

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

*На правах рукописи*

**ХОРАНЯН ТИГРАН ЭДВАРДОВИЧ**

**НОВЫЕ НИТРОПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ АНСАМБЛИ:  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

**Научный руководитель  
доктор химических наук  
Игорь Львович Далингер**

Москва – 2025

Выражаю глубокую благодарность всему коллективу лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18 ИОХ РАН, в особенности к. х. н. Корманову А. В., Вацадзе И. А., Серушкиной О. В., Гущиной П. К., Штивель Д. С. и Салатовой А. Д., а также сотрудникам лаборатории №19 ИОХ РАН д.х.н. Ферштату Л. Л. и к.х.н. Ларину А. А. за плодотворную совместную работу.

Так же выражаю благодарность:

- Даевой Е. Д. и к.х.н Стреленко Ю. А. — за проведение ЯМР экспериментов,
- Коллективу Лаборатории энергетических материалов ФИЦ Химической физики им. Н. Н. Семенова РАН и в особенности к.т.н. Муравьеву Н. В. — за определение физико-химических характеристик веществ
- к.ф-м.н. Супоницкому К. Ю. – за проведение рентгеноструктурных исследований
- Измалковой Е. С. — за съемку ИК-спектров

Отдельно хочу поблагодарить

- д.х.н. Шереметева А. Б. – за ценные комментарии, советы и конструктивную критику.
- к.х.н. Шкиневу Т. К. – за моральную поддержку и помощь в редакции диссертации.

*Особую благодарность выражаю своему научному руководителю – д.х.н. Далингеру Игорю Львовичу за чуткое руководство и терпение.*

## Оглавление

Список сокращений и условных обозначений .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 Полиядерные энергоемкие ансамбли на основе пиразола (Литературный обзор) .....	9
1.1 Линейные С-С связанные энергоемкие ансамбли на основе пиразола.....	10
1.1.1 Энергоемкие фенилпиразолы и пиразолил-азины .....	10
1.1.2 Энергоемкие пиразолил-пиразолы .....	13
1.1.3 Энергоемкие пиразолил-1,2,4-триазолы .....	16
1.1.4 Энергоемкие пиразолил-1,3,4-оксадиазолы.....	27
1.1.5 Энергоемкие ансамбли, сочетающие пиразол и другие азолы .....	31
1.2 Аннелированные энергоемкие ансамбли на основе пиразола .....	36
1.2.1 [5,5]-Аннелированные энергоемкие ансамбли на основе пиразола .....	36
1.2.2 [5,6]-Аннелированные энергоемкие ансамбли на основе пиразола .....	39
2 Обсуждение результатов .....	47
2.1 Синтез и изучение нитропроизводных пиразолил-1,2,4-оксадиазолов .....	47
2.1.1 Синтез и нитрование 3(5)-арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолов [122] .....	49
2.1.2 Региоизомерные 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы [132].....	55
2.1.3 Три- и тетранитро-3,5-дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы .....	60
2.1.4 3-(Фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы [141] .....	68
2.2 Региоизомерные 3-[5-(динитропиразолил)-1,2,4-триазолил]-4-нитрофуразаны [150]	75
.....	75
2.3 Нитропиразолил-фуроксаны [154].....	82
2.4 Нитропроизводные пиразоло[3,4- <i>d</i> ][1,2,3]триазолов .....	88
2.4.1 Нитрование производных 4-фенилпиразоло[3,4- <i>d</i> ][1,2,3]триазола[174] .....	91
2.4.2 Синтез и свойства энергоемкого 6-нитропиразоло[3,4- <i>d</i> ][1,2,3]триазола .....	95
3 Экспериментальная часть. ....	100
3.1 Нитропроизводные пиразолил-1,2,4-оксадиазолов.....	100
3.1.1 3(5)-Арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолы.....	100
3.1.2 3,5-Ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы .....	110
3.1.3 Три- и тетранитро-3,5-дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы .....	115

3.1.4 3-(Фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы .....	118
3.2 3-[5-(Динитропиразолил)-1,2,4-триазолил]-4-нитрофуразаны .....	122
3.3 Нитропиразолил-фуроксаны .....	125
3.4 Нитропроизводные пиразоло[3,4- <i>d</i> ][1,2,3]триазолов .....	128
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	134
Список литературы.....	135

## Список сокращений и условных обозначений

- AP – перхлорат аммония.
- AND – динитрамид аммония.
- ДХМ – дихлорметан.
- d – плотность.
- D – скорость детонации.
- DBU - 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен .
- FS – чувствительность к трению.
- FOX-7 – диаминодинитроэтилен.
- HMX – циклотетраметилентетранитрамин.
- HNS – гексанитростильбен.
- HOSA – гидроксиламин-О-сульфоновая кислота.
- IS – чувствительность к удару.
- $\Delta_f H$  – энтальпия образования.
- МOMCl – метоксиметиленхлорид.
- P – давление детонации.
- RDX – циклотриметилентринитрамин.
- CL-20 – 2,4,6,8,10,12-гексанитро- 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан
- $T_m$  – температура плавления.
- $T_d$  – температура начала разложения (onset).
- TATB – триаминотринитробензол.
- TNT – тринитротолуол.
- TOSA – О-тозилгидроксиламин.
- $\eta$  – метательная способность (равна 1 для HMX).

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В современном мире, где возрастает потребность в высокоэффективных и безопасных источниках энергии, разработка новых энергоёмких материалов становится одной из ключевых задач науки и техники. Нитропиразолы - перспективный класс соединений, обладающих уникальным сочетанием физико-химических свойств, такими как высокая термостабильность и энтальпия образования, в сочетании с пониженной чувствительностью к механическим воздействиям. Эти характеристики делают нитропиразолы привлекательными для создания новых энергоёмких материалов, которые могут найти разнообразное использование, как компоненты твердого ракетного топлива, пиротехнических составов и других энергетических конденсированных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Однако, несмотря на довольно широкие исследования химии нитропиразолов, многие аспекты их синтеза, модификации и изучения физико-химических свойств пока не охвачены.

Одной из основных современных тенденций в конструировании энергоёмких соединений является использование ансамблей из линейно-связанных и аннелированных полиазотистых одинаковых и/или разнотипных гетероциклов, что позволяет путем варьирования типа гетероцикла и варианта их сочленения модифицировать их прикладные свойства. Несмотря на значительный интерес к нитропиразолам, на момент начала этой работы структуры подобного типа были представлены лишь единичными примерами. Это побудило нас к разработке подходов к синтезу и изучению пиразол-содержащих ансамблей гетероциклов, что потребовало провести расширенное фундаментальное исследование в области химии гетероциклических соединений. Большое внимание было уделено нами поиску практических решений для создания перспективных материалов.

Разработка новых энергоёмких полиядерных ансамблей гетероциклов, включающих нитропиразольный фрагмент, которые могут стать основой для создания современных материалов с улучшенными характеристиками, является актуальным и важным направлением исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научных Школ ИОХ РАН и Российского научного фонда (проект РНФ 20-13-00289).

**Цель работы.** Разработка методов синтеза и изучение свойств линейных полиядерных ансамблей состоящих из комбинации нитропиразольных фрагментов с 1,2,4-оксадиазольным, 1,2,5-оксадиазольным, 1,2,4-триазольным, 1,2,5-оксадиазол-*N*-оксидным (фуроксановым) и нитроарильными фрагментами, а также нитропроизводных пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола. Изучение влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявление

закономерности структура-свойства. При реализации намеченной цели решались следующие задачи:

1. Создание полиядерных С-С связанных и аннелированных гетероциклических ансамблей и изучение подходов к их модификации эксплозифорными группами, а именно:
  - Разработка методов синтеза пиразолил-1,2,4-оксадиазолов
  - Разработка методов синтеза пиразолил-1,2,4-триазолов
  - Разработка методов синтеза пиразолил-фуроксанов
  - Разработка методов синтеза пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов
2. Исследование спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких соединений, выявление закономерностей “структура-свойство”.

**Научная новизна и практическая значимость работы:** в ходе выполнения работы были разработаны эффективные методы синтеза изомерных пиразолил-1,2,4-оксадиазолов. Созданы методы селективного введения дополнительных нитрогрупп в структуру пиразолил-1,2,4-оксадиазолов с использованием кислотного нитрования.

Разработан метод получения ансамблей 3-(1,2,4-триазолил)-4-нитрофуранов, сочленённых с 3,4- и 3,5-динитропиразольным фрагментом, позволивший с высокой эффективностью синтезировать региоизомерные производные данного класса соединений.

Впервые разработаны селективные методы синтеза региоизомерных нитропроизводных пиразолил-фуроксанов.

Для *N*-незамещенных 4-фенил-6-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов впервые обнаружена возможность раскрытия 1,2,3-триазольного цикла в условиях кислотного нитрования с образованием соединений нового типа – 1-*R*-3-*R'*-4-дiazопиразол-5-нитриминов.

Впервые получен *N,N'*-незамещенный 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол – перспективная аннелированная основа для синтеза новых энергоемких соединений.

Определены практически важные физико-химические и специальные характеристики полученных нитросоединений. Найдены соединения, обладающие оптимальным сочетанием высокой термической стабильности, положительной энтальпии образования, приемлемой плотности и высоких расчетных детонационных характеристик, что позволяет рекомендовать их для дальнейшего изучения в качестве потенциальных компонентов энергетических конденсированных систем. Выявлено влияние региоизомерии на свойства энергоемких ансамблей и установлены некоторые закономерности “структура-свойства”.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на IX и X Молодежных конференциях ИОХ РАН (Москва 2021, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск 2022), Международной конференции X International Voevodsky Conference (Новосибирск, 2022), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов – 2023” (Москва, 2023), Всероссийской конференции с международным участием «Химия нитросоединений и аминокислот» (Санкт-Петербург, 25-27 марта 2024).

**Степень достоверности результатов** обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14(15)}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), элементного анализа, а также рентгеноструктурного анализа.

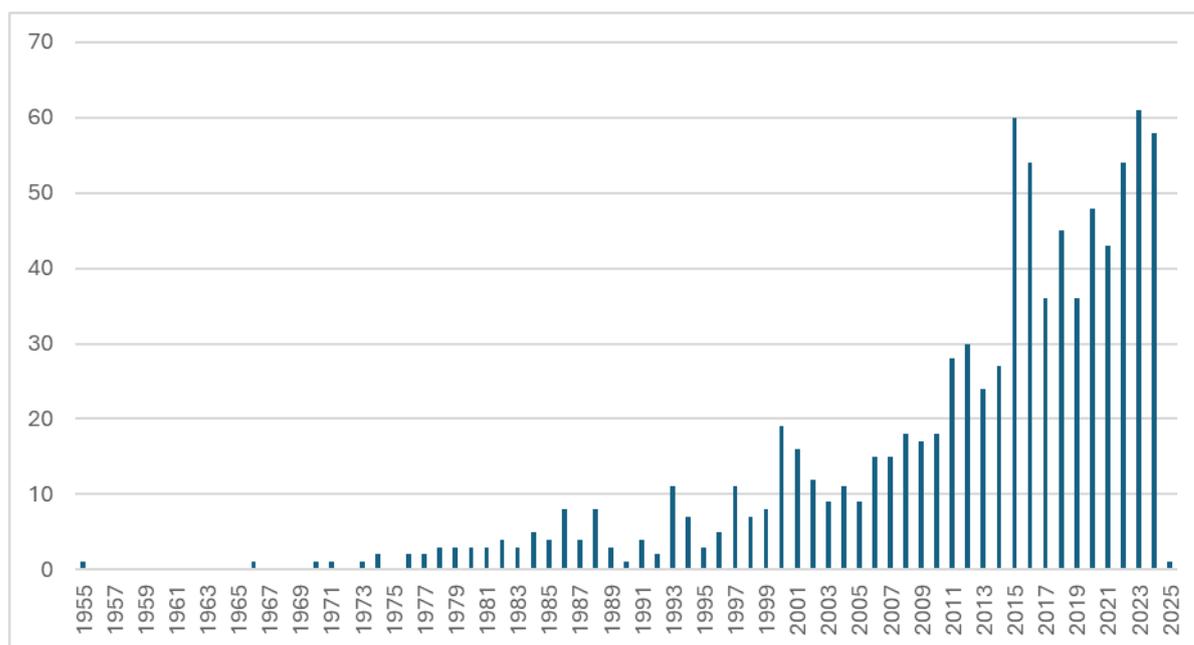
**Структура и объем диссертации** Диссертация изложена на 150 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов, иллюстрирована 60 схемами, 32 рисунками и 32 таблицами. Список цитируемой литературы включает 188 наименований.

**Личный вклад автора** состоит в поиске, анализе и систематизации литературных данных о методах синтеза гетероциклических ансамблей на основе нитропиразолов, разработке методологии синтеза, выделения и идентификации новых представителей этого типа, обработке и обсуждении полученных данных. Им осуществлена апробация отдельных этапов исследования на конференциях, подготавливались материалы к публикации.

# 1 Полиядерные энергоемкие ансамбли на основе пиразола (Литературный обзор)

Первые упоминания о 4-нитропиразолах, получаемых при нитровании пиразолов серно-азотными нитрующими смесями, появились в литературе еще на заре становления современной органической химии – в середине XIX века. Долгое время 4-нитропиразолы оставались единственными доступными представителями класса нитропиразолов. Лишь в середине XX века были разработаны новые методы синтеза, позволяющие вводить нитрогруппу в любое желаемое положение пиразольного цикла: в 1955 году действием ацетилнитрата на пиразол был впервые синтезирован 1-нитропиразол [1], а в 1971 путем термической перегруппировки 1-нитропиразола – 3-нитропиразол [2].

