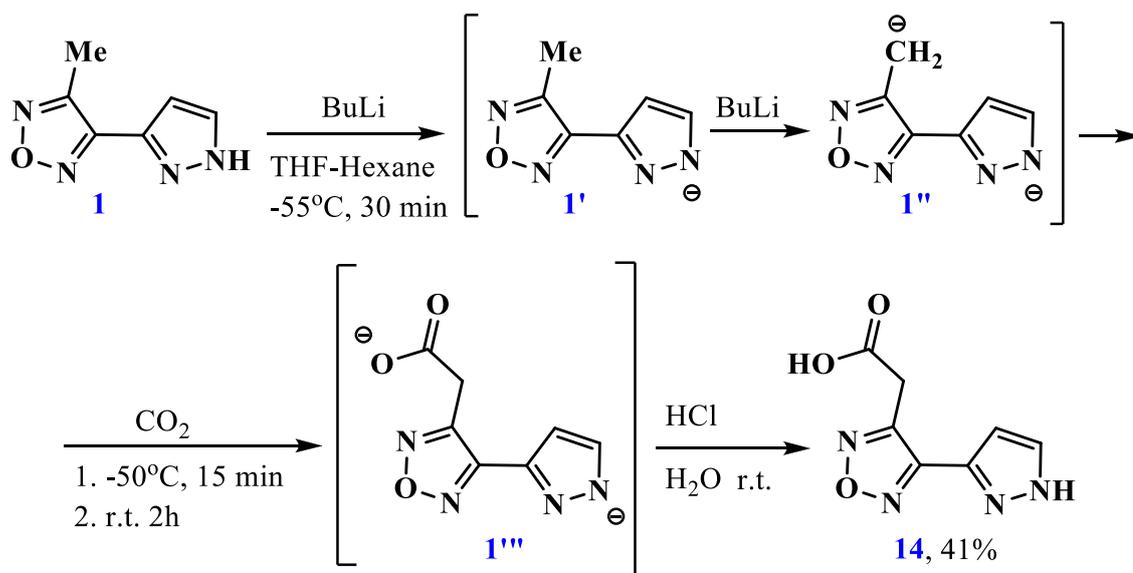


Схема 2.8

Нами показано, что при нитровании кислоты **12** серно-азотной смесью наряду с введением нитрогруппы в наиболее активное к действию электрофилов положение 4 [1, 69, 71, 72] происходит одновременное декарбоксилирование положения 3 пиразольного цикла. В результате образуется 3(5)-фуразанил-4-нитропиразол **2** (схема 2.9), полученный ранее нитрованием 3(5)-фуразанилпиразола **1** (см. главу 2.1.1). Примеры декарбоксилирования пиразолкарбоновых кислот в серно-азотных нитрующих смесях описаны в литературе. Однако, в отличие от нашей реакции, описанные процессы всегда сопровождалась *inco*-нитрованием [11, 115, 117, 129, 130].

Мы нашли, что получить нитропиразолкарбоновую кислоту **8** можно при нитровании метилового эфира **11**. По-видимому, сложноэфирная функция выполняет роль защитной группы при нитровании в сильнокислотных условиях и удаляется в результате кислотно-катализируемого гидролиза при разбавлении водой в процессе выделения (схема 2.10).

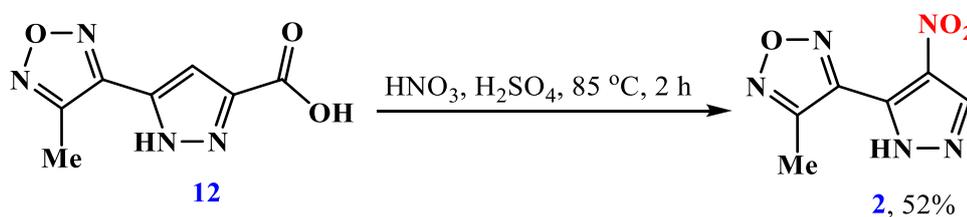


Схема 2.9

Известно, что характерной особенностью пиразолов является способность образовывать стабильные *N*-нитропроизводные по атому азота цикла. *N*-Нитропиразолы не только широко используются в синтетической химии пиразола [1, 69, 71, 72], но и являются экзогенными донорами оксида азота [131]. Так, в частности, недавно в опытах *in vivo* было показано, что благодаря способности генерировать NO в организме, *N*-

нитропиразолы способствуют восстановлению сетчатки глаза после ишемического инсульта, причем наибольшую активность проявляют производные пиразолкарбоновых кислот [132].

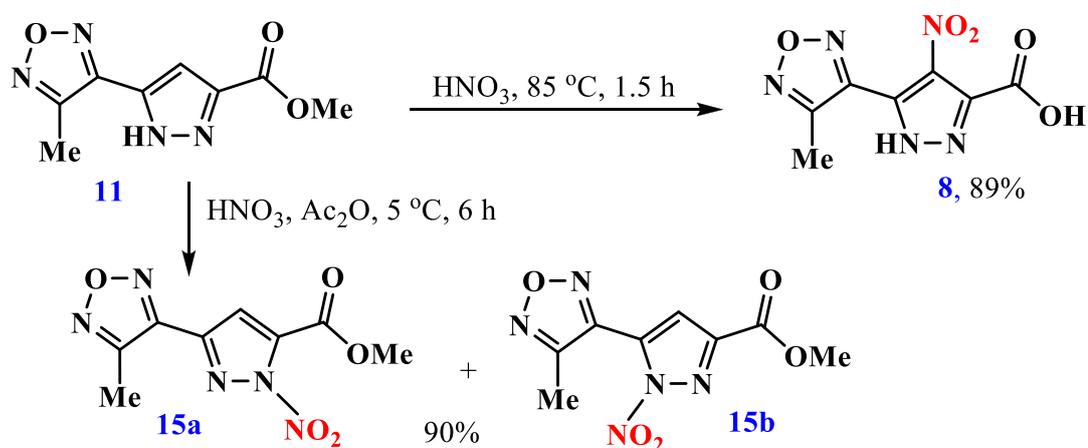


Схема 2.10

Нами найдено, что *N*-нитрование эфира **11** ацетилнитратом приводит к образованию двух изомерных *N*-нитропроизводных **15a** и **15b** в приблизительно равных соотношениях, схема 2.10 (по данным ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии). Однако разделить эти изомеры не удалось из-за их низкой стабильности в условиях хроматографии и кристаллизации. Следует отметить, что ранее лишь при *N*-нитровании 3(5)-метилпиразола [133] было зафиксировано образование смеси *N*-нитроизомеров. По-видимому, в случае метилового эфира **11** образование смеси изомеров происходит из-за конкурентного электроноакцепторного влияния двух близких по силе 3(5)-заместителей.

В соответствии со схемой 2.11, карбоксильная группа соединения **8** была превращена в аминогруппу. Ключевой стадией в этой последовательности, является перегруппировка Гофмана, эффективная для синтеза аминонитропиразолов [115, 118, 119, 121]. Метилловый эфир **16**, полученный из кислоты **8** и метанола в присутствии хлористого тионила, обрабатывали водным аммиаком. Реакцию проводили при 40 °C с добавлением метанола для улучшения растворимости эфира **16**. При обработке амида **17** гипобромитом натрия в воде проходит перегруппировка Гофмана, дающая аминонитропиразол **18** с высоким выходом.

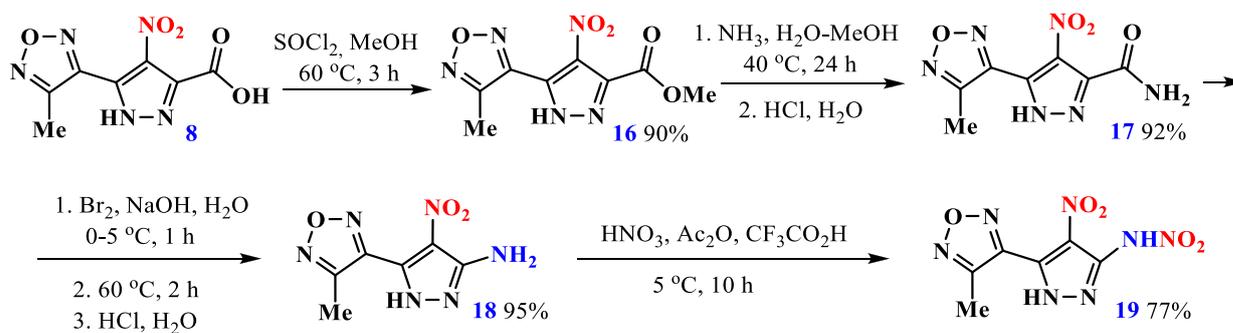


Схема 2.11

Как известно, нитраминопроизводные азолов представляют интерес в качестве высокоэнергетических соединений [3, 12, 25, 39, 43, 134–139]. Поэтому мы исследовали возможность *N*-нитрования аминопиразола **18**, имеющего два потенциальных центра нитрования – аминогруппу и NH-фрагмент цикла. Реакцию проводили с использованием ацетилнитрата в условиях, ранее применявшихся нами для получения *N*-нитропиразолов, имеющих фуразанильный заместитель. Оказалось, что, как и в случае моноциклических аминопиразолов [118, 119, 134], наличие в нитропиразоле **18** *C*-аминогруппы кардинально меняет направление нитрования. Реакция проходит исключительно по аминогруппе, не затрагивая NH-фрагмент пиразольного цикла, давая соответствующий нитрамин **19** с высоким выходом.

Таким образом, традиционные методы химии моноциклических нитропиразолов были адаптированы для синтеза 3(5)-(3-метилфуразанил-4)-4-нитро-1*H*-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты – первого представителя *C*-гетарилзамещенных пиразолов, одновременно содержащих две функциональные группы – CO₂H и NO₂. Показано, что наличие гетарильного заместителя при пиразольном цикле вносит свою специфику в его реакционную способность, однако не препятствует введению требуемых функциональных групп. Полученные данные могут быть полезны при планировании синтеза структурно-родственных соединений.

2.1.3 Синтез полностью *C*-нитрованного фуразанилпиразола [140]

Изучив модельную фуразанилпиразольную систему, содержащую в качестве второго гетероциклического фрагмента молекулы с 3-метилфуразановым заместителем мы перешли к соединению с 3-нитрофуразанильным заместителем (схема 2.12).

Введение нитрогрупп в пиразольный цикл соединения **20** [121], *C*-*C*-связанный с 3-нитрофуразаном, проводилось в условиях, оптимизированных в предыдущей главе 2.1.1, основываясь на результатах функционализации (метилфуразанил)пиразола **1**. Стратегия синтеза заключалась во введении нитрогруппы в 4 положение, *N*-нитровании с последующей перегруппировкой с образованием 3-нитропроизводного и донитровывании этого соединения с получением 3,4-динитропиразолилфуразана.

Синтез 4-нитропроизводного **21** осуществлялся обработкой соединения **20** смесью 100% HNO₃ и 93% H₂SO₄ при 80 °С в течение 1.5 часов с выходом 98%. Обработка соединения **20** смесью HNO₃ / Ac₂O / CF₃COOH при 5–10 °С через 2.5 часа дает желаемый *N*-нитропиразол **22** с выходом 97%. Перегруппировка *N*-нитропиразола **22** в кипящем тетрахлорэтилене приводит к желаемому продукту **23** с выходом 90% за 10 часов. Кипячение 3-нитропродукта **23** в смеси 100% HNO₃ / 92% H₂SO₄ в течение 5 часов позволяет ввести вторую *C*-нитрогруппу в пиразольный цикл, приводя к соединению **24** с выходом 71% (схема 2.12).

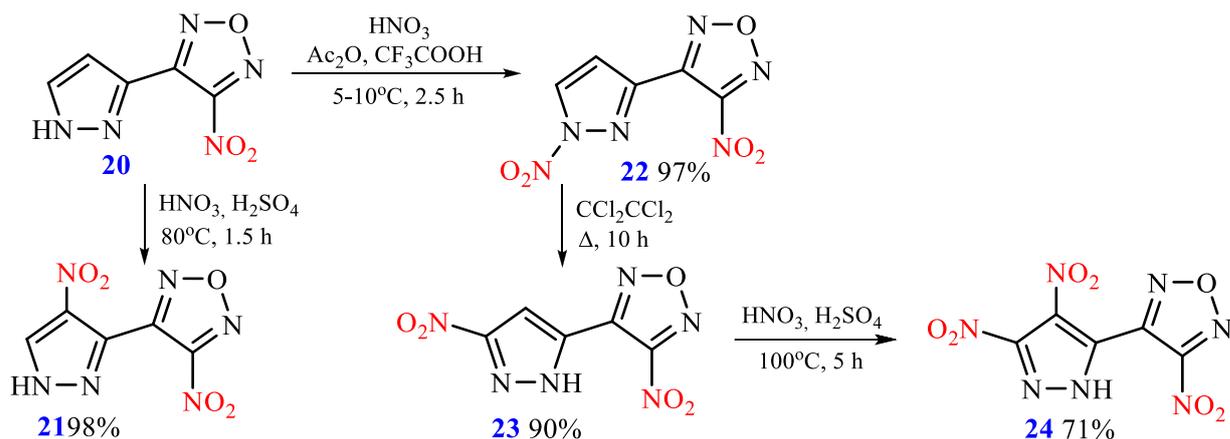


Схема 2.12

Таким образом, нами показано, что введение нитрогрупп (как одной, так и двух) в пиразольный фрагмент различных пиразолилфуранов осуществимо, используя классические методы нитрования в ряду пиразола. Строение соединений **21–24** было доказано совокупностью данных элементного анализа и спектральных характеристик.

2.1.4 Синтез нитропроизводных 3(5)-(тетразол-1-ил)- и 3(5)-(тетразол-5-ил) пиразолов [141]

Учитывая многогранность областей использования производных тетразола [142, 143], особенно в синтезе высокоэнергетических соединений [144], представлялось целесообразным синтезировать и изучить соединения, являющиеся комбинацией тетразольного и *N*-незамещенного пиразольного циклов с нитрогруппами при атомах углерода последнего. Поэтому настоящая глава посвящена разработке эффективных методов синтеза таких соединений (рис. 2.4), где указанные циклы соединены связью С–N (тип **A**) или С–С (тип **B**), и изучение их свойств.

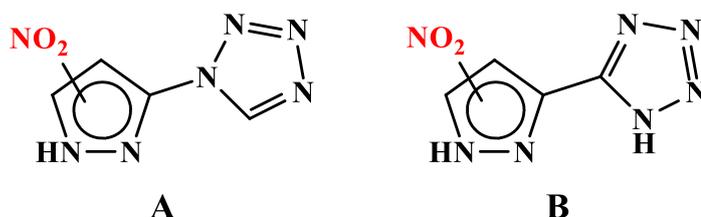


Рисунок 2.4 Типы целевых тетразолилпиразолов.

Следует отметить, что в литературе к началу нашей работы описано всего два соединения таких типов, а именно 4-нитро-3-(тетразол-1-ил)-1*H*-пиразол (**25**) [145] и 4-нитро-3-(тетразол-5-ил)-1*H*-пиразол (**26**) [21]. Как демонстрирует схема 2.13, ключевой стадией литературных методов формирования гетероядерной системы является образование тетразольного цикла из соответствующих амино- и цианопиразолов **27** и **28**, уже содержащих нитрогруппу. Альтернативным методом синтеза нитропроизводных 1- и 5-тетразолилпиразолов типа А и В может служить широко используемая для получения нитропиразолов реакция нитрования [1, 70, 71].

Известно, что прямое кислотное нитрование позволяет эффективно вводить нитрогруппу в положение 4 пиразольного цикла, тогда как *N*-нитрование ацилнитратами с последующей термоизомеризацией *N*-нитропиразолов является универсальным методом синтеза 3(5)-нитропиразолов [1, 69–72]. Комбинация этих двух методов позволяет получать динитропиразолы. В предыдущих главах нами было показана применимость этих методов для фуразанилпиразолов. Возможность их использования для получения изомерных тетразолилпиразолов показана в этой главе.

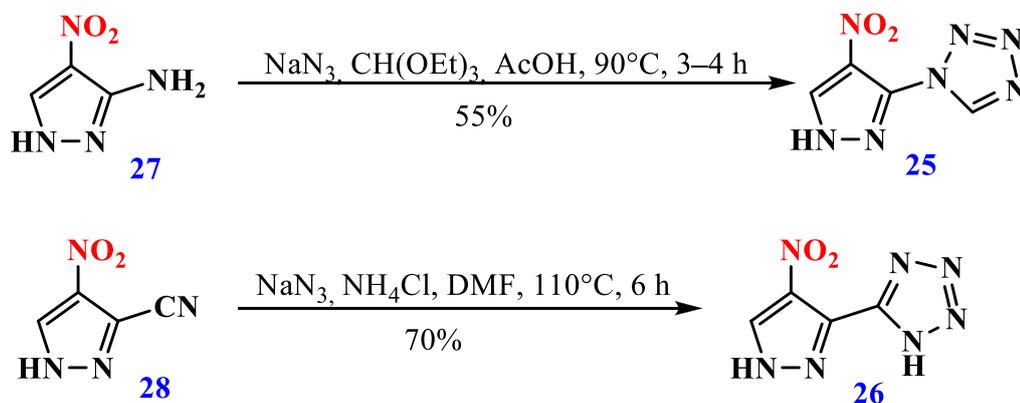


Схема 2.13

Мы начали свое исследование с нитрования 3(5)-(1*H*-тетразол-1-ил)-1*H*-пиразола (**29**) [145]. Тетразол как заместитель обладает сильным электроноакцепторным эффектом [146], дезактивируя связанный с ним пиразольный цикл к электрофильной атаке. Учитывая это, мы попытались применить для нитрования пиразола **29** условия, аналогичные тем, что использовались при нитровании 3(5)-нитропиразола до 3(5),4-динитропиразола [147] (конц. H_2SO_4 и HNO_3 , 100 °C, 4 ч). Однако в этих условиях происходит полная деструкция исходного соединения, которая сопровождается

интенсивным газовыделением и выбросом реакционной смеси. Использование чистой конц. HNO_3 (20–25 °С, 8 ч) приводит лишь к медленному разложению пиразола **29**, образование нитропроизводного **25** не фиксируется (контроль спектроскопией ЯМР ^1H).

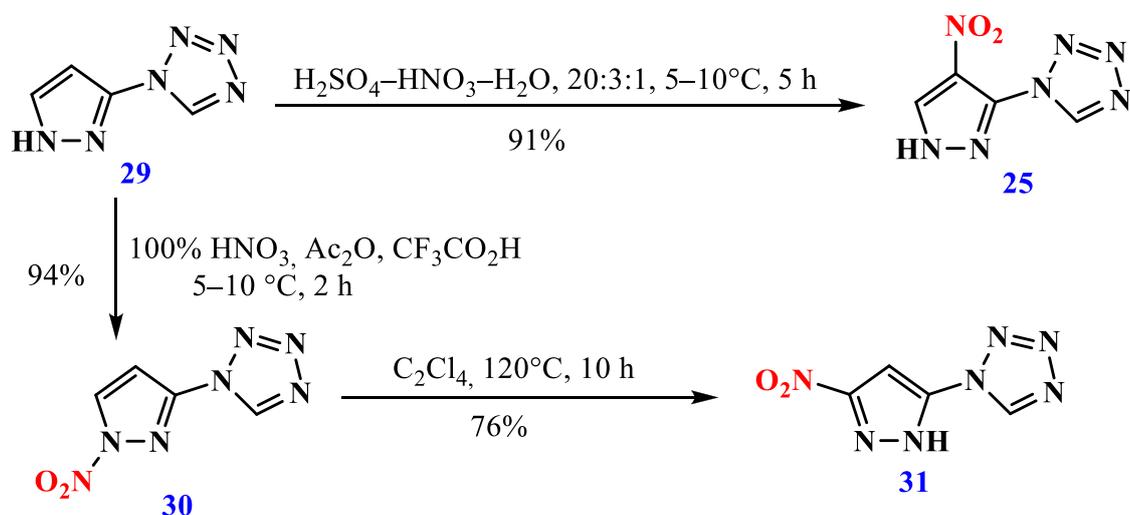


Схема 2.14

Нами впервые показано, что нитрование пиразолов, содержащих сильный электроноакцепторный заместитель, может успешно протекать в мягких условиях. Оказалось, что нитропиразол **25** может быть получен с высоким выходом из соединения **29** при обработке нитрующей смесью, состоящей из H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O в соотношении 20:3:1, не при нагревании, а, наоборот, при охлаждении до 5–10 °С и выдерживании в течение 5 ч (схема 2.14). В то же время увеличение продолжительности реакции до 48 ч приводит к полной деструкции соединения **25**. Известно, что пиразольный цикл исключительно устойчив в реакциях нитрования [1, 69–72], поэтому наблюдаемая деструкция соединений **25** и **29**, очевидно, обусловлена лабильностью тетразолильного фрагмента этих молекул. Тем не менее, в найденном нами узком интервале условий процесс образования продукта **25** превалирует над деструктивными реакциями.

Значительный интерес для химии нитропиразолов представляют С-4 незамещенные 3(5)-нитропиразолы из-за высокой реакционной способности атома С-4 в реакциях электрофильного замещения и, в частности, нитрования [1, 69–72]. Как уже упоминалось выше, хорошо известным методом получения 3(5)-нитропиразолов является перегруппировка N-нитропиразолов при термоллизе их разбавленных растворов в высококипящих растворителях. Необходимый для осуществления этой реакции N-нитропиразол **30** с выходом 94% получен нами N-нитрованием пиразола **29** ацетилнитратом по методике [145]. При изучении термоллиза 5–10% растворов нитропиразола **30** оказалось, что использование в качестве растворителя бензонитрила, анизола, о-дихлорбензола и температуры 160–180 °С, то есть условий изомеризации 1,3-динитропиразола в 3,5-динитропиразол [147], приводит к полному разложению нитропиразола **30**. Однако использование тетрахлорэтилена в качестве растворителя и

температуры 120 °С не только позволило получить целевой 3(5)-нитропиразол **31** с высоким выходом (схема 2.14), но и выделить это соединение из реакционной смеси простым фильтрованием.

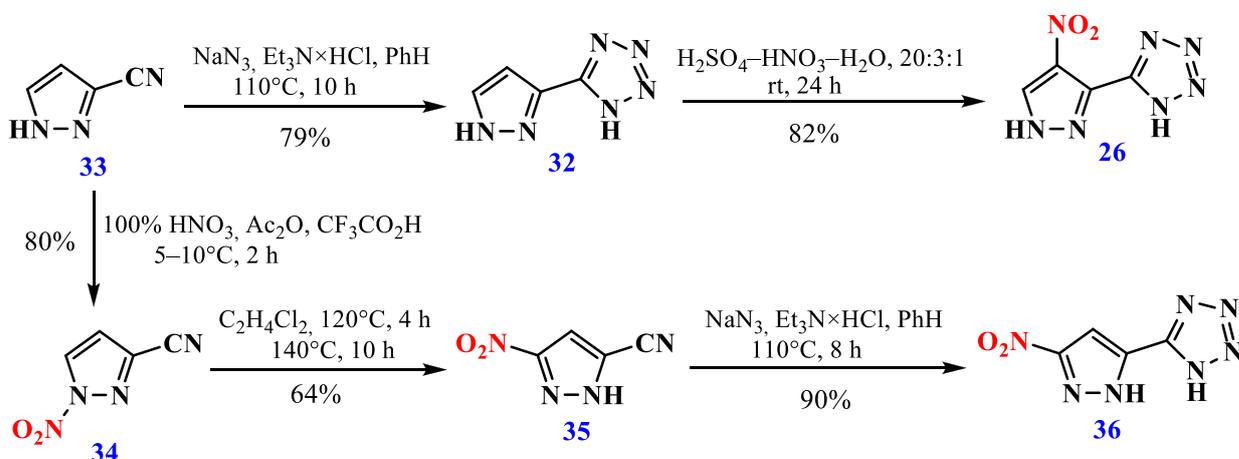


Схема 2.15

Такие же подходы к синтезу изомерных мононитропроизводных использованы для получения 4- и 3(5)-нитропроизводных гетероядерной системы типа В. Ключевым соединением для их осуществления является *C,N*-незамещенный 3(5)-(тетразол-5-ил)-1*H*-пиразол (**32**). В работе [148] описан его синтез из 3(5)-цианопиразола (**33**) в ДМФА действием NaN_3 - ZnBr_2 при 170°C в условиях микроволнового излучения. Однако кроме спектра ЯМР ^1H других характеристик пиразолилтетразола **32** не приведено. Проведенное нами исследование показало, что для синтеза соединения **32** из цианопиразола **33** возможно использование более мягких условий. Так, обработка нитрила **33** системой $[\text{Et}_3\text{NH}^+\text{N}_3^-]$ в кипящем толуоле [149] (то есть при 110°C) позволила получить соединение **32** с выходом 79% (схема 2.15).

При изучении нитрования пиразола **32** оказалось, что применение условий, найденных нами для синтеза соединения **25**, столь же эффективно и в этом случае. При комнатной температуре реакция заканчивается за 1 сутки с образованием 4-нитропроизводного **26** с выходом 82% (схема 2.15). В то же время попытка *N*-нитрования ацетилнитратом в различных условиях [145] пиразола **32** для получения соответствующего *N*-нитропиразола неожиданно закончилась неудачей – произошло полное разложение реакционной смеси с интенсивным газовыделением. Возможной причиной этого является наличие в тетразольном цикле соединения **32** незамещенного атома азота, что в условиях *N*-нитрования могло привести к образованию нестабильного «*N*-нитротетразола».

Поэтому для получения 3(5)-нитропроизводного типа В нами использован подход, ранее описанный для синтеза его 4-нитроизомера (схема 2.13) [21], где ключевой стадией формирования 5-(пиразолил)тетразольной системы является [3+2]-циклоприсоединение HN_3 к цианопиразолу, уже содержащему группу NO_2 . Необходимый для этого 3(5)-нитро-

5(3)-цианопиразол (**35**) получен нами N-нитрованием нитрила **33** с последующей термоизомеризацией 1-нитро-3-цианопиразола (**34**) (схема 2.15) с суммарным выходом продукта ~ 50%. Синтез целевого 3(5)-нитро-5(3)-(1*H*-тетразол-1-ил)-1*H*-пиразола (**36**) осуществлен так же, как и получение его аналога – пиразола **32**, не содержащего нитрогруппы (схема 2.15). Таким образом на основании нитрования пиразольного цикла в сочетании с перегруппировкой N-нитропроизводных нами разработаны эффективные методы синтеза всех возможных С-мононитропроизводных 3(5)-(тетразол-1-ил)- и 3(5)-(тетразол-5-ил)пиразолов типа А и В.

Как уже указывалось выше, наличие незамещенного атома углерода С-4 в 3(5)-нитропроизводных **31**, **36** теоретически позволяет ввести еще одну нитрогруппу с помощью кислотного нитрования. Однако наличие двух сильных электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы и тетразольного цикла) при пиразольном цикле приводит к его значительной дезактивации по отношению к нитрующим реагентам. Наши попытки ввести в положение 4 вторую нитрогруппу (схема 2.16) оказались безуспешными. В мягких условиях (HNO_3 , $\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4$, 20–50 °С) соединения остаются в реакционной смеси в неизменном виде, тогда как в жестких условиях ($\text{KNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, 90–110 °С) они разлагаются.

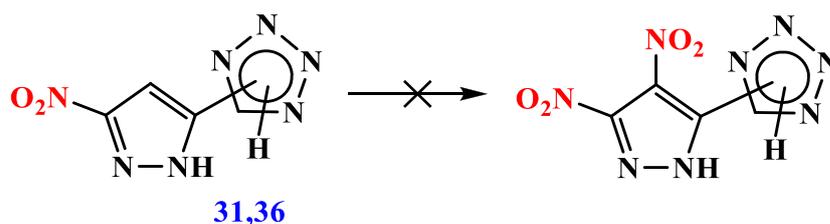


Схема 2.16

В поисках других путей получения динитропроизводных гетеросистем А и В было решено уменьшить электроноакцепторность пиразольного цикла за счет восстановления 3(5)-нитрогруппы. Обработка нитропроизводных **31** и **36** гидразином в присутствии солей железа [150] позволила получить желаемые амины **37** и **38** (схема 2.17). Введение аминогруппы в пиразольный цикл коренным образом изменило его реакционную способность. Нитрование соединений **37** и **38** в мягких условиях ($\text{HNO}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 5–10 °С) позволило одновременно ввести две нитрогруппы: одну – в положение 4 пиразольного цикла, другую – в аминогруппу (схема 2.17). Причем выход продуктов нитрования зависит от того, как связаны гетероциклы в молекуле. В случае, когда тетразольный цикл присоединен к пиразолу связью С–N, то есть является более электроноакцепторным заместителем, выход нитронитрамина **39** составляет 51%. В то же время нитрование соединения **38**, где тетразольный цикл присоединен связью С–С, то есть оказывает меньшее электроноакцепторное влияние, происходит более эффективно, приводя к динитропродукту **40** с выходом 83%.

Полученные данные позволяют выявить ряд закономерностей в спектрах ЯМР ^{13}C (тетразол-1-ил)- и (тетразол-5-ил)пиразолов, полезных для установления строения новых соединений этого типа. Так, наличие 1-тетразольного заместителя в положении 3(5) пиразольного цикла приводит к слабопольному сдвигу сигнала пиразольного атома углерода, несущего этот заместитель, на 3–8 м. д. более сильному, чем наличие 5-тетразольного заместителя, что говорит о более выраженном электроноакцепторном влиянии С–N-связанного тетразольного фрагмента на распределение электронной плотности в пиразоле.

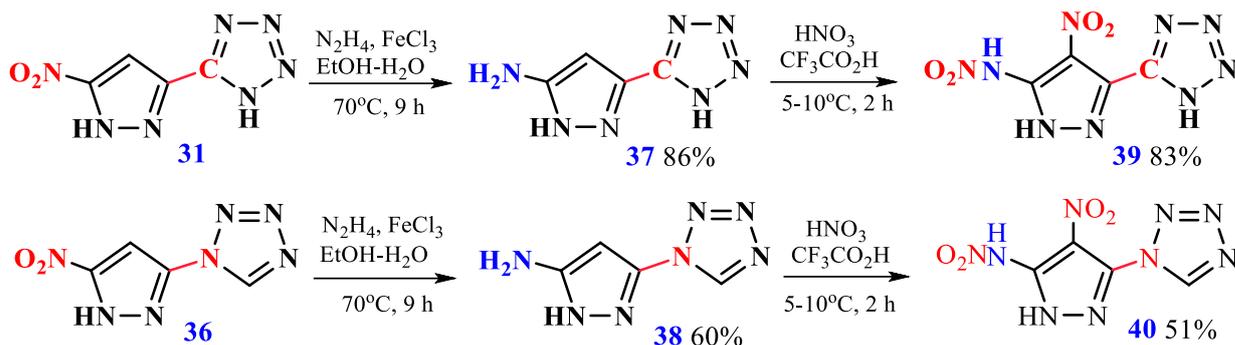


Схема 2.17

Введение нитрогруппы в пиразольный цикл вызывает слабопольный сдвиг сигнала атома углерода, несущего эту нитрогруппу. Для атома С-4 пиразола этот сдвиг составляет ~ 28–30 м. д., тогда как для атома С-3 это значение несколько ниже – 19–20 м. д., что соответствует закономерностям, типичным для моноциклических нитропиразолов [1,70,71]. Замена 3(5)-нитрогруппы на аминогруппу практически не сказывается на химическом сдвиге связанного с ней атома углерода, однако приводит к сильнопольному сдвигу сигнала соседнего с ним атома углерода С-4 на 14–16 м. д.

Введение нитрогруппы в 3(5)-аминопиразолы **37**, **38** по атому С-4 углерода и группе NH_2 вызывает сильный слабопольный сдвиг сигнала атома углерода С-4 на 36–38 м. д. в спектрах соответствующих продуктов с одновременным сильнопольным сдвигом сигнала атома углерода, несущего группу NHNO_2 на 6–11 м. д. Аналогичное явление наблюдалось нами в ряду моноциклических нитропиразолов: $|\delta(\underline{\text{CNH}}_2) - \delta(\underline{\text{CNHNO}}_2)| = 9\text{--}13$ м. д. [118,119].

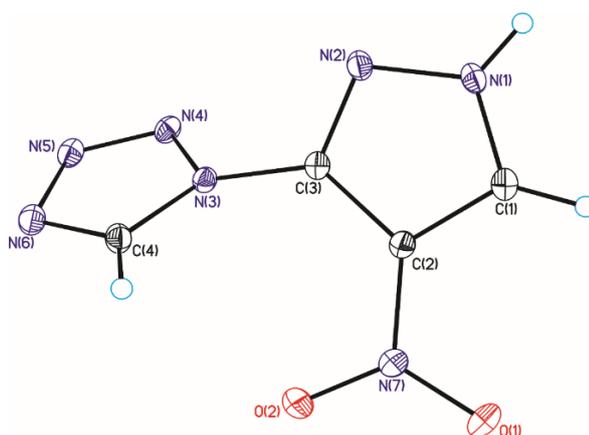


Рисунок 2.5. Молекулярная структура соединения **25** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Строение соединения **25** также однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Симметрично независимая часть элементарной ячейки этого соединения содержит одну молекулу, общий вид которой приведен на рис. 2.5. В молекуле этого соединения нитрогруппа копланарна пиразольному циклу, а тетразольный фрагмент развернут на 49° . Распределение длин связей внутри пиразольного цикла свидетельствует о преимущественной делокализации распределения электронной плотности между атомом N(1) и нитрогруппой (таблица 2.3).

Таблица 2.3 Длины связей (Å) в пиразольном фрагменте и относительная ориентация циклов ($^\circ$) в молекуле **25**.

Связь или угол	Соединение 25
C(3)–N(3)	1.410(2)
N(1)–C(1)	1.333(2)
C(1)–C(2)	1.383(2)
C(2)–C(3)	1.411(2)
C(3)–N(2)	1.323(2)
N(1)–N(2)	1.359(2)
C(2)–C(3)–N(3)–C(4)	49.0(2)

Таким образом в результате исследования разработаны новые эффективные методы синтеза *N*-незамещенных изомерных нитро-(1*H*-тетразол-1-ил)- и нитро-(тетразол-5-ил)пиразолов, основанные на *C*- и *N*-нитровании пиразольного цикла.

2.2 *N*-Функционализация фуразанил- и тетразолилнитропиразолов

2.2.1 *N*-Аминирование фуразанил- и тетразолилнитропиразолов [141, 151]

Важным направлением *N*-функционализации нитропиразолов является *N*-аминирование. Введение *N*-NH₂-группы приводит к (i) существенному увеличению энтальпии образования; (ii) ликвидации кислого NH протона (iii) повышению термостабильности молекулы. Анионы NH-нитропиразолов являются амбидентными, что в случае несимметрично замещенных производных может приводить к получению смеси

региоизомерных *N*-NH₂-продуктов.