Как энергоемкие соединения, NH-нитропиразолы долгое время оставались малоизученным классом. Знаковым стал синтез 3,4,5-тринитро-1*H*-пиразола, опубликованный в результате независимых исследований Nerve и сотр. [3] и Далингера и сотр.[4] в 2010 году. Среди сполна C-нитрованных азолов, 3,4,5-тринитропиразол обладает наиболее высокой химической и термической стабильностью. Это обстоятельство определило тенденцию на использование нитропиразолов в качестве основы для синтеза новых энергоемких соединений: с 2010 года наблюдается резкий рост количества публикация, связанных с нитропиразолами (рисунок 1.1).



**Рисунок 1.1 – Количество публикаций по годам по запросу “nitropyrazole” в поисковой системе Reaxys по состоянию на 06.01.2025**

В настоящее время пиразол в качестве строительного блока для дизайна и синтеза энергонасыщенных соединений является одним из наиболее популярных, а его нитропроизводные также находят широкое применение в других областях химии, в частности, в медицинской химии. Пиразольный цикл имеет ряд преимуществ по сравнению с другими *NH*-азолами: (i) энтальпия образования (105,4 кДж/моль) на уровне 1,2,4-триазола (108,7 кДж/моль), что значительно выше, чем у имидазола (49,8 кДж/моль); (ii) обладает бо'льшим числом реакционных центров для введения эксплозифорных групп, чем другие высокоазотистые *NH*-азолы (три- и тетразолы) и (iii) выгодно отличается от них способностью этих центров вступать в электрофильные реакции, в первую очередь, в реакцию нитрования – наиболее широко применяемую для синтеза энергоемких соединений. Важным отличием пиразолов от других *NH*-азолов так же является способность к образованию стабильных *N*-нитропроизводных, что открывает дополнительные возможности для синтеза такого рода соединений. Химия нитропиразолов детально рассмотрена в обзорах [5, 6], а методология синтеза и свойства энергоемких нитропиразолов были представлены в обзорах [7-9]. Отдельные аспекты химии энергоемких нитропиразолов затронуты в недавно вышедших обзорах [10-16].

Интерес к созданию *C-C*-связанных и аннелированных полиядерных энергоемких ансамблей пиразола возрос в последние несколько лет. Недавний обзор, посвященный пиразолу, как строительному блоку для создания энергоемких ансамблей, был сделан в кандидатской диссертации Корманова А.В. (ИОХ РАН) в 2021 году [9]. В настоящем обзоре, посвященном *C-C* линейно-связанным и аннелированным энергоемким ансамблям на основе пиразола, будут освещены работы, опубликованные с 2022 года.

## 1.1 Линейные *C-C* связанные энергоемкие ансамбли на основе пиразола

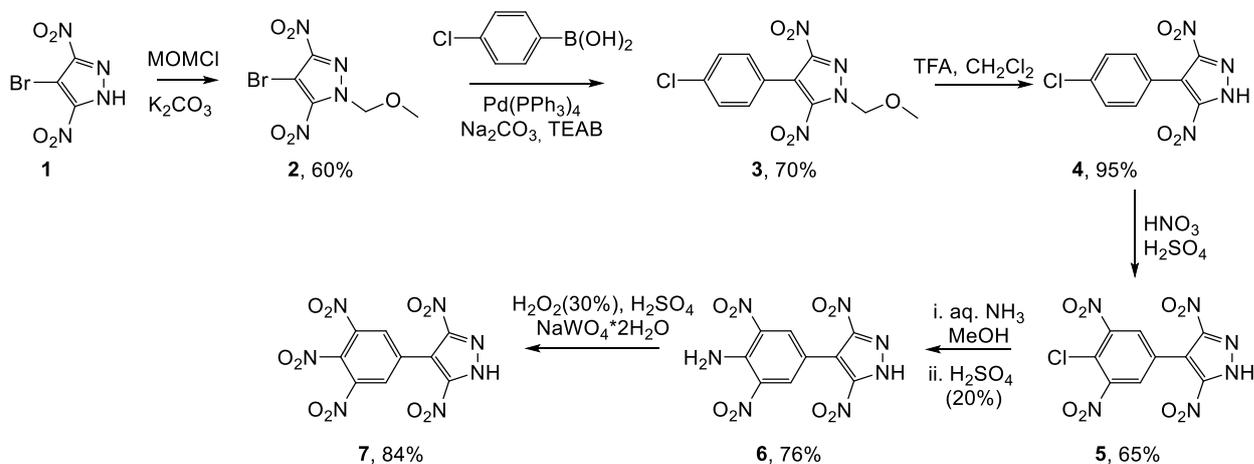
### 1.1.1 Энергоемкие фенилпиразолы и пиразолил-азины

Несмотря на большое количество опубликованных на сегодняшний день нитропроизводных фенилпиразолов [17-21], этот класс соединений, за редким исключением [22-24], до недавнего времени не рассматривался в качестве энергоёмких.

В 2022 Pandey и соавторы [25] предложили метод синтеза энергоемких фенилпиразолов на основе 4-бром-3,5-динитропиразола (**1**) (схема 1.1). Соединение **1** вводили в реакцию с  $\text{MOMCl}$  для защиты *NH* атома азота и получали пиразол **2**. Соединение **2** использовали в реакции Сузуки с (4-хлорфенил)бороновой кислотой и получали фенилпиразол **3** с выходом 70%. Защитную группу удаляли действием трифторуксусной кислоты в ДХМ. Полученный фенилпиразол **4** нитровали действием серно-азотной нитрующей смеси при 80 °С в течение 18 часов. Получали тетранитрофенилпиразол **5** с выходом 65%. Затем, атом хлора в фенильном ядре соединения **5** нуклеофильно замещали аммиаком, что давало аминодинитрофенильное производное **6** с выходом 76%. Окисление аминогруппы соединения **6** при обработке смесью

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  приводило к целевому 3,5-динитро-4-(3,4,5-тринитрофенил)-пиразолу (**7**) с выходом 84%.

Схема 1.1



Для соединений **6** и **7** установлены основные параметры, характеризующие их в качестве энергоемких (таблица 1.1).<sup>1</sup> Оказалось, что оба соединения являются термостойкими и имеют температуру начала разложения выше, чем у TNT. Соединение **7** при этом демонстрирует высокую энергетическую эффективность, но проявляет довольно высокую чувствительность к механическим воздействиям.

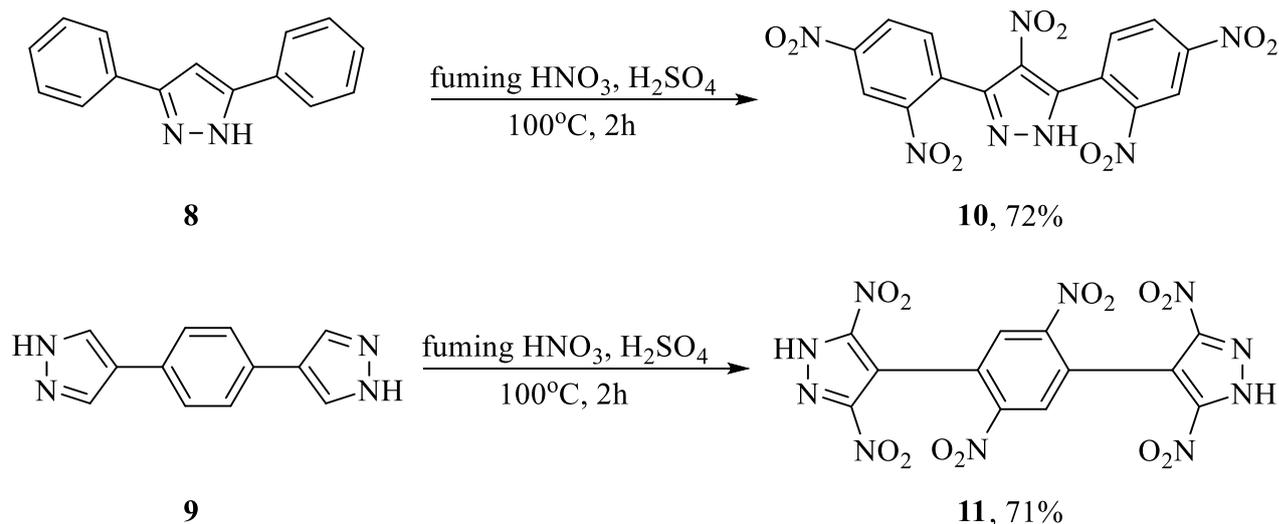
Таблица 1.1 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **6** и **7**

Соед.	$T_m$ , °C	$T_d$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta_f H$ , кДж/моль	$D$ , км/с	$P$ , ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>6</b>	313	318	1.74	191	7.5	22.8	40	>360
<b>7</b>	251	298	1.81	178	8.1	27.8	15	240
<b>TNT</b>	-	295	1.65	-59.4	6.8	19.4	15	>353
<b>RDX</b>	-	204	1.8	92.6	8.8	34.9	7.5	120
<b>HNS</b>	-	318	1.7	-12.0	7.6	24.5	5	240

<sup>1</sup> Здесь и далее в обзоре литературы при анализе энергетических свойств обсуждаемых соединений свойства штатных энергоемких материалов, с которыми проводится сравнение (TNT, RDX, HMX, CL-20, HNS, TATB, AP, ADN) приводятся из соответствующей статьи. Вследствие этого данные, представленные в различных таблицах внутри литературного обзора, зачастую различаются. Поэтому приведенные свойства, по возможности, дополнены ссылкой на источник. Также следует с осторожностью проводить сравнение энергетических свойств новых полученных соединений, поскольку они носят расчетный, оценочный характер. Энтальпия образования новых соединений в большинстве современных работ получена в результате квантово-химического расчета для газовой фазы и перехода к конденсированной фазе согласно правилу Трутона. При этом разными исследовательскими группами могут использоваться разные методы расчета, которые могут слабо коррелировать между собой. При оценке энергетических свойств зарубежные авторы в основном используют программу EXPLO5, к которой нет доступа у отечественных исследователей. Большой проблемой является также интерпретация данных о чувствительности к механическим воздействиям, полученных в разных исследовательских группах.

Трициклические 3,5-дифенилпиразол (**8**) и 1,4-бис-(пиразол-4-ил)-бензол (**9**) были использованы в качестве каркаса для формирования нового энергоемкого ансамбля [26]. В обоих случаях исходные соединения **8** и **9** вводили в реакцию с серно-азотной нитрующей смесью при повышенной температуре (схема 1.2). В полиядерный каркас **8** удалось в одну стадию ввести пять нитрогрупп (соединение **10**, выход 72%), а в каркас **9** – шесть (соединение **11**, выход 71%).

Схема 1.2



Для соединений **10** и **11** были определены энергетические и физико-химические свойства (таблица 1.2). Согласно приведенным авторами данным, оба соединения **10** и **11** обладают термической стабильностью, сопоставимой с HNS, оставаясь при этом нечувствительными к механическим воздействиям. При этом 3,6-динитро-1,4-бис-(3,5-динитропиразол-4-ил)-бензол (**11**) существенно превосходит HNS по энергетической эффективности.

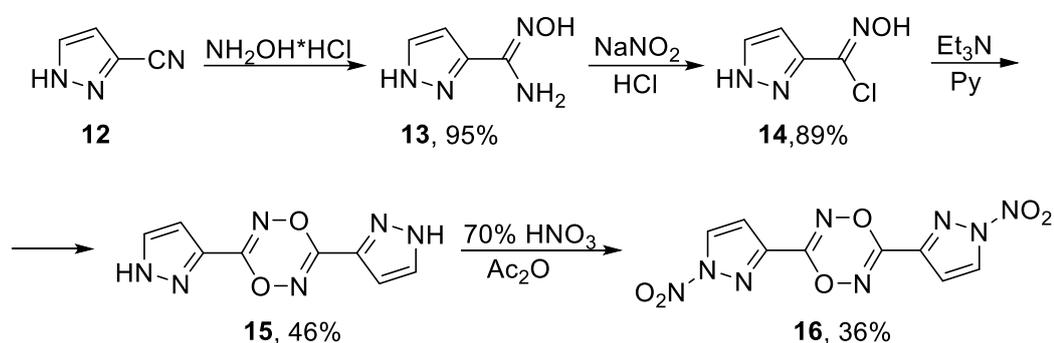
Таблица 1.2 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **10** и **11**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>10</b>	352	1.77	980.93	7.5	24.1	>40	>360
<b>11</b>	321	1.89	481.05	8.3	30.1	>40	>360
TATB[27]	350	1.93	-139.7	8.2	30.5	>40	>360
HNS[28]	318	1.75	78.20	7.6	24.3	5	240

Нитропиразолы, соединенные С-С связью с гетарильным циклом в литературе представлены единичными примерами [29, 30], а в качестве энергоемких не рассматриваются вовсе. Единственным исключением является недавно опубликованная работа Yang и сотр. [31], в которой получены биспиразолы, соединенные 1,4,2,5-диоксадиазининовым мостиковым

фрагментом (схема 1.3). Согласно схеме 1.3 3-цианопиразол (**12**) при взаимодействии с гидроксиламином дает соответствующий амидоксим **13** с выходом 95%, в котором замена аминогруппы на атом хлора приводит к хлороксиму **14**. Под действием основания хлороксим **14** превращается в нитрилоксид, который далее димеризуется с образованием 1,4,2,5-диоксидазина **15**. Последующее N-нитрование ацетилнитратом приводит к целевому трициклическому соединению **16**, которое имеет плотность 1.72 г/см<sup>3</sup> и T<sub>d</sub> = 194 °С. Его энтальпия образования составляет 471 кДж/моль, детонационные параметры D = 7681 м/с, P = 22.5 ГПа, а чувствительность к удару и трению – 20 Дж и 216 Н соответственно.