N-Аминопиразолы являются интересными полупродуктами для органического синтеза, а также находят практическое применение, что подробно рассмотрено в обзорах [152, 153]. Для *N*-аминирования нитропиразолов обычно используют гидросиламин-*O*-сульфо кислоту [68,1 54–157] или *O*-тозилгидросиламин [66, 68, 158]. Первый реагент более удобен, т.к. более атом-экономичный и позволяет проводить аминирование в водной среде, однако эффективность его применения зависит от *pK_a* реагирующей NH-кислоты [154, 155].

Следует отметить, что существует лишь несколько примеров *N*-аминирования несимметрично замещенных *N*-анионов нитропиразолов, содержащих дополнительные заместители, в которых фиксировалось образование двух *N*-региоизомеров [154,155]. Так, при *N*-аминировании 3(5)-нитропиразолов, как содержащих донорную 5(3)-метильную группу, так и без заместителя, образуется практически один изомер, в котором *N*-аминогруппа находится у атома азота, удаленного от нитрогруппы (соотношение изомеров 15:1). В случае 4-нитро-3(5)-*R*-пиразолов, содержащих донорный заместитель (*R* = Me, NH₂), при *N*-аминировании образуются либо эквимольные смеси *N*-региоизомеров (*R* = Me; соотношение 1:1), либо наблюдается незначительное доминирование одного из них (*R* = NH₂; соотношение 5:2).

Нами показано, что соединение **2** реагирует с гидросиламин-*O*-сульфо кислотой при 60 °C за 4 ч (схема 2.18). При этом образуется два региоизомерных продукта аминирования **41a** и **41b**³ в (ЯМР контроль реакционной смеси), с превалированием изомера **41a**, где аминогруппа удалена от имевшихся в пиразоле заместителей. Суммарный выход изомеров **41a** и **41b** при аминировании в буферном растворе на основе системы NaOH–KH₂PO₄ (2:1) составил 80%, а при использовании NaOH–H₃BO₃ (2:1) выход возрос до 89%. Однако соотношение изомеров **41a** и **41b** не меняется и составляет 4:1. Изомеры могут быть разделены дробной кристаллизацией. Тем не менее, хроматографическое выделение продуктов более эффективно.

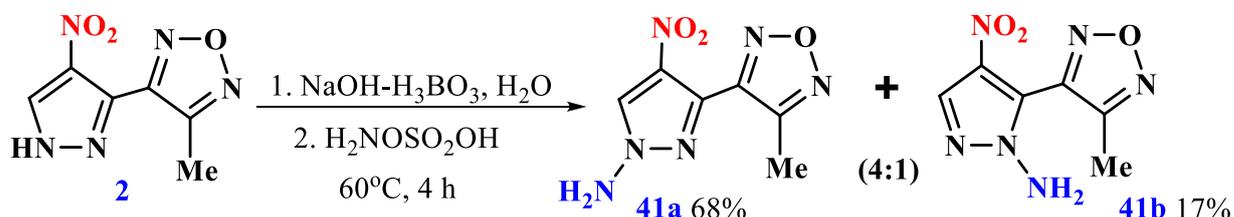


Схема 2.18

Региоселективность аминирования нитропиразола **4** немного ниже, чем у изомерного бицикла **2**. Соотношение образующихся продуктов **42a** и **42b** (схема 2.19) составляет 1:3, соответственно. Суммарный выход аминов **42a,b** в буферном растворе на

³ Здесь и далее изомер **a** соответствует продукту с *N*-заместителем, наиболее удаленным от постоянного заместителя, т. е. фуразанового фрагмента, а изомер **b** –изомеру где эти заместители сближены.

основе NaOH–KH₂PO₄ достигает 83%, тогда как при использовании NaOH–H₃BO₃ не превышает 46%.

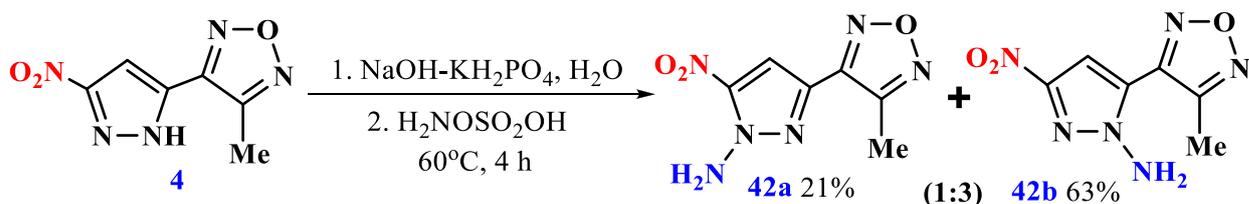


Схема 2.19

Аминирование динитропиразола **7** проходит селективно (ЯМР контроль реакционной смеси). При проведении реакции при 60 °С в течение 4 ч в буферном растворе на основе NaOH–KH₂PO₄ выход единственного продукта *N*-аминирования **43**, выпадающего из реакционной смеси, составляет 49% (схема 2.20). Как понижение температуры реакции (40 °С), так и ее повышение (80 °С), приводит к снижению выхода до 20–25%. Экстракцией реакционной смеси может быть выделено дополнительно 3–7% соединения **43**, а также исходный пиразол **7** (5–10%). Аминирование в буферном растворе NaOH–H₃BO₃ не эффективно. Большая часть исходного пиразола **7** остается неизменной, и образуется не более 11% целевого амина **43**. Возможно причина снижения выхода этого продукта *N*-аминирования в сравнении с аминированием мононитропиразолов **2** и **4** заключается в пониженной нуклеофильности динитропиразола **7**. В результате увеличивается доля побочных процессов, связанных, например, с нуклеофильным замещением нитрогруппы, характерным для полинитропиразолов [16, 35, 156, 157, 159].

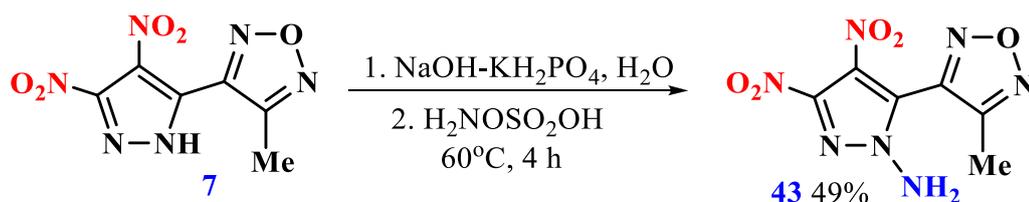


Схема 2.20

Строение всех региоизомерных *N*-амино продуктов подтверждено спектральными методами. Применение 2D корреляционной методики ЯМР ¹H–¹H NOESY позволило зафиксировать взаимодействие атомов водорода гетероциклического каркаса с наиболее близко расположенными атомами водорода заместителя при атоме азота пиразольного цикла для преобладающих изомеров **41a** и **42b**. Как видно из рис. 2.6 при этом для изомера **41a** фиксировали кросс-пик атома водорода Н-5 (δ 8.91 м. д.) с протонами N–NH₂ группы (δ 7.21 м. д.), а у изомера **42b** взаимодействие между CH₃-группой (δ 2.50 м. д.) и атомами водорода N–NH₂ группы (δ 7.23 м. д.). Отметим также, что в паре изомеров **41a** и

41b, в спектрах ЯМР ^{13}C сигнал атома углерода C-4, связанного с нитрогруппой, у изомера **41b** смещен в более слабое поле ($\Delta \delta(\text{C-4}) \mathbf{41b} - \delta(\text{C-4}) \mathbf{41a} = 0.7$ м. д.).

Для изученной серии соединений положение сигналов атомов углерода фуразанового цикла практически не меняется. В тоже время, сигналы CH_3 -группы, как в спектрах ЯМР ^1H , так и в ЯМР ^{13}C , в случае 3(5)-нитропиразольного заместителя (соединения **42a,b**) находится в относительно более слабом поле, чем в случае 4-нитропиразольного заместителя (соединения **41a,b**).

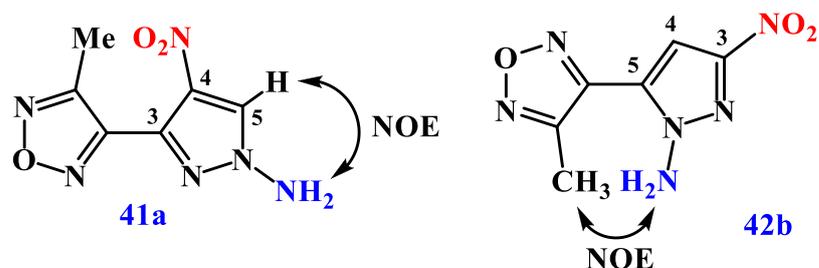


Рисунок 2.6 Схема основных корреляций в спектрах NOESY $^1\text{H}-^1\text{H}$ соединений **41a** и **42b**.

Разность в химических сдвигах атомов углерода C-3 и C-5 пиразольного цикла в случае изомеров, где фуразанильный фрагмент сближен с N-заместителем (**41b** и **42b**) всегда больше (на 7–13 м. д.), чем у изомеров, где эти заместители удалены друг от друга (соединения **41a** и **42a**). Отметим, что, если в случае изомера **41a** различие в δ атомов C-3 и C-5 всего 1.1 м. д., то при переходе к изомеру **41b** оно возрастает до 9.4 м. д. Аналогичная тенденция, но более выраженная, наблюдается для соединений с 3(5)-нитрогруппой в пиразольном цикле. Так разницы между δ атомов C-3 и C-5 для изомера **42a** составляет 10.9 м. д., а при переходе к изомеру **42b** $\Delta \delta(\text{C-3}) - \delta(\text{C-5})$ составляет уже 21.9 м. д. [160].

В случае 3(5)-нитропиразолов **42** сигнал атома углерода, связанного с нитрогруппой, имеет характеристичное уширение и, таким образом, легко идентифицируется. Изомеры **a** и **b** легко различимы. Сигнал $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ изомера **b**, всегда находится в более слабом поле, чем $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ изомера **a**. Так, $\Delta (\delta(\text{C-3}) \mathbf{42b} - \delta(\text{C-5}) \mathbf{42a}) = 8.2$ м. д. Эти наблюдения также можно использовать при идентификации изомеров.

В спектре ЯМР- ^{13}C динитропроизводного **43** в диапазоне δ 100–160 м. д. кроме сигналов атомов углерода фуразанового цикла (δ 152.5, 143.1 м. д.) присутствуют два сильно уширенных сигнала, соответствующих атомам углерода, связанных с нитрогруппами C- NO_2 (δ 144.4; 124.9 м. д.), а также сигнал при δ 127.4 м. д., который отнесен нами к атому углерода пиразольного цикла, связанного с фуразановым циклом C-Fz. По химическому сдвигу сигнал C-Fz в этих соединениях в наибольшей степени соответствует сигналу атома C-5 в моонитрозамещенном аналоге **42b** ($\Delta \delta(\text{C-5}) \mathbf{42b} - \delta(\text{C-5}) \mathbf{43} = 1.7$ м. д.). Таким образом, данные ЯМР позволяют приписать (с большой долей вероятности) соединению **43** строение 5-фуразанилзамещенного производного.

Однозначное подтверждение структуры четырех синтезированных аминов получено с помощью рентгеноструктурного исследования (рис. 2.7). Для всех соединений в симметрично независимой части элементарной ячейки содержится по одной молекуле. В отличие от описанных нами ранее исходных *N*-незамещенных нитропиразолов **2** и **4** [89] все исследованные в настоящей работе *N*-аминопроизводные характеризуются неплоским строением.

Во всех молекулах нитрогруппа копланарна пиразольному циклу (в динитропроизводном **43** вторая нитрогруппа при атоме С(4) развернута на $47.4(2)^\circ$ из-за стерических эффектов), а *N*-аминогруппа развернута перпендикулярно его плоскости, что характерно для кристаллического строения *N*-аминопиразолов [66, 68, 152, 153, 158]. Предпочтительность перпендикулярной ориентации аминогруппы при атоме азота азолов обсуждалась ранее [154, 155, 160] и была зафиксирована методом РСА в ряду других *N*-аминоазолов, например, в *N*-аминотриазолах [75, 82]. Такая конформация, по-видимому, стабилизируется аномерным взаимодействием между неподеленной электронной парой атома азота аминогруппы и связями цикла.

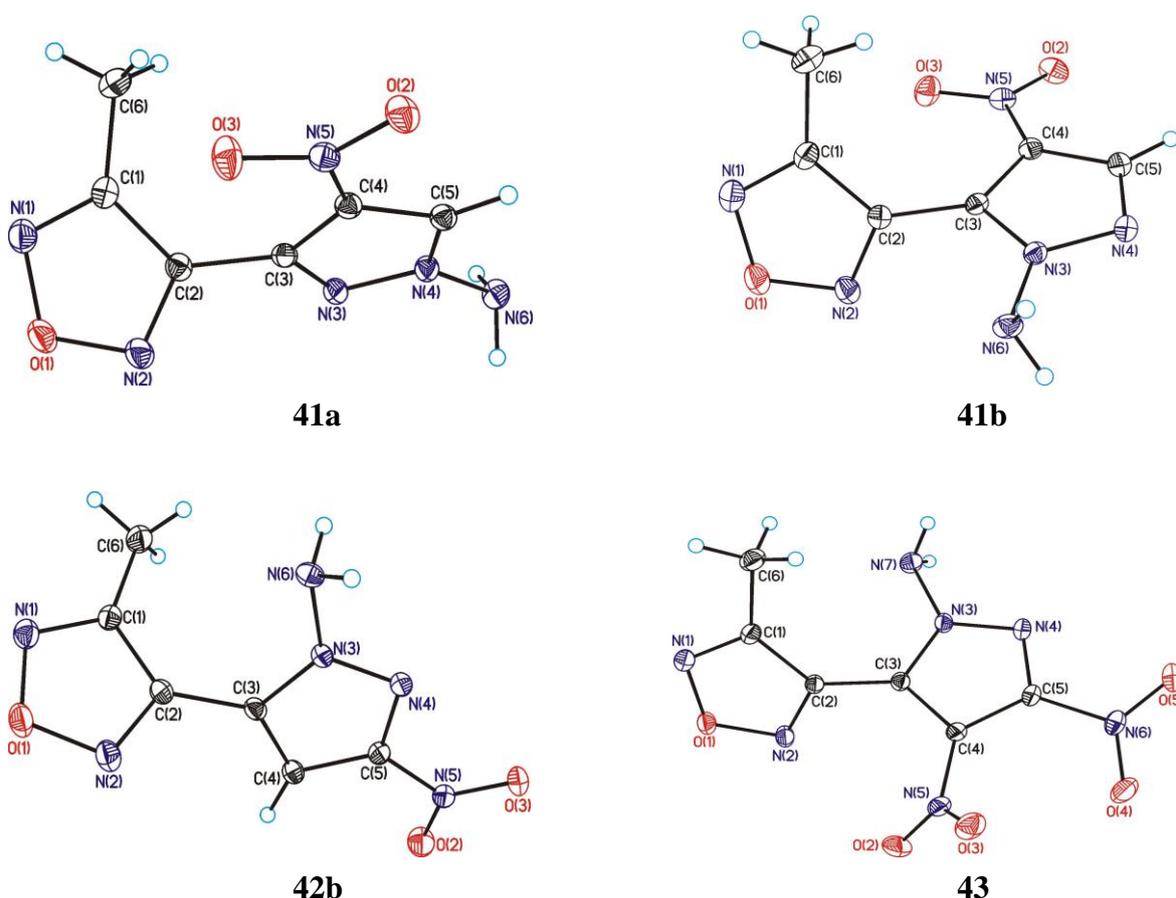


Рисунок 2.7 Молекулярная структура соединений **41a,b**, **42b**, **43** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Далее мы приступили к изучению *N*-аминирования 4-нитро- и 3(5)-нитропроизводных 3(5)-(1*H*-тетразол-1-ил)-1*H*-пиразолов **25** и **31**. Реакцию проводили в

условиях, аналогичных тем, что использовались ранее для *N*-аминирования фуразанилпиразолов, что удобно для сравнения результатов.

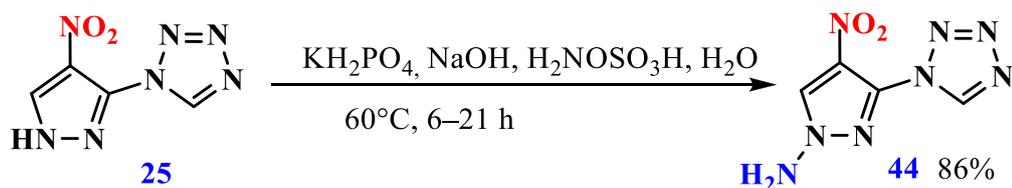


Схема 2.21

Оказалось, что при *N*-аминировании 4-нитропиразола **25** гидроксиламин-*O*-сульфо кислотой в водном фосфатном буферном растворе на основе NaOH и KH_2PO_4 в течение 6 ч в качестве единственного продукта реакции с высоким выходом образуется только амин **44** (схема 2.21). В этом случае 4-нитрогруппа и 3(5)-тетразольный заместитель в пиразольном цикле оказывают согласованное влияние на реакцию: образуется единственный изомер с *N*-заместителем, наиболее удаленным как от нитрогруппы, так и от тетразольного цикла. Сила направляющего влияния *N*-тетразольного цикла существенно превосходит таковую у фуразанильного заместителя, в случае которого образуется 20% изомера с близкорасположенной к ядру фуразана аминогруппой. Судя по результату, *N*-тетразольный заместитель по ориентирующему эффекту сравним с 3(5)-нитрогруппой в 3(5),4-динитропиразоле, *N*-аминирование которого также приводит к единственному изомеру [68, 156].

Действительно, рассчитанный в рамках топологической теории Бейдера [141] заряд на нитропиразольном цикле, характеризующий степень электроноакцепторного влияния заместителя R в 3(5)-R-4-нитропиразолах (где R = H, NO_2 , CN, 4-фуразанил, 1-тетразолил), указывает на то, что влияние *N*-тетразольного заместителя практически равно влиянию нитрогруппы и существенно выше эффекта фуразанильного заместителя. Получен следующий ряд в порядке увеличения электроноакцепторного влияния заместителя (в скобках – заряд): H (–0.102) < 4-фуразанил (–0.022) < CN (+0.146) < NO_2 (+0.433) < 1-тетразолил (+0.467).

Иначе проходит *N*-аминирование 3(5)-нитропиразола **31** (схема 2.22). Наличие двух сильных электроноакцепторных заместителей рядом с атомами азота цикла приводит к снижению нуклеофильности соответствующего аниона, что отражается в уменьшении выхода продукта аминирования 18 до 55% в сравнении с выходами соответствующего продукта **44** (86%) даже при увеличении времени реакции до 21 ч. Более того, конкурентное сравнимое по силе ориентирующее влияние нитрогруппы и тетразольного цикла приводит к образованию смеси региоизомеров **45a/45b** с преобладанием 5-нитроизомера **45a**, что находится в согласии с вышеприведенным расчетом. Такое направление *N*-аминирования в ряду нитропиразолов с образованием в продуктах реакции более 50% 5-нитроизомера установлено нами впервые. Отметим, что в случае 3(5)-

фуразанильного заместителя в продуктах реакции фиксировалось менее 25% 5-нитроизомера.

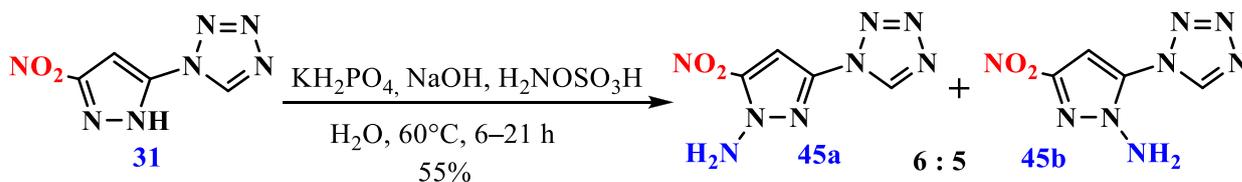


Схема 2.22

Строение всех пиразолилтетразолов подтверждено спектральными методами. При отнесении сигналов в спектрах ЯМР ^1H использовалась известная в ряду пиразолов закономерность, согласно которой сигналы атомов водорода пиразольного цикла обычно располагаются в последовательности: $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) > \delta(\text{H-4})$ [1, 70, 71]. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C осуществлялось на основании того, что атом углерода, несущий нитрогруппу, сильно уширен из-за квадрупольной релаксации $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$, а наибольшая интенсивность среди сигналов ароматических атомов углерода у сигнала третичного атома.

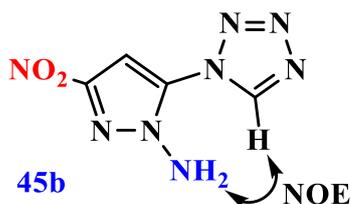


Рисунок 2.8. Схема корреляций в спектре NOESY $^1\text{H}-^1\text{H}$ соединения **45b**.

Для *N*-аминопроизводных **44**, **45a,b** при отнесении сигналов и установлении строения использовалась закономерность, установленная нами на примере аналогичных *N*-аминопроизводных 3(5)-фуразанилнитропиразолов, согласно которой для 4-нитрорегиоизомеров с удаленными друг от друга *C*- и *N*- заместителями $|\Delta(\delta(\text{C-3}) - \delta(\text{C-5}))|$ составляет ~ 1 м. д. А в случае 3(5)-нитрорегиоизомеров эта разность на 10–12 м. д. меньше, чем у *N*-аминопроизводных со сближенными *C*- и *N*-заместителями. Применимость этого правила для соединения **45b** подтверждена с помощью 2D корреляционной спектроскопии NOESY $^1\text{H}-^1\text{H}$, где наблюдается корреляция атома водорода H-5 тетразольного цикла (δ 9.98 м. д.) с атомами водорода *N*-аминогруппы, что указывает на их пространственную сближенность (рис. 2.8). У другого изомера этой пары, соединения **45a**, такая корреляция отсутствует.

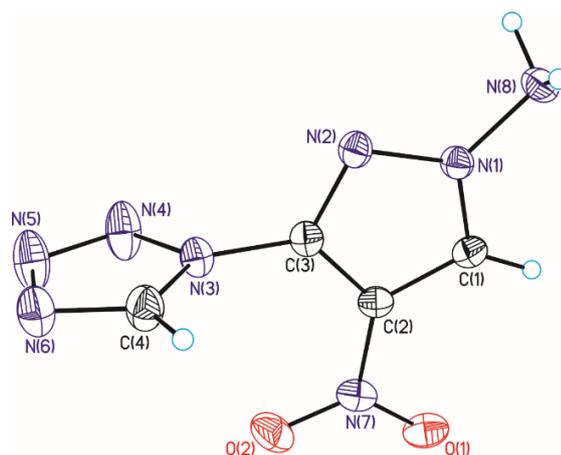


Рисунок 2.9. Молекулярная структура соединения **44** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Строение соединения **44** также однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.9). Симметрично независимая часть элементарной ячейки этого соединения, как и у незамещенного производного **25** содержит одну молекулу (сравни рис. 2.5). В молекуле соединения **44**, как и у соединения **25** нитрогруппа копланарна пиразольному циклу. Аминогруппа развернута перпендикулярно циклу, как и в ранее исследованных *N*-аминогетероциклах [68, 75, 152, 153, 158].

Таблица 2.4. Длины связей (Å) в пиразольном фрагменте и относительная ориентация циклов (°) в молекуле и **44**

Связь или угол	Соединение 44
C(3)–N(3)	1.412(2)
N(1)–C(1)	1.336(2)
C(1)–C(2)	1.377(2)
C(2)–C(3)	1.405(2)
C(3)–N(2)	1.324(2)
N(1)–N(2)	1.359(2)
C(2)–C(3)–N(3)–C(4)	–91.1(2)

Распределение длин связей пиразольного цикла при переходе от соединения **25** к амину **44** меняется незначительно: несколько уменьшается делокализация между атомом N(1) и нитрогруппой и укорачивается связь C(2)–C(3). Последнее может быть связано с различной ориентацией тетразольного фрагмента, который в соединении **44** развернут перпендикулярно пиразольному циклу (таблица 2.4). Такой разворот обусловлен, по-видимому, влиянием кристаллической упаковки и, очевидно, не может быть связан со стерическим эффектом аминогруппы [141].

В заключении можно отметить, что в результате проведенного исследования установлено доминирующее ориентирующее влияние нитрогрупп на направление *N*-аминирования несимметричных моно- и динитропиразолов, имеющих в положении 3(5) электроноакцепторный фуразанильный фрагмент. В то же время, конкурирующее разнонаправленное влияние фуразанильного фрагмента и нитрогруппы в молекулах

мононитропиразолов приводит к образованию значительного количества второго, минорного региоизомера.

Иная картина наблюдается в случае тетразолилпиразолов. В результате изучения *N*-аминирования их 4- и 3(5)-нитропроизводных впервые установлено сильное ориентирующее влияние электроноакцепторного 3(5)-тетразолильного заместителя в пиразольном цикле, сравнимое с влиянием нитрогруппы. Выявлены спектральные закономерности, характерные для региоизомерных нитропроизводных, что может быть использовано при установлении строения более сложных соединений.

2.2.2 *N*-ацетонирование нитропроизводных фуразанил- и тетразолилпиразолов [151, 161]

Введение электроно-акцепторных групп в пиразольный цикл значительно повышает его кислотность, что облегчает образование стабильных пиразолат-анионов [1,32,70–72,112]. При действии электрофилов, например, алкилирующих реагентов, в случае несимметрично замещенных NH-пиразолов, реакции по атомам азота цикла могут приводить к образованию смеси изомерных продуктов. В большинстве описанных до настоящего времени примерах *N*-алкилирования использовались моно- и динитропиразолы, содержащие в качестве дополнительных заместителей только электронодонорные группы, что приводило к преимущественному образованию одного продукта; минорный изомер фиксировали и изолировали лишь в единичных случаях [88,162,163]. При этом направление алкилирования анионов таких нитропиразолов определялось нитрогруппой – атаке подвергается удаленный от неё атом азота цикла [120,164].

Полученные в этой работе моно- и динитропиразолы, имеют в положении 3(5) цикла дополнительный заместитель иного характера, а именно электроноакцепторные фуразанильный и тетразолильный фрагменты. Данная глава посвящена изучению закономерностей *N*-алкилирования и *N*-аминирования этих несимметричных пиразолов, несущих близкие и по силе и по объему электроноакцепторные группы.

В качестве алкилирующих реагентов нами были использованы галоацетоны, т.к. образующиеся *N*-ацетонильные производные являются как полупродуктами для получения *N*-полинитрометильных производных, так и эффективными синтонами для органического синтеза [165–167]. Из литературы известно, что азолы с pK_a от 3 до 10 (в том числе и нитропиразолы) алкилируются бромацетоном в гомогенных условиях (водный ацетон), или же в условиях межфазного катализа в системе жидкость-жидкость (вода-дихлорэтан) [88, 121]. Однако авторы выделяли для изученных нитропиразолов только единственный продукт, и лишь в одном случае методом ЯМР 1H фиксировали образование второго изомера.

Нами показано, что реакция нитропиразола **2** (pK_a 9.5, см. главу 2.1.1) в водном ацетоне в присутствии эквимольного количества NaOH с бромацетоном приводит к

образованию двух региоизомерных продуктов ацетонилирования **46a** и **46b** в соотношении 5:1 (ЯМР контроль реакционной смеси) (схема 2.23). При комнатной температуре реакция заканчивается за 24 ч, давая продукты с общим выходом 54%. Хроматографическое разделение смеси дало индивидуальные изомеры. Замена NaOH на Na₂CO₃ приводит к снижению как общего выхода до 48%, так и региоселективности реакции – доля продукта **46b** увеличивается (соотношение **46a** : **46b** составило 5:2). Хлорацетон в этих условиях в реакцию не вступает. При попытках использования иодацетона, эффективно ацетонилирующего триазолы [168, 169], наблюдается осмоление и образуется неразделимая смесь веществ.

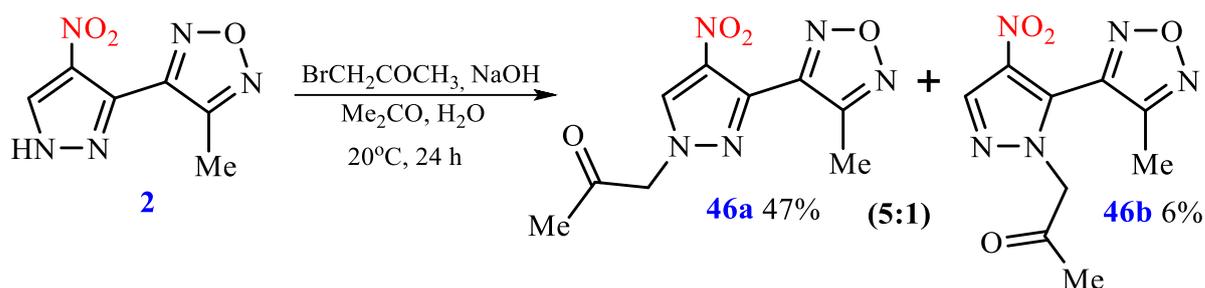


Схема 2.23

При ацетонилировании изомерного нитропиразола **4** (pK_a 9.2, см. главу 2.1.1) где оба заместителя находятся рядом с атомами азота пиразольного цикла, оказывая разнонаправленное ориентирующее влияние, также наблюдается преимущественное образование одного изомера (схема 2.24). Как и при ацетонилировании нитропиразола **2**, атака в основном проходит по наиболее удаленному от нитрогруппы атому азота пиразольного цикла. Образуется смесь продуктов **47a** и **47b** (суммарный выход 74%, соотношение 1:4), которые разделялись хроматографически.

Интересно, что в условиях межфазного катализа (вода–дихлорэтан–Bu₄NBr) соотношение изомеров **47a** и **47b** кардинально меняется, и преобладающим становится изомер **47a**. В образующейся смеси (суммарный выход 50%) на 1.3 части соединения **47a** приходится лишь одна часть изомера **47b**. Возможность изменения региоселективности при алкилировании NH-азолов в условиях межфазного катализа отмечалась и ранее [170,171].

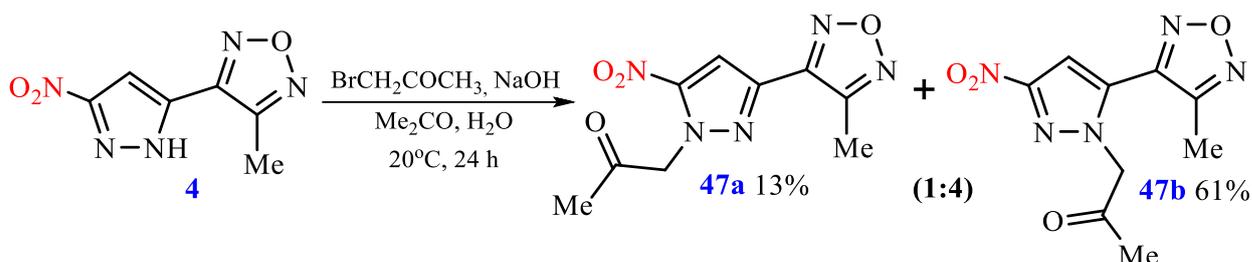


Схема 2.24

Динитропиразол **7** (pK_a 7.3 см. главу 2.1.1) гладко ацетонируется в водном ацетоне в присутствии бикарбоната натрия (схема 2.25). Реакция проходит региоселективно (ЯМР контроль реакционной смеси) с образованием только одного изомера. При этом основная часть продукта **48** выпадает из реакционной массы и может быть выделена простым фильтрованием. Перекристаллизованный продукт получается с выходом 63%. Экстракция фильтрата позволяет выделить дополнительно 15–20% продукта.

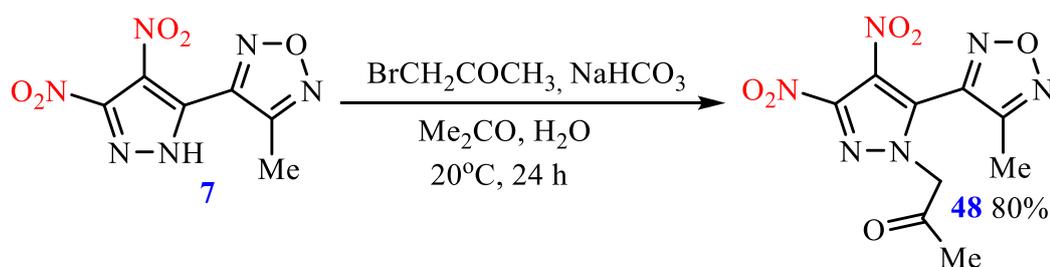


Схема 2.25

Строение всех региоизомерных продуктов подтверждено спектральными методами. В 2D спектре ЯМР 1H - 1H NOESY изомера **46a** имеется кросс-пик атома водорода Н-5 (δ 9.04 м. д.) пиразольного цикла с атомами водорода CH_2 -группы (δ 5.42 м. д.) ацетонильного заместителя, что указывает на пространственную сближенность Н-5 и $N-CH_2C(O)CH_3$ (рис. 2.10). У другого изомера этой пары, **46b**, кросс пик отсутствует, а сигнал атома водорода Н-3 (δ 8.66 м. д.) лежит в более сильном поле относительно сигнал атома Н-5 в изомере **46a**, что соответствует закономерностям известным для пиразольных продуктов [1, 70–72].

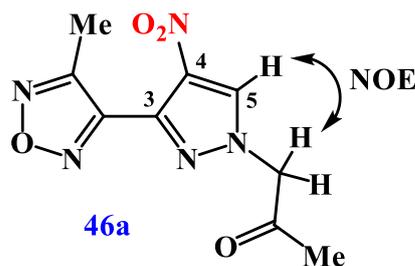


Рисунок 2.10. Схема основных корреляций в спектре NOESY 1H - 1H соединения **46a**

Если сравнивать с ранее синтезированными *N*-аминопроизводными (глава 2.2.1), то можно наблюдать, что замена *N*- NH_2 фрагмента на *N*-ацетонильный фрагмент (от соединений **41a,b** к соединениям **46a,b**) приводит к слабому смещению сигналов всех атомов углерода пиразольного цикла на 3.0 ± 0.9 м.д.

В спектрах NOESY изомеров **47a** и **47b** корреляция между *C*-заместителями и *N*- $CH_2C(O)CH_3$ фрагментом не проявляется. Поэтому для установления строения каждого из изомеров использована 2D корреляционная спектроскопия ЯМР ^{13}C 1H - ^{13}C HSQC и

НМВС, позволяющая наблюдать, соответственно, прямые и дальние КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ [172]. В спектрах ЯМР ^{13}C изомерных нитропиразолов **47a,b** есть три типа сигналов атомов углерода. Это сильно уширенный из-за квадрупольной релаксации $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ сигнал атома углерода связанного с нитрогруппой (**47a**: δ 146.9 м. д.; **47b**: δ 155.4 м. д.) и два более интенсивных сигнала (**47a**: δ 106.2, 137.4 м. д.; **47b**: δ 105.5, 132.2 м. д.) Из них более сильнополюсные сигналы ($\delta \sim 105-106$ м. д.) с использованием метода HSQC идентифицированы как непосредственно связанные с атомом водорода C(H)-4, тогда как сигналы с δ 132–138 м. д. отнесены к атомам углерода, связанным с фуразанильным заместителем C-Fz. Наличие в спектрах НМВС кросс-пика атомов водорода CH_2 -группы *N*-ацетонильного заместителя с атомом углерода C-Fz в соединении **47b**, а в соединении **47a** с атомом углерода C-NO₂ однозначно доказывает строение этих изомеров. Эксперимент НМВС для соединения **47b** позволил надежно идентифицировать сигналы атомов углерода фуразанового цикла. Так, атом углерода с δ 151.8 м. д. имеет кросс-пик только с атомами водорода CH_3 -группы, а атом углерода с δ 145.3 м. д. коррелирует как с CH_3 -группой, так и с атомом водорода Н-4 пиразольного цикла, что согласуется с литературными данными [98].