Схема 1.3



### 1.1.2 Энергоемкие пиразолил-пиразолы

Изомерные пиразолил-пиразолы являются широко используемыми каркасами, введение в которые эксплозифорных групп привело к ряду энергоемких соединений. Первые энергоемкие представители этого класса соединений были синтезированы в лаборатории № 18 ИОХ РАН еще в 90-х годах прошлого века [32]. Среди нитропроизводных пиразолил-пиразолов есть термостойкие [33] и мощные соединения [34-36], а также окислитель, содержащий 10 нитрогрупп и входящий в тройку лидеров по плотности в ряду CHNO соединений [37]. Работы по направленной модификации изомерных пиразолил-пиразолов продолжаются и сейчас.

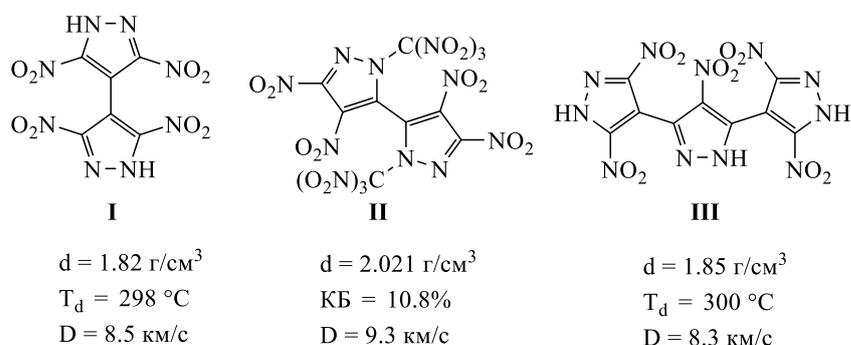


Рисунок 1.2 – Полученные ранее энергоемкие пиразолил-пиразолы

Синтез ковалентных и ионных энергоемких соединений на основе 3,3',5,5'-тетранитро-4,4'-бипиразола (TNBPz) осуществлен Клароетке и др (схема 1.4). [38] TNBPz обладает высокой NH-кислотностью, что способствует лёгкому депротонированию под действием основания и позволяет проводить дополнительную N-функционализацию под действием электрофилов. Метилирование TNBPz осуществляли диметилсульфатом в основных условиях и получали соединение **17** с высоким выходом. Взаимодействие с полиазотистыми основаниями позволило получить ряд новых энергоемких солей **18-25**. Было показано, что использование HOSA в качестве N-аминирующего агента позволяет ввести только одну аминогруппу с выходом 67% (соединение **26**). В то же время реакция TNBPz с более сильным аминирующим реагентом TOSA в присутствии DBU позволяет получить N,N'-диамин **27** с высоким выходом. Данные о свойствах полученных соединений приведены в таблице 1.3.

Схема 1.4

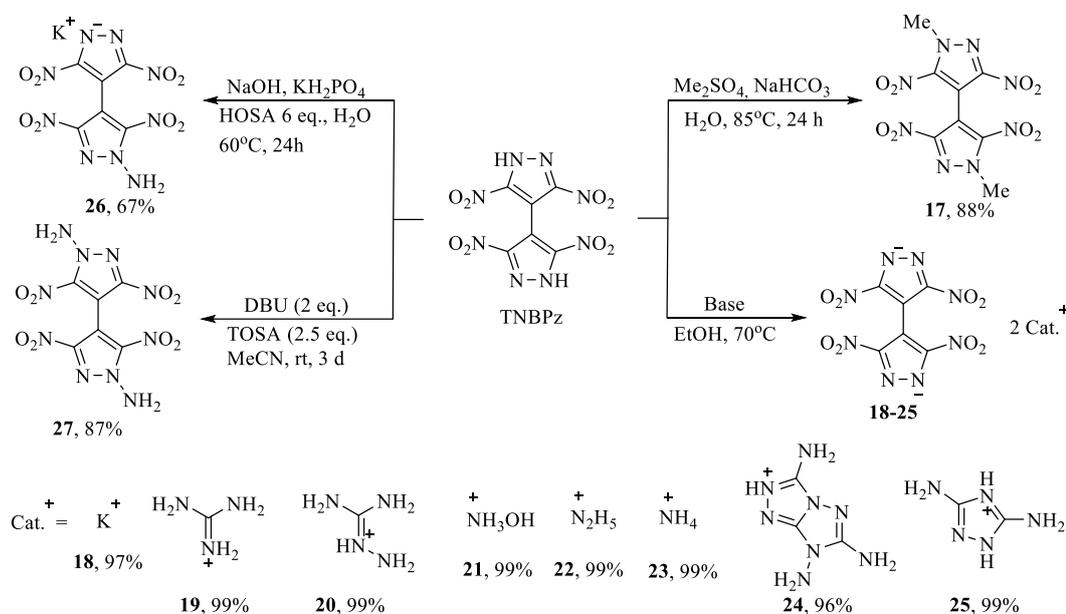
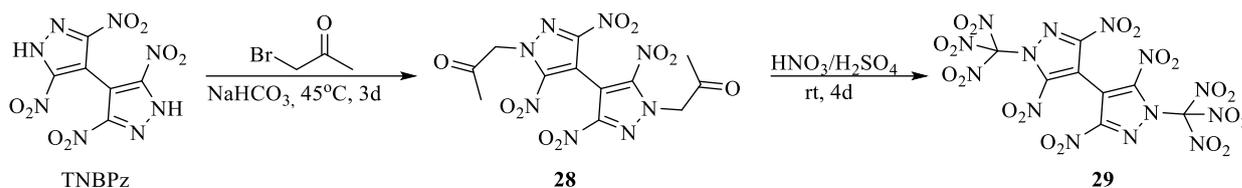


Таблица 1.3 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **17, 19, 20, 21, 23, 26, 27**

Соед.	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>17</b>	186	270	1,72	200.9	7711	24,2	10	350
<b>19</b>	251	300	1,63	88.8	7484	20,8	40	>360
<b>20</b>	179	210	1,66	308.5	7866	23,1	10	>360
<b>21</b>	-	194	1,72	236.7	8450	30,2	5	324
<b>23</b>	-	276	1,69	108.7	8003	25,8	10	360
<b>26</b>	-	280	2	139.3	8517	31,8	10	48
<b>27</b>	234	244	1,75	464.5	8469	30,5	15	324

Еще одна работа, посвященная получению энергоемких соединений, содержащих 4,4'-бипиразольный каркас, опубликована в 2023 году [39]. 3,3',5,5'-Тетранитро-4,4'-бипиразола (TNBPz) алкилировали бромацетоном в щелочных условиях (схема 1.5). Полученное диацетонильное производное **28** далее деструктивно нитровали действием смеси HNO<sub>3</sub> (100%) / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) с получением целевого деканитробипиразола **29**. Данные о выходах реакций авторами не приводятся.

Схема 1.5



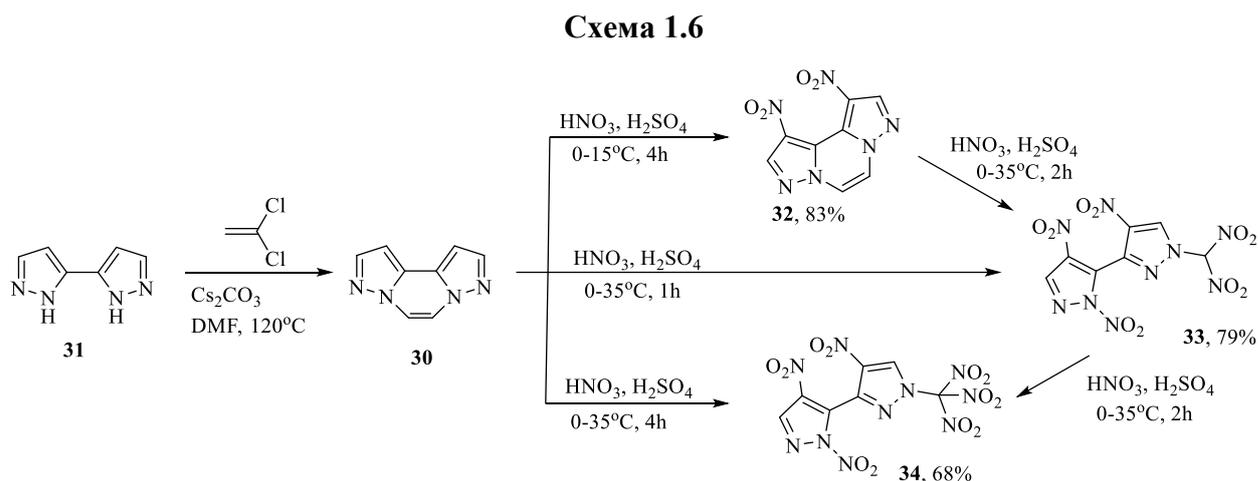
Авторы проводят сравнение полученного деканитропиразола **29** с его изомером **II**, синтезированным ранее в нашей лаборатории (таблица 1.4). Показано, что соединение **29** обладает меньшей плотностью и энергетической эффективностью, чем изомер **II**. В то же время, по утверждению авторов, оно обладает более высокой термической и механической стабильностью.

Таблица 1.4 – Энергетические и физико-химические свойства соединения **29**

Соед.	N+O, %	КБ, %	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, м/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, N
<b>29</b>	84	+10.5	156	1.981	601	9.1	37.4	13	240
<b>II [37]</b>	84	+10.5	125	2.020	523	9.3	38.8	9	215
AP	65	+27.2	>200	1.950	-296	6.5	16	15	>360
ADN	97	+25.8	159	1.910	-148	8.4	29	3	64

Недавно был синтезирован ряд новых 3,3'-бипиразолов, содержащих полинитрометильную группу [40]. Для синтеза целевых структур был использован оригинальный метод, основанный на нитровании бипиразоло[1,5-а:5',1'-с]пиразина (**30**) получаемого из бипиразола **31** (схема 1.6). Показано, что при проведении реакции при температуре 15 °C конденсированная система сохраняется, а нитрование происходит только в положение 4 обоих пиразольных циклов, давая 1,10-динитробипиразоло[1,5-а:5',1'-с]пиразин (**32**) с выходом 83%. При повышении температуры реакции до 35 °C и выдержке в течение часа происходит деструктивное нитрование с разрушением пиразинового цикла, что приводит к

формированию N-динитрометильной группы у одного из пиразольных циклов. Параллельно с этим происходит N-нитрование второго пиразольного цикла. Образуется бипиразол **33** с выходом 79%. Увеличение времени выдержки до 4 часов в тех же условиях приводит к формированию тринитрометильной группы и получению соединения **34** с выходом 68%. Авторами была показана возможность последовательного превращения **32** в **33** и **33** в **34** в найденных условиях. Структура всех трех нитробипиразолов подтверждена спектральными методами и рентгеноструктурным анализом.



Авторы привели данные по изучению основных энергетических и физико-химических свойств для соединений **33** и **34** (таблица 1.5). Было установлено, что бипиразол **33** обладает рекордно высокой расчетной теплотой взрывчатого превращения 6921 кДж/кг в ряду CHNO соединений, высокой плотностью и приемлемой термической и механической стабильностью.

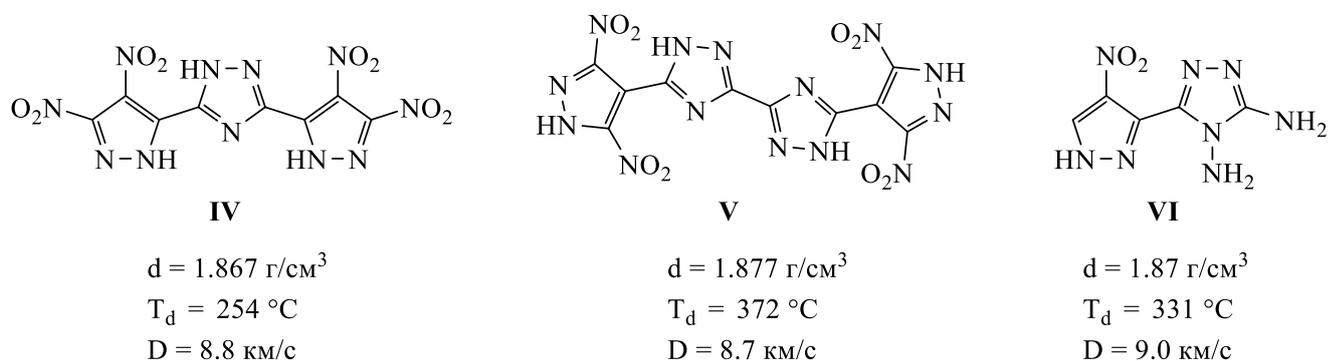
Таблица 1.5 – Энергетические и физико-химические свойства соединения **33** и **34**

Соед.	ОВ, %	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	ΔH, кДж/моль	Q, кДж/кг	D, м/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, N
<b>33</b>	-23.58	156	1.80	510.7	6126	8.7	33.5	12	240
<b>34</b>	-11.48	145	1.82	708.3	6921	9.0	35.6	10	216
<b>RDX[41]</b>	-21.61	204	1.80	70.3	5740	8801	33.9	8	120
<b>HMX[41]</b>	-21.61	287	1.91	74.8	5700	9213	38.1	7	120
<b>CL-20[41]</b>	-10.95	215	2.04	365.4	6162	9760	44.7	4	48

### 1.1.3 Энергоемкие пиразолил-1,2,4-триазолы

Первые энергоемкие производные пиразолил-1,2,4-триазолов были синтезированы лишь несколько лет назад [28, 42, 43]. Были получены новые соединения, обладающие как высокой термической стабильностью, так и повышенной энергетической эффективностью. Эти работы

привлекли внимание специалистов в области энергоемких соединений, и за последние два года было опубликовано несколько работ, посвященных синтезу пиразолил-триазолов с различным сочетанием заместителей и особенностей сочленения циклов.