В спектрах ЯМР ^{13}C ацетонилированных продуктов **46a,b**, **47a,b**, **48**, наблюдаются те же характерные особенности, приведенные нами выше для *N*-аминированных продуктов, что позволило нам надежно идентифицировать полученные соединения (глава 2.2.1).

Как и в случае ацетонилирования (4-нитропиразолил)-3-метилфуразана **2**, взаимодействие его нитрофуразанового аналога, (4-нитропиразолил)-3-нитрофуразана **21**, с бромацетоном в водном ацетоне в присутствии NaHCO_3 приводит к получению смеси изомеров **49a** и **49b**, в аналогичном соотношении 4÷1. При этом суммарный выход реакции оказался выше, и составил 77% (схема 2.26). Особо стоит отметить, что в присутствии более мягкого основания – Et_3N , при реакции бромацетона с пиразолом **21** помимо двух изомерных продуктов алкилирования **49a** и **49b** наблюдается образование необычного трициклического продукта **50** (схема 2.26). Трициклическое соединение **50**, по-видимому, образуется из изомера **49b** как результат внутримолекулярной нуклеофильной атаки енолят-аниона на нитрофуразанильный фрагмент.

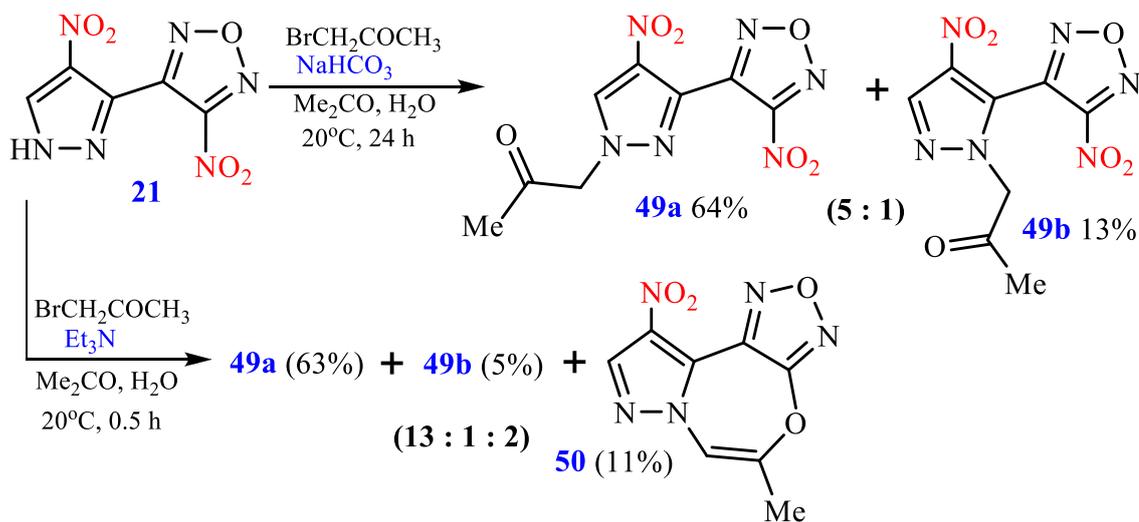


Схема 2.26

Реакция динитропиразола **24** с бромацетоном в водном ацетоне в присутствии NaHCO_3 проходит региоселективно с образованием с хорошим выходом только одного изомера **45** (схема 2.27), аналогично ацетонилированию динитропроизводного **7**.

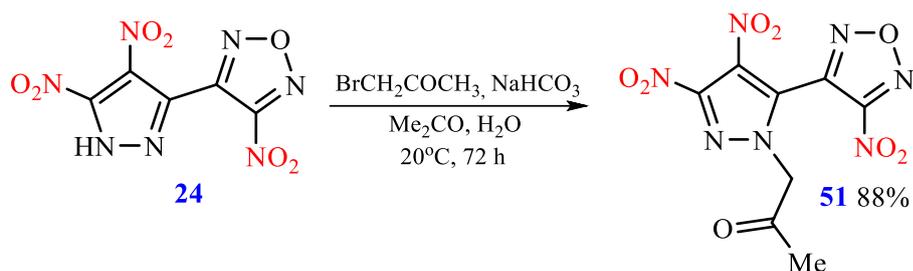


Схема 2.27

Строение всех продуктов подтверждено элементным анализом, ИК и ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией высокого разрешения. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовались закономерности, установленные нами ранее для 3(5)-гетарилнитропиразолов. Что касается соединения **50**, для уточнения его структуры использовалась 2D корреляционная спектроскопия НМВС $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (рис. 2.11).

Эксперимент $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ НМВС для соединения **50** показал корреляцию атома водорода Н-3 пиразольного цикла с атомом углерода, связанным с нитрогруппой (δ 134.3 м. д.), а именно, с атомом С-4 пиразольного цикла. Помимо этого, наблюдается корреляцию атомов водорода метильной группы с соседним атомом углерода оксазепинового кольца (δ 110.7 м. д.) и С-2 фуразанового цикла (δ 143.2 м. д.). В спектре НМВС наблюдаются корреляция атома водорода оксазепинового кольца с атомом С-5 пиразольной группы (δ 124.8 м. д.) и С-2 фуразанового цикла (δ 143.2 м. д.). Вклад в доказательство достоверности трициклической структуры вносит отсутствие характерного химического сдвига карбонильной группы в области $\delta \sim 200$ м. д., однако, наблюдаются два сигнала с химическим сдвигом 110.7 и 137.3 м. д., соответственно, в области

характерной для алкенов, что, в совокупности с данными масс-спектров высокого разрешения, позволило нам приписать соединению **50** трициклическое строение, включающее наличие оксазепинового кольца.

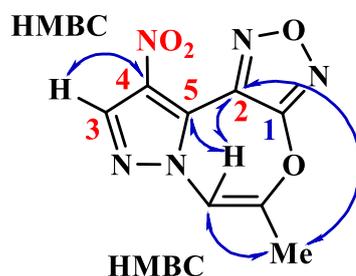


Рисунок 2.11 Схема основных корреляций в спектре HMBC ^1H - ^{13}C соединения **50**

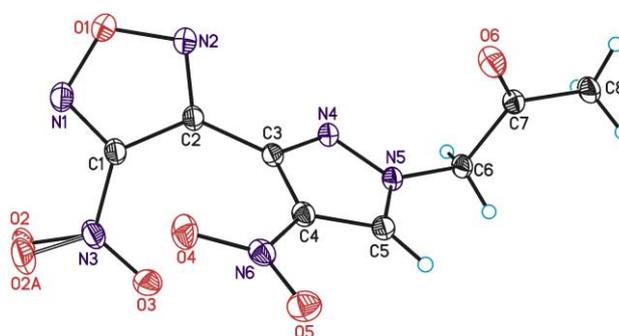


Рисунок 2.12 Молекулярная структура соединения **49a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Строение изомера **49a** также однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.12).

При изучении *N*-ацетонилирования *C*-*N*-связанных тетразолзамещенных нитропиразолов оказалось, что, как и в случае *N*-аминирования, 4-нитропиразол **25** ацетонируется с образованием единственного продукта **52** (схема 2.28).

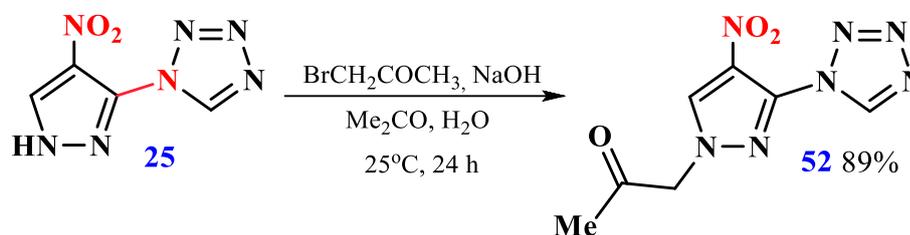


Схема 2.28

При *N*-ацетонилировании нитропиразола **31** бромацетоном в присутствии эквимольного количества NaOH в водно-ацетоновой среде при комнатной температуре происходит образование смеси региоизомеров **53a** и **53b** в равном соотношении (схема 2.29). Близкое по силе конкурентное ориентирующее влияние нитрогруппы и *N*-

тетразольного цикла на направление *N*-функционализации соединения **31** наблюдалось нами и при его *N*-аминировании.

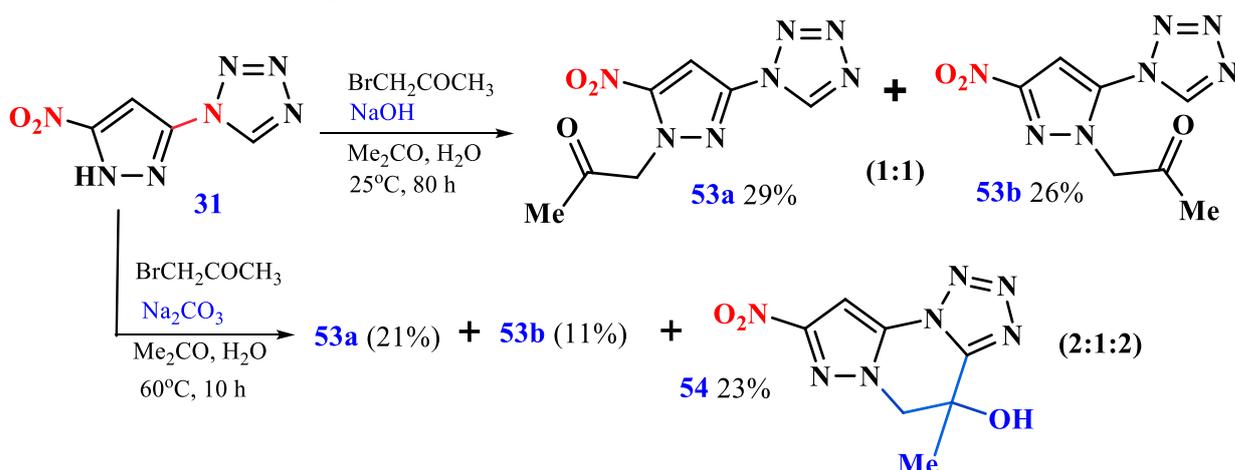


Схема 2.29

Нами найдено, что изменение условий ацетонилирования соединения **31** приводит к неожиданному результату. Оказалось, что проведение реакции в присутствии избытка такого депротонирующего реагента, как NaHCO_3 , и увеличении температуры до 60°C приводит к образованию дополнительного нового продукта **54**. При этом общий выход *N*-ацетонилпроизводных **53a** и **53b** снижается до 31%, а их соотношение составляет 2:1. Т.е. падает доля соединения **53b** с пространственно сближенными *N*-ацетонильным и тетразольным заместителями. Соединению **54**, образовавшемуся в реакции наряду с ацетонильными производными, на основании совокупности ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-, ИК-спектральных данных и элементного анализа приписана трициклическая структура (схема 2.29).

Можно предположить, что соединение **54** является продуктом внутримолекулярной электрофильной атаки карбонильного атома углерода по С-5 атому тетразольного фрагмента. Действительно, реакции карбонильных соединений с *N*-замещенными тетразолами с образованием продуктов С-5-функционализации тетразольного цикла хотя и известны [173], но все же остаются относительно редким явлением в химии тетразола [143]. Во всех известных случаях для проведения этой реакции требуется получение соответствующих С-5-литийтетразолатов в абсолютных растворителях (ТНФ, эфир) и при низких температурах ($-70 \div -90$) [174,175]. В связи с этим обнаруженная нами возможность протекания такой реакции в исключительно мягких условиях: под действием слабого основания (NaHCO_3) в воде, к тому же во внутримолекулярном варианте, открывает новые возможности в химии тетразола.

Вероятно, наличие в соединении **53b** электроноацепторного нитропиразольного фрагмента у N-1 атома тетразольного цикла облегчает его депротонирование по атому С-5 с последующей внутримолекулярной атакой пространственно сближенного с ним карбонильного атома *N*-ацетонильного заместителя.

Строение всех продуктов подтверждено элементным анализом, ИК и ЯМР

спектроскопией и масс-спектрометрией высокого разрешения. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовались закономерности, установленные нами ранее для 3(5)-гетарилнитропиразолов. Корректность отнесения была подтверждена с помощью 2D корреляционной спектроскопии NOESY ^1H - ^1H и HMBC ^1H - ^{13}C (рис. 2.13).

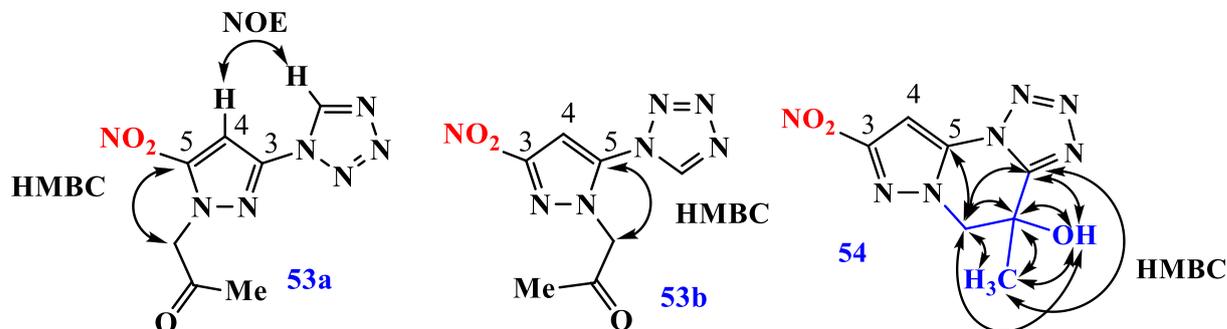


Рисунок 2.13 Схема основных корреляций в спектрах NOESY ^1H - ^1H и HMBC ^1H - ^{13}C соединений **53a**, **53b** и **54**.

В случае изомера **53a** в спектре HMBC наблюдается корреляция атомов водорода метиленовой группы с атомом углерода, связанным с нитрогруппой (δ 146.7 м. д.), т.е. с атомом C-5 пиразольного цикла. У соединения **53b** в аналогичном спектре наблюдается корреляция с другим атомом углерода (δ 134.5 м. д.). Для аннелированного соединения **54** в спектре HMBC кроме аналогичной корреляции атомов водорода метиленовой группы с атомом C-5 пиразольного цикла, наблюдаются корреляции этой группы с атомом C-5 тетразольного цикла, а также корреляции атомов водорода метильной, метиленовой и гидроксильной групп с рядом расположенными атомами углерода, что указывает на наличие связанной цепочки атомов $\text{C}^5_{\text{Pz}}\text{-N}^1_{\text{Pz}}\text{-CH}_2\text{-C}(\text{OH})\text{CH}_3\text{-C}^5_{\text{Tetraz}}$.

В заключении можно отметить, что в результате проведенного исследования установлено доминирующее ориентирующее влияние нитрогрупп на направление *N*-алкилирования несимметричных моно- и динитропиразолов, имеющих в положении 3(5) электроноакцепторный фуразанильный фрагмент. В то же время, конкурирующее разнонаправленное влияние фуразанильного фрагмента и нитрогруппы в молекулах мононитропиразолов приводит к образованию значительного количества второго, минорного региоизомера.

В случае тетразолилпиразолов наблюдается сильное ориентирующее влияние электроноакцепторного 3(5)-тетразолильного заместителя в пиразольном цикле, сравнимое с влиянием нитрогруппы.

Таким образом, электрофильная функционализация анионов нитропроизводных фуразанил- и тетразолилпиразолов, как в случае *N*-аминирования, так и *N*-ацетонилирования, протекает с образованием региоизомеров, соотношения которых определяется положением и количеством заместителей в пиразольном цикле. Для 3,5-дизамещенных пиразолов, несущих нитрогруппу и азолильный заместитель, в случае фуразанильного производного доминирует продукт присоединения, в котором

ацетонильный фрагмент наиболее удален от нитрогруппы. И наоборот, для тетразольного заместителя превалирует продукт, наиболее удаленный от тетразольного кольца. При введении к атому азота пиразольного цикла ацетонильного фрагмента обнаружены побочные процессы с участием заместителей в азотильном фрагменте, ведущие к образованию новых трициклических гетероциклических систем.

2.3 Синтез *N*-полинитрометильных производных пиразола

2.3.1 Синтез моноциклических *N*-тринитрометильных производных пиразола [176]

Известно, что присутствие в соединении *N*-тринитрометильной группа приводит к увеличению энтальпии образования и значительно увеличивает кислородный баланс молекулы в целом. Оба эти эффекта крайне благоприятны при создании энергоемких соединений.

Общим методом для создания тринитрометильной группы является реакция деструктивного нитрования метилен-активных соединений. Метиленовое звено подвергается нитрованию, а активирующая группа (ацетильная, карбоксильная и др.) уходит в процессе нитрования. Несмотря на принципиальную общность процесса, переход от одного объекта нитрования к другому требует существенной корректировки условий реакции. Способность метиленового звена ацетонильных производных к нитрованию зависит как от его кислотности, так и от нюансов строения азольного фрагмента. В одних и тех же условиях нитрования, одно соединение может не реагировать вовсе, а другое реагирует столь бурно, что реакционная смесь воспламеняется. Следует отметить, что образующееся тринитрометильное производное постепенно разлагается в нитрующей смеси. Т.е. линия графика зависимости выхода от времени проходит через максимум, который в каждом случае необходимо найти. Поэтому, прежде, чем изучать деструктивное нитрование *N*-ацетонильных производных сложных фуразанил- и тетразолилпиразолов мы детально изучили возможность получения *N*-тринитрометильных производных в ряду “простых” моноциклических нитропиразолов. Нами впервые был получен ряд *N*-тринитрометильных нитропиразолов деструктивным нитрованием *N*-ацетонильных производных.

Мы обнаружили, что *N*-(тринитрометил)пиразолы **56a-c** можно синтезировать исходя из соответствующих *N*-ацетонилпиразолов **55a-d** простым нитрованием в кислых смесях с высоким процентным содержанием HNO_3 .

Первоначальные попытки получения 1-тринитрометил-3,4-динитропиразола **56b** обработкой соответствующего ацетонильного производного **55c** смесью 70% HNO_3 и 92% H_2SO_4 (1 : 2) при 0°C с дальнейшим нагреванием реакционной смеси до 60–65°C в течение 10 ч привели к образованию тринитрометильного производного **56b** с выходом 7%. Использование в тех же условиях 100% HNO_3 приводит к образованию продукта **56b** с выходом 21%. Дальнейшее варьирование условий показало, что оптимальной нитрующей смесью является смесь 100% HNO_3 / 100% H_2SO_4 в соотношении 5:6, при проведении

реакции при 20°C, продукт **56b** образуется с выходом 30% или 49% за 5 или 10 дней, соответственно (схема 2.30). Следует отметить, что при использовании таких же условий реакции для нитрования 1-ацетонил-3-нитропиразола **55b** происходит параллельное введение нитрогруппы в пиразольный цикл с образованием тринитрометильного производного **56b** с выходом 29% (схема 2.30).

С другой стороны, нитрование 4-нитроизомера **55a** не сопровождается дополнительным замещением в пиразольном кольце. Как показано на схеме 2.30, нитрование соединения **55a** дало смесь тринитрометильного производного **56a** (28%) и 4-нитропиразола **57** (35%).

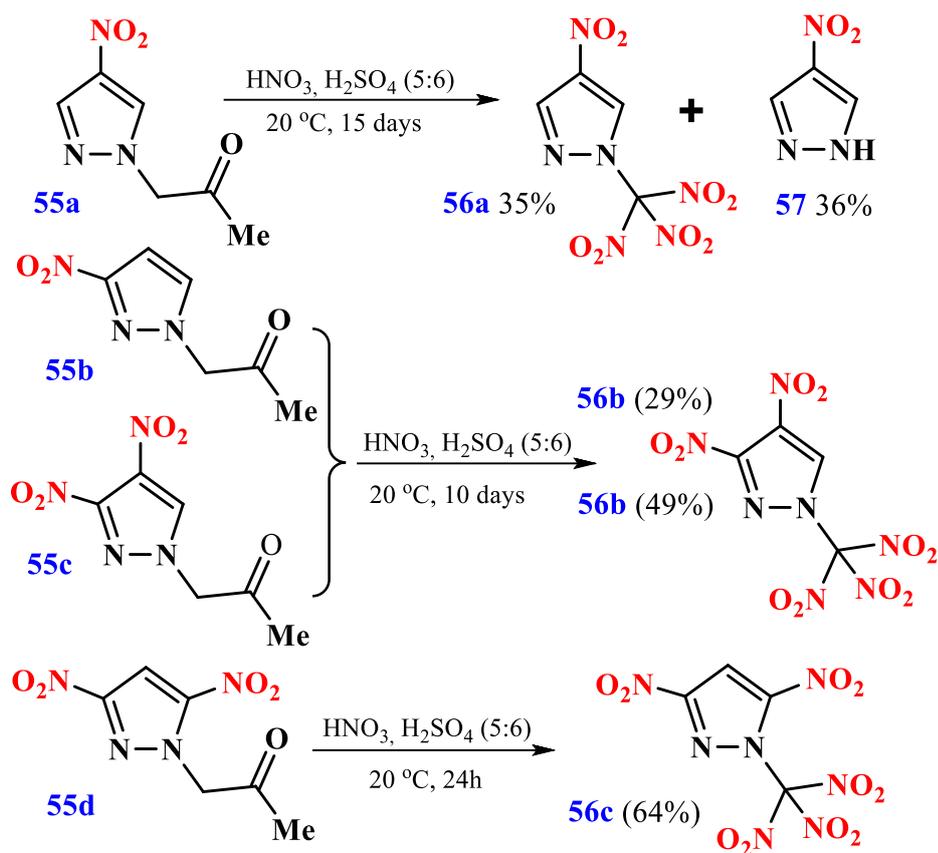


Схема 2.30

Мы предположили, что деструктивное нитрование динитропиразола **55d** должно протекать легче из-за наличия двух нитрогрупп, «окружающих» ацетонильный заместитель. Действительно, обработка соединения **55d** оптимальной нитрующей смесью привела к образованию целевого тринитрометилпроизводного **56c** с выходом 64% уже через 24 ч (схема 2.30). При увеличении времени реакции выход целевого продукта снижался: 60% через 36 ч и 45% через 10 дней. К сожалению, используя тот же метод синтеза, не удалось получить *N*-(тринитрометил)-3,4,5-тринитропиразол.

Строение полученных соединений подтверждено элементным анализом, ИК и мультядерной ЯМР спектроскопией, элементным анализом.

В спектрах ЯМР ^{13}C пиразолов **56a-c** наблюдаются сигналы атома углерода

тринитрометильной группы в диапазоне δ 117.8–119.4 м. д., а также три сигнала, относящиеся к атомам углерода пиразольного цикла. В спектрах ЯМР ^{14}N всех соединений наблюдаются сигналы нитрогрупп пиразольного кольца в диапазоне δ –28÷–39 м. д. и нитрогрупп тринитрометильного фрагмента в виде интенсивного синглета в диапазоне δ –39.5÷–42 м. д.

В спектрах ЯМР ^{15}N все сигналы атомов азота динитропиразолов **56b** и **56c** смещены в область сильного поля по сравнению с сигналами мононитропиразола **56a**. Для сравнения, в спектре ЯМР ^{15}N соединения **56c** зарегистрировано пять сигналов с $\delta = -194.6$ (N1), -64.6 (N2), -36.4 (C(NO₂)₃), -31.2 (C3-NO₂) и -27.3 (C5-NO₂) м.д. Эти значения сдвигов атомов азота коррелируют с литературными значениями для других нитропиразолов [1, 64, 66].

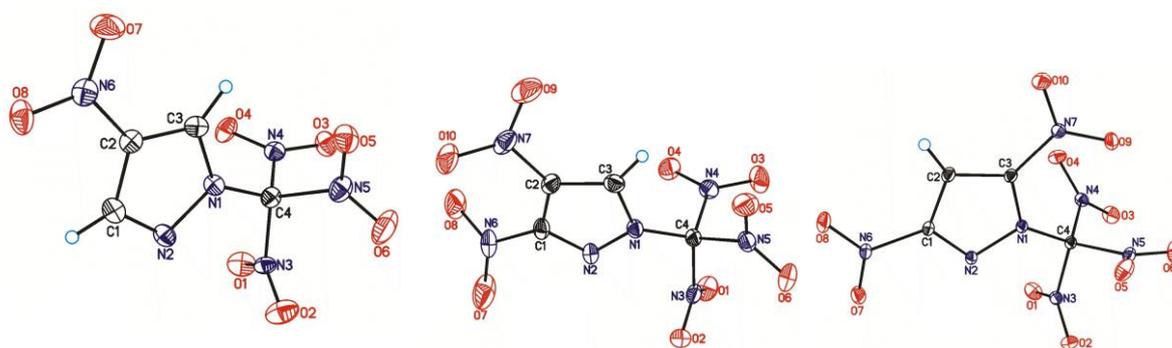


Рисунок 2.14 Молекулярная структура соединения **56a** (слева), **56b** (в центре) и **56c** (справа) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Строение всех тринитрометильных производных **56a-c** также однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.14). Для описания их кристаллической структуры была использована комбинация геометрического и энергетического подходов [61, 177], которая была успешно применена для других соединений с высоким содержанием азота [79, 104, 111]. Для всех соединений были проведены рентгеноструктурные исследования при низких и комнатных температурах. При последующем обсуждении мы использовали структурные данные, полученные при низких температурах.

Асимметричная элементарная ячейка соединений **56a** и **56c** содержит две молекулы (A и A'), в то время как в соединении **56b** наблюдается одна симметрично независимая молекула. Все соединения характеризуются высокой плотностью кристаллической упаковки. Это можно объяснить многочисленными межмолекулярными взаимодействиями от умеренных до слабых, наблюдаемыми в их кристаллах [86, 108]. Нитрогруппы участвуют во всех наблюдаемых тесных и укороченных контактах. Тот факт, что нитрогруппа не склонна к образованию прочных межмолекулярных контактов, дает возможность молекулам быть достаточно гибкими, чтобы регулировать их относительное положение и ориентацию, чтобы приблизиться друг к другу, что приводит

к образованию плотной кристаллической упаковки. Геометрия тринитрометильной части близка к пропеллерообразной структуре.

Таким образом, впервые получены *N*-(тринитрометил)пиразолы, чего удалось добиться используя деструктивное нитрование *N*-(ацетонил)пиразолов. Показано, что накопление электроноакцепторных заместителей в пиразольном цикле благоприятствует этой реакции.

2.3.2 Синтез азолил замещенных (*N*-полинитрометил)пиразолов [140, 178]

C-C связанные и конденсированные полинитроазолилпиразолы, как правило, обладают рядом преимуществ по сравнению с их моноциклическими аналогами: более высокая термостабильность, плотность и энтальпия образования. В тоже время, с точки зрения энергетической эффективности, эти соединения обладают средней мощностью. В связи с этим представлялось важным оценить потенциальную возможность создания на их основе мощных ВВ за счет введения к *N*-незамещенному атому азота цикла дополнительных эксплозифорных и окислительных фрагментов.

Для получения тринитрометильных производных азолилзамещенных пиразолов нами использовалась методика, отработанная на моноциклических нитропиразолах – деструктивное нитрование соответствующих ацетонильных производных (глава 2.3.1).

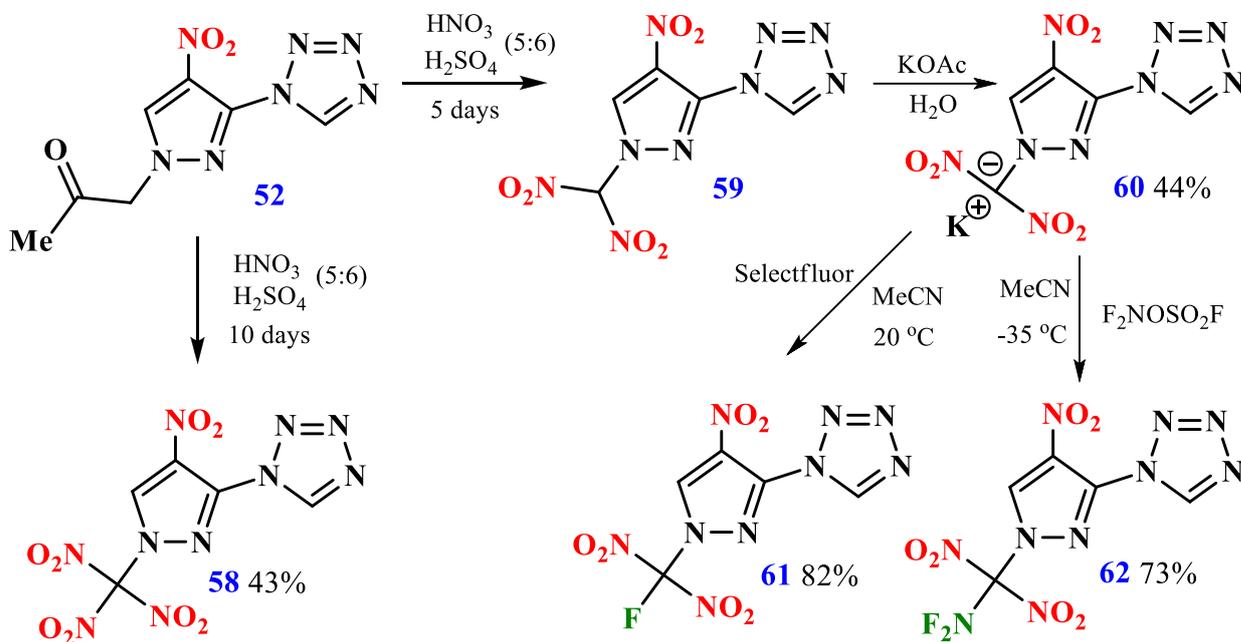


Схема 2.31

Обработка 4-нитро-3-тетразолилпиразола **52** смесью 100% HNO₃/100% H₂SO₄ в соотношении 5:6 при комнатной температуре в течение 10 дней дает тринитрометильное производное **58** с выходом 43% (схема 2.31). Условия и выходы реакции сравнимы с таковыми при деструктивном нитровании 1-ацетонил-3,5-динитропиразола **55с**, что подтверждает наши предположения о характере влияния электроноакцепторного 3(5)-тетразолильного заместителя в пиразольном цикле, сравнимом с влиянием нитрогруппы.

При уменьшении времени деструктивного нитрования соединения **52** до 5 часов удалось остановить реакцию на стадии частичного нитрования, дающего динитрометильное производное **59** (схема 2.31), которое, после обработки KOAc, было превращено в труднорастворимую калиевую соль **60** (выход 44%). Эта соль является ключевым полупродуктом для синтеза ряда энергоемких производных.

Фторирование соли **60** в ацетонитриле с помощью Selectfluor® в мягких условиях приводит к образованию фтординитрометильного производного **61** с высоким выходом. Обработка соли **60** *O*-фторсульфонатом *N,N*-дифторгидроксиламина в MeCN при -30 ÷ -35 °C [179] в течение 0.5 ч позволила получить дифторамино(динитрометильное) производное **62** с хорошим выходом (схема 2.31). Следует отметить препаративную эффективность этих двух реакций – продукты, выделенные из реакционной смеси, являются уже достаточно чистыми, а с помощью простой перекристаллизации можно получить аналитически чистые образцы для исследования специальных свойств.

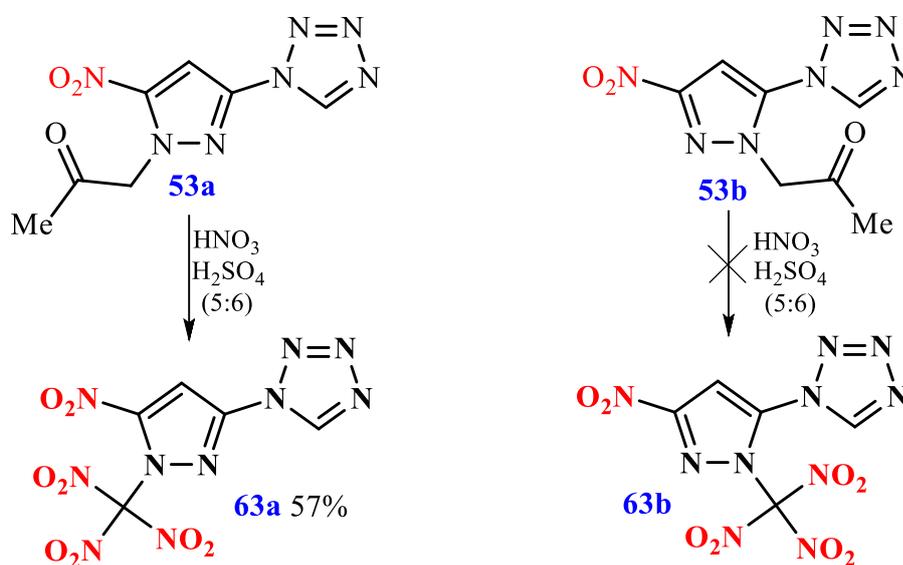


Схема 2.32

Как сообщалось выше (см. главу 2.2.2), при ацетонилировании 5-нитро-3-тетразолилпиразола **31** образуется смесь региоизомеров **53a** и **53b**, которые были разделены колоночной хроматографией. Представлялось интересным изучить влияние региоизомерии на результат реакции деструктивного нитрования.

Аналогично изомеру **52**, соединение **53a** при обработке смесью 100% HNO₃/100% H₂SO₄ в соотношении 5:6 при комнатной температуре в течение 10 дней дает тринитрометильное производное **63a** содержащее расположенные рядом нитро- и тринитрометильную группы (схема 2.32). Более высокий выход реакции при нитровании соединения **53a**, содержащего сильные электроноакцепторные заместители рядом с ацетонильной группой, по сравнению нитрованием изомерного 4-нитропроизводного **52** (57% для **63a** против 43% для **58**) согласуется с наблюдениями, указанными нами при деструктивном нитровании *N*-ацетонилированных нитропиразолов (глава 2.3.1).

С другой стороны, попытки деструктивного нитрования региоизомера **53b**, направленные на получение соединения **63b**, содержащего рядом расположенные тетразольный и тринитрометильный фрагменты, закончились неудачей; наблюдалась лишь полная деструкция ацетонильной группы.