**Рисунок 1.3 – Полученные ранее энергоемкие пиразолил-1,2,4-триазолы**

Группа китайских исследователей в 2022 году опубликовала синтез 5-(3,4-динитропиразол-5-ил)-1,2,4-триазолов [44]. В качестве исходного соединения они использовали 3-(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-триазол-5-амин (**35**). Модификацию этого соединения проводили путем превращения аминогруппы 1,2,4-триазола в нитро- и азогруппы (схема 1.7). Использование системы  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{HCl}$  позволило окислить аминогруппу до азогруппы с образованием азотриазола **36**. Полученный триазол удалось успешно ввести в реакцию кислотного нитрования с получением сполна С-нитрованного пиразолил-триазола **37** с выходом 82%. Действие  $\text{NaNO}_2$  в 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на соединение **35** позволило получить нитротриазол **38**, который вводили в реакцию нитрования в условиях аналогичных азотриазолу **36**, что давало 5-(3,4-динитропиразол-5-ил)-3-нитро-1,2,4-триазол (**38**) с выходом 78%. Соединение **38** удалось дополнительно модифицировать действием TOSA в присутствии DBU. N-Аминирование в обоих циклах происходило по атому азота наиболее удаленному от С- $\text{NO}_2$  групп, и был получен ди-N-амин **39** с выходом 57%. Стоит отметить, что авторы работы не приводят подробности синтеза соединений **35**, **36** и **38**.

**Схема 1.7**

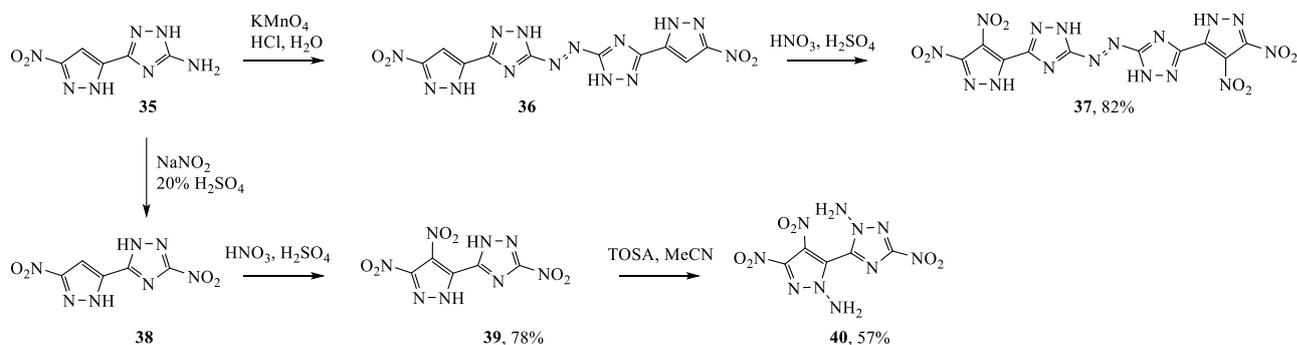
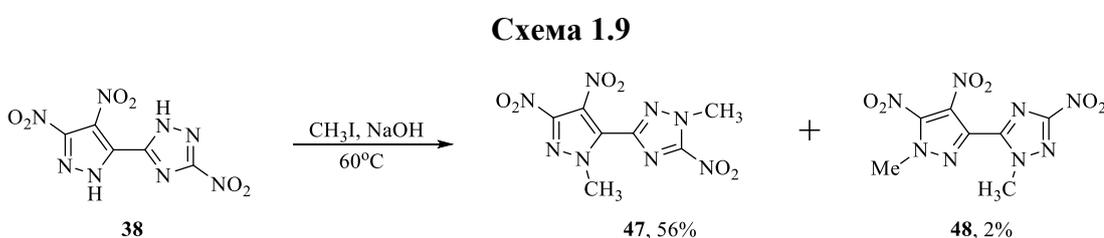




Таблица 1.6 – Энергетические и физико-химические свойства соединения **36-38,42-46**

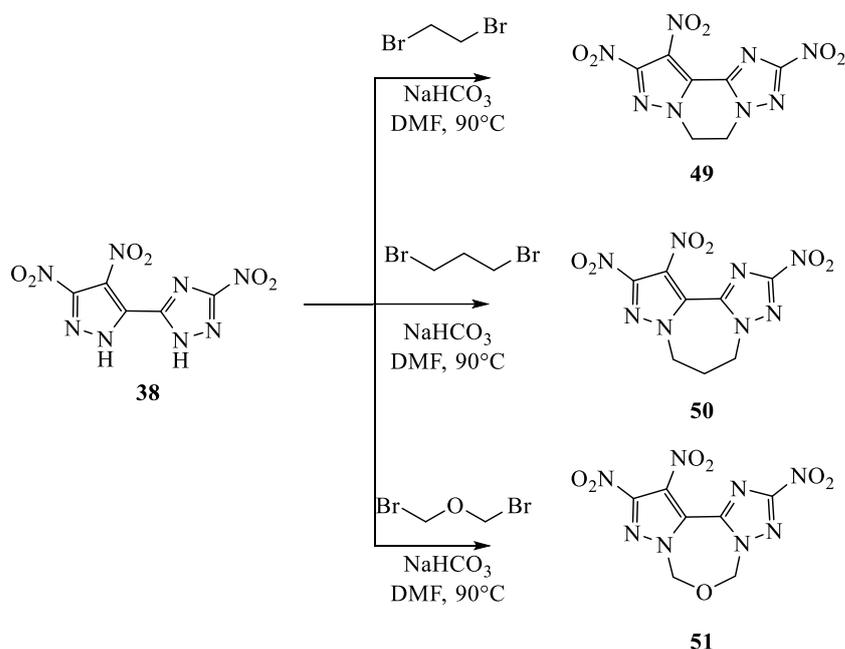
Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>38</b>	336	1.851	327	8.6	31.4	19	240
<b>37[44]</b>	354	1.855	1029	8.4	29.2	25	240
<b>37[45]</b>	314	1.882	1232	8.9	34.3	18	240
<b>38</b>	240	1.78	575	8.6	31.0	18	120
<b>42</b>	268	1.852	470	8.7	32.3	>40	360
<b>43</b>	165	1.895	563	9.1	37.1	15	180
<b>44</b>	194	1.839	288	8.7	32.3	25	360
<b>45</b>	178	1.864	631	9.1	37.0	20	360
<b>46</b>	204	1.846	407	8.8	34.6	18	360
<b>RDX[46]</b>	204	1.8	70.3	8.8	33.6	7.4	120
<b>TATB[28]</b>	350	1.93	-139.7	8179	30.5	>40	>360
<b>HNS[28]</b>	318	1.75	78.20	7612	24.3	5	240

5-(3,4-Динитропиразол-5-ил)-3-нитро-1,2,4-триазол (**38**) перспективен для дальнейшей модификации с целью получения новых энергоемких соединений. Так, изучено его метилирование иодметаном в основных условиях (схема 1.9). [47] Несмотря на наличие в **38** пяти доступных для алкилирования атомов азота, реакция протекает с высокой селективностью. Основным продуктом реакции оказался пиразолил-1,2,4-триазол **47**, в котором пиразол метилирован по положению, удаленному от нитрогруппы, а 1,2,4-триазол – по соседнему с нитрогруппой атому азота. Минорный изомер **48** обладает противоположным расположением метильных групп и образуется в реакции с выходом лишь 2%.



В другой работе [48] было изучено алкилирование триазола **38** 1,2-диброэтаном, 1,3-дибропропаном и бис(бромметиловым) эфиром с целью получения новых трициклических соединений (схема 1.10). Реакцию проводили в основных условиях при нагревании в ДМФА. Выходы соединений **49–51** в реакции авторами не приводятся.

### Схема 1.10

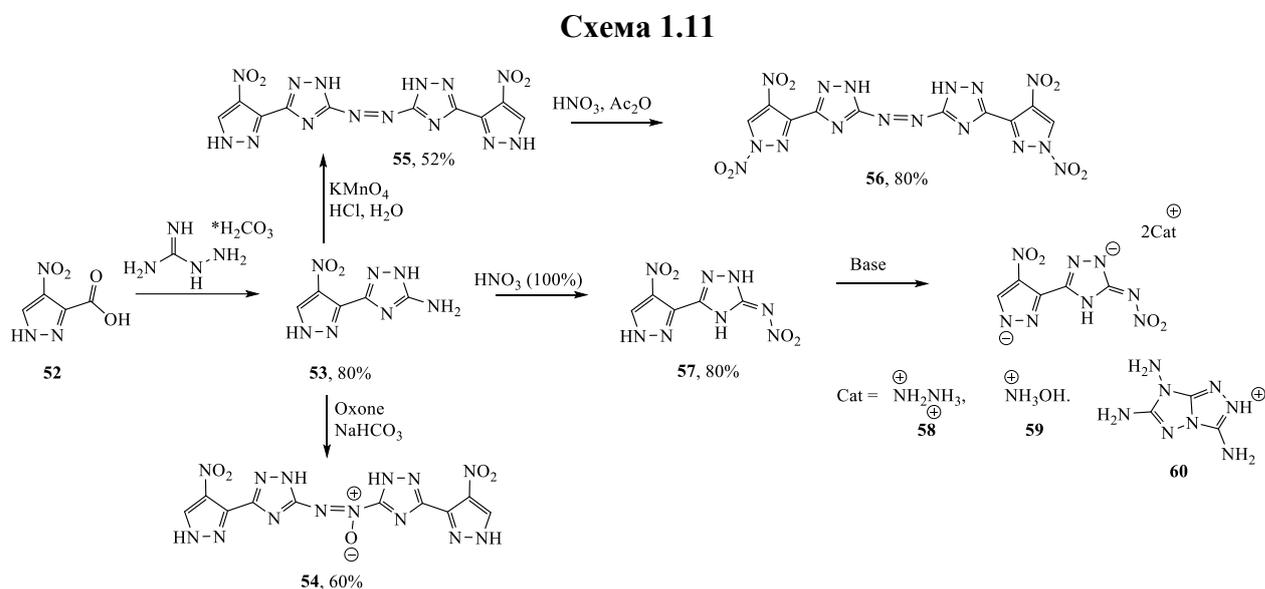


В таблице 1.7 приведены основные физико-химические и энергетические параметры полученных в двух работах соединений. Изомеры **47** и **48** близки между собой по физико-химическим характеристикам, но имеют различную термическую стабильность: температуры начала разложения составляют  $337^\circ\text{C}$  и  $189^\circ\text{C}$  соответственно. Соединение **50** с пропиленовым мостиком по свойствам близко к соединению **47**. Пиразол-триазолы с этиленовым (соединение **49**) и оксапропиленовым (соединение **51**) мостиками выделяются высокой термической стабильностью, повышенной плотностью и энергетической эффективностью в сочетании с низкой механической чувствительностью.

Таблица 1.7 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **47–51**

Соед.	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\Delta_f H, \text{кДж/моль}$	$D, \text{км/с}$	$P, \text{ГПа}$	$IS, \text{Дж}$	$FS, \text{Н}$
<b>47</b>		337	1.668	413	7.6	22.8	>40	240
<b>48</b>		189	1.651	425	7.5	22.3	-	-
<b>49</b>	250	302	1.816	362	8.3	29.2	23	>360
<b>50</b>	254	312	1.69	319	7.7	23.4	32	>360
<b>51</b>	240	303	1.825	231	8.3	29.8	21	>360
<b>TNT</b>	81	295	1.65	-59.3	6.88	21.3	15	353
<b>RDX</b>	-	204	1.8	70.3	8.8	33.6	7.4	120
<b>TATB</b>	-	350	1.93	-139.7	8179	30.5	50	>360
<b>HNS[28]</b>	316	318	1.75	78.20	7612	24.3	5	240

С целью получения новых термостойких энергоемких соединений с пониженной механической чувствительностью в работе [49] был разработан метод получения 4-нитропиразолил-триазолов (схема 1.11).



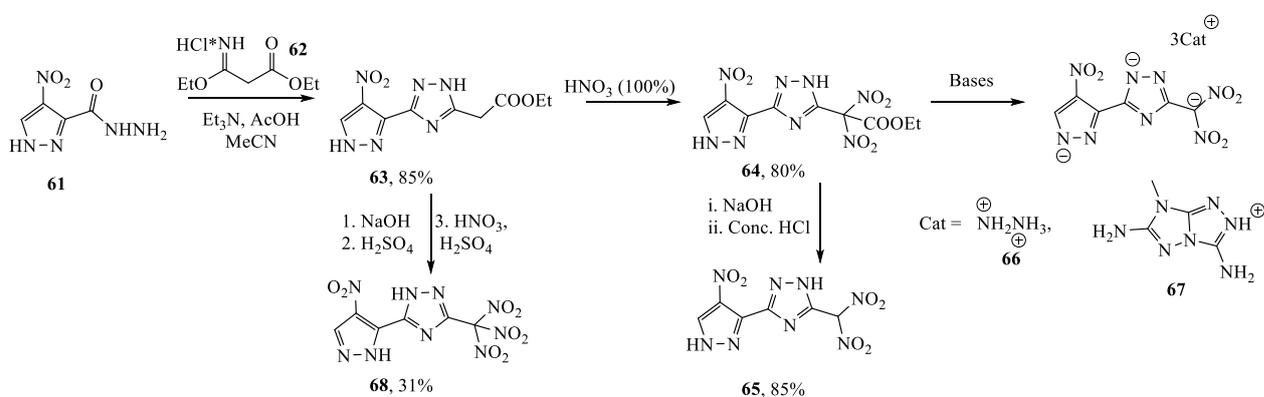
Целевой гетероциклический каркас формировали реакцией кислоты **52** и углекислым аминогуанинидином. Аминотриазол **53** получали с выходом 80%. Аминогруппу триазола **53** окисляли Oxone® (2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в присутствии основания с получением азокситриазола **54** или KMnO<sub>4</sub> в HCl с получением азотриазола **55**. Азотриазол N-нитровали действием смеси Ac<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> с получением 1,2-бис-(3-(1,4-динитропиразол-5-ил)-1,2,4-триазол-5-ил)-диазена **56** с высоким выходом. Нитрование аминотриазола **53** азотной кислотой приводило к образованию нитримина **57**, который далее вводили в реакцию с полиазотистыми основаниями с получением новых энергоемких солей **58–60**. Свойства полученных соединений приведены в таблице 1.8. Вызывает сомнения приведенная температура начала разложения для соединения **56**, нетипичная для представителей класса 1,4-динитропиразолов.

Таблица 1.8 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **54–56**, **58–60**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>54</b>	315	1.86	722	7.8	23.5	>40	>360
<b>55</b>	392	1.8	779	7.8	26.4	>40	>360
<b>56</b>	397	1.9	948	8.5	30.3	>40	>360
<b>58</b>	215	1.75	426	8.7	28.3	>40	>360
<b>59</b>	200	1.8	263	8.7	30.1	>40	>360
<b>60</b>	241	1.81	1400	8.6	27.2	35	>360
<b>RDX[50]</b>	210	1.8	86.3	8.9	34.9	7.5	120
<b>TATB[50]</b>	360	1.94	-139.5	8.1	32.4	>40	>360
<b>HNS[51]</b>	318	1.75	78.20	7.1	21.65	5	240

В той же работе [49] на основе гидразида 4-нитропиразола **61** были получены энергоемкие соли динитрометил-1,2,4-триазола. Соединение **61** вводили в реакцию с этил 3-этоксипропаноатом **62** и получали эфир триазолуксусной кислоты **63** с высоким выходом (схема 1.12). Нитрование этого соединения проводили в азотной кислоте при комнатной температуре. Получали динитрометильное соединение **64** с выходом 80%. Целевые структуры получали действием основания. Так, для получения не ионного (динитрометил)триазола **65** соединение **64** сначала вводили в реакцию с NaOH для гидролиза-декарбоксилирования, затем подкисляли HCl. Энергоемкие соли **66,67** получали действием соответствующих полиазотистых оснований.

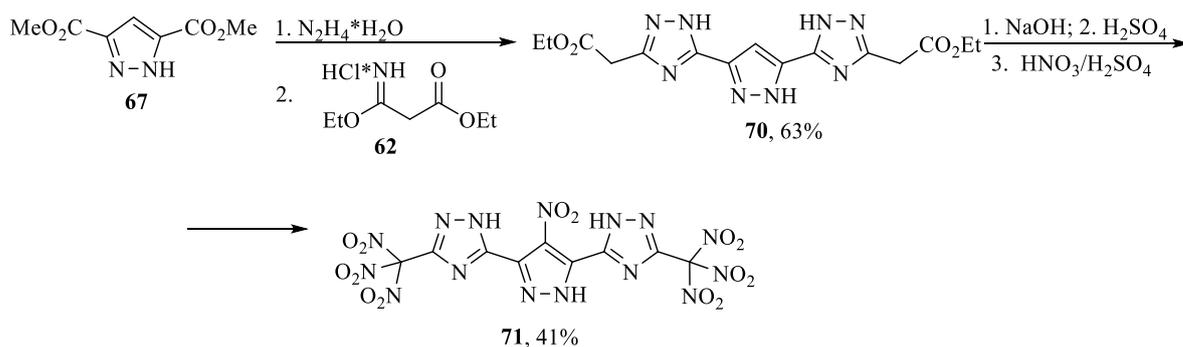
Схема 1.12



В другой работе [52] исходя из того же триазола **63** был получен 3-тринитрометил-1,2,4-триазол **68** (схема 1.12). Сложноэфирную группу соединения **63** подвергали щелочному гидролизу, затем полученную пиразол-уксусную кислоту обрабатывали разбавленной серной кислотой, выделяли в индивидуальном виде и далее вводили в реакцию деструктивного нитрования в серно-азотной нитрующей смеси. В результате 5-(4-нитропиразол-3-ил)-3-тринитрометил-1,2,4-триазол (**68**) получали с выходом 31% при расчете на исходный триазол **63**.

В этой же работе было получено другое бис-(тринитрометильное) производное пиразолил-триазола. Из диметил пиразолдикарбоксилата **69** получали соответствующий дигидразид действием гидразин гидрата. Триазольный цикл формировали аналогично работе [49] реакцией с этил 3-этоксипропаноатом **62** (схема 1.13), что дало бистриазол **70** с выходом 63% на исходный диэфир **69**. Последующая цепочка превращений повторяет получение соединения **68**. 5,5'-(4-Нитропиразол-3,5-диил)-бис-(3-(тринитрометил)-1,2,4-триазол) (**71**) был получен с выходом 41% на 3 стадии.

Схема 1.13



Ди- и тринитрометильные соединения **65–68**, **71** были охарактеризованы в качестве энергоемких. Согласно приведенным данным (таблица 1.9) динитрометил-триазолы **65–67** не проявляют чувствительности к механическим воздействиям, что является достаточно необычным и заставляет усомниться в полученных данных. Тринитрометил-триазол **68**, **71** характеризуются высокой плотностью, стандартной для тринитрометильных соединений температурой начала разложения 143–155 °С и высокой энергетической эффективностью. Особенно интересным, по словам авторов, является соединение **68**, обладающее скоростью детонации 9.4 км/с и расчетной теплотой детонационного превращения 7129 кДж/кг. При этом оно обладает аномально высокой энтальпией образования 931 кДж/моль, что выше, чем у трициклического соединения **71**. Вероятнее всего была допущена ошибка при оценке энтальпии соединения **68**.

Таблица 1.9 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **65–68**, **71**

Соед.	T <sub>d</sub> , °С	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	Q, кДж/кг	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>65</b>	130	1.82	197	-	8.2	27.5	>40	>360
<b>66</b>	161	1.81	343	-	9.1	31.3	>40	>360
<b>67</b>	243	1.78	1823	-	8.4	31.3	>40	>360
<b>68</b>	155	1.9	931	7129	9.4	41.0	13	288
<b>71</b>	143	1.88	471	5556	8.9	35.2	1	96
<b>RDX [14]</b>	204	1.8	70.3	5740	8.8	33.6	7.4	120
<b>HMX [53]</b>	287	1.91	74.8	5700	9.213	38.1	7	120
<b>CL-20 [54]</b>	215	2.04	365.4	6162	9.760	44.7	4	48

Аминогруппа в пиразолил-1,2,4-триазолах имеет большой синтетический потенциал для функционализации. Так, в работе [55] последовательностью реакций диазотирования триазолов **35** и **42** и конденсации с малондинитрилом были получены 4-амино-[1,2,4]триазол[5,1-с][1,2,4]триазины **72** и **73**, имеющие соответственно 3-нитро- и 3,4-динитропиразольные фрагменты (схема 1.14). Реакцией циангруппы соединений **72** и **73** с азидом натрия синтезированы тетразолы **74** и **75**, на основе которых были получены энергоемкие соли **76-81**. Данные о свойствах полученных соединений представлены в таблице 1.10.

Схема 1.14

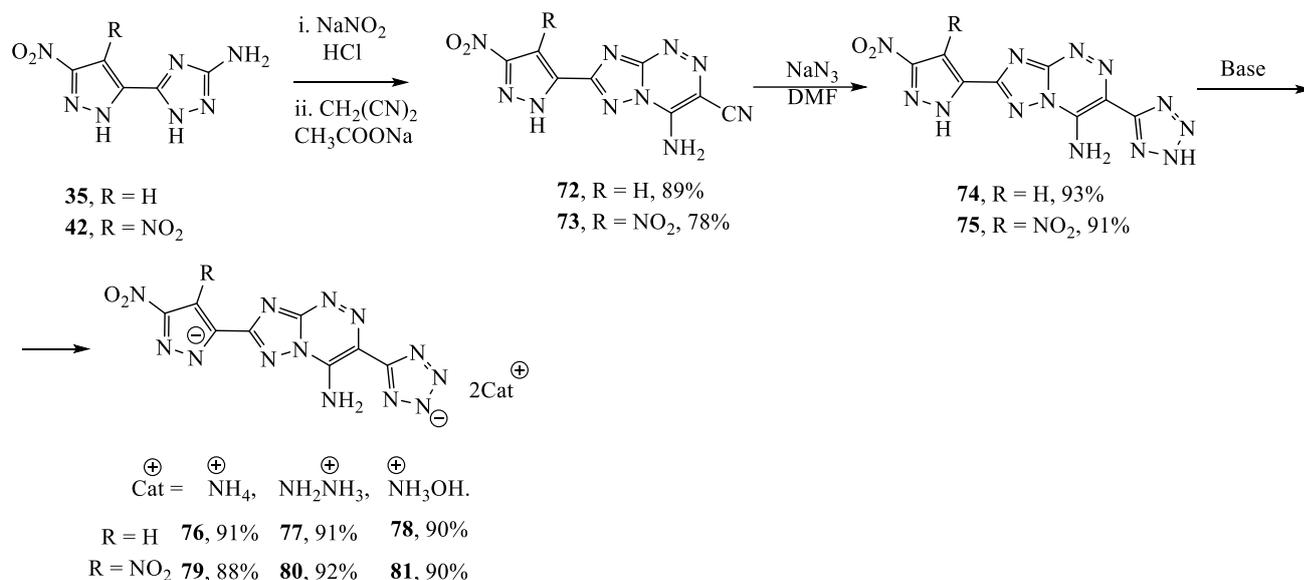
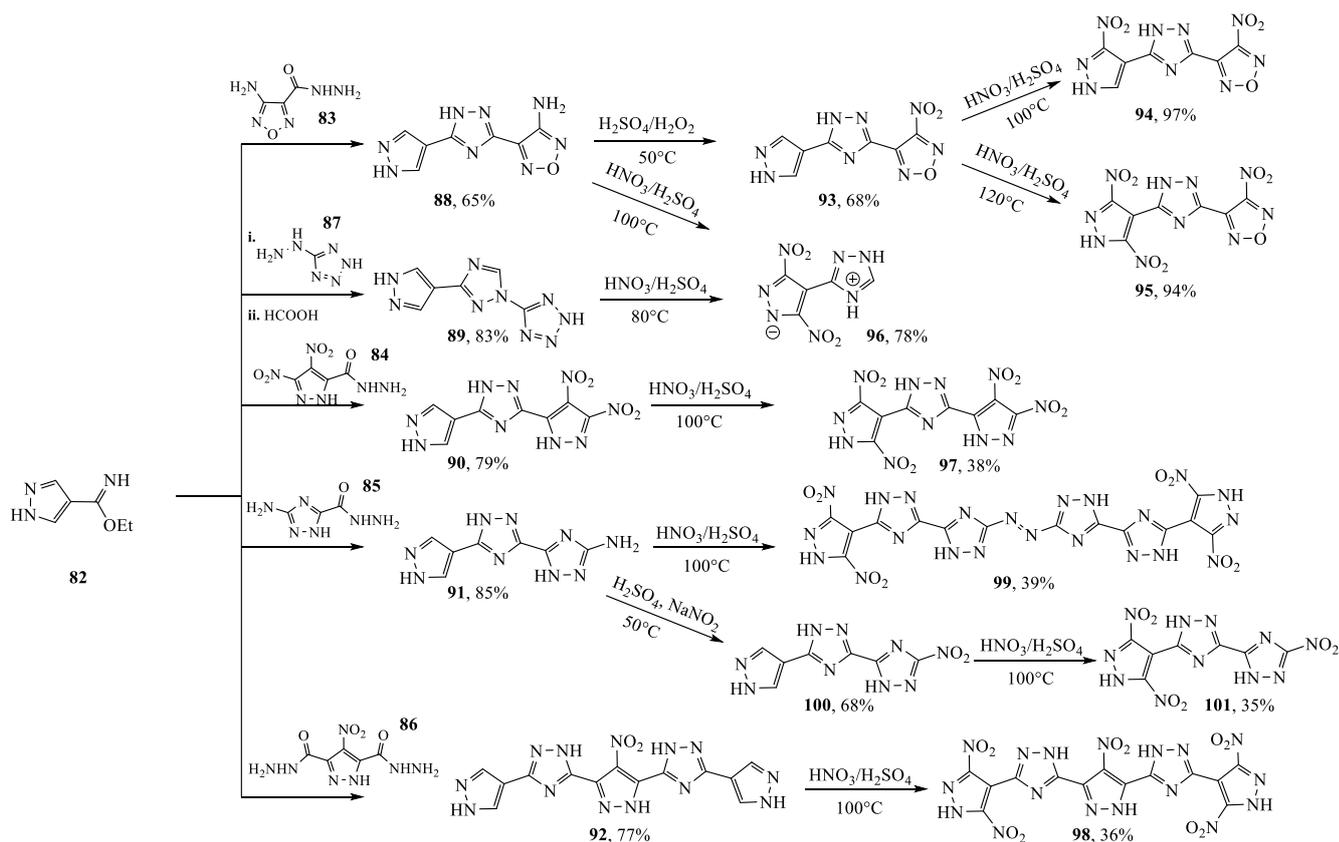