Все целевые соединения были полностью охарактеризованы с помощью элементного анализа, ¹H, ¹³C, ¹⁴N и ¹⁹F ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В ЯМР-¹³C спектрах всех соединений имеются сигналы, характерные для атомов углерода пиразольного и тетразольного циклов. Дополнительно для тринитрометильных производных **58** и **63a** наблюдаются сигналы атома углерода тринитрометильной группы в диапазоне δ 118.6–120.2 м. д., а для соединений **60-62** – сигналы, соответствующие ковалентной (δ 113.7-116.5 м. д.) или ионной (δ 129.2 м. д.) группировке C(NO₂)₂.

Для фторпроизводного **61** сигнал атома фтора в спектре ЯМР-¹⁹F зарегистрирован при δ_{ССl₃F} –89.5 м. д. а в спектре ЯМР-¹³C имеется характерная прямая КССВ ¹J_{C-F} ~300 Гц у атома углерода динитрометильной группы (δ 113.7).

Строение тринитрометильных производных **58** и **63** и фторпроизводных продуктов **61** и **62** также однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.15).

В молекулах **58**, **61**, **62**, содержащих тетразольный фрагмент и нитрогруппу в *орто*-положении пиразольного кольца, угол между 5-членными гетероциклами находится в диапазоне 40-60°, а ориентация полинитрометильной группы такова, что один из углов N2-N1-C4-N близок к 90°. Напротив, в молекуле **63**, в которой нитрогруппа смещена от тетразольного фрагмента к группе C(NO₂)₃, 5-членные кольца являются копланарными, в то время как нитрогруппа в положении 5 пиразольного цикла вывернута из плоскости кольца на 20.0 (2)°, а ориентация тринитрометильной части такова, что один из углов N2-N1-C4-N ближе к 0°.

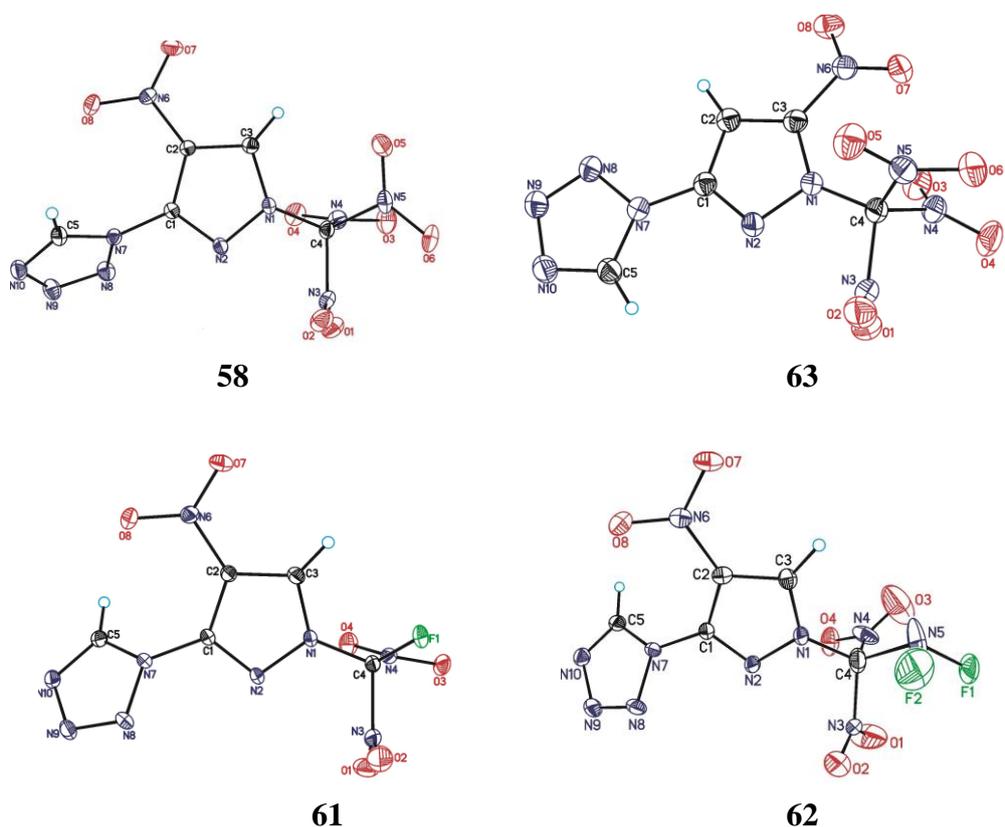


Рисунок 2.15 Молекулярная структура полинитрометильных соединений **58**, **61-63** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

До нашей работы в кристаллографической структурной базе данных было описано только одно соединение, содержащее $C(NO_2)_2NF_2$, которое было сольватом. [179,180] Соединение **62** является первым примером детального структурного определения индивидуальной молекулы, содержащей дифторамино(динитрометильный) фрагмент.

При изучении деструктивного нитрования нитрофуразанилзамещенных нитропиразолов **49a** и **51** оказалось, что в отличие от тетразолилзамещенных нитропиразолов, реакция проходит только при наличии 30-кратного избытка нитрующей смеси. Обработка фуразанилпиразола **49a** смесью 100% HNO_3 /100% H_2SO_4 в соотношении 5:6 при комнатной температуре в течение 10 дней приводит к тринитрометильному производному **64**. Нитрование соединения **51** в тех же условиях дало с хорошим выходом безводородное соединение **65**, содержащего в молекуле шесть нитрогрупп (схема 2.33).

Следует отметить, что использование меньшего избытка нитрующей смеси (10-кратного) приводит к полной деструкции ацетонильных групп с образованием исходных фуразанилпиразолов **21** и **24** (~ 18% и 5% данные ЯМР).

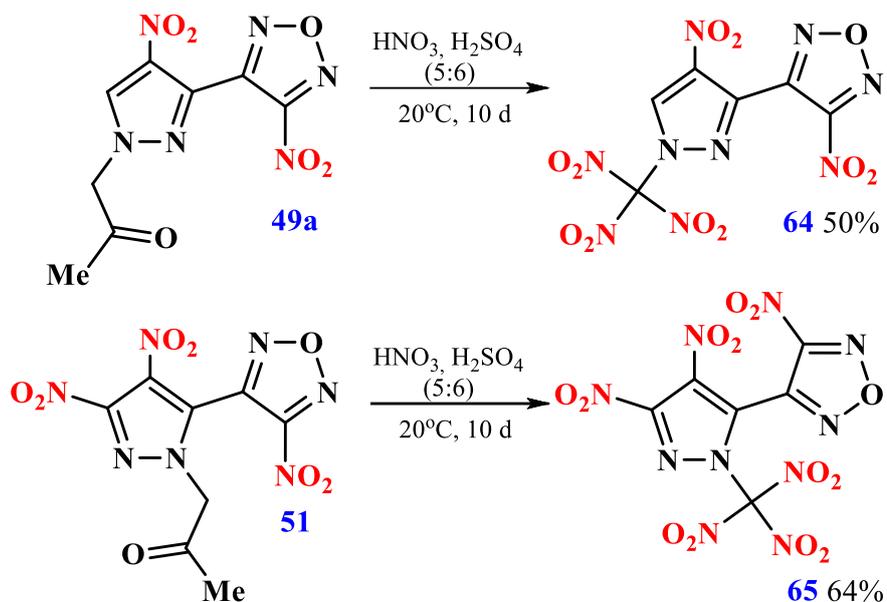


Схема 2.33

Строение полученных соединений подтверждено элементным анализом, ИК и мультаядерной ЯМР спектроскопией.

В спектрах ЯМР ^{13}C пиразолов **64**, **65** наблюдаются сигналы атома углерода тринитрометильной группы в диапазоне $\delta \sim 119\text{--}120$ м. д. В спектрах ЯМР ^{14}N обоих соединений наблюдаются три отдельных сигнала нитрогрупп – связанных с пиразольным кольцом, с фуразанильным кольцом и нитрогрупп тринитрометильного фрагмента, причем в случае динитропиразольного производного **65**, все эти сигналы сдвинуты в более слабое поле на 5-10 м.д.

К сожалению, попытки вырастить кристалл гексанитропроизводного **65**, пригодные для рентгеноструктурных исследований, не увенчались успехом. Однако пентанитросоединение **64** дало отличные кристаллы при медленном испарении раствора в CHCl_3 и было однозначно охарактеризовано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2.15). Оно кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P1$ с плотностью 1.948 г см^{-3} при 100 К и одной молекулой в асимметричной элементарной ячейке. Кольца фуразана и пиразола не являются компланарными и образуют двугранный угол $49.9(7)^\circ$. Нитрогруппы при фуразане и пиразоле почти копланарны этим гетероциклам, в то время как тринитрометильная группа несколько отклоняется от пропеллерообразной структуры.

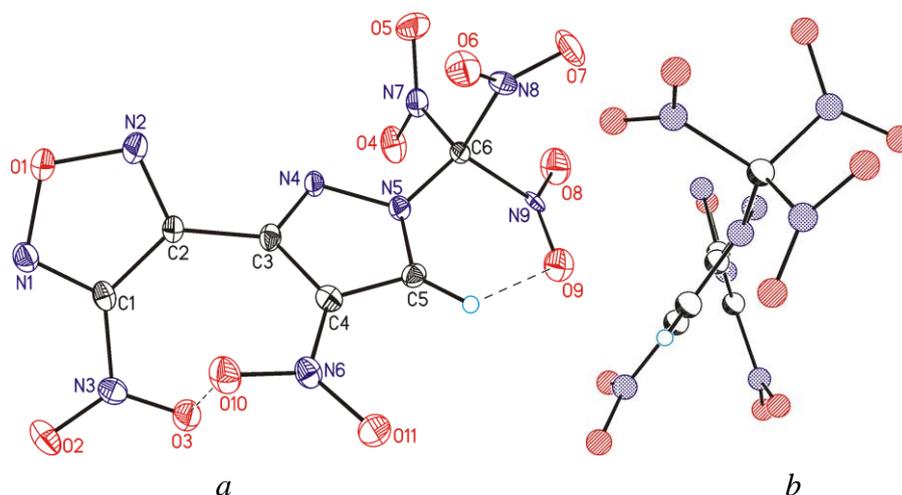


Рисунок 2.15 Молекулярная структура соединения **65** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. (a) Важные нековалентные внутримолекулярные взаимодействия показаны пунктирными линиями. (b) Вид сбоку соединения **65**, показывающий относительную ориентацию гетероциклов и заместителей.

Таким образом, нами достигнута цель настоящей работы – разработаны методы получения региоизомерных энергоемких нитросоединений на основе ансамбля гетероциклов, включающих фуразановый или тетразольный циклы, связанные с пиразольным, несущем при атоме азота цикла обогащенные кислородом $-C(NO_2)_3$, $-C(NO_2)_2F$ или $-C(NO_2)_2NF_2$ группы. Комбинации структурных фрагментов, созданные в нашей работе, получены впервые.

2.4. Физические и специальные свойства целевых соединений

Три базовые характеристики – элементный состав (CHNOF), энтальпия образования и плотность – определяют энергетическую эффективность энергоемких соединений. Соотношение элементов должно быть такое, чтобы обеспечить внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции (протекающие при горении и взрыве) до газообразных продуктов, предпочтительно до N_2 , H_2O , CO , CO_2 , и HF . Чем более позитивна энтальпия образования энергоемкого соединения и выше плотность ($\rho > 1.8 \text{ г/см}^3$), тем оно эффективнее.

Строение и состав соединения определяют присущие ему физические свойства. Меняя тип, количество и положения заместителей на базовом каркасе молекулы возможно придать целевому энергоемкому соединению те или иные свойства. Структура самого базового каркаса молекулы также очень важна. Используемые нами в этой работе комбинации тетразольных или фуразановых и пиразольных циклов, являются энергетическими биазольными каркасами, содержащими ряд точек функционализации. Концептуально, стратегия создания энергоемких соединений состоит в установке

эксплозифорных групп (NO_2 , N_3 , $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и т. п.) на базовом каркасе молекулы.

Нами впервые систематически изучено влияние региоизомерии – взаимное расположение эксплозифорных групп на базовом каркасе молекулы – на физико-химические характеристики энергоемких соединений. Как демонстрирует таблица 2.5, региоизомерия оказывает существенное влияние на плотность и энтальпию образования соединений, и, тем самым, меняет их энергетическую эффективность (скорость детонации, D , давление детонации, P , и теплоту взрывчатого превращения, Q).

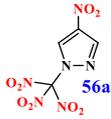
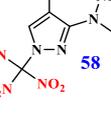
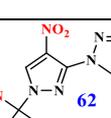
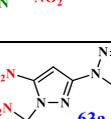
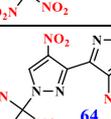
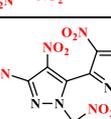
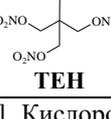
Плотность для большинства целевых соединений определялась по данным рентгеноструктурного анализа (ИНЭОС РАН), или же, когда не удавалось вырастить качественный монокристалл, на гелевом пикнометре. Для нескольких соединений энтальпии образования определены экспериментально (ИХФ РАН), а для других они были оценены аддитивным методом, основанным на значениях групповых вкладов и внутримолекулярных взаимодействий. Энтальпии всех целевых соединений положительны. В случае региоизомеров стерические взаимодействия между рядом расположенными заместителями приводят к росту энтальпии образования, $\Delta_f H^\circ$ (таблица 2.5).

Для того, чтобы быть практически полезным, энергоемкое соединение должно соответствовать огромному перечню требований, в частности, быть стабильным к внешним импульсам (нагрев, удар, трение и др.), совместимо с другими компонентами энергетических материалов и т.д. Нами показано, что не только замена или введение дополнительных заместителей, но и региоизомерия влияет и на ряд важных физико-химических характеристик, в частности, на чувствительность к внешним импульсам (нагреву, удару и трению).

Кислородный коэффициент (α) указывает на отношение количества кислорода, содержащегося во взрывчатом веществе к его количеству, необходимому для полного окисления всех остальных компонентов этого взрывчатого вещества, и является важным показателем для определения потенциала энергетических материалов в качестве окислителей.

Одним из способов для существенного увеличения кислородного коэффициента является введение в молекулу тринитрометильной группы. Соединения с $\alpha > 1$ являются окислителями. Как моноциклические производные с N -тринитрометильным фрагментом – динитропиразолы **56b** и **56c**, так и гексанитропроизводное на основе (фуразанил)пиразольного каркаса, соединение **65**, являются окислителями. По величине кислородного коэффициента они превосходят нитроглицерин. Физические и специальные свойства полученных в работе N -полинитрометильных производных содержащих, нитропиразольный фрагмент приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Свойства полученных в работе *N*-полонитрометильных производных содержащих, нитропиразольный фрагмент

Соединение	Формула	M, г/моль	α^a	ρ^b , г/см ³	$\Delta H^{об}$, кДж/ моль	T. пл. ^г , °C	T. ^{exo. onset} ДСК ^д , °C	IS ^е , Дж (%)	FS ^ж , H	D ^з , м/с	P _{c,д} ^и , ГПа	Q _{expl} ^к , кДж/кг
	C ₄ H ₂ N ₆ O ₈	262.09	0.89	1.800	+181	39	132	7.5	120	8653	34.0	6738
	C ₄ H ₂ N ₇ O ₁₀	307.09	1.176	1.906	+244	80	143	8	130	8668	35.5	6215
	C ₄ H ₂ N ₇ O ₁₀	307.09	1.176	1.937	+206	81	141	9	145	8733	36.6	6102
	C ₅ H ₂ N ₁₀ O ₈	330.13	0.73	1.794	+602		131	1.6	*	8860	34.0	
	C ₅ H ₂ FN ₉ O ₆	303.12	0.59	1.810	+386	111- 113	111	1.5	*	8470	31.0	
	C ₅ H ₂ F ₂ N ₁₀ O ₆	336.13	0.64	1.905	+589		145-147	1.6	*	8990	36.0	
	C ₅ H ₂ N ₁₀ O ₈	330.13	0.73	1.757	+629		132	1.5	*	8780	32.0	
	C ₆ H ₂ N ₉ O ₁₁	375.13	0.88	1.882	+313.25	113	134	26%		8950	35.0	6655
	C ₆ N ₁₀ O ₁₃	420.13	1.08	1.94*	+365.5	71	134	14%		9200	38.0	6483
	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	227.09	1.06	1.59ж	-351.5	13	50	0.3 100%	350	7630	22.2	6295
	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	316.13	0.857	1.77	-538.7	141	163	28%	60	8330	29.8	5800

[а] Кислородный коэффициент. Для соединения с молекулярной формулой C_xH_yN_wO_z, $\alpha = z/(2x+y/2)$. Соединение с $\alpha > 1$ является окислителем. [б] Плотность по данным рентгеноструктурного анализа. Для соединения **64** плотность измерена с помощью газ пикнометра (во всех случаях значение приведены для 298 К). [в] Расчетная энтальпия образования твердого тела. [г] Температура плавления. [д] Температура разложения (начала разложения) согласно ДСК, измеренная при скорости нагрева 5 К мин⁻¹. [е] Чувствительность к ударам определялась в соответствии со стандартом STANAG № 4489 на машинах типа ВАМ. Для соединений **64** и **65** чувствительность к удару определялась ударной машиной К-44-П, высота падения 1 м, 10 кг, приведена частота взрыва в % при воздействии энергии равной 4.9 Дж. [ж] Чувствительность к трению определялась в соответствии со стандартом STANAG № 4487 на машинах типа ВАМ. [з] Скорость детонации при максимальной плотности (при ≈25 °С). [и] Давление детонации. [к] Теплота взрыва (H₂O_{gas}).

* Чувствительность к трению соединений **58**, **61**, **62**, **63а** находится в диапазоне от 60 до 290 Н.

Все полученные в ходе исследования соединения характеризуются высокой плотностью. Так диапазон, в который укладываются плотности *N*-тринитрометильных производных, для моноциклических нитропиразолов **56a-c** составляет 1.800–1.937 г/см³, для изомерных (тетразолил)пиразолов **58**, **63a** 1.757–1.794 г/см³ и (фуразанил)пиразолов **58**, **59** 1.882–1.94 г/см³. Оценивая вклад *N*-тринитрометильной группы в увеличение плотности, полезно сравнить значения полученных *N*-тринитрометильных моноциклических нитропиразолов с литературными данными для *N*-незамещённых аналогов **57**, **66**, **67** (таблица 2.6). Наименее плотное исходное моонитросоединение **56a**, при введении *N*-тринитрометильной группы демонстрирует наибольший прирост в плотности, который составил +0.3 г/см³ [181]. Введение в молекулу 3,4-динитропиразола **66** *N*-тринитрометильного фрагмента увеличивает плотность финальной молекулы **56b** на 0.116 г/см³ [182]. Для 3,5-динитросоединения **56c** плотность составляет 1.937 г/см³ [183], а прирост в плотности +0.137 г/см³ (таблица 2.6). Рассматривая изомерные (тетразолил)пиразолы **58** и **63a**, замена 3(5)-нитрогруппы на тетразольный цикл, то есть при переходе от моноциклической к бициклической системе, сопровождается снижением плотности на 0.11-0.18 г/см³. Плотность 4-нитро(тетразол-3-ил)пиразола составляет лишь 1.770 г/см³ [184]. В то время как ансамбли, состоящие из тетразольного и пиразольного фрагментов, характеризуются высокой энтальпией образования (эффект от введения тетразольного цикла), их плотности не высоки; введение *N*-тринитрометильного фрагмента увеличивает плотность в случае соединения **58** на 0.024 г/см³ (таблица 2.6).

Как и в случае моноциклических 3,5-динитропиразолов с *N*-тринитрометильной группой [179], для производных (тетразолил)пиразола замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте на (дифтор)аминогруппу или атом фтора повышают плотность финальной молекулы. Так, например, замена нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте на дифтораминогруппу – соединение **62** – существенно повышает плотность до 1.905 г/см³.

N-Тринитрометильные производные (фуразанил)пиразола, соединения **64** и **65**, содержащее пять и шесть нитрогрупп демонстрируют очень высокую плотность 1.882 г/см³ 1.94 г/см³ (при 298 К), соответственно. Хотя, если рассматривать соединение **64**, как продукт замещения 3(5)-нитрогруппы в соединении **56b** на нитрофуразановый фрагмент наблюдается незначительное, но снижение плотности молекулы на 0.024 г/см³. Рисунок 2.16 демонстрирует энергетические эффекты от введения в нитропиразолы полинитрометильного, фуразанильного и тетразолильного фрагментов, в таблице 2.6 приведены литературные данные для ряда нитропиразолов позволяющие оценить изменение свойств молекулы содержащей нитропиразольный каркас при введении в него полинитрометильного, фуразанильного и тетразолильного фрагментов [185, 186].

Таблица 2.6 – Физико-химические и специальные свойства нитропиразолов

Соединение	Формула	M, г/моль	α^a	ρ^b , г/см ³	$\Delta_f H^\circ$, кДж/ моль ^b	Т. пл.г., °С	Т. exo. onset ДСК ^d , °С	IS ^e , Дж	FS ^ж , H	D ^з , м/с	PC ₅₀ ^н , ГПа
	C ₃ H ₃ N ₃ O ₂	113.02	0.27	1.503 г/см ³	67.8	162	347	>100	227		
	C ₃ H ₂ N ₄ O ₄	158.07	0.57	1.79 г/см ³	124.2	87	265	34	>360	8426	
	C ₃ H ₂ N ₄ O ₄	158.07	0.57	1.80 г/см ³	92.0	168	310	42	>360	8279	
	C ₄ HFN ₆ O ₈	280.09	0.94	1.931 г/см ³	207	91 172 (т. кип.)				8570	33.1
	C ₄ HF ₂ N ₇ O ₈	313.09	0.94	1.920 г/см ³	399	38	113			8721	36.3
	C ₄ H ₃ N ₇ O ₂	181.11	0.21	1.770 г/см ³				2.7	290		

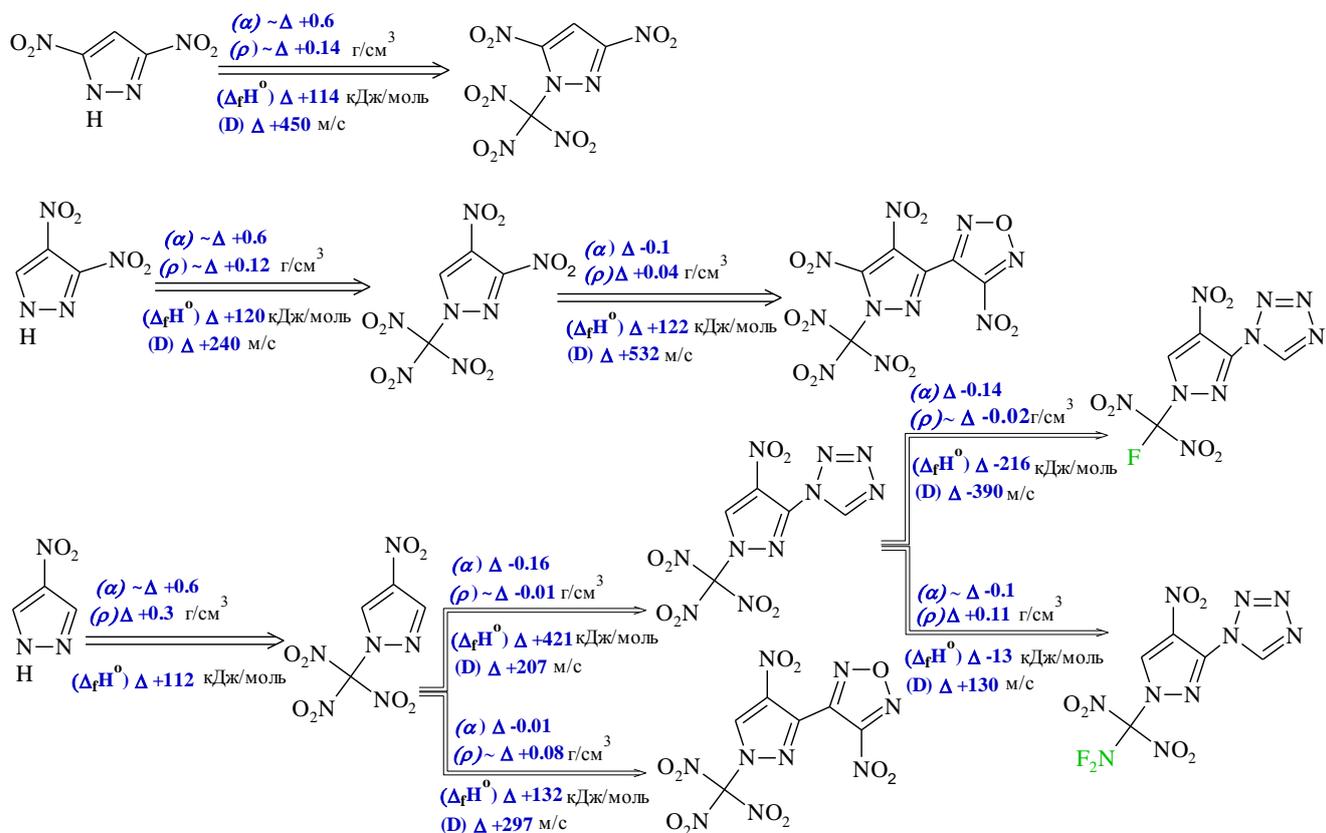


Рисунок 2.16 Эффекты от введения в нитропиразольный фрагмент полинитрометильного, фуразанильного и тетразолильного фрагментов.

Как упоминалось выше, энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$) является очень важным параметром, влияющим на характеристики энергетических материалов. Высокие положительные энтальпии образования демонстрируют все *N*-(тринитрометил)пиразолы. Величина $\Delta_f H^\circ$ для более напряженных соединений выше.

Температура начала разложения полученных соединений, содержащих тринитрометильную группу, определяются свойствами последней и, как правило, находятся в диапазоне от 100 °С до 150 °С. Так, методом ДСК/ТГА показано, что температуры начала разложения изученных *N*-тринитрометильных моноциклических нитропиразолов составляют 132–143 °С. Мононитросоединение **56a** имеет самую низкую температуру плавления (39 °С), а начинает разлагаться при 132 °С. 3,4-Динитропиразол **56b** имеет самую высокую температуру разложения – 143 °С, которая чуть выше, чем у его изомера - 3,5-динитропиразола **56c**, 141 °С. Для региоизомеров **56b** и **56c**, плавление которых начинается при ~ 80 °С, интервал термической безопасности составляет ~ 60 °С (таблица 2.5).

Температуры начала разложения изученных *N*-полинитрометильных биазольных производных находится в диапазоне 111–147 °С. *N*-Тринитрометильные производные (тетразолил)пиразола имеют схожую температуру плавления и разложения **58** – 127 °С (131 °С), **61a** – 132 °С (132 °С). Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте на дифтор-аминогруппу – соединение **62** – повышает термическую стабильность (температура начала разложения 147 °С). В тоже время, замещение одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте на атом фтора снижает ее до 111 °С для соединения **61**. Термическая стабильность биазольных производных нитропиразола с нитрофуразанильным фрагментом, содержащих *N*-тринитрометильную группу, находится на уровне тринитрометильных производных моноциклических нитропиразолов. Пентанитросоединение **64** плавится при 113 °С, а начинает разлагаться при 134 °С, тогда как гексанитросоединение **65** плавится при 71 °С, а разлагается при тех же 134 °С; то есть интервал термической безопасности последнего составляет ~ 65 °С.

Чувствительность к механическому воздействию тринитрометилпиразолов **56a-c** демонстрирует тенденции, аналогичные наблюдаемым для термической стабильности. Соединение **56a** (несущее одну нитрогруппу в пиразольном кольце) является наиболее чувствительным, региоизомерные динитропиразолы **56b** и **56c** менее чувствительны к ударам и трению. Но все они менее чувствительны к удару, чем обычные взрывчатые вещества, такие как тетранитратпентаэритрита (IS: 2,9 Дж, FS: 70 Н), октоген (IS: 7,3 Дж, FS: 120 Н) и гексоген (IS: 7,5 Дж, FS: 125 Н). В ряду биазольных соединений, (тетразолил)пиразолы **58**, **61**, **62**, **63a** проявляют высокую чувствительность (IS: ~ 1.5–1.6 Дж) и (FS: ~ 60–290 Н). Среди (фуразанил)пиразолов, соединение **64** по чувствительности эквивалентно эталонному ТЭН, а **65** немного менее чувствительно.

Сочетание высокой плотности и положительной теплоты образования обуславливают хорошие энергетические характеристики (D, P, Q). Моноциклические пиразолы этого исследования превосходят нитроглицерин и сопоставимы с ТЭН и

гексогеном (D : 8750 м/с, $P_{с.г.}$: 35.2 ГПа). Изомер **56с** проявляет лучшие детонационные свойства, чем изомер **56b**.

Характеристики (тетразолил)пиразолов сопоставимы с гексогеном. Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном фрагменте на (дифтор)аминогруппу – соединение **56** – существенно повышает скорость детонации (8990 м/с) и давление детонации (36 ГПа).

В ряду (фуразанил)пиразолов соединения **64** и **65** демонстрируют детонационные характеристики между эталонными гексогеном и октогеном (D : 9320 м/с, $P_{с.г.}$: 39.5 ГПа).

Согласно предварительным данным некоторые соединения представляют потенциальный интерес для более подробного исследования. Полученный ряд соединений позволил проследить закономерности структура-свойство, что важно для будущих исследований.

3 Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N зарегистрированы на приборах Bruker AM-300, Bruker DRX-500, Bruker AV-600 при 299 К (если не указана иная температура) в DMSO- d_6 (если не указан другой растворитель). Специальные ЯМР эксперименты (двумерные корреляционные спектры HMBC (^1H - ^{13}C), NOESY ^1H - ^1H) выполнены на приборах Bruker DRX-500 и Bruker AV-600 по стандартным методикам фирмы Bruker. Химические сдвиги (δ , м.д.) приведены относительно ТМС (^1H и ^{13}C), CH_3NO_2 (^{14}N , ^{15}N), CFCl_3 (^{19}F). Высокопольные химические сдвиги приведены со знаком минус. ИК спектры записаны на приборе Bruker ALPHA в таблетках KBr. Масс-спектры зарегистрированы на приборе «Finnigan MATINCOS 50» (прямой ввод, электронный удар, энергия ионизации 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer Series II 2400. Плотность соединений определяли на гелиевом газ-пикнометре Ассурус II 1340 при 298 К. Температуры плавления и начала разложения для соединений **21**, **23**, **24**, **58**, **60**, **62–65** определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе NETZSCH Jupiter 449 F3 (скорость нагрева 5 К/мин). Температура плавления остальных соединений определена по Кофлеру на столике «Voetius» (скорость нагрева 4°/мин) и не корректирована. Контроль за протеканием реакций и чистотой веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Merck Silicagel 60 F₂₅₄.

3-Метил-4-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)фуразан (2). Метод А. К раствору 1.0 г (6.66 ммоль) соединения **1** [89] в 6.7 мл H_2SO_4 (ρ 1.827 г/см³) по каплям добавляют 4.5 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и перемешивают при нагревании до 80–85 °С в течение 4 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 30 мл ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, кристаллизуют из смеси CHCl_3 – MeOH , 4:1. Выход 1.05 г (81%), белые игольчатые кристаллы, т. пл. 161–162 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3236, 3132, 1519, 1436, 1389, 1354, 1223, 1080, 1051, 1014, 980, 931, 892, 826, 757, 598. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.39 (3H, с, CH_3), 9.17 (с, 1H, H-5), 14.64 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.8 (C-4 фуразан), 147.1 (C-3 фуразан), 133.8 (C-3 Pz), 132.0 (C-5 Pz), 131.9 (уш. с, C-4 Pz), 8.1 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –19.8 (C- NO_2). Найдено, m/z : 196.0456 [M+H]⁺. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 196.0465. Найдено, %: С 36.96; Н 2.59; N 35.81. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 36.93; Н 2.58; N 35.89.

Метод В. К суспензии 0.25 г (1.29 ммоль) кислоты **12** в 2.60 мл H_2SO_4 (ρ 1.82 г/см³) по каплям добавляют 0.17 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и смесь 2 ч перемешивают при 80–85 °С. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 10 мл ледяной воды, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Выход 0.13 г (52%), белый порошок, т. пл. 161–162 °С (CHCl_3 – MeOH , 4:1).

3-Метил-4-(1-нитро-1*H*-пиразол-3-ил)фуразан (3). К раствору 2.5 г (16.7 ммоль) пиразолилфуразана **1** [89] в 25 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ добавляют по каплям смесь 1.7 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и 8.3 мл As_2O при 5–10 °С. Перемешивают при этой температуре в течение 2 ч, реакционную смесь выливают в 150 м ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе и кристаллизуют из CCl_4 . Выход 2.98 г (92%), белые кристаллы, т. пл. 87–88 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3149, 3129, 1634, 1394, 1314, 1286, 1263, 1161, 1092, 1048, 1034, 963, 941, 896, 817, 778. Спектр ЯМР ¹H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.75 (3H, с, CH₃), 7.11 (1H, д, *J* = 2.8, H-4); 8.48 (1H, д, *J* = 2.8, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3), δ , м. д.: 150.2 (C-4 фуразан), 146.8 (C-3 фуразан), 140.9 (C-3 Pz), 126.4 (C-5 Pz), 109.0 (C-4 Pz), 9.6 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl_3), δ , м. д.: –60.7 (N-NO₂). Найдено, *m/z*: 218.0283 [M+Na]⁺. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaN}_5\text{O}_3$. Вычислено, *m/z*: 218.0285. Найдено, %: С 36.82; Н 2.61; N 35.93. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 36.93; Н 2.58; N 35.89.

3-Метил-4-(3-нитро-1*H*-пиразол-5-ил)фуразан (4). Раствор 3.39 г (17 ммоль) фуразана **3** в 50 мл тетрахлорэтилена кипятят до завершения реакции (контроль методом ТСХ, ~13 ч). Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок фильтруют, промывают 10 мл гексана, сушат на воздухе и кристаллизуют из воды. Выход 2.76 г (81%), белые кристаллы, т. пл. 138–139 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3194, 3154, 1552, 1535, 1489, 1467, 1393, 1371, 1333, 1293, 1218, 1172, 988, 953, 907, 833, 823. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.50 (3H, с, CH₃), 7.69 (1H, с, H-4), 15.18 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 156.6 (уш. с, C-3 Pz), 150.7 (C-4 фуразан), 145.3 (C-3 фуразан), 130.6 (C-5 Pz), 103.1 (C-4 Pz), 8.6 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: –22.8 (C-NO₂). Найдено, *m/z*: 218.0286 [M+Na]⁺. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaN}_5\text{O}_3$. Вычислено, *m/z*: 218.0285. Найдено, %: С 36.96; Н 2.59; N 35.81. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 36.93; Н 2.58; N 35.89.

3-(1,4-Динитро-1*H*-пиразол-3-ил)-4-метилфуразан (5). При 5–10 °С к раствору 1.0 г (5.12 ммоль) соединения **2** в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавляют по каплям 1 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и 2.5 мл As_2O . Через 5 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь выливают в 45 м ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Фильтрат экстрагируют хлористым метиленом (3 × 15 мл), органический слой сушат безв. CaCl_2 . Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из смеси CCl_4 – Et_2O , 1:1. Выход 0.87 г (71%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 57–58 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹ (тонкий слой): 3152, 1662, 1556, 1532, 1360, 1339, 1283, 1248, 1192, 1052, 1019, 981, 898, 825, 812, 753. Спектр ЯМР ¹H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.51 (3H, с, CH₃), 9.21 (1H, с, H-5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 151.2 (C-4 фуразан), 144.7 (C-3 фуразан), 134.8 (C-3 Pz), 133.3 (уш. с, C-4 Pz), 125.0 (¹*J*_{C,H} = 210, C-5 Pz), 8.9 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl_3), δ , м. д.: –28.0 (C-NO₂), –68.5 (N-NO₂). Найдено, *m/z*: 263.0136 [M+Na]⁺. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NaN}_6\text{O}_5$. Вычислено, *m/z*: 263.0135. Найдено, %: С 29.77; Н 1.50; N 34.58. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_5$. Вычислено, %: С 30.01; Н 1.68; N 35.00.

3-(1,3-Динитро-1*H*-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (6). При 5–10 °С к раствору

0.7 г (3.6 ммоль) соединения **4** в 15 мл $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ при перемешивании добавляют по каплям 0.4 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и 2.0 мл As_2O . Перемешивают при этой температуре в течение 2 ч. Реакционную смесь выливают в 80 мл ледяной воды и экстрагируют хлористым метиленом (2 × 25 мл). Экстракт пропускают через небольшой слой SiO_2 и сушат над MgSO_4 . Растворитель удаляют в вакууме, к маслообразному остатку добавляют 30 мл гексана. Через 0.5 ч перемешивания образовавшийся осадок фильтруют, сушат над P_2O_5 . Выход 0.56 г (65%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 47–49 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3142, 1668, 554, 1537, 1485, 1384, 1372, 1330, 1284, 1213, 1183, 1104, 977, 985, 828, 811, 757. Спектр ЯМР ¹H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.45 (3H, с, CH_3); 7.38 (3H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 151.2 (уш. с, C-3 Pz), 150.9 (C-4 фуразан), 143.9 (C-3 фуразан), 128.3 (C-5 Pz), 108.9 (¹*J*_{C,H} = 190, C-4 Pz), 8.5 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl_3), δ , м. д.: -29.5 (C-NO₂), -66.9 (N-NO₂). Найдено, *m/z*: 239.0179 [M-H]⁻ C₆H₃N₆O₅. Вычислено, *m/z*: 239.0170. Найдено, %: C 29.94; H 1.74; N 34.78. C₆H₄N₆O₅. Вычислено, %: C 30.01; H 1.68; N 35.00.

3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (7). При 40–60 °С к раствору 1.0 г (5 ммоль) соединения **4** в 10 мл H_2SO_4 (ρ 1.82 г/см³) добавляют по каплям 2 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³). Полученную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч, охлаждают, выливают в 40 мл ледяной воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе, кристаллизуют из воды. Выход 1.10 г (89%), белые кристаллы, т. пл. 101–103 °С (H_2O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3529, 2606, 1567, 1534, 1494, 1432, 1413, 1365, 1338, 967, 849, 815. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.48 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д. (*J*, Гц): 152.1 (C-4 фуразан), 148.7 (уш. с, C-3 Pz), 144.7 (C-3 фуразан), 129.7 (C-5 Pz), 126.0 (уш. с, C-4 Pz), 8.4 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -26.6 (C-NO₂). Найдено, *m/z*: 239.0182 [M-H]⁻ C₆H₃N₆O₅. Вычислено, *m/z*: 239.0170. Найдено, %: C 28.19; H 2.12; N 32.90. C₆H₄N₆O₅·0.8H₂O. Вычислено, %: C 28.31; H 2.22; N 33.02.

3-(4-Метилфуразан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразол-5-карбоновая кислота (8). Раствор 0.25 г (1.20 ммоль) эфира **11** в 2.50 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) перемешивают 1.5 ч при 80–85 °С. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 10 мл ледяной воды, экстрагируют диэтиловым эфиром (3 × 15 мл), органический слой сушат над Na_2SO_4 . После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток. Выход 0.26 г (89%), белые игольчатые кристаллы, т. пл. 203–204 °С (CHCl_3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3268 (с), 2911 (сл), 1724 (с), 1533 (с), 1448 (ср), 1383 (ср), 1302 (ср), 1238 (ср), 1215 (с), 979 (ср), 910 (сл), 833 (сл), 768 (ср). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 15.37 (2H, уш. с, NH + OH); 2.54 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 157.9 (C=O); 151.3 (C_{Fz}); 145.9 (C_{Fz}); 133.0; 132.6 (уш. с, C-4); 131.6; 8.9 (CH_3). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -20.67 (C-NO₂). Масс-спектр, *m/z*: 239 [M]⁺, 221 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: C 34.67; H 2.04; N 28.84. C₇H₅N₅O₅. Вычислено, %: C 35.16; H 2.11; N 29.28.

Метилвый эфир 2-гидрокси-4-(4-метилфуразан-3-ил)-4-оксабут-2-енкарбоновой кислоты (10). К раствору 1.00 г (7.93 ммоль) ацетилфуразана **9** [124] и 1.40

мл (10.34 ммоль) диэтилоксалата в 10 мл MeOH при комнатной температуре по каплям добавляют раствор метилата натрия, полученного из 0.20 г (8.70 ммоль) металлического натрия и 15 мл MeOH. Через 48 ч реакционную смесь выливают в 20 мл диэтилового эфира, отфильтровывают выпавший осадок, промывают эфиром, сушат на воздухе. Полученную Na-соль соединения **3** суспендируют в воде (50 мл), подкисляют HCl до pH 1, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Выход 1.50 г (89%). Используют далее без дополнительной очистки. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095 (сл), 1746 (с), 1632 (с), 1481 (сп), 1438 (сп), 1379 (сп), 1312 (с), 1275 (с), 1245 (с), 1120 (сп), 1035(сл), 992 (сл), 973 (сп), 831 (сп), 786 (сп), 765 (сл), 681 (сп). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.82 (1H, с, CH); 3.84 (3H, с, OCH₃); 2.52 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д.: 13.72 (1H, уш. с, OH); 7.30 (1H, с, CH); 3.96 (3H, с, OCH₃); 2.64 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 184.8 (C=O); 166.0; 161.6; 151.3 (C_{Fz}); 150.8 (C_{Fz}); 101.8 (CH); 53.5 (OCH₃); 9.4 (CH₃).

Метилловый эфир 3-(4-метилфуразан-3-ил)-1H-пиразол-5-карбоновой кислоты (11). К раствору 1.50 г (7.07 ммоль) фуразана **10** в 8 мл AcOH по каплям добавляют 0.4 мл (8 ммоль) N₂H₄·H₂O. Перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Реакционную смесь выливают в 5 мл воды, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют CH₂Cl₂ (2 x 15 мл), органический слой сушат над Na₂SO₄. После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из CHCl₃. Выход 1.27 г (86%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 153–154 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3228 (с), 1733 (с), 1433 (сл), 1388 (сл), 1285 (сп), 1245 (с), 1207 (сл), 1151 (сл), 1036 (сл), 1015 (сл), 956 (сл), 895 (сл), 847 (сл), 780 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 14.70 (1H, уш. с, NH); 7.32 (1H, с, H-4); 3.89 (3H, с, OCH₃); 2.61 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д.: 10.67 (1H, уш. с, NH); 7.40 (1H, с, H-4); 4.00 (3H, с, OCH₃); 2.69 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 159.2 (C=O); 150.3 (C_{Fz}); 147.8 (C_{Fz}); 137.8; 136.1; 108.4 (C(4)); 52.1 (OCH₃); 9.2 (CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м. д.: 159.9 (C=O); 150.1 (C_{Fz}); 147.9 (C_{Fz}); 139.7; 136.1; 108.8 (C-4); 52.4 (OCH₃); 9.8 (CH₃). Найдено, m/z : 209.0675 [M+H]⁺. C₈H₉N₄O₃. Вычислено, m/z : 209.0669. Найдено, %: C 46.25; H 3.69; N 26.88. C₈H₈N₄O₃. Вычислено, %: C 46.16; H 3.87; N 26.91.

3-(4-Метилфуразан-3-ил)-1H-пиразол-5-карбоновая кислота (12). Метод А. К раствору 0.77 г (0.019 моль) NaOH в 10 мл воды добавляют 1 г (4.8 ммоль) эфира **11**, доводят температуру до 80 °C и выдерживают 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, подкисляют HCl до pH 1, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют диэтиловым эфиром (2 x 20 мл), органический слой сушат над Na₂SO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Твердый остаток объединяют с осадком, полученным выше. Получают 0.83 г (89%) кислоты **12**, т. пл. 255–257 °C (CHCl₃–MeOH, 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3221 (с), 3124 (сп), 3008 (сп), 2919 (сп), 1699 (с), 1452 (сл), 1292 (сл), 1225 (сп), 1203 (сп), 1009 (сл), 954 (сп), 894 (сл), 856 (сл), 781 (сл), 744 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 14.46 (2H, уш. с, NH + OH); 7.23 (1H, с, H-4); 2.60

(3H, c, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 160.1 (C=O); 150.4 (C_{Fz}); 148.2 (C_{Fz}); 139.1; 136.7; 108.4 (C-4); 9.4 (CH₃). Масс-спектр, *m/z*: 194 [M]⁺, 176 [M-H₂O]⁺. Найдено, %: С 42.56; Н 2.96; N 28.20. C₇H₆N₄O₃×0.2 H₂O. Вычислено, %: С 42.52; Н 3.26; N 28.33.

Метод В. К раствору 0.91 г (4.1 ммоль) смеси изомеров **13a** и **13b** в 15 мл абс. ТГФ добавляют при –55 °С в атмосфере сухого аргона 2.5 мл 2.5М (6.2 ммоль) раствора BuLi в гексане. Реакционную смесь перемешивают 30 мин, затем пропускают CO₂ при –50 °С 10–15 мин. Температуру реакционной смеси поднимают до комнатной, перемешивают 2 ч и добавляют 5 мл воды и 15 мл гексана. Водный слой, содержащий продукт, отделяют, подкисляют 0.62 мл конц. HCl, экстрагируют EtOAc (3 × 15 мл). Объединенные экстракты сушат над Na₂SO₄. После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток. Выход 0.62 г (78%) продукта **5**, в виде бесцветных кристаллов, т. пл. 255–257 °С (H₂O), идентичного продукту, полученному по методу А.

3-[1-(1-Этоксипил)-1H-пиразол-3-ил]-4-метилфуразан (13a) и **3-[1-(1-этоксипил)-1H-пиразол-5-ил]-4-метилфуразан (13b)**. К раствору 0.75 г (5 ммоль) фуразанилпиразола **1** [89] в 5 мл абс. CH₂Cl₂ при перемешивании добавляют 0.06 г (0.53 ммоль) CF₃CO₂H, затем добавляют по каплям 0.62 мл (6.4 ммоль) этилвинилового эфира и перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную массу промывают 1.5 мл раствора насыщенного водного NaHCO₃, 1.5 мл воды, органический слой сушат над Na₂SO₄, растворитель удаляют в вакууме. Получают 0.91 г (82%) смеси соединений **13a** и **13b** (9:1) в виде густого масла. ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 0.95 (3H, т, *J* = 6.8 Гц, CH₂CH₃) [**13b**]; 1.06 (3H, т, *J* = 6.8, CH₂CH₃) [**13a**]; 1.64 (3H, д, *J* = 5.9, CHCH₃) [**13b**]; 1.67 (3H, д, *J* = 5.9, CHCH₃) [**13a**]; 2.49 (3H, с, Me_{Fz}) [**13b**]; 2.62 (3H, с, Me_{Fz}) [**13a**]; 3.20–3.50 (2H, м, CH₂CH₃) [**13a** + **13b**]; 5.68 (1H, к, *J* = 5.9, CHCH₃) [**13a**]; 6.00 (1H, к, *J* = 5.9, CHCH₃) [**13b**]; 6.91 (1H, д, *J* = 2.4, H-4) [**13a**]; 6.94 (1H, д, *J* = 2.0, H-4) [**13b**]; 7.82 (1H, д, *J* = 2.0, H-3) [**13b**]; 8.16 (1H, д, *J* = 2.4, H-5) [**13a**].

2-(4-(1H-Пиразол-3(5)-ил)-фуразан-3-ил)уксусная кислота (14). К раствору 5.0 г (33 ммоль) фуразанилпиразола **1** [89] в 100 мл абсолютного ТГФ при –55 °С в атмосфере сухого аргона добавляют 26.5 мл 2.5М (66 ммоль) раствора BuLi в гексане. Реакционную смесь перемешивают 10–15 мин, затем пропускают CO₂ при –50 °С. Температуру реакционной смеси поднимают до комнатной и перемешивают еще 2 ч, а затем добавляют 30 мл воды и 100 мл гексана. Водный слой, содержащий продукт, отделяют, подкисляют 6.7 мл конц. HCl, экстрагируют EtOAc (3 × 100 мл). Объединенные экстракты сушат над Na₂SO₄. После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток. Выход 2.6 г (41%), бесцветные кристаллы, т. пл. 161–163 °С (EtOAc–CCl₄, 1:1). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3312 (с), 3160 (ср), 3141 (ср), 3038 (сл), 2933 (сл), 2756 (сл), 2652 (сл), 2617 (сл), 2560 (сл), 1728 (ос), 1525 (сл), 1439 (ср), 1396 (сл), 1384 (сл), 1331 (ср), 1290 (ср), 1244 (с), 1181 (сл), 1129 (сл), 1075 (сл), 1052 (сл), 957 (ср), 923 (ср), 895 (ср), 787 (с), 729 (ср), 662 (сл), 608 (ср), 412 (ср). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 13.40 (1H, уш. с, NH); 12.91 (1H, уш. с, OH); 7.99 (1H, д, *J* = 2.1, H-3); 6.87 (1H, д, *J* = 2.1, H-4); 4.22 (2H, с, CH₂).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 169.6 (C=O); 149.2 (C_{Fz}); 148.9 (C_{Fz}); 138.1 (C-3); 136.7 (C-5); 108.4 (C-4); 30.1 (CH_2). Масс-спектр, m/z : 194 $[\text{M}]^+$. Найдено, m/z : 195.0514 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 195.0513. Найдено, %: С 43.06; Н 3.10; N 28.47. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 43.30; Н 3.11; N 28.86.

Метилловый эфир 3(5)-(4-метилфуразан-3-ил)-1-нитро-1H-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты (15a и 15b). К раствору 0.53 г (2.55 ммоль) эфира **11** в 2.5 мл ледяной уксусной кислоты по каплям при 5–10 °С добавляют 0.5 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см 3), затем 1.3 мл As_2O_5 . Перемешивают при этой температуре 6 ч, реакционную массу выливают в ледяную воду (25 мл), отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой. Фильтрат экстрагируют хлористым метиленом (3 \times 15 мл), органический слой сушат над CaCl_2 . Растворитель удаляют при пониженном давлении, получают 0.58 г (90%) смеси изомеров **15a** и **15b** (1:1), в виде белого порошка. ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3228 (сл), 1732 (с), 1644 (с), 1444 (сл), 1384 (сл), 1284 (с), 1256 (с), 1148 (с), 1016 (сл), 944 (сл), 896 (сл), 844 (сл), 824 (сл), 796 (сл), 780 (сл). Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), δ , м. д.: 7.35 (1H, с, H-4); 3.95 (3H, с, OCH_3); 2.67 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.39 (1H, с, H-4) [**15b**]; 7.25 (с, 1H, H-4) [**15a**]; 4.02 (3H, с, OCH_3); 2.67 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 160.1 [**15b**] (C=O); 157.6 [**15a**] (C=O); 150.9 [**15b**] (C_{Fz}); 150.2 [**15a**] (C_{Fz}); 146.3 [**15a**] (C_{Fz}); 144.8 [**15b**] (C_{Fz}); 141.7 [**15b**]; 138.8 [**15a**]; 133.0 [**15a**]; 126.8 [**15b**]; 115.1 [**15b**] (C-4); 112.7 [**15a**] (C-4); 53.9 [**15a**] (OCH_3); 53.3 [**15b**] (OCH_3); 9.6 [**15a**] (CH_3); 8.5 [**15b**] (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3), δ , м. д.: –63.53 (N– NO_2). Найдено, m/z : 276.0350 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_5\text{NaO}_5$. Вычислено, m/z : 276.0339.

Метилловый эфир 5-(4-метилфуразан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразол-3-карбоновой кислоты (16). К раствору 3.92 г (16.39 ммоль) нитроокислоты **8** в 25 мл MeOH по каплям добавляют 1.40 мл (19.27 ммоль) SOCl_2 и смесь перемешивают при 60–65 °С 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, растворитель удаляют при пониженном давлении, остаток выливают в воду, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Выход 3.73 г (90%), белый порошок, т. пл. 109–111 °С (H_2O – EtOH , 1:1). ИК спектр, ν , см $^{-1}$: 3168 (ср), 1739 (с), 1535 (с), 1449 (сл), 1375 (ср), 1311 (ср), 1250 (с), 1221 (ср), 1091 (сл), 980 (с), 907 (сл), 835 (ср), 783 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.95 (3H, с, OCH_3); 2.53 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 157.3 (C=O); 151.4 (C_{Fz}); 145.7 (C_{Fz}); 133.1; 131.4; 131.3 (уш. с, C-4); 53.4 (OCH_3); 8.8 (CH_3). Масс-спектр, m/z : 253 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: С 37.91; Н 2.68; N 27.53. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5$. Вычислено, %: С 37.95; Н 2.79; N 27.66.

5-(4-Метилфуразан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразол-3-карбоксамид (17). К раствору 4.92 г (19.43 ммоль) нитроэфира **16** в 15 мл метанола добавляют 20 мл (0.21 моль) 19% водного аммиака (ρ 0.926 г/см 3) и смесь выдерживают 24 ч при температуре 40 °С. Растворитель удаляют в вакууме, остаток суспендируют в воде, подкисляют HCl до pH 1, отфильтровывают осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют этилацетатом, органический слой сушат над Na_2SO_4 . После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток, оба осадка объединяют. Выход 4.25 г

(92 %), т. пл. 230–232 °С (CHCl₃–MeOH, 4:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3376 (ср), 3231 (ср), 1687 (с), 1522 (с), 1449 (ср), 1375 (сл), 1337 (ср), 1218 (сл), 1145 (сл), 973 (сл), 838 (сл). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 15.20 (1H, уш. с, NH); 8.39 (1H, с, NH); 8.26 (1H, с, NH); 2.39 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 158.4 (C=O); 151.9 (C_{Fz}); 146.8 (C_{Fz}); 138.9 (C-3); 131.9 (уш. с, C-4); 130.6 (C-5); 8.2 (CH₃). Масс-спектр, m/z : 237 [M–H]⁺, 222 [M–NH₂]⁺. Найдено, %: С 30.84; Н 3.85; N 30.70. C₇H₆N₆O₄×2H₂O. Вычислено, %: С 30.66; Н 3.68; N 30.65.

5-(4-Метилфуразан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразол-3-амин (18). По каплям добавляют 0.13 мл (2.5 ммоль) брома к раствору 0.48 г (12 ммоль) NaOH в 10 мл воды при 0–5 °С, затем к полученному раствору порциями добавляют 0.50 г (2.1 ммоль) амида **17**. Реакционную смесь перемешивают еще 40 мин при 0–5 °С, затем поднимают температуру до 55–60 °С и выдерживают 2 ч. После охлаждения до 10 °С смесь подкисляют HCl до pH 2–3. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой, сушат на воздухе. Фильтрат экстрагируют CH₂Cl₂, органический слой сушат над CaCl₂. После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток, оба осадка объединяют. Выход 0.42 г (95 %), светло-желтый порошок, т. пл. 254–256 °С (CHCl₃–MeOH, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3425 (с), 3313 (ср), 3218 (с), 1652 (с), 1457 (ср), 1444 (с), 1404 (ср), 1365 (с), 1334 (с), 1204 (ср), 988 (ср), 975 (ср), 890 (сл), 831 (сл), 757 (ср), 744 (сл). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 13.04 (1H, уш. с, NH); 7.59 (2H, с, NH₂); 2.35 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.5 (C_{Fz}); 148.8 (C-3); 148.8 (C_{Fz}); 132.7 (C-5); 116.8 (уш. с, C-4); 8.6 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: –20.25 (C–NO₂). Найдено, m/z : 211.0573 [M+H]⁺. C₆H₇N₆O₃. Вычислено, m/z : 211.0574.

5-(4-Метилфуразан-3-ил)-N,4-динитро-1H-пиразол-3-амин (19). К раствору 1.05 г (5 ммоль) нитроаминопиразола **18** в 5 мл CF₃COOH по каплям при 5–10 °С добавляют 0.5 мл (0.05 моль) HNO₃ (ρ 1.50 г/см³), затем 0.94 мл (0.01 моль) As₂O. Перемешивают при этой температуре 10 ч, реакционную массу выливают в ледяную воду (30 мл), отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой. Фильтрат экстрагируют эфиром (4 x 25 мл), органический слой сушат над Na₂SO₄. После удаления растворителя при пониженном давлении образуется твердый остаток. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из воды. Выход 0.98 г (77%), канареечно-желтый осадок, т. пл. 90–92 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3456 (ср), 3396 (ср), 3308 (ср), 1616 (с), 1516 (с), 1492 (с), 1376 (ср), 1352 (с), 1332 (с), 1296 (с), 1216 (с), 1016 (сл), 976 (сл), 908 (сл), 872 (сл), 636 (сл). Спектр ЯМР ¹H ((CD₃)₂CO), δ , м. д.: 2.47 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C ((CD₃)₂CO), δ , м. д.: 152.7 (C_{Fz}); 146.3 (C_{Fz}); 138.1 (C-3, NHNO₂); 132.1 (C-5); 131.6 (уш. с, C-4); 8.3 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N ((CD₃)₂CO), δ , м. д.: –23.33 (C–NO₂); –35.78 (NHNO₂). Найдено, m/z : 254.0274 [M–H][–]. C₆H₄N₇O₅. Вычислено, m/z : 254.0279.

3-Нитро-4-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)фуразан (21). К раствору 2.0 г (11 ммоль) соединения **20** [121] в 7 мл H₂SO₄ (ρ 1.827 г/см³) по каплям прибавили 2 мл HNO₃ (ρ 1.50 г/см³) и перемешивали при нагревании до 80–85 °С 1.5 ч. Реакционную смесь охладили, вылили в 30 мл ледяной воды, отфильтровали выпавший осадок, промыли водой.

Фильтрат экстрагировали эфиром (2 x 25 мл), органический слой сушили безводным $MgSO_4$. Растворитель удалили при пониженном давлении до образования твердого остатка. Оба осадка объединили. Выход 2.45 г (98%) продукта с т. пл. 148 °С, $T_{н.разл.}$ 252 °С ($CHCl_3$, белые пластинки), d 1.82 г/см³. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 14.89 (уш. с, 1H, NH); 9.24 (с, 1H, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 160.20 (уш. с, C_{Fz-NO_2}); 143.58 (C_{Fz}); 134.52 (CH-5); 132.63 (C-3); 130.26 (уш. с, C-4- NO_2). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -20.19 (C_{Pz-NO_2}); -34.92 (C_{Fz-NO_2}). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3284, 3156, 1612, 1568, 1504, 1364, 1320, 1208, 1132, 1068, 1004, 940, 892, 820, 760, 592. Найдено, m/z : 225.0015 [M-H]⁻. $C_5HN_6O_5$. Вычислено, m/z : 225.0014. Найдено, %: C 26.52; H 0.88; N 37.13. $C_5H_2N_6O_5$. Вычислено, %: C 26.56; H 0.89; N 37.17.

3-Нитро-4-(1-нитро-1H-пиразол-3-ил)фуразан (22). К раствору 5.0 г (28 ммоль) соединения **20** [121] в 56 мл трифторуксусной кислоты по каплям при 5-10 °С добавляют 3.5 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³), затем 11.2 мл As_2O_5 . Перемешивают при этой температуре 2.5 ч, реакционную массу выливают в ледяную воду (200 мл), экстрагируют хлористым метиленом (3 x 40 мл), органический слой сушат безводным Na_2SO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении. Выход 6.06 г (97%) светло-желтого масла. Спектр ЯМР ¹H (acetone- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 8.92 (д, 1H, $J = 3$, H-5); 7.30 (д, 1H, $J = 3$, H-4). Спектр ЯМР ¹³C (acetone- d_6), δ , м. д.: 160.70 (уш. с, C_{Fz-NO_2}); 144.36 (C_{Fz}); 137.23 (C-3); 128.56 (CH-5); 111.77 (CH-4). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -34.82 (C_{Fz-NO_2}); -60.72 (N_{Pz-NO_2}). ИК спектр, ν , см⁻¹ (тонкий слой): 3152, 1660, 1564, 1532, 1364, 1338, 1286, 1248, 1190, 1054, 1018, 988, 892, 825, 810, 754. Найдено, %: C 26.60; H 0.84; N 37.23. $C_5H_2N_6O_5$. Вычислено, %: C 26.56; H 0.89; N 37.17.

3-Нитро-4-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)фуразан (23). В 50 мл тетрахлорэтана добавляют 5 г (22 ммоль) соединения **22**, реакционную смесь кипятят в течение 10 ч, охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок фильтруют, промывают гексаном (10 мл). Выход 4.5 г (90%) светло-бежевого порошка с т. пл. 78 °С, $T_{н.разл.}$ 281 °С (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 15.30 (уш. с, 1H, NH); 7.61 (с, 1H, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 159.3 (уш. с, C_{Fz-NO_2}); 155.8 (уш. с, C_{Pz-NO_2}); 141.5 (C_{Fz}); 128.2 (C-5); 106.1 (CH-4). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -30.49 (уш. с, NO_2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3380, 3160, 1608, 1564, 1552, 1472, 1420, 1392, 1356, 1268, 1242, 1200, 1164, 1040, 988, 960, 896, 836, 816, 760, 720, 612. Найдено, m/z : 225.0017 [M-H]⁻. $C_5HN_6O_5$. Вычислено, m/z : 225.0014.

3-Нитро-4-(3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)фуразан (24). К раствору 0.60 г (2.7 ммоль) соединения **23** в 6 мл H_2SO_4 (ρ 1.827 г/см³) по каплям прибавляют 1.3 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³) и перемешивают при нагревании до 100 °С 5 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 30 мл ледяной воды, фильтруют выпавший осадок, промывают водой. Фильтрат экстрагируют эфиром (2 x 25 мл), органический слой сушат безводным $MgSO_4$. Растворитель удаляют при пониженном давлении до образования твердого остатка. Оба осадка объединяют. Выход 0.51 г (71%) белого порошка с т. пл. 121 °С, $T_{н.разл.}$ 267 °С ($CHCl_3$), ρ 1.83 г/см³. Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 159.7 (уш. с, C_{Fz-NO_2}); 150.0 (уш. с, C-3-

NO₂); 141.8 (C_{Fz}); 128.5 (C-5); 126.1 (уш. с, C-4-NO₂). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -25.13 (C_{Pz}-NO₂); -35.47 (C_{Fz}-NO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3678, 3464, 1622, 1581, 1560, 1536, 1494, 1432, 1406, 1366, 1334, 1299, 1171, 1098, 1036, 971, 906, 853, 830, 814, 753, 528. Найдено, *m/z*: 269.9872 [M-H]⁻. C₅N₇O₇. Вычислено, *m/z*: 269.9865.

Синтез соединений 25 и 26 нитрованием соответствующих пиразолилтетразолов 29 и 32 (общая методика). К смеси 10 мл 92% H₂SO₄, 1.5 мл конц. HNO₃ и 0.6 мл H₂O при 5–10 °С добавляют 2.00 г (15 ммоль) пиразолилтетразола **29** [145] или **32**. В случае соединения **25** перемешивают при 5–10 °С в течение 5 ч, в случае соединения **26** перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную смесь выливают в 50 мл ледяной воды, отфильтровывают выпавший осадок, промывают холодной водой, сушат на воздухе.

1-(4-Нитро-1H-пиразол-3(5)-ил)-1H-тетразол (25). Выход 2.42 г (91%), светло-желтые пластинчатые кристаллы, т. разл. 199 °С (EtOH-H₂O, 1:1) (т. пл. 208–209 °С) [145]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.25 (1H, с, H-5); 10.05 (1H, с, H тетразол); 14.80 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 145.4 (C тетразол); 135.6 (C-3 Pz); 132.5 (C-5 Pz); 128.0 (уш. с, C-4-NO₂ Pz). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -22.6 (C-NO₂).

5-(4-Нитро-1H-пиразол-3(5)-ил)тетразол (26). Выход 2.19 г (82%), белый порошок, т. разл. 240 °С (EtOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.15 (1H, с, H-5); 14.69 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 148.0 (C тетразол); 133.5 (уш. с, C-4-NO₂ Pz); 132.3 (C-3 Pz); 132.0 (C-5 Pz). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -20.8 (C-NO₂). Масс-спектр, *m/z*: 181 [M]⁺, 153 [M-N₂]⁺. Найдено, %: С 26.67; Н 1.63; N 54.09. C₄H₃N₇O₂. Вычислено, %: С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

1-(1-Нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (30). При 5–10 °С к раствору 0.136 г (1 ммоль) соединения **29** в 1.5 мл CF₃CO₂H добавляют по каплям 0.17 мл (4 ммоль) HNO₃ (ρ 1.50 г/см³) и 0.38 мл (4 ммоль) As₂O. Через 2 ч перемешивания при этой температуре реакционную массу выливают в 15 мл ледяной воды, выпавший осадок фильтруют, промывают холодной водой. Фильтрат экстрагируют хлористым метиленом (3 × 5 мл), органический слой сушат безв. CaCl₂. Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из CHCl₃. Выход 0.170 г (94%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 152–154 °С, с разл. (CHCl₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3160 (сл), 3147 (ср), 3099 (с), 1616 (с), 1561 (с), 1519 (с), 1417 (сл), 1304 (с), 1286 (с), 1238 (с), 1110 (ср), 1091 (ср), 1054 (сл), 1006 (ср), 954 (ср), 826 (ср), 790 (ср). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7.24 (д, 1H, *J* = 2.8 H4); 8.95 (д, 1H, *J* = 2.8 H5); 9.86 (с, 1H, H Tetr). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 144.4 (C3), 142.4 (д, *J* = 223.0, C тетразол), 130.4 (д,д, *J* = 206.0, *J* = 8.4, C5), 103.5 (д,д, *J* = 190.3, *J* = 8.1, C4). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -60.5 N-NO₂, -111.4, -147.4. Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 182 [M+H]⁺ (15), 135 [M-NO₂]⁺ (9), 108 (10), 79 (82), 52 (100). Найдено (%): С 26.53; Н 1.61; N 54.21. C₄H₃N₇O₂. Вычислено (%): С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

1-(3(5)-Нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)-1H-тетразол (31). К 600 мл тетрахлорэтилена добавляют 10.8 г (59.7 ммоль) пиразола **30**, нагревают до 120 °С и выдерживают при этой

температуре в течение 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и растворяют в 100 мл воды, содержащей 10 г NaHCO_3 , отфильтровывают от нерастворившегося осадка пиразола **31**. Водный раствор подкисляют конц. HCl до pH 1, экстрагируют Et_2O (4×100 мл) и органический слой сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении до ~ 100 мл. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 8.2 г (76%), желтый порошок, т. разл. 179°C ($\text{EtOH-H}_2\text{O}$, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3126 (ср), 2799 (сл), 2748 (сл), 1551 (с), 1505 (с), 1493 (с), 1459 (ср), 1398 (с), 1369 (сл), 1350 (с), 1214 (ср), 1088 (ср), 946 (ср), 816 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.70 (1H, с, H-4); 10.10 (1H, с, H тетразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 152.0 (уш. с, C-3- NO_2 Pz); 143.4 (C тетразол); 139.6 (C-5 Pz); 96.6 (C-4 Pz). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -27.4 (C- NO_2). Масс-спектр, m/z : 182 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: C 26.62; H 1.61; N 54.21. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: C 26.53; H 1.67; N 54.14.

1-Нитро-1H-пиразол-3(5)-карбонитрил (34). При $5-10^\circ\text{C}$ к раствору 0.93 г (0.01 моль) 3-цианопиразола (**33**) в 10 мл TFA по каплям добавляют 1.68 мл HNO_3 (0.04 моль, ρ 1.50 г/см^3) и 3.8 мл (0.04 моль) As_2O . Через 2 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь выливают в 100 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Фильтрат экстрагируют CH_2Cl_2 (3×50 мл) и органический слой сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, перекристаллизовывают из CHCl_3 . Выход 1.10 г (80%), белый порошок, т. пл. $107-109^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3167 (сл), 3154 (сл), 3138 (ср), 2251 (сл), 1639 (с), 1337 (сл), 1296 (с), 1263 (с), 1132 (с), 1045 (ср), 826 (ср), 775 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.01 (1H, с, H-5); 7.38 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 128.5 (C-3 Pz); 124.6 (C-5 Pz); 113.4 (C-4 Pz); 112.4 (CN). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -62.17 (N- NO_2). Масс-спектр, m/z : 138 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 34.84; H 1.30; N 40.55. $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 34.79; H 1.46; N 40.57.

3(5)-Нитро-1H-пиразол-5(3)-карбонитрил (35). К 50 мл тетрахлорэтана добавляют 5 г (36 ммоль) пиразола **34**, нагревают до 120°C и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч, затем повышают температуру до 140°C и кипятят в течение 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок, перекристаллизовывают из воды с активированным углем и сушат на воздухе. Выход 3.2 г (64%), т. пл. $151-153^\circ\text{C}$ (H_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3244 (ос), 3165 (ср), 2255 (сл), 1571 (с), 1550 (с), 1467 (сл), 1401 (ср), 1340 (с), 1280 (ср), 992 (ср), 834 (сл), 758 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 8.01 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 154.4 (уш. с, C-3 Pz); 117.6 (C-5 Pz); 110.4 (CN); 109.8 (C-4 Pz). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -23.50 (NO_2). Масс спектр, m/z : 138 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 34.78; H 1.36; N 40.80. $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 34.79; H 1.46; N 40.57.

Синтез соединений 32 и 36 из соответствующих цианопиразолов 33 и 35 (общая методика). Смесь 0.05 моля цианопиразола **33** или **35**, 4.23 г (0.065 моль) NaN_3 , 8.94 г (0.065 моль) гидрохлорида триэтиламина и 150 мл толуола кипятят в течение 10 ч в случае

соединения **32** или 8 ч в случае соединения **35**. Реакционную смесь охлаждают, перемешивают и приливают H₂O (200–500 мл) до полного растворения осадка. Водный слой отделяют и подкисляют HCl до pH 1–2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат на воздухе. В случае соединения **35** фильтрат дополнительно экстрагируют EtOAc (3 × 50 мл), органический слой сушат над Na₂SO₄. Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, сушат на воздухе.