Таблица 1.10 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **74-81**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>74</b>	250	272	1.82	999	8.3	26.7	>40	>360
<b>75</b>	201	217	1.87	1065	8.7	31.5	>40	342
<b>76</b>	252	307	1.76	822	8.4	25.4	>40	>360
<b>77</b>	261	298	1.76	1181	8.8	28.6	>40	>360
<b>78</b>	246	296	1.77	962	8.6	28.6	>40	>360
<b>79</b>	197	274	1.81	872	8.6	28.8	>40	>360
<b>80</b>	203	288	1.83	1224	9.1	32.3	>40	>360
<b>81</b>	194	266	1.82	1005	8.8	32.1	>40	>360
<b>TNT</b>		295	1.65	-67.3	6881	19.5	15	353
<b>RDX</b>		204	1.8	70.3	8795	34.9	7.5	120

В 2023 году была опубликована работа [56], посвященная синтезу пиразол-4-ил-1,2,4-триазолов, на основе иминоэфира пиразола **82**, который вводили в реакцию с гидразидами 4-аминофуразанил- (**83**), 3,4-динитропиразолил- (**84**), 3-аминотриазолил- (**85**) карбоновых кислот, дигидразидом 4-нитропиразол-3,5-дикарбогидразида (**86**), а так же 5-гидразинилтетразолом (**87**). Благодаря такому подходу были получены разнообразные трициклические гетероциклические соединения **88–92** (схема 1.15).

Схема 1.15



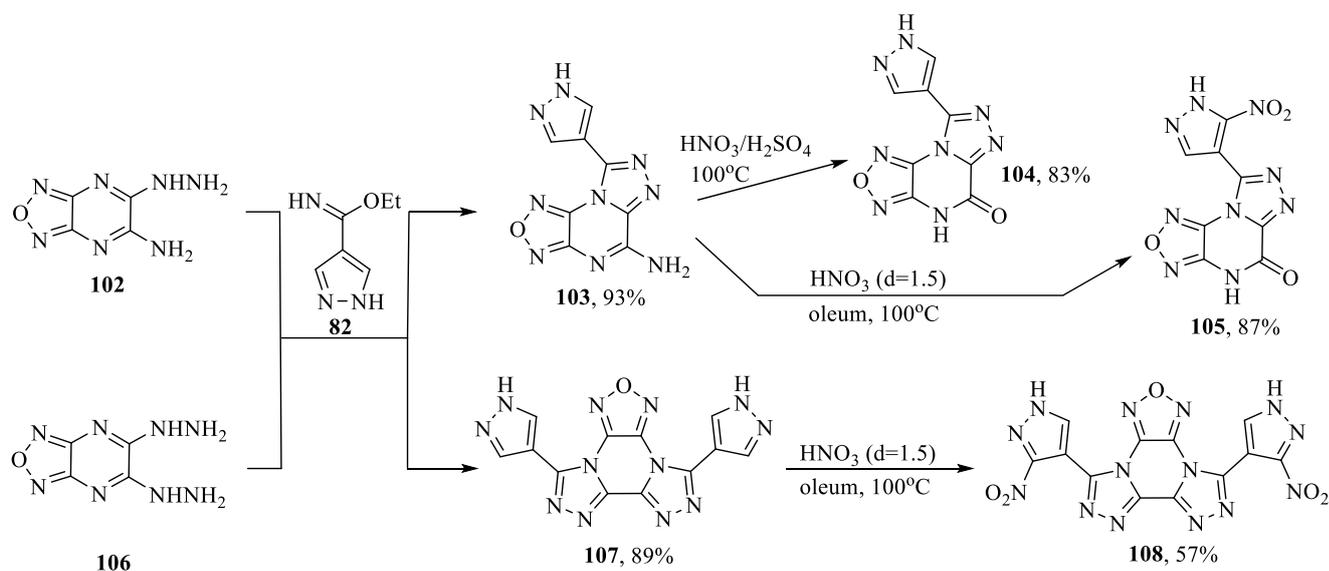
Аминофуразан **88** окисляли действием смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$  с получением нитрофуразана **93** (схема 1.15). Нитрование этого фуразана в зависимости от температуры проведения реакции приводило к 3-нитропиразолу **94** или 3,5-динитропиразолу **95**. При нитровании соединения **88** при повышенной температуре реакция приводила к разрушению фуразанового цикла и образованию (3,5-динитропиразол-4-ил)-1,2,4-триазола **96**. Тот же продукт образовывался при нитровании соединения **89** в результате разрушения тетразольного цикла. Нитрование пиразолов **90**, **92** приводило к ожидаемым продуктам реакции **97** и **98**. Нитрование соединения **91** приводило к неожиданному продукту окисления аминогруппы – азотриазолу **99**. Лишь предварительное превращение аминогруппы в нитрогруппу (соединение **100**) реакцией триазола **91** с нитритом натрия в серной кислоте позволило нитрованием получить желаемый 5-(5-(3,5-динитропиразол-4-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)-3-нитро-1,2,4-триазол (**101**). Для всех сполна нитрованных соединений были определены основные энергетические и физико-химические свойства (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **94-101**.

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>94</b>	298	308	1.802	748	8.4	30.2	>40	>360
<b>95</b>	302	320	1.889	789	9.1	36.7	35	288
<b>96</b>	275	278	1.798	470	8.4	30.2	38	324
<b>97</b>	311	350	1.875	737	8.8	34.5	40	>360
<b>98</b>	300	306	1.893	1150	8.7	33.3	>40	>360
<b>99</b>	343	351	1.848	1625	8.5	30.6	35	324
<b>101</b>	307	341	1.880	723	8.8	33.6	38	288
<b>RDX [57]</b>		204	1.8	80	8.8	34.9	5.6	120
<b>HMX [57]</b>		279	1.91	104.8	9.1	39.2	6.3	240
<b>HNS [58]</b>		318	1.74	-355	7.0	24.3	8.5	240

Cheng и сотр. сообщили о синтезе новых термостабильных малочувствительных энергоемких соединений, синтезированных на основе иминоэфира пиразола **82** [59]. Реакция 6-гидразинил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразин-5-амин **102** с иминоэфиром **82** приводит к аннелированию триазольного цикла с образованием соединения **103** (схема 1.16). Его последующее нитрование в зависимости от концентрации используемой серной кислоты дает производные **104** и **105**. Наличие двух гидразинильных заместителей в молекуле исходного фуранопиразина **106** позволяет аннелировать сразу два 1,2,4-триазольных цикла (соединение **107**). Действие азотной кислоты в олеуме на полученное соединение **107** приводит к введению одной нитрогруппы в каждый пиразольный цикл и образованию соединения **108**, в котором два нитропиразольных фрагмента связаны через мостиковый конденсированный гетероцикл.

Схема 1.16



Изучение физико-химических и энергетических свойств показало, что соединения **103–105, 107, 108** являются термостойкими (на уровне ТАТВ и HNS), а также малочувствительными (таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **103–105, 107, 108**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>r</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>103</b>	360	1.63	737	7.0	17.4	>40	360
<b>104</b>	314	1.78	572	8.0	23.6	32	324
<b>105</b>	228	1.72	1158	7.4	19.4	>40	324
<b>107</b>	372	1.64	552	6.9	16.9	>40	360
<b>108</b>	324	1.79	1162	8.0	24.2	>40	360
<b>TNT[42]</b>	295	1.65	-67.9	6.9	19.5	15	353
<b>ТАТВ[60]</b>	350	1.93	-139	8.2	30.5	50	>360
<b>HNS[60]</b>	318	1.75	78	7.6	24.3	5	240

#### 1.1.4 Энергоемкие пиразолил-1,3,4-оксадиазолы

В конце 2019 – начале 2020 года появились первые публикации, описывающие методологию получения и свойства энергоемких соединений, содержащих комбинацию пиразолил-1,3,4-оксадиазол (рисунок 1.4) [61, 62]. Показано, что оптимальной стратегией получения пиразолил-1,3,4-оксадиазолов является формирование 1,3,4-оксадиазольного цикла при обработке пиразолил-карбогидразидов хлорангидридами кислот. Однако оказалось, что 1,3,4-оксадиазольный цикл зачастую разлагается при попытках ввести дополнительные нитрогруппы в пиразольный цикл нитрованием серно-азотными смесями. Наиболее рациональный метод получения сполна нитрованных пиразолил-1,3,4-оксадиазолов - использование пиразольных синтонов уже содержащих NO<sub>2</sub>-группы в заданных положениях.

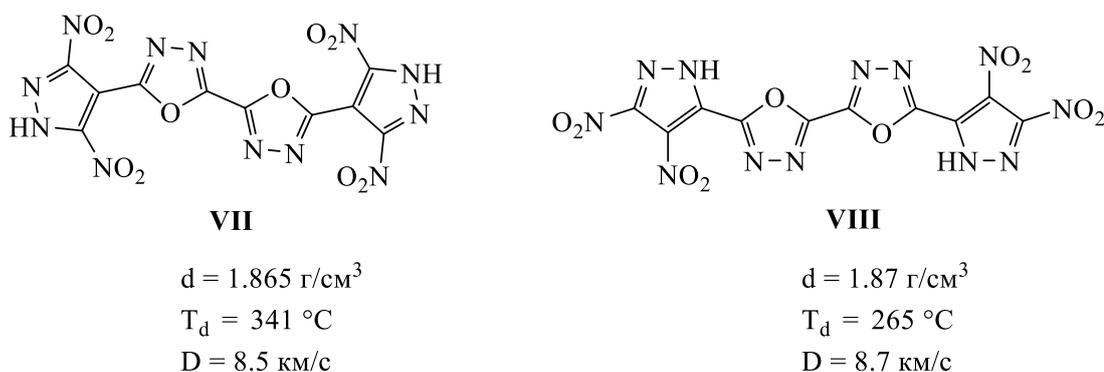


Рисунок 1.4 – Полученные ранее энергоемкие пиразолил-1,3,4-оксадиазолы

В качестве таких синтонов предложено использовать разные нитропиразол-карбогидразиды (схема 1.17 и 1.18). Так, было показано, что при обработке 3,4-динитропиразол-карбогидразида (**84**) и 3,5-динитропиразол-карбогидразида (**109**) бромцианом были получены соответствующие amino-1,3,4-оксадиазолы **110** (40%) и **111** (63%) [63, 64]. Последующая окислительная димеризация аминов **110** и **111** под действием смеси  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{HCl}$  приводила к образованию азосоединений **112** и **113**. Нитрованием аминов **110** и **111** азотной кислотой были получены нитримины **114** и **115**, последний оказался гидроскопичным. Из нитрамина **115** и азотистых оснований удалось получить стабильные при хранении энергетические соли **116–118**.