5-(1H-Пиразол-3(5)-ил)тетразол (32). Выход 5.37 г (79%), т. разл. 272–274 °C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3379 (с), 3222 (с), 3125 (с), 2975 (ср), 2870 (ср), 2757 (ср), 2637 (с), 2520 (ср), 1871 (ос), 1614 (с), 1456 (с), 1347 (сл), 1223 (ср), 1196 (ср), 1068 (с), 1034 (с), 942 (ср), 922 (ср), 782 (с), 750 (с), 709 (ср), 608 (ср). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 6.89 (1H, с, H-4); 8.01 (1H, с, H-5); 13.58 (1H, уш. с, NH); 16.82 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 150.2 (C тетразол); 137.1 (C-3 Pz); 130.9 (C-5 Pz); 104.9 (C-4 Pz). Масс-спектр, m/z : 136 [M]⁺. Найдено, %: C 35.24; H 2.96; N 61.42. C₄H₄N₆. Вычислено, %: C 35.30; H 2.96; N 61.74.

5-(3(5)-Нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)тетразол (36). Выход 9.05 г (90%), т. разл. 233 °C (EtOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3613 (ср), 3475 (ос), 3135 (с), 3078 (с), 2879 (с), 2756 (ср), 2003 (ср), 1544 (с), 1477 (сл), 1378 (с), 1350 (с), 1209 (сл), 1024 (ср), 1000 (ср), 832 (сл). Масс-спектр, m/z : 181 [M]⁺. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.50 (1H, с, H-4); 13.28 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 149.1 (C тетразол); 156.0 (уш. с, C-3 Pz); 131.8 (C-5 Pz); 101.9 (C-4 Pz). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -16.50 (NO₂). Найдено, %: C 26.64; H 1.69; N 54.22. C₄H₃N₇O₂. Вычислено, %: C 26.53; H 1.67; N 54.14.

Синтез соединений 37 и 38 восстановлением пиразолилтетразолов 31 и 36 (общая методика). Смесь 5.43 г (0.03 моль) нитропроизводного **37** или **38**, 5.8 мл (0.12 моль) гидразингидрата, 0.042 г FeCl₃·6H₂O и 0.53 г активированного угля в 190 мл смеси EtOH–H₂O, 1:1, кипятят в течение 9 ч. Реакционную смесь отфильтровывают от угля, фильтрат упаривают в вакууме. Полученный остаток растворяют в воде и подкисляют HCl до pH 3–4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

1-(3(5)-Амино-1H-пиразол-5(3)-ил)-1H-тетразол (37). Выход 2.72 г (60%), т. разл. 215–216 °C (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3387 (ос), 3349 (с), 3273 (с), 2302 (с), 2121 (с), 1661 (ср), 1638 (с), 1613 (ос), 1599 (ос), 1548 (с), 1527 (с), 1454 (сл), 1437 (сл), 1211 (ср), 1197 (сл), 1095 (ср), 1022 (сл), 968 (сл), 948 (ср), 730 (ср), 674 (ср), 570 (сл). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 5.55 (2H, с, NH₂); 5.70 (1H, с, H-4); 9.85 (1H, с, H тетразол); 12.00 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 150.0 (C-3 Pz); 142.5 (C-5 Pz); 141.6 (C тетразол); 80.0 (C-4 Pz). Найдено, m/z : 152.0677 [M+H]⁺. C₄H₆N₇. Вычислено, m/z : 152.0679. Найдено, %: C 31.49; H 3.21; N 64.64. C₄H₅N₇. Вычислено, %: C 31.79; H 3.33; N 64.88.

5-(3(5)-Амино-1H-пиразол-5(3)-ил)тетразол (38). Выход 3.90 г (86%), т. разл. 286–288 °C (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3327 (ос), 3160 (ос), 2926 (ос), 2738 (ос), 1662

(с), 1611 (ср), 1514 (сл), 1450 (ср), 1401 (сл), 1365 (ср), 1212 (сл), 1003 (сл), 803 (ср), 677 (ср). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.50 (2H, уш. с, NH_2); 5.87 (1H, с, H-4); 12.20 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 150.5 (уш. с, C-3 Pz); 150.1 (C тетразол); 136.3 (C-5 Pz); 87.3 (C-4 Pz). Масс-спектр, m/z : 151 $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 29.86; H 3.77; N 60.00. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_7\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 29.45; H 3.91, N 60.10.

Синтез соединений 39 и 40 нитрованием аминопиразолов **37** и **38** (общая методика). К раствору 1.0 г (5.1 моль) амина **37** или **38** в 15 мл TFA при 5–10 °С по каплям добавляют 1.5 мл HNO_3 (ρ 1.50 г/см³). Выдерживают в течение 2 ч при 0–5 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 мл холодной TFA и сушат над P_2O_5 в вакууме.

1-(3(5)-Нитрамино-4-нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)-1H-тетразол (39). Выход 0.82 г (51%), порошок кремового цвета, т. разл. 169 °С (H_2O –TFA). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3230 (с), 3140 (с), 2665 (сл), 1625 (ос), 1587 (ос), 1495 (с), 1455 (ср), 1399 (ср), 1338 (ос), 1289 (сл), 1245 (ос), 1204 (ср), 1175 (сл), 1154 (ср), 1105 (с), 1004 (с), 978 (сл), 899 (сл), 848 (ср), 778 (сл), 761 (ср), 747 (сл), 642 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 10.0 (1H, с, H тетразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 145.8 (C тетразол); 143.4 (C-3 Pz); 136.1 (C-5 Pz); 116.8 (уш. с, C-4 Pz). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –20.20 (NO_2). Найдено, m/z : 242.0383 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 242.0381. Найдено, %: C 19.43; H 1.08; N 52.02. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, %: C 19.92; H 1.25; N 52.28.

5-(3(5)-Нитрамино-4-нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)тетразол (40). Выход 1.32 г (83%), порошок кремового цвета, т. разл. 170 °С (H_2O –TFA). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3291 (ср), 3119 (сл), 2678 (сл), 1602 (ос), 1520 (ср), 1495 (ср), 1448 (сл), 1383 (ср), 1347 (с), 1277 (с), 1159 (ср), 1079 (ср), 1019 (сл), 1008 (сл), 978 (сл), 869 (сл), 814 (сл), 764 (сл), 647 (сл), 569 (ср). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 147.4 (C тетразол); 140.0 (уш. с, C-3 Pz); 130.4 (C-5 Pz); 125.5 (уш. с, C-4 Pz). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.20 (NO_2). Найдено, m/z : 240.0234 $[\text{M}-\text{H}]^+$. $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 240.0236.

Синтез соединений 41a,b N-аминированием нитропиразола **2**. В смесь 0.82 г (0.02 моль) NaOH и 0.63 г (0.01 моль) H_3BO_3 в 13 мл воды добавляют 0.50 г (2.56 ммоль) пиразола **2**. Полученную смесь перемешивают при 20 °С 10 мин, затем прибавляют 0.87 г (7.7 ммоль) $\text{H}_2\text{NOSO}_2\text{OH}$. Нагревают до 60 °С и перемешивают в течение 4 ч. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Фильтрат экстрагируют этилацетатом (2 × 25 мл), органический слой сушат безводным MgSO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении до образования твердого остатка. Оба осадка, содержащих два изомерных продукта **3a** и **3b** (4:1), объединяют. Суммарный выход изомеров составляет 0.48 г (89%). Полученные изомеры разделяют на колонке SiO_2 (элюент CCl_4).

3-(4-Метилфуразан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразол-1амин (41a). Выход 0.34 г (68%), R_f 0.56 (CHCl_3 : MeOH, 10:1); т. пл. 119–120 °С (CHCl_3 , белые пластинчатые кристаллы). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3338, 3239, 3157, 1639, 1551, 1505, 1475, 1416, 1332, 1215, 1026, 1001, 996, 891, 861, 828, 759, 618. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.38 (3H, с, CH_3); 7.21 (2H, с, NH_2); 8.95 (1H, с, H-5 Pz). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.8 (C-4 Fz); 146.9 (C-3 Fz); 131.6 (уш. с,

C-4 Pz); 130.3 (C-3 Pz); 129.2 (C-5 Pz); 8.1 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -20.1 (NO_2). Найдено, m/z : 249.0128 $[\text{M}+\text{K}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_6\text{KN}_6\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 249.0133. Найдено, %: C 34.10; H 2.62; N 39.56. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 34.29; H 2.88; N 39.99.

5-(4-Метилфуразан-3-ил)-4-нитро-1H-пиразол-1амин (41b). Выход 0.09 (17%); R_f 0.63 (CHCl_3 : MeOH 10:1); т. пл. 147–149 °C (CHCl_3 , белые пластинчатые кристаллы). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3340, 3266, 3131, 1603, 1509, 1480, 1403, 1313, 1203, 1050, 1007, 979, 895, 878, 827, 759. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.37 (3H, с, CH_3); 7.06 (2H, с, NH_2); 8.48 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 152.4 (C-4 Fz); 144.4 (C-3 Fz); 134.0 (уш. с, C-3 Pz); 132.3 (C-4 Pz); 124.6 (C-5 Pz); 7.8 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -21.5 (NO_2). Найдено, m/z : 211.0569 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 211.0574.

N-Аминирование нитропиразола 4. Синтез соединений 42a и 42b. В смесь 0.82 г (0.02 моль) NaOH и 1.40 г (0.01 моль) KH_2PO_4 в 13 мл воды добавляют 0.50 г (2.56 ммоль) (3-нитропиразолил)метилфуразана **4**. Полученную смесь перемешивают при 20 °C 10 мин, затем прибавляют 0.87 г (7.7 ммоль) $\text{H}_2\text{NOSO}_2\text{OH}$. Нагревают до 60 °C и перемешивают в течение 4 ч. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Фильтрат экстрагируют этилацетатом (2 × 25 мл), органический слой сушат безводным MgSO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении с образованием твердого остатка. Оба осадка объединяют, получают 0.45 г (83%) продукта, содержащего изомеры **42a** и **42b** (1:3). Полученные изомеры разделили на колонке SiO_2 (элюент CCl_4).

3-(4-Метилфуразан-3-ил)-5-нитро-1H-пиразол-1амин (42a). Выход 0.11 г (21%); R_f 0.69 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1), т. пл. 84–85 °C ($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 1:1, светло-желтые игольчатые кристаллы). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3271, 3148, 1542, 1499, 1364, 1326, 1195, 1039, 950, 898, 834, 727. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.62 (3H, с, CH_3); 7.46 (2H, с, NH_2); 7.70 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 150.3 (C-4 Fz); 147.4 (C-3 Fz); 142.8 (уш. с, C-5 Pz); 131.9 (C-3 Pz); 104.1 (C-4 Pz); 9.1 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -28.6 (NO_2). Найдено, m/z : 209.0422 $[\text{M}-\text{H}]^-$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 209.0429. Найдено, %: C 34.26; H 2.86; N 39.90. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 34.29; H 2.88; N 39.99.

5-(4-Метилфуразан-3-ил)-3-нитро-1H-пиразол-1амин (42b). Выход 0.34 г (63%); R_f 0.61 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1); т. пл. 130–131 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1, бесцветные пластинки). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3339, 3128, 1543, 1476, 1397, 1365, 1316, 1213, 1008, 945, 896, 898, 842, 829, 747. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.50 (3H, с, CH_3); 7.23 (2H, с, NH_2); 7.59 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 151.8 (C-4 Fz); 145.1 (C-3 Fz); 151.0 (уш. с, C-3 Pz); 129.1 (C-5 Pz); 104.4 (C-4 Pz); 8.5 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -23.1 (NO_2). Найдено, m/z : 233.0396 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 233.0394. Найдено, %: C 34.41; H 2.81; N 39.81. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: C 34.29; H 2.88; N 39.99.

5-(4-Метилфуразан-3-ил)-3,4-динитро-1H-пиразол-1амин (43). В смесь 0.82 г (0.02 моль) NaOH и 1.40 г (0.01 моль) KH_2PO_4 в 13 мл воды добавляют 0.61 г (2.56 ммоль) (динитропиразолил)метилфуразана **7**. Полученную смесь перемешивают при 20 °C 10 мин, затем прибавляют 0.87 г (7.7 ммоль) $\text{H}_2\text{NOSO}_2\text{OH}$. Нагревают до 60 °C и

перемешивают в течение 4 ч. Выпавший осадок **43** фильтруют, промывают водой. Фильтрат экстрагируют эфиром (2 × 25 мл), промывают 5% раствором Na₂CO₃, органический слой сушат безводным MgSO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении с образованием твердого остатка, сушат над P₂O₅. Объединяют оба осадка, выход 0.32 г (49%) бурых кристаллов, т. пл. 125–127 °С (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3356, 3301, 1599, 1569, 1540, 1500, 1329, 1213, 1064, 1038, 988, 953, 882, 814, 788. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.46 (3H, с, CH₃); 7.42 (2H, уш.с, NH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 152.5 (C-4 Fz); 144.4 (уш. с, C-3 Pz); 143.1 (C-3 Fz); 127.5 (C-5 Pz); 127.4 (уш. с, C-4 Pz); 8.0 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -23.9 (NO₂). Спектр ЯМР ¹⁵N, δ , м. д.: 45.5, 36.4, -20.8 (NO₂), -21.8 (NO₂), -69.2 (N-2), -156.7 (N-1), -283.8 (NH₂). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 255 [M]⁺ (30), 134 (100). Найдено, %: С 28.52; Н 2.06; N 37.99. С₆H₅N₇O₅. Вычислено, %: С 28.24; Н 1.98; N 38.43.

Синтез соединений 44 и 45a,b N-аминированием пиразолилтетразолов 25 и 31 (общая методика). В смесь 0.82 г (0.02 моль) NaOH и 1.4 г (0.01 моль) K₂HPO₄ в 13 мл H₂O добавляют 0.46 г (2.56 ммоль) пиразола **25** или **31**. Полученную смесь перемешивают при 20 °С в течение 10 мин, затем добавляют 0.87 г (7.7 ммоль) гидроксилламин-*O*-сульфоновой кислоты. Нагревают до 60 °С и перемешивают в течение 6 ч в случае соединения **44** или в течение 21 ч в случае соединений **45**. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат экстрагируют EtOAc (2 × 25 мл), органический слой сушат над MgSO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении до образования твердого остатка. Соединение **44** кристаллизуют из CH₂Cl₂. В случае соединений **45** органический слой дополнительно промывают насыщенным раствором NaHCO₃ для удаления непрореагировавшего пиразола **31** и в результате получают 0.32 г (55%) продукта, содержащего два изомера *N*-аминопроизводных **45a** и **45b** (соотношение изомеров 6:5). Полученные изомеры разделяют на колонке SiO₂ (элюент CHCl₃).

4-Нитро-3-(1H-тетразол-1-ил)-1H-пиразол-1-амин (44). Выход 0.50 г (86%), светло-желтые призматические кристаллы, т. пл. 151–152 °С (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3318 (с), 3213 (ср), 3143 (сл), 3107 (ср), 1643 (сл), 1576 (с), 1531 (с), 1515 (с), 1480 (ср), 1454 (ср), 1394 (ср), 1337 (с), 1274 (ср), 1234 (ср), 1194 (ср), 1174 (ср), 1092 (ср), 1042 (сл), 1015 (ср), 882 (сл), 829 (ср), 757 (ср), 677 (сл), 620 (ср), 441 (сл). Найдено, m/z : 197.0532 [M+H]⁺. С₄H₅N₈O₂. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.30 (2H, с, NH₂); 9.04 (1H, с, Н-5); 10.02 (1H, с, Н тетразол). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 145.4 (С тетразол); 131.9 (C-3 Pz); 131.2 (C-5 Pz), 126.0 (уш. с, C-4–NO₂ Pz). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -24.6 (C–NO₂). Вычислено, m/z : 197.0535. Найдено, %: С 24.38; Н 1.85; N 56.97. С₄H₄N₈O₂. Вычислено, %: С 24.50; Н 2.06; N 57.13.

5-Нитро-3-(1H-тетразол-1-ил)-1H-пиразол-1-амин (45a). Выход 0.17 г (29%), светло-желтые иголки, т. пл. 122–123 °С (CHCl₃–MeOH, 10:1). R_f 0.43 (CHCl₃–MeOH, 10:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3307 (с), 3144 (с), 2928 (ср), 1729 (сл), 1625 (сл), 1542 (с), 1505 (с), 1356 (с), 1329 (с), 1265 (ср), 1181 (сл), 1125 (ср), 1093 (ср), 1072 (ср), 1018 (сл), 971 (сл), 945 (сл), 870 (сл), 841 (ср), 817 (ср), 745 (сл). ЯМР ¹H, δ , м. д.: 7.44 (2H, с, NH₂); 7.74

(1H, с, Н-4); 10.07 (1H, с, Н тетразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 142.8 (С тетразол); 142.4 (уш. с, С-5- NO_2 Pz); 135.9 (С-3 Pz); 97.3 (С-4 Pz). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -30.1 (С- NO_2). Найдено, m/z : 219.0351 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{NaO}_2$. Вычислено, m/z : 219.0350. Найдено, %: С 24.36; Н 1.93; N 56.37. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 24.50; Н 2.06; N 57.13.

3-Нитро-5-(1H-тетразол-1-ил)-1H-пиразол-1-амин (45b). Выход 0.15 г (26%), желтые ромбы, т. пл. 131–132 °С (CHCl_3 -MeOH, 10:1). R_f 0.49 (CHCl_3 -MeOH, 10:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3314 (ср), 3216 (сл), 3153 (сл), 2924 (сл), 1647 (сл), 1589 (ср), 1543 (с), 1501 (ср), 1461 (сл), 1416 (ср), 1364 (с), 1320 (ср), 1199 (сл), 1117 (ср), 1088 (сл), 994 (ср), 869 (сл), 829 (ср), 810 (ср), 754 (сл), 735 (ср), 637 (сл). ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.13 (2H, с, NH_2); 7.71 (1H, с, Н-4); 9.98 (1H, с, Н тетразол). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 149.8 (уш. с, С-3- NO_2 Pz); 145.3 (С тетразол); 131.6 (С-5 Pz); 99.2 (С-4 Pz). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -24.8 (С- NO_2). Найдено, m/z : 197.0535 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, m/z : 197.0530. Найдено, %: С 24.71; Н 2.08; N 56.58. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 24.50; Н 2.06, N 57.13.

Синтез соединений 46a,b, 47a,b N-ацетонилированием нитропиразолов 2, 4 (общая методика). К раствору 0.05 г (1.12 ммоль) NaOH в 3 мл H_2O добавляют 0.23 г (1.12 ммоль) пиразолилфуразана **2** или **4**. Затем добавляют по каплям раствор 0.1 мл (1.12 ммоль) бромацетона в 8 мл ацетона. Выдерживают при 20 °С 24 ч. Охлаждают, удаляют ацетон при пониженном давлении, выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе. Выход 0.16 г (53%) изомеров **46a** и **46b** (5:1), или 0.22 г (74%) изомеров **47a** и **47b** (1:4), соответственно. Продукты, содержащие по два изомерных N-ацетонилпроизводных, разделяют на колонке SiO_2 (элюент CCl_4).

3-(1-Ацетонил-4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-4-метилфуразан (46a). Выход 0.14 г (47%), R_f 0.17 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1) белые пластинки, т. пл. 107–108 °С (CHCl_3 : CCl_4 = 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3130, 1730, 1529, 1515, 1356, 1345, 1222, 1179, 1054, 981, 891, 833, 756, 576, 474. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.25 (3H, с, CH_3COCH_2); 2.39 (3H, с, CH_3); 5.42 (2H, с, CH_2); 9.04 (1H, с, Н-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 200.3 (CO); 151.9 (С-4 Fz); 146.8 (С-3 Fz); 134.2 (С-3 Pz); 133.7 (уш. с, С-4 Pz); 132.3 (С-5 Pz); 61.7 (CH_2); 26.9 (COMe); 8.1 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -18.6 (NO_2). Найдено, m/z : 290.0286 $[\text{M}+\text{K}]^+$. $\text{C}_9\text{H}_9\text{KN}_5\text{O}_4$. Вычислено, m/z : 290.0286. Найдено, %: С 42.87; Н 3.61; N 27.87. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: С 43.03; Н 3.61; N 27.88.

3-(1-Ацетонил-4-нитро-1H-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (46b). Выход 0.02 г (6%), R_f 0.38 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 10:1) белые пластинки, т. пл. 112–113 °С (CCl_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3121, 1730, 1518, 1578, 1399, 1314, 1252, 1177, 1048, 1180, 981, 895, 831, 763, 569. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.13 (3H, с, CH_3COCH_2); 2.32 (3H, с, CH_3); 5.35 (2H, с, CH_2); 8.66 (1H, с, Н-3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 200.3 (CO); 152.8 (С-4 Fz); 144.7 (С-3 Fz); 136.9 (С-3 Pz); 135.1 (уш. с, С-4 Pz); 127.3 (С-5 Pz); 60.1 (CH_2); 26.9 (COMe); 7.9 (Me). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -21.2 (NO_2). Найдено, m/z : 274.0556 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{NaO}_4$. Вычислено, m/z : 274.0547.

3-(1-Ацетонил-5-нитро-1H-пиразол-3-ил)-4-метилфуразан (47a). Выход 0.04 г

(13%), бесцветные игольчатые кристаллы, т. пл. 136–137 °С (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3138, 2999, 1729, 1546, 1505, 1457, 1410, 1362, 1342, 1311, 1206, 1190, 1178, 954, 895, 844. ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.32 (3H, с, CH₃COCH₂); 2.62 (3H, с, CH₃); 5.76 (2H, с, CH₂); 7.91 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 200.5 (CO); 150.6 (C-4 Fz); 147.4 (C-3 Fz); 146.9 (уш. с, C-3 Pz); 137.4 (C-5 Pz); 106.2 (C-4 Pz); 62.6 (CH₂); 27.0 (COMe); 9.2 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -29.2 (NO₂). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 251 [M]⁺ (32), 209 (100). Найдено, %: С 43.01; Н 3.59; N 27.81. С₉H₉N₅O₄. Вычислено, %: С 43.03; Н 3.61; N 27.88.

3-(1-Ацетонил-3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (47b). Выход 0.18 г (61%), бесцветные пластинчатые кристаллы, т. пл. 157–158 °С (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3123, 3002, 1727, 1540, 1471, 1421, 1409, 1383, 1352, 1341, 1313, 1236, 1186, 1003, 891, 849, 831. ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.27 (3H, с, CH₃COCH₂); 2.61 (3H, с, CH₃); 5.62 (2H, с, CH₂); 7.83 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 200.8 (CO); 151.8 (C-4 Fz); 145.3 (C-3 Fz); 155.4 (уш. с, C-3 Pz); 132.2 (C-5 Pz); 105.5 (C-4 Pz); 62.3 (CH₂); 27.3 (COMe); 9.0 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -23.7 (NO₂). Масс-спектр, m/z (*I*_{отн.}, %): 251 [M]⁺ (10), 234 (10), 209 (100). Найдено, %: С 43.05; Н 3.55; N 27.72. С₉H₉N₅O₄. Вычислено, %: С 43.03; Н 3.61; N 27.88.

3-(1-Ацетонил-3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)-4-метилфуразан (48). К раствору 0.22 г (2.6 ммоль) NaHCO₃ в 2 мл H₂O добавляют 0.48 г (2 ммоль) пиразолилфуразана **7**, затем добавляют по каплям раствор 0.22 мл (2.6 ммоль) бромацетона в 1 мл ацетона. Перемешивают при 20 °С 24 ч, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой. Фильтрат экстрагируют этилацетатом (2 × 5 мл), органический слой сушат безводным MgSO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении с образованием твердого остатка. Оба осадка объединяют, кристаллизуют из CHCl₃. Выход 0.47 г (80%) белых пластинчатых кристаллов, т. пл. 124–125 °С (CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1732, 1552, 1537, 1496, 1463, 1422, 1356, 1339, 1314, 1249, 1178, 910, 894, 798. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.17 (3H, с, CH₃COCH₂); 2.40 (3H, с, CH₃); 5.51 (2H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 199.6 (CO); 152.9 (C-4 Fz); 143.4 (C-3 Fz); 147.9 (уш. с, C-3 Pz); 126.5 (уш. с, C-4 Pz); 130.2 (C-5 Pz); 61.1 (CH₂); 26.9 (COMe); 7.9 (Me). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ , м. д.: -25.7 (NO₂). Найдено, m/z : 295.0446 [M-H]⁻. С₉H₇N₆O₆. Вычислено, m/z : 295.0433. Найдено, %: С 36.31; Н 2.53; N 28.21. С₉H₈N₆O₆. Вычислено, %: С 36.50; Н 2.72; N 28.37.

Синтез соединений 49a,b и 50 N-ацетонилированием пиразолилфуразана 21 (общий метод). *Метод А.* В смесь 0.40 г (4.8 ммоль) NaHCO₃ в 10 мл H₂O добавили 0.92 г (4 ммоль) пиразола **21**. Затем добавили по каплям раствор 0.40 мл (4.8 ммоль) бромацетона в 5 мл ацетона. Выдерживали при 20 °С 24 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе. Фильтрат экстрагировали этилацетатом (2 × 25 мл), органический слой сушили безводным MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении до образования твердого остатка. Оба осадка, содержащих два изомерных продукта, объединили и разделили на колонке SiO₂ (элюент CHCl₃). Получили 0.88 г (77 %) продукта, содержащего два изомера N-ацетонилпроизводных **49a** и **49b**, соотношение изомеров 5:1.

Метод В. К раствору 0.53 мл (4.8 ммоль) Et₃N в 10 мл H₂O добавили 0.92 г (4 ммоль) пиразола **21**. Затем добавили по каплям раствор 0.40 мл (4.8 ммоль) бромацетона в 5 мл ацетона. Выдерживали при 20 °С 0.5 ч. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3 x 25 мл), органический слой сушили безводным MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении до образования твердого остатка, содержащего три продукта, который разделили на колонке SiO₂ (элюент CHCl₃). Получили 0.90 г (79 %) продукта, содержащего два изомера N-ацетонилпроизводных **49a,b**, и трициклический продукт **50**, в соотношении 13:1:2.

3-(1-Ацетонил-4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-4-нитрофуразан (49a). Выход 0.73 г (64%, Метод А), 0.72 г (63%, Метод В); R_f = 0.24 (CHCl₃-MeOH, 10:1); т. пл. 145–147 °С (CHCl₃-MeOH, 10:1, бесцветные октагоны). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.13 (с, 1H, H-5); 5.50 (с, 2H, CH₂); 2.28 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 200.2 (C=O); 159.8 (уш. с, C_{Fz}-NO₂); 142.7 (C_{Fz}); 134.4 (C-5); 133.9 (уш. с, C_{Pz}-NO₂); 129.8 (C-3); 62.0 (CH₂); 27.0 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -21.80 (C_{Pz}-NO₂); -34.45 (C_{Fz}-NO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3126, 1733, 1617, 1561, 1540, 1506, 1359, 1194, 1178, 1018, 1001, 863, 835, 821, 759. Найдено, m/z: 305.0232 [M+Na]⁺. C₈H₆N₆NaO₆. Вычислено, m/z: 305.0241. Найдено, %: С 34.01; Н 2.03; N 29.69. C₈H₆N₆O₆. Вычислено, %: С 34.05; Н 2.14; N 29.78.

3-(1-Ацетонил-4-нитро-1H-пиразол-5-ил)-4-нитрофуразан (49b). Выход 0.15 г (13%, Метод А), 0.07 г (5%, Метод В); R_f = 0.43 (CHCl₃-MeOH, 10:1); т. пл. 168–170 °С (CHCl₃-MeOH, 10:1, бесцветные ромбы). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 8.76 (с, 1H, H-3); 5.46 (с, 2H, CH₂); 2.19 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 200.1 (C=O); 159.5 (уш. с, C_{Fz}-NO₂); 139.8 (C_{Fz}); 137.0 (CH-3); 135.6 (уш. с, C_{Pz}-NO₂); 123.9 (C-5), 60.6 (CH₂); 26.9 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -36.00 (NO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3138, 2980, 1744, 1614, 1574, 1509, 1481, 1415, 1394, 1355, 1341, 1313, 1231, 1175, 1052, 884, 830, 760, 560. Найдено, m/z: 305.0246 [M+Na]⁺. C₈H₆N₆NaO₆. Вычислено, m/z: 305.0241. Найдено, %: С 33.46; Н 2.05; N 28.81. C₈H₆N₆O₆. Вычислено, %: С 34.05; Н 2.14; N 29.78.

5-Метил-10-нитрофуразано[3,4-f]пиразоло[1,5-d][1,4]оксазепин (50). Выход 0.11 г (11%, Метод В) бесцветные кристаллы; т. пл. 113 °С (CCl₄). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 8.64 (1H, с, H-3), 7.01 (1H, с, CH), 2.10 (3H, с, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 163.3 (C_{Fz}), 143.2 (C_{Fz}), 138.8 (C-3), 137.3 (C_{Oxz}), 134.3 (уш. с, C-4, C_{Pz}-NO₂), 124.8 (C-5), 110.7 (CH_{Oxz}), 18.4 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -23.44 (C_{Pz}-NO₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3187, 1637, 1622, 1610, 1579, 1537, 1412, 1357, 1328, 1288, 1207, 1003, 839, 829, 819, 802, 795, 750. Найдено, m/z: 236.0418 [M+H]⁺. C₈H₆N₅O₄. Вычислено, m/z: 236.0418. Найдено, m/z: 258.0235 [M+Na]⁺. C₈H₅N₅NaO₄. Вычислено, m/z: 258.0228. Найдено, m/z: 273.9970 [M+K]⁺. C₈H₅KN₅O₄. Вычислено, m/z: 273.9968.

3-(1-Ацетонил-3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)-4-нитрофуразан (51). В смесь 0.12 г (1.4 ммоль) NaHCO₃ в 4 мл H₂O добавили 0.27 г (1 ммоль) пиразола **24**. Затем добавили по каплям раствор 0.12 мл (1.4 ммоль) бромацетона в 5 мл ацетона. Выдерживали при 20 °С 3 суток. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе. Выход

0.29 г (88%); т. пл. 170–171 °С (CHCl₃–MeOH, 10:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 5.63 (с, 2H, CH₂); 2.20 (с, 3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 199.19 (C=O); 159.69 (уш. с, C_{Fz}–NO₂); 147.42 (уш. с, C_{Pz}–3–NO₂); 138.26 (C_{Fz}); 127.32 (уш. с, C_{Pz}–4–NO₂); 126.73 (C-5); 61.65 (CH₂); 26.91 (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: –29.43 (C_{Pz}–NO₂); –35.80 (C_{Fz}–NO₂). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3003, 1731, 1630, 1573, 1562, 1543, 1522, 1495, 1458, 1437, 1416, 1395, 1364, 1346, 1331, 1304, 1228, 1190, 1167, 1108, 1041, 1013, 898, 880, 827, 815, 798, 634, 500. Найдено, m/z: 350.0089 [M+Na]⁺. C₈H₅N₇NaO₈. Вычислено, m/z: 350.0092.

1-(1-Ацетонил-4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (52). В раствор 1.76 г (44 ммоль) NaOH в 70 мл H₂O добавляют 7.24 г (40 ммоль) пиразола **25**. Затем добавляют по каплям раствор 6.4 мл (76 ммоль) бромацетона в 20 мл ацетона. Перемешивают при комнатной температуре 24 ч. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой (20 мл), сушат на воздухе. Выход 8.45 г (89%); т. пл. 168–169 °С (CHCl₃–MeOH, 5:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2.25 (с, 3H, Me), 5.45 (с, 2H, CH₂), 9.10 (с, 1H, H-5 Pz), 10.05 (с, 1H, NH Tetrz). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 27.4, 62.4, 128.4, 135.2, 135.5, 145.8, 200.6. Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: –23.95 (NO₂). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3449, 3154, 3130, 1729, 1569, 1535, 1505, 1451, 1388, 1341, 1277, 1178, 1165, 1155, 1088, 1040, 997, 947, 833, 754 см^{–1}. Масс спектр, m/z: 209 [M–N₂]⁺, 238 [M+H]⁺. Elemental analysis (237.18): Найдено, %: С 35.45, Н 2.97, N 41.34. C₇H₇N₇O₃. Вычислено, %: С 35.30, Н 2.88, N 41.21.

Синтез соединений 53а,б и 54 N-ацетонилированием пиразолилтетразола 31 (общая методика). *Метод А.* В раствор 0.27 г (7.25 ммоль) NaOH в 5 мл H₂O добавляют 0.54 г (2.98 ммоль) пиразола **31**. Затем добавляют по каплям раствор 0.33 мл (3.93 ммоль) бромацетона в 5 мл ацетона. Выдерживают при комнатной температуре 84 ч для соединений **53а,б**. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат на воздухе. Фильтрат дополнительно экстрагируют этилацетатом (2 x 25 мл), органический слой сушат безводным MgSO₄. Растворитель удаляют при пониженном давлении до образования твердого остатка, оба осадка объединяют. Получают 0.42 г (60 %) продукта, содержащего два изомера N-ацетонилпроизводных **53а** и **53б**, соотношение изомеров 1:1. Изомеры разделяют на колонке SiO₂ (элюент CHCl₃).

Метод В. В смесь 0.70 г (8.33 ммоль) NaHCO₃ в 10 мл H₂O добавили 0.50 г (2.76 ммоль) пиразола **31**. Затем добавили по каплям раствор 0.30 мл (3.58 ммоль) бромацетона в 10 мл ацетона. Полученную смесь нагревают до 60 °С и перемешивают в течение 10 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении до образования твердого остатка. Получили 0.36 г (55 %) продукта, содержащего два изомера N-ацетонилпроизводных **53а** и **53б** и продукт циклизации **54**, соотношение продуктов 2:1:2. Продукты разделяют на колонке SiO₂ (элюент CHCl₃).

1-(1-Ацетонил-5-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (53а). Выход 0.21 г (30%, метод А) и 0.14 г (21%, метод В); R_f = 0.67 (CHCl₃–MeOH 10:1); т. пл. 153–154 °С (CHCl₃–MeOH 10:1, белые иголки). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3132 (сл), 2960 (сл), 1720 (с), 1564 (с), 1516 (ос), 1408 (ср), 1356 (с), 1256 (ср), 1184 (ср), 1092 (с), 1012 (сл), 956 (ср), 844 (ср), 772 (сл),

744 (ср), 656 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.29 (с, 3H, Me), 5.70 (с, 2H, CH_2), 7.92 (с, 1H, H-4), 10.06 (с, 1H, H-Tetr). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 200.8 (C=O), 146.7 (уш. с, C-5), 143.4 (C-Tetr), 141.0 (C-3), 100.0 (C-4), 62.9 (CH_2), 27.4 (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -26.08 (NO_2). Найдено, m/z : 260.0505 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 260.0503. Найдено (%): C 35.45; H 2.94; N 41.17. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено (%): C 35.45; H 2.97; N 41.34.

1-(1-Ацетонил-3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-тетразол (53b). Выход 0.21 г (30%, метод А), 0.07 г (11%, метод В); $R_f = 0.57$ (CHCl_3 -MeOH 10:1); т. пл. 135–136 °C (CHCl_3 -MeOH 10:1, белые иголки). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3160 (сл), 3132 (сл), 1736 (ос), 1588 (ср), 1572 (с), 1544 (с), 1516 (с), 1488 (с), 1356 (ср), 1340 (с), 1304 (с), 1212 (сл), 1176 (с), 1084 (с), 1004 (ср), 992 (ср), 880 (сл), 828 (сл), 756 (сл), 588 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.16 (с, 3H, Me), 5.49 (с, 2H, CH_2), 7.75 (с, 1H, H-4), 9.99 (с, 1H, H-Tetr). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 200.5 (C=O), 154.2 (уш. с, C-3), 145.8 (C-Tetr), 134.5 (C-5), 100.3 (C-4), 60.8 (CH_2), 27.4 (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -22.03 (NO_2). Найдено, m/z : 238.0688 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено, m/z : 238.0683. Найдено (%): C 32.80; H 3.72; N 38.68. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): C 32.95; H 3.55; N 38.42.

4-Метил-8-нитро-4,5-дигидропиразоло[1,5-*a*]тетразоло[1,5-*c*]пиримидин-4-ол (54). Выход 0.15 г (23%, метод В); $R_f = 0.50$ (CHCl_3 -MeOH 10:1); т. пл. 187–188 °C (CHCl_3 -MeOH 10:1, светло-желтые иголки). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3384 (с), 3147 (ср), 1610 (с), 1548 (с), 1532 (с), 1487 (ср), 1421 (ср), 1337 (с), 1298 (ср), 1213 (ср), 1147 (с), 1111 (ср), 976 (сл), 831 (сл), 817 (сл), 790 (сл), 754 (сл). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.87 (с, 3H, Me), 4.73 (д, $J = 13.7$ Гц, 1H_a, CH_2), 4.61 (д, $J = 13.7$ Гц, 1H_b, CH_2), 6.97 (с, 1H, OH), 7.84 (с, 1H, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 154.6 (уш. с, C-3), 153.5 (C-Tetr), 133.6 (C-5), 91.6 (C-4), 64.7 (C-OH), 58.1 (CH_2), 22.4 (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -16.31 (NO_2). Найдено, m/z : 260.0494 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{NaO}_3$. Вычислено, m/z : 260.0503. Найдено (%): C 32.89; H 3.60; N 37.93. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): C 32.95; H 3.55; N 38.42.

4-Нитро-1-тринитрометил-1H-пиразол (56a). К смеси 24 мл 100% H_2SO_4 и 20 мл 100% HNO_3 при 5 °C добавили 3.9 г (23 ммоль) кетона **55a**, выдерживали при 20 °C 15 сут. Реакционную смесь вылили в 100 мл ледяной воды. Выпавший осадок пиразола **56a** фильтровали, сушили над P_2O_5 . Выход 2.1 г (35%) белого порошка т. пл. 36–37 °C (гексан).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 8.45 (с, 1H, H3), 9.04 (с, 1H, H5); Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 140.1 (C3), 139.5 (C4), 132.9 (C5), 119.5 (септет, $J_{\text{C-N}} = 9.5$ Гц, $\text{C}(\text{NO}_2)_3$). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3), δ , м. д.: -27.4 (C- $\underline{\text{N}}\text{O}_2$), -39.5 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3), δ , м. д.: -19.9 (C- $\underline{\text{N}}\text{O}_2$), -31.3 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$), -57.3 (N2), -185.1 (N1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3140, 1635, 1618, 1608, 1567, 1525, 1408, 1337, 1323, 1282, 1227, 1187, 1160, 1011, 910, 892, 836, 819, 796, 746. Масс спектр, m/z : 216 $[\text{M}^+-\text{NO}_2]$, 171 $[\text{M}^+-2\text{NO}_2]$, 126 $[\text{M}^+-3\text{NO}_2]$, 113 $[\text{M}^+-\text{C}(\text{NO}_2)_3]$. Найдено, %: C 18.38, H 0.59, N 31.82. $\text{C}_4\text{HN}_7\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 18.33, H 0.77, N 32.06.

Оставшийся фильтрат экстрагировали эфиром (3×20 мл), органический слой сушили безводным MgSO₄. Растворитель удалили при пониженном давлении, получили 0.95 г (36%) твердого белого осадка 4-нитропиразола (**57**).

3,4-Динитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол (56b). К смеси 6 мл 100% H₂SO₄ и 5 мл 100% HNO₃ при 5 °С добавили 1.2 г (5.6 ммоль) кетона **55c** (*метод А*) или 0.97 г (5.6 ммоль) кетона **55b** (*метод В*), выдерживали при 20 °С 10 сут. Реакционную смесь вылили в 50 мл ледяной воды. Выпавший осадок фильтровали, сушили на воздухе. Выход 0.84 г (*метод А*, 49%) или 0.50 г (*метод В*, 29%) белого порошка т. пл. 82-83 °С (CH₂Cl₂). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 9.11 (с, 1H, H5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 150.5 (C3), 135.3 (C5), 130.5 (C4), 117.8 (уш. с, C(NO₂)₃). Спектр ЯМР ¹⁴N, (ацетон-d₆), δ, м. д.: -35.1 (C-NO₂), -36.0 (C-NO₂), -41.6 (C(NO₂)₃). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3149, 1638, 1619, 1576, 1567, 1538, 1361, 1327, 1280, 1244, 1183, 856, 836, 797, 741. Масс спектр, m/z: 261 [M⁺ - NO₂]. Найдено, %: С 15.41, Н 0.26, N 31.74. C₄HN₇O₁₀. Вычислено, %: 15.64, Н 0.33, N 31.93.

3,5-Динитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол (56с). К смеси 6 мл 100% H₂SO₄ и 5 мл 100% HNO₃ при 5 °С добавили 1.2 г (5.6 ммоль) кетона **55d**, выдерживали при 20 °С 24 ч. Реакционную смесь вылили в 45 мл ледяной воды. Выпавший осадок фильтровали, промыли водой (2×10 мл), сушили над P₂O₅, кристаллизовали из CCl₄. Выход 1.1 г (64%) аморфного продукта с т. пл. 79-80 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 8.03 (с, 1H, H4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 156.1 (т, J_{C-N} = 15.8 Гц, C3), 147.5 (т, J_{C-N} = 15.8 Гц, C5), 119.0 (септет, J_{C-N} = 9.6 Гц, C(NO₂)₃), 106.2 (C4). Спектр ЯМР ¹⁴N, (ацетон-d₆), δ, м. д.: -35.6 (C-NO₂), -39.4 (C-NO₂), -44.6 (C(NO₂)₃). Спектр ЯМР ¹⁵N, (CDCl₃), δ, м. д.: -27.4 (C-NO₂), -31.2 (C-NO₂), -36.4 (C(NO₂)₃), -64.6 (N2), -194.7 (N1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3148, 1646, 1628, 1605, 1577, 1530, 1389, 1347, 1323, 1284, 1270, 1249, 849, 824, 813, 792, 736. Масс спектр, m/z: 307 [M⁺]. Найдено, %: С 15.62, Н 0.24, N 31.93. C₄HN₇O₁₀. Вычислено, %: 15.64, Н 0.33, N 31.93.

Синтез тринитрометильных производных 58 и 63а из соответствующих кетонов 52 и 53а (общий метод). К смеси 12 мл 100% H₂SO₄ и 10 мл 100% HNO₃ при 5–10 °С добавили 2.7 г (11.4 ммоль) кетона **52** или **53а**, выдерживали при 20 °С 10 дней. Реакционную смесь вылили в 150 мл ледяной воды, выпавший осадок промыли ледяной водой и сушили на воздухе. Продукты кристаллизовали из CHCl₃.

1-(4-Нитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (58). Выход 1.62 г (43%) белого порошка с T_{dec} = 131 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3178, 3158, 1637, 1626, 1605, 1542, 1443, 1390, 1349, 1284, 1207, 1181, 1167, 1084, 1037, 992, 914, 837, 798, 744. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м. д.: 9.88 (с, 1H, H-5 Pz), 10.00 (с, 1H, NH Tetrz). Спектр ЯМР ¹³C (ацетон-d₆), δ, м. д.: 118.6 (уш. с, C(NO₂)₃), 132.4 (C4-NO₂), 139.3 (C5), 140.1 (C3), 145.7 (C Tetrz). Спектр ЯМР ¹⁴N (ацетон-d₆), δ, м. д.: -29.1 (C4-NO₂), -39.5 (C(NO₂)₃). Масс спектр, m/z: 284 [M-NO₂]⁺. Найдено (%): С, 18.20; Н, 0.51; N, 42.03. C₅H₂N₁₀O₈. Вычислено (%): С, 18.19; Н, 0.61; N, 42.43.

1-(5-Нитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (63a). Выход 2.15 г (57%) белого порошка с $T_{\text{dec}} = 132$ °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3158, 3127, 2878, 1630, 1604, 1566, 1545, 1472, 1452, 1398, 1359, 1328, 1279, 1180, 1090, 1002, 983, 952, 889, 846, 814, 798. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 8.74 (с, 1H, H-4 Pz), 10.00 (с, 1H, NH Tetrz). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 106.7 (C4), 120.2 (уш. с, C(NO $_2$) $_3$), 142.2 (C Tetrz), 147.5 (C3), 147.7 (C5-NO $_2$). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6), δ , м. д.: -35.1 (C5-NO $_2$), -39.9 (C(NO $_2$) $_3$). Найдено, m/z : 284.0109. [C $_5$ H $_2$ N $_{10}$ O $_8$ -NO $_2$] $^-$. Вычислено, m/z : 284.0123. Найдено (%): C, 18.21; H, 0.54; N, 42.28. C $_5$ H $_2$ N $_{10}$ O $_8$. Вычислено (%): C, 18.19; H, 0.61; N, 42.43.

Калиевая соль 1-(динитрометил)-4-нитро-3-(1H-тетразол-1-ил)-1H-пиразола (60). К смеси 2 мл 96% H $_2$ SO $_4$ и 1.7 мл 100% HNO $_3$ при 5–10 °C добавили 0.5 г (2.1 ммоль) кетона **52**, выдерживали при 20 °C 5 ч. Реакционную смесь вылили в 30 мл ледяной воды, экстрагировали Et $_2$ O (2 x 30 мл), органический слой промыли ледяной водой (10 мл). К органическому слою добавили раствор 2 г KOAc в 10 мл H $_2$ O, органический растворитель удалили при пониженном давлении, полученную суспензию отфильтровали, осадок промыли ледяной водой и сушили под вакуумом. Выход 0.3 г (44%) красного порошка с $T_{\text{dec}} = 216$ °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3441, 3135, 1587, 1539, 1526, 1507, 1457, 1396, 1377, 1342, 1291, 1283, 1202, 1186, 1165, 1151, 1093, 946, 833, 751, 735, 620. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.58 (с, 1H, H-5 Pz), 10.11 (с, 1H, NH Tetrz). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 129.2, 133.6, 136.9, 139.8, 145.9. Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: -28.1 (NO $_2$). Найдено (%): C 16.60, H 0.54, N 39.02. C $_5$ H $_2$ K $_1$ N $_9$ O $_6$. Вычислено (%): C 18.58, H 0.62, N 39.00.

1-(4-Нитро-1-(фтординитрометил)-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (61). К суспензии 1.1 г (3.4 ммоль) соли **60** в 20 мл ацетонитрила добавили 1.56 г (4.4 ммоль) Selectfluore $^{\text{®}}$. Реакционную смесь перемешивали при 20 °C 24 ч, вылили в 150 мл CH $_2$ Cl $_2$, затем профильтровали через тонкий слой силикагеля. Органический растворитель удалили в вакууме, остаток кристаллизовали из CHCl $_3$ /дихлорэтан. Выход 0.84 г (82%) белого порошка с т.пл. 111–113 °C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3150, 1633, 1616, 1582, 1537, 1438, 1370, 1342, 1318, 1289, 1195, 1176, 1164, 1086, 1023, 996, 921, 856, 832, 794, 747. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 9.86 (с, 1H, H-5 Pz), 10.00 (с, 1H, NH Tetrz). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 113.7 (д, CF, $J_{\text{CF}} = 300.6$ Гц), 131.2 (C4-NO $_2$), 137.5 (C5), 139.5 (C3), 145.6 (C Tetrz). Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6), δ , м. д.: -89.50. Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6), δ , м. д.: -30.5 (уш. с, NO $_2$). Масс спектр, m/z : 257 [M-NO $_2$] $^+$. Найдено (%): C, 19.88; H, 0.61; N, 41.24. C $_5$ H $_2$ FN $_9$ O $_6$. Вычислено (%): C, 19.81; H, 0.67; N, 41.59.

1,1-Динитро-N,N-дифтор-1-(4-нитро-3-(1H-тетразол-1-ил)-1H-пиразол-1-ил)метиламин (62). В раствор 0.5 г (1.55 ммоль) соли **60** в 75 мл ацетонитрила при перемешивании и температуре -35 °C в атмосфере азота медленно пропускали 0.45 г (3 ммоль) N,N-дифторгидроксиламин-О-фторсульфонат в течение ~ 20 мин. Реакционную смесь довели до комнатной температуры, разбавили 150 мл воды, экстрагировали CH $_2$ Cl $_2$ (3 x 50 мл). Органический слой сушили безводным Na $_2$ SO $_4$. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток растворили в *min* ацетонитрила и вылили в 20 мл воды,

выпавший осадок отфильтровали, сушили на воздухе. Выход 0.38 г (73%) прозрачных игл с $T_{\text{dec}} = 145\text{--}147^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3173, 3137, 1629, 1610, 1582, 1587, 1542, 1438, 1385, 1346, 1290, 1212, 1179, 1081, 989, 928, 904, 830, 798, 747, 618. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 9.87 (с, 1H, H-5 Pz), 10.15 (с, 1H, NH Tetrz). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 116.5 (уш. C, C(NO $_2$) $_2$), 133.3 (C4-NO $_2$), 138.5 (C5), 141.52 (C3), 145.4 (C Tetrz). Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6), δ , м. д.: 36.90. Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6), δ , м. д.: -29.5 (C4-NO $_2$), -39.3 (C(NO $_2$) $_2$). Найдено (%): C, 18.21; H, 0.56; N, 41.54. $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_{10}\text{O}_6$. Вычислено (%): C, 17.87; H, 0.60; N, 41.67.

Синтез тринитрометильных производных 64 и 65 (общий метод). К смеси 6 мл 100% H_2SO_4 и 5 мл 100% HNO_3 при $5\text{--}10^\circ\text{C}$ добавили 0.91 г (3.2 ммоль) кетона **49a** или 1.0 г (3.1 ммоль) кетона **51**, выдерживали при 20°C 10 сут. Реакционную смесь вылили в 50 мл ледяной воды. В случае соединения **64** выпавший осадок фильтровали, сушили на воздухе, кристаллизовали из CCl_4 . В случае соединения **65** экстрагировали CH_2Cl_2 (4 x 10 мл), органический слой сушили безводным MgSO_4 . Растворитель удаляли при пониженном давлении, полученное масло хроматографировали на колонке SiO_2 (элюент CH_2Cl_2). Получили слегка желтоватое масло, закристаллизовавшееся при охлаждении.

4-Нитро-3-(4-нитро-1-тринитрометил-1H-пиразол-3-ил)фуразан (64). Выход 0.60 г (50%); т. пл. 113°C (CCl_4), $T_{\text{н.разл.}}$ 139°C , $T_{\text{макс.разл.}}$ 156°C . Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 10.09 (с, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 160.8 (уш. с, $\text{C}_{\text{Fz-NO}_2}$); 142.6 (C_{Fz}); 141.8 (C-3); 138.6 (CH-5); 136.9 (уш. с, $\text{C}_{\text{Pz-NO}_2}$); 119.9 (C(NO $_2$) $_3$). Спектр ЯМР ^{14}N (ацетон- d_6), δ , м. д.: -27.02 ($\text{C}_{\text{Pz-NO}_2}$); -36.25 ($\text{C}_{\text{Fz-NO}_2}$); -39.60 (C-(NO $_2$) $_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3187, 1637, 1622, 1610, 1579, 1537, 1412, 1357, 1328, 1288, 1207, 1003, 839, 829, 819, 802, 795, 750. Найдено, m/z : 328.9943 [M-NO $_2$] $^-$. $\text{C}_6\text{HN}_8\text{O}_9$. Вычислено, m/z : 328.9872. Найдено, %: C 19.18; H 0.23; N 33.41. $\text{C}_6\text{HN}_9\text{O}_{11}$. Вычислено, %: C 19.21; H 0.27; N 33.60.

4-Нитро-3-(3,4-динитро-1-тринитрометил-1H-пиразол-5-ил)фуразан (65). Выход 0.82 г (64%); $R_f = 0.24$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--MeOH}$ 10:1); т. пл. 71°C (CH_2Cl_2), $T_{\text{н.разл.}}$ 134°C , $T_{\text{макс.разл.}}$ 152°C . Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 158.20 (уш. с, $\text{C}_{\text{Fz-NO}_2}$); 150.31 (уш. с, $\text{C}_{\text{Pz-3-NO}_2}$); 138.31 (C_{Fz}); 130.23 (C-5 + C-4); 118.55 (C(NO $_2$) $_3$). Спектр ЯМР ^{14}N , (CDCl_3), δ , м. д.: -38.95 ($\text{C}_{\text{Pz-NO}_2}$); -41.60 ($\text{C}_{\text{Fz-NO}_2}$); -45.03 (C-(NO $_2$) $_3$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1648, 1632, 1604, 1570, 1545, 1418, 1390, 1362, 1330, 1276, 1204, 1044, 1010, 858, 812 799. Найдено, %: C 17.19; N 33.17. $\text{C}_6\text{N}_{10}\text{O}_{13}$. Вычислено, %: C 17.15; N 33.34.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы энергоемкие нитросоединения на основе (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов, содержащие при атоме азота пиразольного цикла $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и $-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ группы.
2. Разработаны региоспецифичные условия введения нитрогрупп в пиразольный цикл фуразанил- и тетразолилпиразола.
3. Впервые разработан метод *N*-функционализации нитропиразолов *N*- NO_2 , *N*- NH_2 , *N*- $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, *N*- $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ и *N*- $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{NF}_2$ группами.
4. Изучено влияние региоизомерии производных (фуразанил)пиразолов и (тетразолил)пиразолов на их специальные характеристики; выявлены основные закономерности структура-свойство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев А. А., Далингер И. Л., Шевелев С. А. Динитропиразолы // *Успехи Химии*. – 2009. – Т. 78. – № 7. – С. 643-682.
2. Gao H., Shreeve J. M. Azole-based energetic salts // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – I. 11. – P. 7377-7436.
3. Yin P., Zhang Q., Shreeve J. M. Dancing with energetic nitrogen atoms: versatile *N*-functionalization strategies for *N*-heterocyclic frameworks in high energy density materials // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – V. 49. – I. 1. – P. 4-16.
4. Yin P., Shreeve J. M. Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: reviewing the energetic footprints of heterocycles // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. – 2017. – V. 121. – P. 89-131.
5. Fu, W. 3,4-Dinitro-1-(1*H*-tetrazol-5-yl)-1*H*-pyrazol-5-amine (HANTP) and its salts: primary and secondary explosives / W. Fu, B. Zhao, M. Zhang, C. Li, H. Gao, J. Zhang, Z. Zhou // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – I. 10. – P. 5044–5054.
6. Tang, Y. Versatile functionalization of 3,5-diamino-4-nitropyrazole for promising insensitive energetic compounds / Y. Tang, J. Ma, G. H. Imler, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Dalton Transaction*. – 2019. – V. 48. – I. 38. – P. 14490-14496.
7. Xia, H. Synthesis of thermally stable and insensitive energetic materials by incorporating the tetrazole functionality into a fused-ring 3,6-dinitropyrazolo-[4,3-*c*]pyrazole framework / H. Xia, W. Zhang, Y. Jin, S. Song, K. Wang, Q. Zhang // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2019. – V. 11. – I. 49. – P. 45914-45921.]
8. Zhang, S. Recent Advances in synthesis and properties of nitrated-pyrazoles based energetic compounds / S. Zhang, Z. Gao, D. Lan, Q. Jia, N. Liu, J. Zhang, K. Kou // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – I. 15. – P. 3475.
9. Zheng, Y. Synthesis of 5-(1*H*-pyrazol-1-yl)-2*H*-tetrazole-derived energetic salts with high thermal stability and low sensitivity / Y. Zheng, X. Zhao, X. Qi, K. Wang, T. Liu // *Energetic Materials Frontiers*. – 2020. – V. 1. – I. 2. – P. 83-89.
10. Muravyev, N. V. 5-Amino-3,4-dinitropyrazole as a promising energetic material / N. V. Muravyev, A. A. Bragin, K. A. Monogarov, A. S. Nikiforova, A. A. Korlyukov, I. V. Fomenkov, N. I. Shishov, A. N. Pivkina // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – V. 41. – I. 6. – P. 999-1005.
11. Zhang, J. Thermally stable 3,6-dinitropyrazolo[4,3-*c*]pyrazole-based energetic materials / J. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Chemistry an Asian journal*. – 2014. – V. 9. – I. 10. – P. 2953-2960.
12. Lei, C. A facile strategy for synthesizing promising pyrazole-fused energetic compounds / C. Lei, G. Cheng, Z. Yi, Q. Zhang, H. Yang // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 416. – P. 129190.

13. Tang, Y. C–N Bonded energetic biheterocyclic compounds with good detonation performance and high thermal stability / Y. Tang, C. He, L. A. Mitchell, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – P. 3879–3885.
14. Huang, H. A one-step approach to *N*-(hetero)aryl-3,5-dinitropyrazoles from (hetero)aryl amines / H. Huang, Y. Shi, H. Li, H. Li, A. Pang, J. Yang // *Organic Letters*. – 2020. – V. 22. – I. 15. – P. 5866–5869.
15. Dalinger, I. L. Synthesis of 4-(*N*-azolyl)-3,5-dinitropyrazoles / I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, G. P. Popova, S. A. Shevelev // *Mendeleev Communications*. – 2010. – V. 20. – I. 6. – P. 355–356.
16. Dalinger, I. L. Synthesis and comparison of the reactivity of 3,4,5-1*H*-trinitropyrazole and its *N*-methyl derivative / I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, G. P. Popova, S. A. Shevelev, Y. V. Nelyubina // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2013. – V. 50. – I. 4. – P. 911–924.
17. Li, C. Polynitro-substituted bispyrazoles: a new family of high-performance energetic materials / C. Li, L. Liang, K. Wang, C. Bian, J. Zhang, Z. Zhou // *Journal of materials chemistry A*. – 2014. – V. 2. – I. 42. – P. 18097–18105.
18. Li, C. 1-(3,5-Dinitro-1*H*-pyrazol-4-yl)-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-5-amine (HCPT) and its energetic salts: highly thermally stable energetic materials with high-performance / C. Li, M. Zhang, Q. Chen, Y. Li, H. Gao W. Fu, Z. Zhou // *Dalton Transaction*. – 2016. – V. 45. – I. 44. – P. 17956–17965.
19. Li, C. A zwitterionic compound with heterocyclic ions as promising heat-resistant explosive / C. Li, C. Deng, B. Zhao, M. Wang, M. Zhang, Z. Zhou // *Propellants, explosives, pyrotechnics*. – 2020. – V. 45. – I. 4. – P. 531–535.
20. Zhang, M. X. Trimerization of 4-Amino-3,5-dinitropyrazole: Formation, Preparation, and Characterization of 4-Diazo-3,5-bis(4-amino-3,5-dinitropyrazol-1-yl) pyrazole (LLM-226) / M. X. Zhang, P. F. Pagoria, G. H. Imler, D. A. Parrish // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2019. – V. 56. – I. 3. – P. 781–787.
21. Гаврилов, А. С. Адамантилазолы VII. Кислотно-катализируемое адамантилирование С–С- и С–N-связанных азолилпиразолов / А. С. Гаврилов, В. В. Качала, Н. Е. Кузьмина, Е. И. Голод // *Журнал Общей Химии*. – 2004. – Т. 74. – № 5. – С. 819–829.
22. Benz M., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Combining performance with thermal stability: synthesis and characterization of 5-(3,5-dinitro-1*H*-pyrazol-4-yl)-1*H*-tetrazole and its energetic derivatives // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. – 2020. – V. 646. – I. 16. – P. 1380–1388.
23. Liu, Y. Construction of bicyclic 1,2,3-triazine *N*-oxides from aminocyanides / Y. Liu, X. Qi, W. Zhang, P. Yin, Z. Cai, Q. Zhang // *Organic Letters*. – 2021. – V. 23. – I. 3. – P. 734–738.

24. Xu, M. Synthesis of high-performance insensitive energetic materials based on nitropyrazole and 1,2,4-triazole / M. Xu, G. Cheng, H. Xiong, B. Wang, X. Ju, H. Yang // *New Journal of Chemistry*. –2019. – V. 43. – I. 28. – P. 11157-11163.
25. Ma, Q. Pyrazol-triazole energetic hybrid with high thermal stability and decreased sensitivity: facile synthesis, characterization and promising performance / Q. Ma, G. Zhang, J. Li, Z. Zhang, H. Lu, L. Liao, G. Fan, F. Nie // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. –V. 379. – P. 122331.
26. Geng, W. Superior thermally robust energetic materials featuring *Z–E* isomeric bis(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-1H-pyrazole: self-assembly nitrogen-rich tubes and templates with Hofmeister anion capture architecture / W. Geng, Y. Jia, Y. Chen, Q. Ma, G. Fan, L. Liao // *CrystEngComm*. – 2020. – V. 22. – I. 18. – P. 3144-3154.
27. Yan, T. An advanced and applicable heat-resistant explosive through controllable regiochemical modulation / T. Yan, H. Yang, C. Yang, Z. Yi, S. Zhua, G. Cheng // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – V. 8. – I. 45. – P. 23857-23865.
28. Yan, T. 1,2,4-Oxadiazole-bridged polynitropyrazole energetic materials with enhanced thermal stability and low sensitivity / T. Yan, G. Cheng, H. Yang // *ChemPlusChem*. – 2019. – V. 81. – I. 4. – P. 357-360.
29. Yan, T. 1,3,4-Oxadiazole based thermostable energetic materials: synthesis and structure–property relationship / T. Yan, G. Cheng, H. Yang // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 44. – P. 6643-6651.
30. Du, Y. Review on the synthesis and performance for 1,3,4-oxadiazole-based energetic materials / Y. Du, Z. Qu, H. Wang, H. Cui, X. Wang // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2021. – V. 46. – I. 6. – P. 860-874.
31. Li, H. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: guidelines for architecture of “bridged” compounds / H. Li, L. Zhang, N. Petrutik, K. Wang, Q. Ma, D. Shem-Tov, F. Zhao, M. Gozin // *ACS Central Science*. – 2020. – V. 6. – P. 54-75.
32. Sheremetev, A. B. Synthesis of 3-(3,5-dinitropyrazol-4-yl)-4-nitrofurazan and its salts / A. B. Sheremetev, I. L. Yudin, N. V. Palysaeva, K. Yu. Suponitsky // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2012. – V. 49. – I. 2. – P. 394-401.]
33. Klapötke T. M., Witkowski T. G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally stable explosive with outstanding properties // *ChemPlusChem*. – 2016. – V. 86. – I. 10. – P. 1567-1577.
34. Zhao, B-J. High density of a new fused heterocycle: 7,8-dinitro-4-oxo-4,6-dihydropyrazolo[5,1-*d*][1,2,3,5]tetrazine 2-oxide and its energetic salts / B.-J. Zhao, P. Wang, W. Fu, C. Li, Z.-M. Zhou // *ChemistrySelect*. – 2018. –V. 3. – I. 17. – P. – 4797-4803.
35. Dalinger, I. L. Efficient procedure for high-yield synthesis of 4-substituted 3,5-dinitropyrazoles using 4-chloro-3,5-dinitropyrazole / I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, G. P. Popova, S. A. Shevelev // *Synthesis*. – 2012. V. – 44. – I. 13. – P. 2058-2064.

36. Sinditskii, V. P. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles / V. P. Sinditskii, S. P. Smirnov, V. Yu. Egorshv, A. N. Chernyi, T. K. Shkineva, N. V. Palysaeva, K. Yu. Suponitsky, I. L. Dalinger // *Thermochemica Acta*. – 2017. – V. 651. – P. 83-99.
37. Dalinger, I. L. Synthesis and physical-chemical properties of polycyclic nitropyrazoles / I. L. Dalinger, T. K. Shkinyova, S. A. Shevelev, V. S. Kuz'min, E. A. Arnautova, T. S. Pivina // *Proceedings of 29th Intern. Ann. Conference of ICT, Karlsruhe, FRG*. – 1998. – 57-1.
38. Domasevitch, K. V. Facile and selective polynitrations at the 4-pyrazolyl dual backbone: A straightforward access to a series of high-density energetic materials / K. V. Domasevitch, I. Gospodinov, H. Krautscheid, T. M. Klapotke, J. Stierstorfer // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 43. – I. 3. – P. 1305-1312.
39. Шкинева, Т. К. Синтез 4,4'-динитро-1*H*,1'*H*-3,3'-бипиразолил-5,5'-диамина / Т. К. Шкинева, А. В. Корманов, В. Н. Болдинова, И. А. Вацадзе, И. Л. Далингер // *Химия гетероциклических соединений*. – 2018. – Т. 54 – №7. – С. 703-709.
40. Tang Y., Kumar D., Shreeve J. M. Balancing Excellent Performance and High Thermal Stability in a Dinitropyrazole Fused 1,2,3,4-Tetrazine // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 139. – I. 39. – P. 13684-12687.
41. Kumar, D. Multipurpose energetic materials by shuffling nitro groups on a 3,3'-Bipyrazole Moiety / D. Kumar, Y. Tang, C. He, G. H. Imler, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – V. 24. – I. 65. – P. 17220-17224.
42. Tang, Y. A C–C bonded 5,6-fused bicyclic energetic molecule: exploring an advanced energetic compound with improved performance / Y. Tang, C. He, G.H. Imler, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Chemical Communications*. – 2018. – V. 54 – I. 75. – P. 10566-10569.
43. Tang, Y. Green synthetic approach for high-performance energetic nitramino azoles / Y. Tang, Y. Lin, G. H. Imler, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Organic Letters*. – 2019. – V. 21. – I. 8. – P. 2610-2614.
44. Zhang, M. (*E*)-1,2-Bis(3,5-dinitro-1*H*-pyrazol-4-yl)diazene – its 3D potassium metal-organic framework and organic salts with super-heat-resistant properties / M. Zhang, W. Fu, C. Li, H. Gao, L. Tang, Z. Zhou // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 2017. – I. 22. – P. 2883-2891.
45. Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. M. *N*-Diazo-bridged nitroazoles: catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – V. 20. – I. 22. – P. 6707-6712.
46. Dalinger, I. L. *N*-Fluoro derivatives of nitrated pyrazole-containing fused heterocycles / I. L. Dalinger, T. K. Shkineva, I. A. Vatsadze, G. P. Popova, S. A. Shevelev // *Mendeleev Communicatons*. – 2011. – V. 21. – I. 1. – P. 48-49.
47. Dalinger, I. L. *N*-(Difluoroamino)azoles – a new class of *N*-substituted azoles / I. L. Dalinger V. M. Vinogradov, S. A. Shevelev, V. S. Kuz'min // *Mendeleev Communicatons*. – 1996. – V. 6. – I. 1. – P. 13-15.

48. Dalinger, I. L. Bipyrazole bearing ten nitro groups – novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions / I. L. Dalinger, K. Yu. Suponitsky, T. K. Shkineva, D. B. Lempert, A. B. Sheremetev. Bipyrazole bearing ten nitro groups – novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – I. 30. – P. 14780-14786.
49. Dalinger, I. L. Novel melt-castable energetic pyrazole: A Pyrazolyl-furazan framework bearing five nitro groups / I. L. Dalinger K. Yu. Suponitsky, A. N. Pivkina, A. B.S heremetev // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – V. 41. – I. 5. – P. 789-792.
50. Tang, Y. Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2*H*,2'*H*-3,3'-bipyrazole (TNBP): synthesis, characterization and promising properties / Y. Tang, C. He, G. H. Imler, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – I. 12. – P. 5136-5142.
51. Schmidt A., Dreger A. Recent Advances in the Chemistry of Pyrazoles. Properties, Biological Activities, and Syntheses // *Current Organic Chemistry*. – 2011. – V. 15. – I. 9. – P. 1423-1463.
52. Schmidt A., Dreger A. Recent Advances in the Chemistry of Pyrazoles. Part 2. Reactions and *N*-Heterocyclic Carbenes of Pyrazole// *Current Organic Chemistry*. – 2011. – V. 15. – I. 16. – P. 2897-2970.
53. Fustero, S. From 2000 to Mid-2010: A Fruitful Decade for the Synthesis of Pyrazoles (review) / S. Fustero, M. Sanchez-Rosello, P. Barrio, A. Simon-Fuentes // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – № 11. – P. 6984-7034.
54. Janin, Y. L. Preparation and chemistry of 3/5-halogenopyrazoles // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112. – № 7. – P. 3924-3958.
55. Pizzuti, L. Environment-friendly Synthesis of Bioactive Pyrazoles / L. Pizzuti, A. G. Barschak, F. M. Stefanello, M. D. Farias, C. Lencina, M. Roesch-Ely, W. Cunico, S. Moura, C. M. P. Pereira // *Current Organic Chemistry*. – 2014. – V. 18– I. 1. – P. 115-126.
56. Pérez-Fernández R., Goya P., Elguero J. A review of recent progress (2002-2012) on the biological activities of pyrazoles // *ARKIVOC*. – 2014. – № ii. – P. 233-293.
57. Chauhan S., Paliwal S., Chauhan R. Anticancer Activity of Pyrazole via Different Biological Mechanisms // *Synthetic Communications*. – 2014. – V. 44. – I. 10 – P. 1333-1374.
58. Kumari S., Paliwal S., Chauhan R. Synthesis of Pyrazole Derivatives Possessing Anticancer Activity: Current Status // *Synthetic Communications*. – 2014. – V. 44. – I. 11 – P. 1521-1578.
59. Herve G., Roussel C., Graindorge H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2010. – V. 49. – I. 18. – P. 3177-3181.
60. Dalinger, I. Chemistry and Thermal Decomposition of Trinitropyrazoles / I. Dalinger, S. Shevelev, V. Korolev, D. Khakimov, T Pivina, A. Pivkina, O. Ordzhonikidze, Yu. Frolov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2011. – V. 105. – I. 2. – P. 509-516.