Схема 1.17

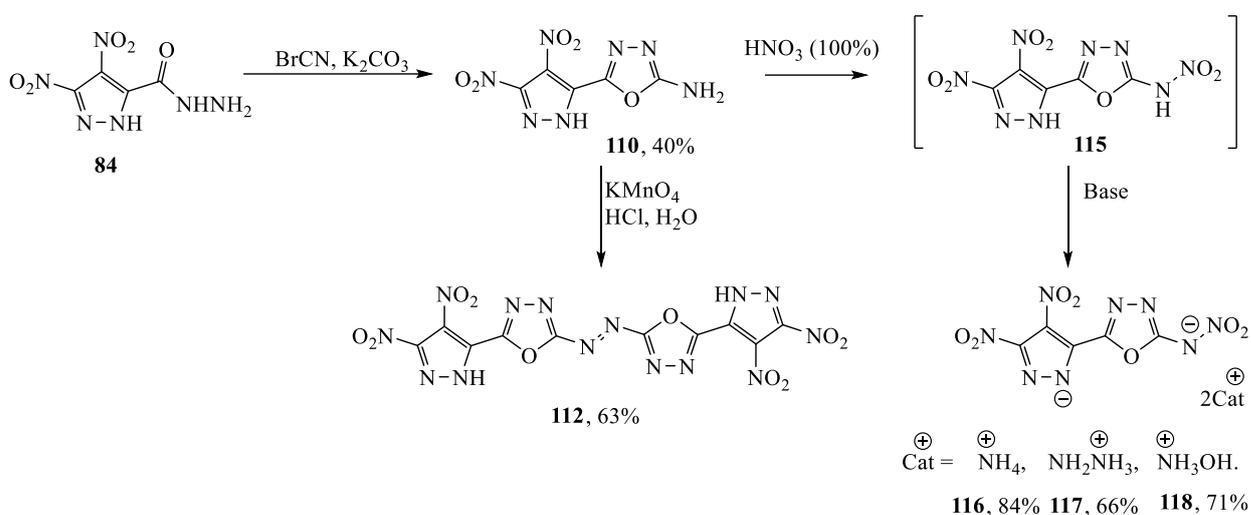
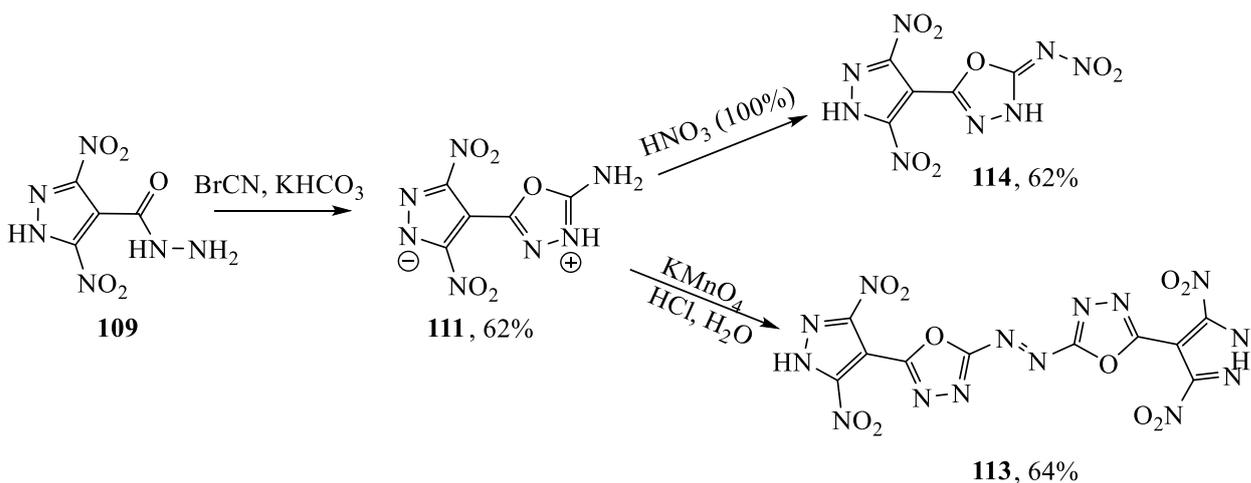


Схема 1.18



Авторами на основании рентгеноструктурных данных показано, что пиразолил-1,3,4-оксадиазол **111** имеет цвиттер-ионную структуру и выгодно отличается от своего изомера **110** аномально высокой плотностью и термической стабильностью (таблица 1.13). Высокая плотность и энтальпия образования соединения **111** приводят к высоким детонационным

характеристикам, сопоставимым со штатными взрывчатыми веществами RDX и HMX. В то же время этот амино-1,3,4-оксадиазол **111** выгодно отличается от RDX и HMX значительно более низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Совокупность приведенных авторами данных указывает на высокую перспективность этого соединения, как энергоемкого материала нового поколения. Свойства остальных полученных соединений так же представлены в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **110–118**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>110</b>	240	1.72	337	8.1	27.2	40	360
<b>111</b>	272	1.94	391	9.0	36.7	40	360
<b>112</b>	215	1.87	1005	8.9	34.5	16	120
<b>113</b>	180	1.84	412	8.9	34.9	40	360
<b>114</b>	268	1.88	935	8.9	34.8	35	324
<b>116</b>	204	1.79	168	8.6	31.3	25	360
<b>117</b>	120	1.81	526	9.0	34.7	20	312
<b>118</b>	190	1.83	305	8.9	36.3	18	252
<b>RDX[60]</b>	204	1.8	70.3	8.8	33.6	7.4	120
<b>HMX [14]</b>	287	1.91	74.8	9213	38.1	7	120

Описан синтез аналога амина **111**, в котором С-нитрогруппы заменены на нитраминогруппы [65]. 3,5-Диаминопиразол-4-карбогидразид (**119**), полученный из соответствующего метилового эфира **120**, вводили в реакцию с бромцианом, что дало 1,3,4-оксадиазол (**121**) с выходом 80% (схема 1.19). После N-нитрования был выделен бис-нитрамин (**122**), причем нитрованию подвергаются только аминогруппы в пиразольном цикле. Дальнейшее взаимодействие с основаниями приводит к энергоемким солям (**123–125**), свойства которых указаны в таблице 1.14.

Схема 1.19

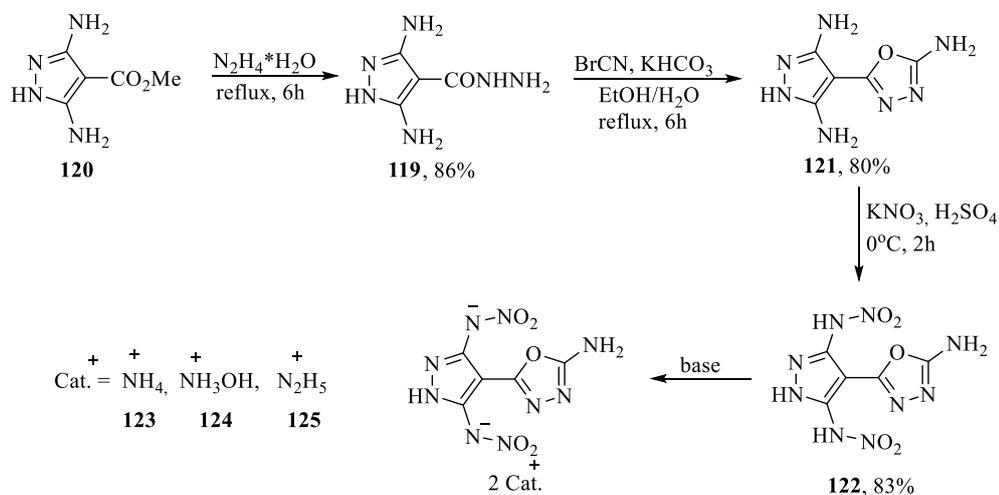


Таблица 1.14 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **122–125**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>122</b>	136	1.85	139	8.5	30.0	20	120
<b>123</b>	159	1.72	68	8.5	25.8	60	240
<b>124</b>	141	1.76	192	8.7	30.6	40	160
<b>125</b>	164	1.73	398	9.0	29.7	60	240
<b>TNT</b>	295	1.65	-67.9	6.9	19.5	15	353
<b>RDX</b>	204	1.8	70.3	8.8	33.6	7.4	120

Как демонстрирует схема 1.20 при обработке гидразида **61** бромцианом образуется амино-1,3,4-оксадиазол **126** с выходом 65% [49]. Окисление аминогруппы в соединении **126** смесью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> давало нитропроизводное **127** (40%), а использование такого окислителя как KMnO<sub>4</sub>/HCl приводило к азосоединению **128** (50%), в пиразольные циклы которого при обработке смесью HNO<sub>3</sub> / Ac<sub>2</sub>O вводилась N-нитрогруппа, давая 1,4-динитропиразол **129**. Нитрование соединения **126** 100% HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре позволило получить нитримин **130**, на основе которого были получены энергоемкие соли **131-133**. Свойства соединений **127–133** приведены в таблице 1.15

Схема 1.20

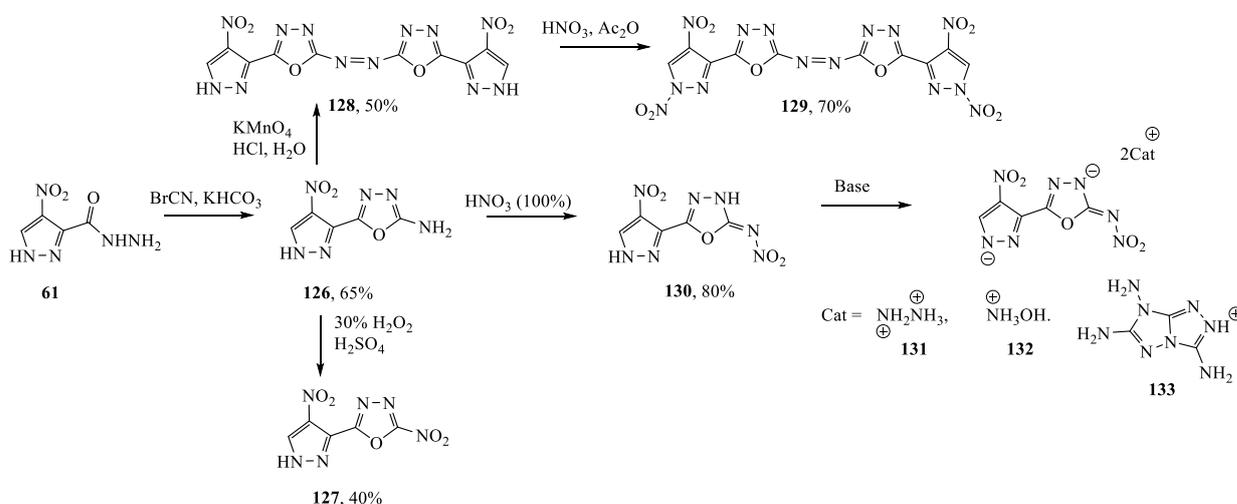


Таблица 1.15 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **127–133**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>127</b>	269	1.81	164	8.0	26.2	32.5	240
<b>128</b>	278	1.86	546	7.7	23.3	40	>360
<b>129</b>	200	1.89	728	9.1	31.5	30	>360
<b>130</b>	205	1.94	168	8.5	30.5	35	>360
<b>131</b>	184	1.86	324	9.1	31.4	>40	>360
<b>132</b>	195	1.81	177	8.5	29.7	>40	>360
<b>133</b>	238	1.82	1273	8.5	26.7	30	>360
<b>TATB [50]</b>	360	1.94	-140	8114	32.4	>40	>360
<b>RDX [50]</b>	210	1.8	86.3	8878	34.9	7.5	120

<b>HMX [50]</b>	279	1.9	116.1	9221	39.2	7	120
<b>HNS [51]</b>	318	1.75	72.2	7164	21.65	5	240

Пиразол-дикарбогидразид **86** был использован для синтеза ансамбля из трех гетероциклов (схема 1.21). [66] Дигидразид **86** обрабатывали бромцианом в присутствии  $\text{KHCO}_3$  и получали бис-(амин-1,3,4-оксадиазол)пиразол **134**. Нитрование последнего дымящей азотной кислотой при  $0^\circ\text{C}$  позволило получить динитрамин **135**, из которого были получены энергоемкие соли **136–138**. Установлено, что энергоемкие соли **136–138**, имея схожие с RDX энергетические параметры (таблица 1.16), обладают значительно меньшей чувствительностью к удару и трению, что делает их перспективными мощными нечувствительными энергоемкими соединениями.