61. Nelyubina Y. V., Dalinger I. L., Lyssenko K. A. Pseudosymmetry in Trinitropyrazole: The Cost of Error in Space-Group Determination // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2011. – V. 50. – I. 13. – P. 2892-2894.
62. Zhang Y., Parrish D. A., Shreeve J. M. 4-Nitramino-3,5-Dinitropyrazole-Based Energetic Salts // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – V. 18. – I. 3. – P. 987-994.
63. Wang, Y. L. Synthesis and thermal behaviors of 4-amino-3,5-dinitro-1*H*-pyrazole / Y. L. Wang, F. Q. Zhao, Y. P. Ji, Q. Pan, J. H. Yi, T. An, W. Wang, T. Yu, X. M. Lu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – V. 98. – P. 231-235.
64. Zhang, J. Nitramines with Varying Sensitivities: Functionalized Dipyrzoly-*N*-nitromethanamines as Energetic Materials / J. Zhang, C. He, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – V. 19. – I. 27. – P. 8929-8936.
65. Zhang, W. Thermolysis, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of 2,3-dihydro-4-nitro-3-(dinitromethylene)-1*H*-pyrazol-5-amine potassium salt / W. Zhang, J. Huang, K. Xu, T. An, S. Yang, J. Song, F. Zhao // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – V. 104. – P. 703-706.
66. He, C. 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole: a precursor for promising insensitive energetic compounds / C. He, J. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Journal of Materials Chemistry*. – 2013. – V. 1. – I. 8. – P. 2863-2868.
67. Yin, P. Energetic *N,N'*-Ethylene-Bridged Bis(nitropyrazoles): Diversified Functionalities and Properties / P. Yin, J. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – V. 20. – I. 50. – P. 16529-16536.
68. Yin, P. Polynitro-substituted pyrazoles and triazoles as potential energetic materials and oxidizers / P. Yin, J. Zhang, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – I. 9. – P. 3200-3208.
69. Boyer J.H. Nitroazoles: The *C*-Nitro Derivatives of Five-membered *N*- and *N, O*-Heterocycles (Organic Nitro Chemistry) V. 1. – Essen: VCH Publishers. – 1986. – 368 pp.
70. Канищев, М. И. Нитропиразолы (обзор) / М. И. Канищев, Н. В. Корнеева, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг // *Химия гетероциклических соединений*. – 1988. – № 4. – С. 435-453.
71. Шевелев С.А., Далингер И.Л. Новое в химии нитропиразолов (самообзор) // *Журнал органической химии*. – 1998. – Т. 34. – № 8. – С. 1127-1136.
72. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles. Synthesis, Structure and Applications – New York: Springer, LLC – 2009. – 196 pp.
73. Ananikov, V. P. Organic and hybrid molecular systems / V. P. Ananikov, E. A. Khokhlova, M. P. Egorov, A. M. Sakharov, S. G. Zlotin, A. V. Kucherov, L. M. Kustov, M. L. Gening, N. E. Nifantiev // *Mendeleev Communications*. – 2015. – V. 25. – I. 2. – P. 75-82.
74. Dalinger, I. L. Synthesis and calculation of properties of *N*-difluoroaminoazoles, the novel type of energetic materials / I. L. Dalinger, V. M. Vinogradov, S. A. Shevelev, V. S. Kuz'min, E. A. Arnautova, T. S. Pivina // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1998. – V. 23. – I. 4. – P. 212-217.

75. Sheremetev, A. B. A Mild and Efficient Synthesis of 3-Hetarylamino-*s*-tetrazines / A. B. Sheremetev, N. V. Palysaeva, M. I. Struchkova, K. Yu. Suponitsky // *Mendeleev Communications*. – 2012. – V. 22. – I. 6. – P. 302-304.
76. Степанов, А. И. Синтез линейных и циклических соединений, включающих 3,4-бис(фуразан-3-ил)фуроксанный фрагмент / А. И. Степанов, А. А. Астратъев, Д. В. Дашко, Н. П. Спиридонова, С. Ф. Мельникова, И. В. Целинский // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2012. – № 5. – С. 1019-1034.
77. Dippold A. A., Klapötke T. M. Synthesis and Characterization of 5-(1,2,4-Triazol-3-yl)tetrazoles with Various Energetic Functionalities // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2013. – V. 8. – I. 7. – P. 1463-1471.
78. Степанов А. И., Дашко Д. В., Астратъев А. А. 1,2-Ди(4-*R*-фуразан-3-ил)глиоксимы; синтез восстановлением 3,4-бис(4-*R*-фуразан-3-ил)фуроксанов и изучение реакционной способности // *Химия гетероциклических соединений*. – 2013. – № 5 (551). – С. 830-845.
79. Sheremetev, A. B. Ionic Liquids as Unique Solvents in One-Pot Synthesis of 4-(*N*,2,2,2-tetranitroethylamino)-3-*R*-furazans / A. B. Sheremetev, N. S. Aleksandrova, N. V. Palysaeva, M. I. Struchkova, V. A. Tartakovsky, K. Yu. Suponitsky // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – V. 19. – I. 37. – P. 12446-12457.
80. Chand D., Parrish D. A., Shreeve J. M. Di(1*H*-tetrazol-5-yl)methanone oxime and 5,5'-(hydrazonomethylene)bis(1*H*-tetrazole) and their salts: a family of highly useful new tetrazoles and energetic materials // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1. – I. 48. – P. 15383-15389.
81. Парахин В. В., Лукьянов О. А. 3-(Полинитрометил-*ONN*-азокси)-4-гидроксифуразаны и некоторые их производные // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2013. – № 9. – С. 2007-2011.
82. Palysaeva, N. V. A Direct Approach to a 6-Hetarylamino[1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazine Library / N. V. Palysaeva, K. P. Kumpan, M. I. Struchkova, I. L. Dalinger, A. V. Kormanov, N. S. Aleksandrova, V. M. Chernyshev, D. F. Pyreu, K. Yu. Suponitsky, A. B. Sheremetev // *Organic Letters*. – 2014. – V. 16. – I. 2. – P. 406-409.
83. Kettner M. A., Klapötke T. M. 5,5'-Bis-(trinitromethyl)-3,3'-bi-(1,2,4-oxadiazole): a stable ternary CNO-compound with high density // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – I. 18. – P. 2268-2270.
84. Воронин, А. А. Алкилирование 1-гидрокси-1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]-тетразин-5,7-диоксида / А. А. Воронин В. П. Зеленев, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2014. – № 2. – С. 475-479.
85. Wei H., Gao H., Shreeve J. M. *N*-Oxide 1,2,4,5-Tetrazine-Based High-Performance Energetic Materials // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – V. 20. – I. 51. – P. 16943-16952.

86. Kettner M. A., Klapötke T. M. New Energetic Polynitrotetrazoles // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – V. 21. – I. 9. – P. 3755-3765.
87. Klapötke, T. M. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetraamino-3,3'-bi-1,2,4-triazolium cation / T. M. Klapötke, P. C. Schmid, S. Schnell, J. Stierstorfer // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 2658-2668.
88. Семенов, В. В. Исследование направления алкилирования нитроазолов α -галогенкетонами методами ЯМР ^{13}C , ^{15}N , ^{14}N / В. В. Семенов, Б. И. Уграк, С. А. Шевелев, М. И. Канищев, А. Т. Барышников, А. А. Файнзильберг // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1990. – № 8. – С. 1827-1837.
89. Далингер, И. Л. Синтез и изучение изомерных моно- и динитропроизводных 3-метил-4-(пиразол-3-ил)фуразана / И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе, Т. К. Шкинева, А. В. Корманов, А. М. Козеев, Б. Б. Аверкиев, А. И. Далингер, М. К. Беклемишев, А. Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015 – № 6 (576) – С. 545–552.
90. Шереметев А. Б., Александрова Н. С. // Современные проблемы специальной технической химии, Материалы Международной научно-технической и методической конференции, 21–22 декабря 2007 г., Казань; *Изд-во Казан. государ. технологич. ун-та: Казань*. – 2007. – С. 107.
91. Степанов, А. И. Получение и некоторые свойства 3-амино-4-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана / А. И. Степанов, В. С. Санников, Д. В. Дашко, А. А. Астратъев // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2014. – No 26. – С. 42.
92. Шереметев, А. Б. Химия фуразанов, конденсированных к шести- и семичленным гетероциклами с одним гетероатомом // *Успехи химии*. – 1999. – Т. 68. – С. 154-166.
93. Sheremetev A. V., Makhova N. N., Friedrichsen W. Monocyclic Furazans and Furoxans // *Advances in Heterocyclic Chemistry* – Academic Press. – 2001. – V. 78. – P. 65-188.
94. Зеленов, М. П. Направление при нитровании 3-фенил-4-замещенных фуразанов / М. П. Зеленов; Г. М. Фролова; С. Ф. Мельникова; И. В. Целинский // *Химия гетероциклических соединений*. – 1982. – Т. 18. – № 1. – С. 27-29.
95. Calvino, R. Nitrophenyl derivatives of the furazan and furoxan ring systems / R. Calvino, V. Ferrarotti, A. Gasco, A. Serafino // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1983. – V. 20. – I. 5. – P. 1419-1421.
96. Шереметев А. Б., Конкина С. М., Дмитриев Д. Е. Реакции (пиррол-1-ил)фуразанов с электрофильными реагентами // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2007. – Т. 55. – С. 1516-1520.
97. Шевелев, С.А. Нитропиразолы. Сообщение 7. Нитропроизводные би-, тер- и кватерпиразолов / С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, Т. К. Шкинева, Б. И. Уграк // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1993. – № 11. – С. 1941-1945.
98. Дмитриев Д. Е., Стреленко Ю. А., Шереметев А. Б. Исследование методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N 3-метилфуразанов с азотсодержащими заместителями в положении 4 // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2002. – № 2. – С. 277-282.

99. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross, J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham, M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen, W., Wong M. W., Gonzalez C., Pople J. A. Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc.: Wallingford. – 2004.
100. Sheremetev, A. B. One-pot synthesis of 4,6,8-trinitro-4,5,7,8-tetrahydro-6H-furazano[3,4-f]-1,3,5-triazepine in ionic liquids / A. B. Sheremetev, N. S. Aleksandrova, K. Yu. Suponitsky, M. Yu. Antipin, V. A. Tartakovskii // *Mendeleev Communications*. – 2010. – V. 20. – I. 5. – P. 249-252.
101. Suponitsky K. Yu., Masunov A. E.; Antipin M. Yu. Conformational dependence of the first molecular hyperpolarizability in the computational design of nonlinear optical materials for optical switching // *Mendeleev Communications*. – 2008. – V. 18. – I. 5 – P. 265-267.
102. Suponitsky K. Y., Liao Y., Masunov A. E. Electronic Hyperpolarizabilities for Donor-Acceptor Molecules with Long Conjugated Bridges: Calculations versus Experiment // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – V. 113. – I. 41. – P. 10994-11001.
103. Suponitsky K. Yu., Masunov A. E. Supramolecular step in design of nonlinear optical materials: Effect of $\pi \dots \pi$ stacking aggregation on hyperpolarizability // *Journal of Chemical Physics* – 2013. – V. 139. – I. 10. – P 94310-94327.
104. Suponitsky, K. Yu. Role of weak intermolecular interactions in the crystal structure of *tetrakis*furazano[3,4-*c*:3',4'-*g*:3'',4''-*k*:3''',4'''-*o*][1,2,5,6,9,10,13,14]-octaazacyclohexadecine and its solvates / K. Yu. Suponitsky, K. A. Lyssenko, I. V. Ananyev, A. M. Kozeev, A. B. Sheremetev // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – V. 14. – I. 9. – P. 4439-4449.
105. Sheremetev, A. B. A practical anodic oxidation of aminofurazans to azofurazans: an environmentally friendly route / A. B. Sheremetev, B. V. Lyalin, A. M. Kozeev, N. V. Palysaeva, M. I. Struchkova, K. Yu. Suponitsky // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – I. 47. – P. 37617-37625.
106. Супоницкий, К. Ю. 4,4-Бис(нитрамино)азофуразан и его соли. Анализ молекулярного и кристаллического строения на основе рентгенодифракционных данных и квантово-химических расчетов / К. Ю. Супоницкий, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин, Н. С.

Александрова, А. Б. Шереметев, Т. С. Новикова // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2009. – Т. 57. – № 10. – С. 2065-2071.

107. Averkiev, B. B. Four 3-Cyanodifurazanyl Ethers: potential propellants / B. B. Averkiev, M. Yu. Antipin, A. B. Sheremetev, T. V. Timofeeva // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* – 2003. – V. C59. – P. o383-o387.

108. Sheremetev A. B., Yudin I. L., Suponitsky K. Yu. Ionic Liquid-Assisted Synthesis of Trinitroethyl Esters // *Mendeleev Communications*. – 2006. – V. 16. – I. 4. – P. 264-266.

109. Sheremetev, A. B. Copper-Catalyzed C-N Coupling Reactions in High Nitrogen Compound Synthesis. Reaction of Iodofurazans with *s*-Tetrazinylamines / A. B. Sheremetev, N. V. Palysaeva, M. I. Struchkova, K. Yu. Suponitsky, M. Yu. Antipin // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – V. 2012. – I. 11. – P. 2266-2272.

110. Шереметев, А. Б. 3-(1-Адамантил)фуразаны / А. Б. Шереметев, А. М. Козеев, Н. С. Александрова, М. И. Стручкова, К. Ю. Супоницкий // *Химия гетероциклических соединений*. – 2013. – № 9 (555). – С. 1457-1468

111. Шереметев, А. Б. Синтез 3-амино-4-ацилфуразанов из 3,4-диацилфуроксанов / А. Б. Шереметев, С. Г. Забусов, Т. Р. Тухбатшин, Н. В. Палысаева, К. Ю. Супоницкий // *Химия гетероциклических соединений*. – 2014. – № 8 (566). – С. 1250-1262.

112. Catalan J., Abboud J. L. M, Elguero J. Basicity and Acidity of Azoles // *Advances in Heterocyclic Chemistry* – Academic Press. – 1987. – V. 41. – P. 187-274.

113. Корманов, А. В. Синтез и превращения 3(5)-(3-метилфуразанил-4)-4-нитро-1H-пиразол-5(3)-карбоновой кислоты / А. В. Корманов, Д. Л. Липилин, Т. К. Шкинева, И. А. Вацадзе, А. М. Козеев, И. Л. Далингер // *Химия гетероциклических соединений*. – 2017 – № 8 (602) – С. 876–882.

114. Agrawal J. P., Hodgson R. D. Organic Chemistry of Explosives: John Wiley & Sons. – 2007. – 416 pp.

115. Ek S., Latypov N. Four syntheses of 4-amino-3,5-dinitropyrazole // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2014. – V. 51. – I. 6. – P. 1621-1627.

116. Перевалов, В. П. Нитрование 4-галоген-1-метилпиразолов в серной кислоте / В. П. Перевалов, Ю. А. Манаев, Л. И. Барышненкова, Е. Э. Канен, М. А. Андреева, Б. И. Степанов // *Химия гетероциклических соединений*. – 1987. – Т. 23. – № 10. – С. 1350-1352.

117. Манаев, Ю. А. Синтезы на основе диметилпиразолов. V. Нитрование 4-галогенпиразолов-3- и -5-карбоновых кислот / Ю. А. Манаев, М. А. Андреева, В. П. Перевалов, Б. И. Степанов, В. А. Дубровская, В. И. Серая // *Журнал общей химии*. – 1982. – Т. 52. – № 11. – С. 2592-2598.

118. Далингер, И. Л. Нитропиразолы. Сообщение 18. Синтез 5-амино-3,4-динитропиразола и его превращения / И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе, Т. К. Шкинева, Г. П. Попова, Б. И. Уграк, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2010. – № 8. – С. 1589-1595.

119. Виноградов, В. М. Нитропиразолы. Сообщение 8. 3(5)-Амино-4-нитропиразол: удобный метод синтеза и изучение нитрования / В. М. Виноградов, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, Т. И. Черкасова // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1993. – № 11. – С. 1945-1948.
120. Зайцев, А. А. Нитропиразолы. Сообщение 13. Синтез и изучение свойств 1-метил-3,5-динитропиразоло-4-карбонитрила. Направление нуклеофильного замещения нитрогруппы в ряду 4-R-1-метил-3,5-динитропиразолов / А. А. Зайцев, Т. И. Черкасова, И. Л. Далингер, В. В. Качала, Ю. А. Стреленко, Т. К. Шкинева, И. В. Федянин, В. Н. Солкан, Г. П. Попова, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2007. – № 10. – С. 2004-2014.
121. Шевелев, С. А. Нитропиразолы. Сообщение 1. Синтез, превращения и физико-химические свойства нитропроизводных 1*H*,4*H*-пиразоло[4,3-*c*]пиразола / С. А. Шевелев, И. Л. Далингер, Т. К. Шкинева, Б. И. Уграк, В. И. Гулевская, М. И. Канищев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1993. – № 6. – С. 1108-1113.
122. Li, Y. Synthesis, structure and properties of neutral energetic materials based on *N*-functionalization of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-*c*]pyrazole / Y. Li, Y. Shu, B. Wang, S. Zhang, L. Zhai // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – I. 88. – P. 84760-84768.
123. Khidre, R. E. Synthetic Routes to Pyrazole-3(5)-carboxylates / R. E. Khidre, B. F. Abdel-Wahab, A. A. Farahat, H. A. Mohamed // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2016. – V. 53. – I. 1. – P. 13-31.
124. Куликов, А. С. Восстановление фуруксанового цикла до фуразанового в некоторых карбонилзамещенных фуруксанах / А. С. Куликов, Н. Н. Махова, Т. И. Годовикова, С. П. Голова, Л. И. Хмельницкий // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1994. – № 4. – С. 679.
125. Bagal, S. K. Discovery and Optimization of Selective Na_v1.8 Modulator Series That Demonstrate Efficacy in Preclinical Models of Pain / S. K. Bagal, P. J. Bungay, S. M. Denton, K. R. Gibson, M. S. Glossop, T. L. Hay, M. I. Kemp, C. A. L. Lane, M. L. Lewis, G. N. Maw, W. A. Million, C. E. Payne, C. Poinsard, D. J. Rawson, B. L. Stammen, E. B. Stevens, L. R. Thompson // *ACS Medicinal Chemistry Letters*. – 2015. – V. 6. – I. 6 – P. 650-654.
126. Roy S., Roy S., Gribble G. W. Topics in Heterocyclic Chemistry: Springer – 2012. – V. 29. – P. 155.
127. Sheremetev, A. B. Desilylative Nitration of *C,N*-Disilylated 3-Amino-4-methylfurazan / A. B. Sheremetev, E. A. Ivanova, N. P. Spiridonova, S. F. Melnikova, I. V. Tselinsky, K. Yu. Saponitsky, M. Yu. Antipin // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2005. – V 42. – I. 6. – P. 1237-1242.
128. Шереметев, А. Б. Металлоорганический синтез в фуразановом ряду. Сообщение 4. Реакция азофуразанов с Li-органическими соединениями / А. Б. Шереметев, Е. А. Иванова, Е. В. Шатунова, Д. Е. Дмитриев, Н. Е. Кузьмина // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2004. – № 3. – С. 587-593.

129. Перевалов, В. П. Нитродекарбоксилирование пиразолкарбоновых кислот / В. П. Перевалов, Ю. А. Манаев, М. А. Андреева, Б. И. Степанов // *Журнал общей химии.* – 1985. – Т. 55. – № 4. – С. 882-885.
130. Виноградов, В. М. Нитропиразолы. Сообщение 5. Синтез замещенных 3-нитро-4-Р-пиразолов на основе 3-амино-4-цианопиразола / В. М. Виноградов, Т. И. Черкасова, И. Л. Далингер, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая.* – 1993. – № 9. – С. 1616-1618.
131. Григорьев, Н. Б. N-нитропиразолы - новый класс генераторов оксида азота / Н. Б. Григорьев, М. А. Калинин, Г. В. Чечекин, В. Б. Никитин, Г. Н. Енгальчева, Н. Н. Белушкина, В. И. Левина, И. Л. Далингер, М. Д. Машковский, С. А. Шевелев, В. А. Литош, М. В. Вернер, И. С. Северина, М. Э. Калинин, А. П. Арзамазцев, В. Г. Граник // *Химико-фармацевтический журнал.* – 1998. – № 3. – С. 15-19.
132. Xuan, B. Effect of N-nitropyrazoles on ocular blood flow of rabbits and retinal function recovery of rat eyes after ischemic insults / B. Xuan, T. Wang, G. C. Y. Chiou, I. L. Dalinger, T. K. Shkineva, S. A. Shevelev // *Journal of Ocular Pharmacology and Therapeutics.* – 2001. – V. 17. – I. 6. – P. 505-515.
133. Habraken C. L., Janssen J. W. A. M. Pyrazoles. VIII. Rearrangement of N-nitropyrazoles. Formation of 3-nitropyrazoles // *Journal of Organic Chemistry.* – 1971. – V 36. – I. 21. – P. 3081-3084.
134. Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. M. Energetic Multifunctionalized Nitraminopyrazoles and Their Ionic Derivatives: Ternary Hydrogen-Bond Induced High Energy Density Materials // *Journal of the American Chemical Society* – 2015. – V. 137. – I. 14. – P. 4778-4786.
135. Шереметев, А. Б. Нитро- и нитраминофуразаны. Обзор // *Российский химический журнал (Журн. Росс. хим. общества им. Д.И.Менделеева).* – 1997. – Т. 41. – С. 43-54.
136. Liu, Y. Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)azofurazan and Derivatives: 1,2,5-Oxadiazole Structures and High-Performance Energetic Materials / Y. Liu, J. Zhang, K. Wang, J. Li, Q. Zhang, J. M. Shreeve // *Angewandte Chemie, International Edition.* – 2016. – V. 128. – I. 38. – P. 11720-11723.
137. Fischer, D. Synthesis and Investigation of Advanced Energetic Materials Based on Bispyrazolymethanes / D. Fischer, J. L. Gottfried, T. M. Klapoetke, K. Karaghiosoff, J. Stierstorfer, T. G. Witkowski // *Angewandte Chemie, International Edition.* – 2016. – V. 128. – I. 52. – P. 16366-16369.
138. He, C. N-Oxides light up energetic performances: synthesis and characterization of dinitraminobisfuroxans and their salts / C. He, Y. Tang, L. A. Mitchell, D. A. Parrish, J. M. Shreeve // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2016. – V. 4. – I. 23 – P. 8969-8973.
139. Qu, Y. Furazans with Azo Linkages: Stable CHNO Energetic Materials with High Densities, Highly Energetic Performance, and Low Impact and Friction Sensitivities / Y. Qu, Q.

Zeng, J. Wang, Q. Ma, H. Li, H. Li, G. Yang // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – V. 22. – I. 35. – P. 12527-12532.

140. Dalinger, I. L. Novel Energetic CNO oxidizer: Pernitro-Substituted Pyrazolyl-Furazan Framework / I. L. Dalinger, T. K. Shkineva, I. A. Vatsadze, A. V. Kormanov, A. M. Kozeev, K. Yu. Suponitsky, A. N. Pivkina, A. B. Sheremetev // *FirePhysChem*. – 2021. – No 2. – P. 83–89.

141. Далингер, И. Л. Синтез amino- и нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)-1*H*-тетразолов / И. Л. Далингер, А. В. Корманов, И. А. Вацадзе, О. В. Серушкина, Т. К. Шкинева, К. Ю. Супоницкий, А. Н. Пивкина, А. Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2016. – № 12 (594). – С. 1025–1034.

142. Островский В. А., Трифонов Р. Е., Попова Е. А. Медицинская химия тетразолов // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2012. – № 4– P. 765-777.

143. Ostrovskii V. A., Koldobskii G. I., Trifonov R. E. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*: Elsevier Ltd. – 2008. – V. 6. – P. 257.

144. Manzoor, S. Nitro-tetrazole based high performing explosives: Recent overview of synthesis and energetic properties / S. Manzoor, Q. Tariq, X. Yin, J.-G. Zhang // *Defence Technology*. – 2021. – *In Press*.

145. Вацадзе, И. А. Синтез 1-(*N*-нитропиразолил)-1*H*-тетразолов – нового типа гетероядерных *N*-нитропиразолов / И. А. Вацадзе, О. В. Серушкина, М. Д. Дутов, Т. К. Шкинева, К. Ю. Супоницкий, Б. И. Уграк, И. Л. Далингер // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – № 8 (578). – С. 695-703.

146. Верещагин, А. Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа // Наука: Москва – 1988.

147. Janssen, J. W. A. M. Pyrazoles. XII. The Preparation of 3(5)-Nitropyrazoles by Thermal Rearrangement of *N*-Nitropyrazoles / J. W. A. M. Janssen, H. J. Koeners, C. G. Kruse, C. L. Habraken // *Journal of Organic Chemistry*. – 1973. – V. 38. – I. 10. – P. 1777-1782.

148. Skinner, P. J. Fluorinated pyrazole acids are agonists of the high affinity niacin receptor GPR109a / P. J. Skinner, M. C. Cherrier, P. J. Webb, Y.-J. Shin, T. Gharbaoui, A. Lidstrom, V. Hong, S. Y. Tamura, H. T. Dang, C. C. Pride, R. Chen, J. G. Richman, D. T. Connolly, G. Semple // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2007. – V. 17. – I. 20. – P. 5620-5623.

149. Koguro, K. Novel Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles from Nitriles / К. Koguro, Т. Oga, S. Mitsui, R. Orita // *Synthesis* – 1998. – V. 30. – I. 6. – P. 910-914.

150. Kokurkina, G. V. Synthesis, antifungal activity and QSAR study of 2-arylhydroxynitroindoles / G. V. Kokurkina, M. D. Dutov, S. A. Shevelev, S. V. Popkov, A. V. Zakharov, V. V. Poroikov // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2011. – V. 46. – I. 9. – P. 4374-4382.

151. Далингер, И. Л. *N*-Алкилирование и *N*-аминирование изомерных нитропроизводных 3-метил-4-(1-*H*-пиразол-3(5)-ил)фуразана / И. Л. Далингер, А. В.

Корманов, И. А. Вацадзе, Т. К. Шкинева, А. М. Козеев, Б. Б. Аверкиев, А. Б. Шереметев // *Химия гетероциклических соединений*. – 2015. – № 9 (579). – С. 819–828.

152. Kuzmenko V. V., Pozharskii A. F. *N*-aminoazoles (review) // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. – 1993. – V. 53. – P. 85-231.

153. Виноградов В. М., Далингер И. Л., Шевелев С. А. *N*-Аминопиразолы (обзор) // *Химико-фармацевтический журнал*. – 1994. – № 1. – С. 37-46.

154. Vinogradov V. M., Dalinger I. L., Shevelev S. A. / *N*-Amination of Pyrazoles: a General Approach / *Mendeleev Communications*. – 1993. – V. 3. – I. 3. – P. 111.

155. Виноградов, В. М. Нитропиразолы. Сообщение 4. *N*-Аминирование при контролируемом рН среды / В. М. Виноградов, И. Л. Далингер, В. И. Гулевская, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1993. – № 8. – С. 1434-1436.

156. Шкинева, Т. К. Нитропиразолы. Сообщение 21. Селективное замещение нитрогруппы в 1-амино-3,4-динитропиразоле / Т. К. Шкинева, И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе, А. В. Корманов, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2012. – № 2. – С. 464-465.

157. Корманов, А. В. Нитропиразолы. Сообщение 23. Синтез замещенных *N*-амино-3-нитро-5-*R*-пиразолов / А. В. Корманов, Т. К. Шкинева, И. А. Вацадзе, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2014. – № 2. – С. 435-442.

158. Zhao, X. Amination of Nitroazoles — A Comparative Study of Structural and Energetic Properties / X. Zhao, C. Qi, L. Zhang, Y. Wang, S. Li, F. Zhao, S. Pang // *Molecules*. – 2014. – V. 19. – I. 1. – P. 896-910.

159. Далингер, И. Л. Нитропиразолы 19. Селективное нуклеофильное замещение нитрогруппы в 3,4-динитропиразолах / И. Л. Далингер, И. А. Вацадзе, Т. К. Шкинева, И. О. Кортусов, Г. П. Попова, В. В. Качала // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2010. – № 9. – С. 1739-1743.

160. Уграк, В. И. Нитропиразолы. 9. Характеристики спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N (^{14}N) и строение *N*-аминонитропиразолов / В. И. Уграк, В. М. Виноградов, И. Л. Далингер, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1995. – С. 2181-2186.

161. Kormanov A. V., Shkineva T. K., Dalinger I. L. Acetylation of 5(3)-(1*H*-terazol-1-yl)-3(5)-nitro-1*H*-pyrazole / *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27. – I. 5. – P. 462–463.

162. Buchanan J. G., Saxena N. K., Wightman R. H. *C*-nucleoside studies. Part 17. The synthesis of 3(5)-carbamoyl-5(3)- β -D ribofuranosylpyrazole (4-деоксупиразофурина) и 4-амино-3(5)-карбамойл-5(3)- β -D-рибофураносилпиразола // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1984. – P. 2367-2370.

163. Vokin, A. I. Solvatochromism of Heteroaromatic Compounds: VI. Comparison of the Empirical and Theoretical Approaches to Description of Solvatochromism in Nonspecific Solvation of Nitropyrazoles / A. I. Vokin, A. M. Shulunova, T. N. Aksamentova, L. A. Es'kova,

V. N. Elokhina, V. A. Lopyrev, V. K. Turchaninov // *Журнал общей химии*. – 2001. – Т. 71. – С. 150-156.

164. Далингер, И. Л. Нитропиразолы. Сообщение 2. Нитропроизводные дипиразоло[3,4-*b*;4,3-*e*]пиразина / И. Л. Далингер, Н. И. Зубанова, В. С. Кузьмин, С. А. Шевелев // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1993. – № 7. – С. 1269-1272.

165. Кофман, Т. П. Нитрование триазолилзамещенных кетонов Т. П. Кофман, Г. Ю. Карцева, Е. Ю. Глазкова, К. Н. Краснов // *Журнал органической химии*. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 767-771.

166. Semenov, V. V. Thermal ring-opening reaction of N-polynitromethyl tetrazoles: facile generation of nitrilimines and their reactivity / V. V. Semenov, M. I. Kanischev, S. A. Shevelev, A. S. Kiselyov // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – I. 17. – P. 3441-3445.

167. Sun Y., Huang N.-Y., Ding M.-W. Efficient Synthesis of 6-(1*H*-1,2,4-Triazol-1-yl)-thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-ones via an Iminophosphorane // *Synthetic Communications*. – 2010. – V. 40. – I. 13. – P. 1985-1991.

168. Шагун, Л. Г. Алкилирование *C*- и *N*-аминотриазолов α -иодкетонами / Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев, Н. О. Ярош, Л. В. Жилицкая, Л. И. Ларина, М. Г. Воронков // *Журнал органической химии*. – 2013. – Т. 49. – № 11. – С. 1693-1696.

169. Воронков, М. Г. Кетоалкилирование 2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-она в диметилсульфоксиде / М. Г. Воронков, Н. О. Ярош, Л. В. Жилицкая, Л. Г. Шагун, И. А. Дорофеев, Л. И. Ларина // *Журнал общей химии*. – 2013. – Т. 83. – № 12. – С. 2057-2059.

170. Гольдберг, Ю. Ш. *Избранные главы межфазного катализа* // Зинатне: Рига – 1989.

171. Демлов Э., Демлов З. *Межфазный катализ* // Мир: Москва – 1987.

172. Воловенко Ю. М., Карцев В. Г., Комаров И. В., Туров А. В., Хиля В. П. // *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков* // Москва: ICSPF Press – 2011.

173. Войтехович С. В., Гапоник П. Н., Колдобский Г. И. Металлорганические производные тетразолов: получение и применение в органическом синтезе // *Журнал органической химии*. – 2005. – Т. 41. – № 11. – С. 1599-1616.

174. Wardrop D. J., Komenda J. P. Dehydrative Fragmentation of 5-Hydroxyalkyl-1*H*-tetrazoles: A Mild Route to Alkylidenecarbenes // *Organic Letters*. – 2012. – V. 14. – I. 6. – P. 1548-1551.

175. Satoh Y., Moliterni J. Homologation of 1-(Benzyloxymethyl)-1*H*-tetrazole via Lithiation // *Synlett*. – 1998. – № 5. – P. 528-530.

176. Dalinger, I. L. Novel high energetic pyrazoles: *N*-trinitromethyl substituted nitropyrazoles / I. L. Dalinger, I. A. Vatsadze, T. K. Shkineva, A. V. Kormanov, M. I. Struchkova, K. Yu. Saponitsky, A. A. Bragin, K. A. Monogarov, V. P. Sinditskii, A. B. Sheremetev // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2015. – V. 10. – I. 9. – P. 1987-1996.

177. Dunitz J. D., Gavezzotti A. Toward a Quantitative Description of Crystal Packing in Terms of Molecular Pairs: Application to the Hexamorphic Crystal System, 5-Methyl-2-[(2-

nitrophenyl)amino]-3-thiophenecarbonitrile // *Crystal Growth & Design*. – 2005. – V. 5. – I. 6. – P. 2180-2189.

178. Dalinger, I. L. Pyrazole-Tetrazole Hybrid bearing the Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials / I. L. Dalinger, A. V. Kormanov, K. Yu. Suponitsky, N. V. Muravyev, A. B. Sheremetev // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2018. – V. 13. – I. 9. – P. 1165–1172.

179. Dalinger, I. L. Novel high energetic pyrazoles: N-fluorodinitromethyl and N-(difluoroamino)dinitro-methyl derivatives / I. L. Dalinger, A. Kh. Shakhnes, K. A. Monogarov, K. Yu. Suponitsky, A. B. Sheremetev // *Mendeleev Communications*. – 2015. – V. 25. – I. 6. – P. 429-431.

180. Allen F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2002. – V. 58. – Part 3. – P. 380-388.

181. Llamas-Saiz, A. L. The influence of the nitro group on the solid-state structure of 4-nitropyrazoles: the cases of pyrazole, 3,5-dimethylpyrazole, 3,5-di-*tert*-butylpyrazole and 3,5-diphenylpyrazole. I. Static aspects (crystallography and thermodynamics) / A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, F. H. Cano, P. Jiménez, J. Laynez, W. Meutermans, J. Elguero, H.-H. Limbach, F. Aguilar-Parrilla // *Acta Crystallographica Section B*. – 1994. – B50. – P. 746-762.

182. Bölter, M. F. Isomers of dinitropyrazoles: synthesis, comparison and tuning of their physicochemical properties / M. F. Bölter, A. Harter, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer // *ChemPlusChem*. – 2018. – V. 83. – I. 8. – P. 804-811.

183. Lu, F. Noncovalent modification of 4,4'-azo-1,2,4-triazole backbone via cocrystallization with polynitroazoles / F. Lu, Y. Dong, T. Fei, J. Liu, H. Su, S. Li, S. Pang // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – V. 19. – I. 12. – P. 7206–7216.

184. Sinditskii, V. P. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles / V. P. Sinditskii, A. D. Smirnova, V. V. Serushkin, N. V. Yudina, I. A. Vatsadze, I. L. Dalinger, V. G. Kiselev, A. B. Sheremetev // *Thermochimica Acta*. – 2021. – V. 698. – Article 178876.

185. Дубихин, В. В. Кинетика и механизм термического разложения нитропроизводных пиразола / В. В. Дубихин, Г. М. Назин, В. Г. Прокудин, З. Г. Алиев, И. А. Вацадзе, С. А. Шевелев, И. Л. Далингер // *Известия Академии Наук, Серия Химическая*. – 2015. – № 1. – С. 126-131.

186. Muravyev, N. V. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds / N. V. Muravyev, D. B. Meerov, K. A. Monogarov, I. N. Melnikov, E. K. Kosareva, L. L. Fershtat, A. B. Sheremetev, I. L. Dalinger, I. V. Fomenkov, A. N. Pivkina // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 421. – Part 1. – P. 129804-129821.