Схема 1.21

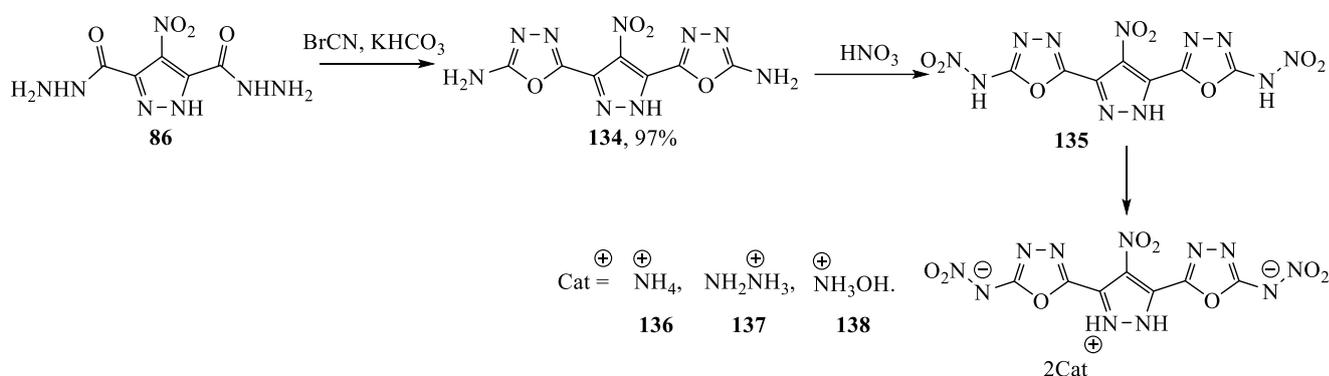
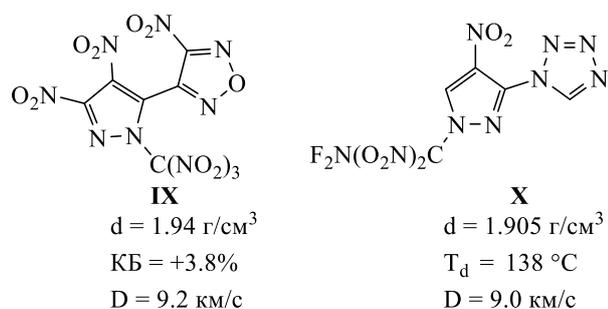


Таблица 1.16 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **134, 136–138**

Соед.	$T_d, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\Delta_f H, \text{кДж/моль}$	$D, \text{км/с}$	$P, \text{ГПа}$	$IS, \text{Дж}$	$FS, \text{Н}$
<b>134</b>	222	1.67	399	7.5	21.1	>40	>360
<b>136</b>	183	1.79	401	8.5	30.6	>40	>360
<b>137</b>	172	1.8	399	8.7	32.2	>40	>360
<b>138</b>	183	1.82	528	8.8	34.6	>40	>360
<b>TNT [42]</b>	295	1.649	-67.9	6881	19.5	15	353
<b>RDX [42]</b>	204	1.8	70.3	8795	33.6	7.4	120

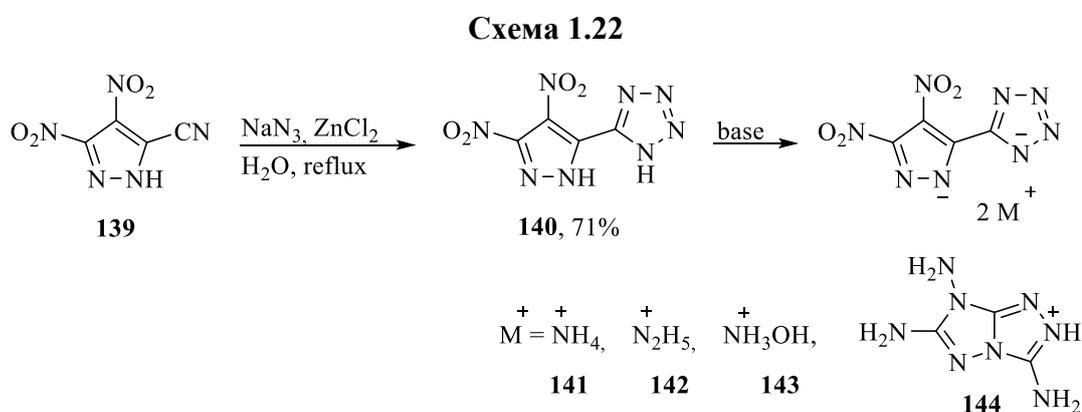
### 1.1.5 Энергоемкие ансамбли, сочетающие пиразол и другие азолы

Фуразан и тетразол, обладающие наибольшей энтальпией образования среди азолов, широко используются в химии энергоемких соединений. Ранее был проведен ряд исследований посвященных получению и изучению энергоемких соединений на основе изомерных пиразолил-фуразановых (рисунок 1.5) [67, 68] и пиразолил-тетразольных каркасов [69-71], но в последние годы, охватываемые настоящим обзором, такие комбинации редко упоминались в литературе.

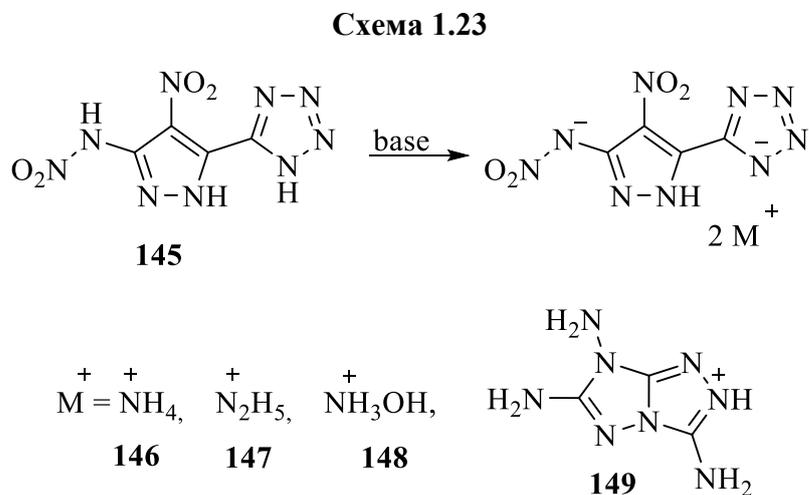


**Рисунок 1.5 – Полученные ранее пиразолил-фуразаны и пиразолил-тетразолы**

Серия ионных соединений на основе пиразолил-тетразолов синтезирована и изучена Shreeve и сотр. [72] Реакция 3,4-динитро-5-цианопиразола (**139**) с азидом натрия в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  приводит к образованию 3,4-диинитропиразолил-тетразола (**140**), который с различными азотистыми основаниями давал энергоемкие соли **141–144** (схема 1.22).



Так же в этой работе в качестве основы для получения новых ионных энергоемких соединений был использован полученный ранее в нашей лаборатории [73] нитрамин **145**. Для этого, как и тетразол **139**, соединение **145** обрабатывали рядом азотистых оснований (схема 1.23). Были получены и описаны энергоемкие соли **145–149**.



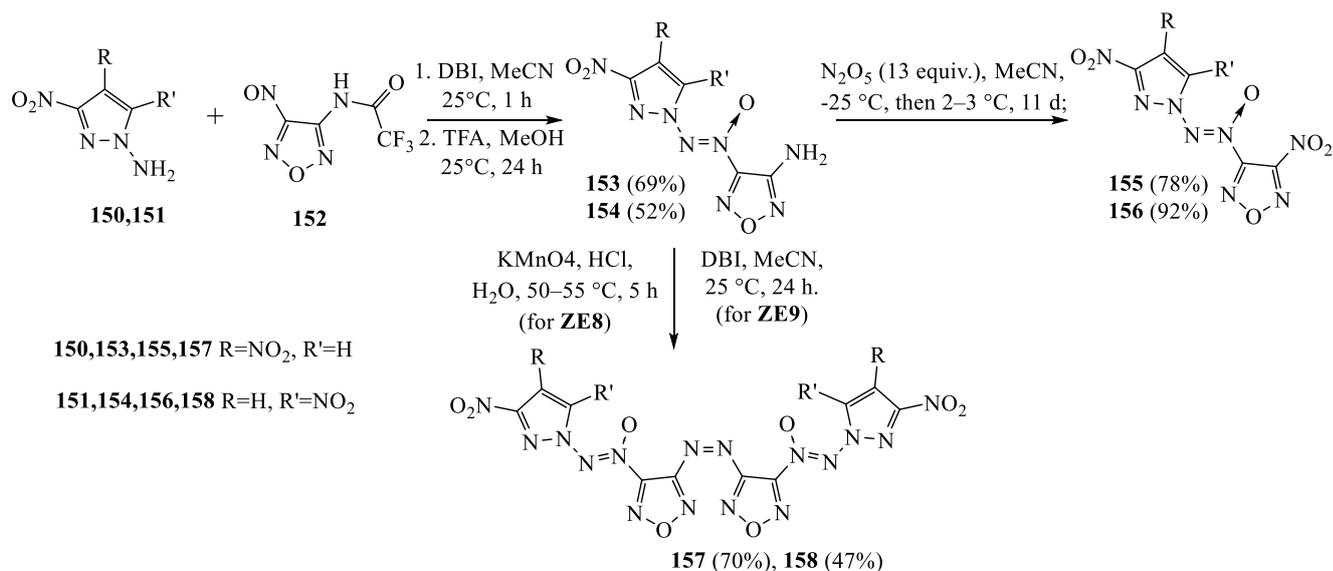
Свойства полученных соединений представлены в таблице 1.17. В этом ряду стоит отметить гидразиниевую соль **147** и гидроксиламониевую соль **148**, которые обладают приемлемой термической и механической стабильностью и обладают высокими скоростями детонации (>9.0 км/с).

Таблица 1.17 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **140–149**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>140</b>	193	1.82	521	8.6	31.1	8	160
<b>141</b>	196	1.69	313	8.1	24.9	16	360
<b>142</b>	139	1.78	633	9.0	31.3	15	240
<b>143</b>	131	1.73	444	8.7	30.9	14	240
<b>144</b>	212	1.77	1556	8.4	30.9	25	360
<b>145</b>	165	1.872	552	8.8	33.2	12	160
<b>146</b>	210	1.766	302	8.6	27.7	20	360
<b>147</b>	183	1.83	623	9.4	34.5	16	360
<b>148</b>	187	1.825	427	9.1	33.9	14	360
<b>149</b>	221	1.817	1539	8.7	28.7	30	360
<b>RDX [74]</b>	204	1.80	92.6	8795	34.9	7.4	120

Кленовым и соавторами описан синтез новых энергоемких соединений, где пиразольный и фуразановый циклы связаны азоксигруппой [75]. Для получения целевого гетероциклического каркаса, N-аминодинитропиразолы **150,151** конденсировали с нитрозофуразаном **152** по реакции Ковачича при действии диброизоциануровой кислоты (DBI) и, не выделяя промежуточный продукт, снимали защитную трифторацетильную группу обработкой трифторуксусной кислоты в метаноле (схема 1.24). Это позволило получить аминифуразаны **153** и **154** с выходами 69 и 52% соответственно. Затем аминогруппу при фуразановом цикле превращали в нитрогруппу обработкой избытком N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в растворе ацетонитриле, что давало фуразаны **155** и **156** с высокими выходами. Для получения азофуразанов **157** и **158** потребовалось применение различных окислителей. Так, соединение **153**, содержащее 3,4-динитропиразольный фрагмент, окисляли системой KMnO<sub>4</sub> в HCl и получали целевой продукт **157** с выходом 70%. Для окисления соединения **154**, включающего 3,5-динитропиразольный фрагмент, окисление удалось провести лишь с помощью DBI в ацетонитриле, а выход **158** составил лишь 47%.

### Схема 1.24



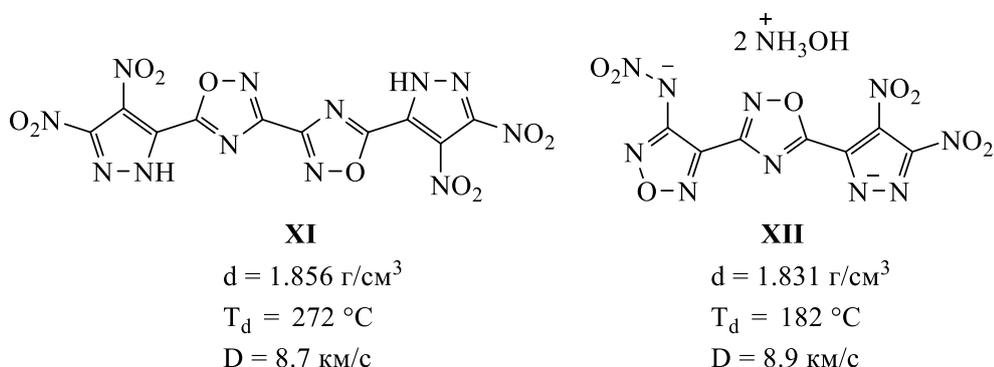
Для полученных соединений были установлены основные энергетические и физико-химические характеристики (таблица 1.18). Энтальпии образования полученных азоксифуразанов **153–158** были установлены экспериментально, что достаточно редко встречается в работах по химии энергоемких соединений из-за высокой трудоемкости. Оказалось, что полученные соединения **155–158** показывают более высокую энергетическую эффективность по сравнению с RDX, но имеют значительно более высокую чувствительность к механическим воздействиям.

Таблица 1.18 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **155–158**

Соед.		T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>153</b>	153	212	1.783	626	8.71	33.9	9	142
<b>154</b>	119	224	1.796	601	8.73	34.3	5	115
<b>155</b>	112	225	1.824	682	8.89	37.2	1.5	23
<b>156</b>	101	228	1.866	660	8.99	38.7	2.5	42
<b>157</b>	-	203	1.784	1613	8.76	35.2	1	23
<b>158</b>	168	226	1.834	1560	8.88	36.9	1.5	16
<b>RDX[76]</b>	204	204	1.82	92.6	8.75	35.0	10	130

Относительно новым азот-кислородным гетероциклом, нашедшим свое применение в химии энергоемких соединений, является 1,2,4-оксадиазол. Как и в случае с 1,3,4-оксадиазолом и 1,2,4-триазолом, первые энергоемкие соединения, комбинирующие в своей структуре

нитропиразольный и 1,2,4-оксадиазольные структурные единицы были получены совсем недавно (рисунок 1.6). [77, 78] Синтезу и свойствам этих соединений посвящен обстоятельный обзор. [16] Здесь мы упомянем о более свежей работе, не вошедшей в обзор.



**Рисунок 1.6 – Полученные ранее энергоемкие пиразолил-1,2,4-оксадиазолы**

Комбинирование в одной молекуле нитропиразольного и 1,2,4-оксадизолонового фрагментов позволило Yang и сотр. получить ряд соединений с относительно высокими детонационными характеристиками, низкой чувствительностью и хорошей термической стабильностью. [79] Амидоксим нитропиразола **159** вводили в реакцию с трихлоруксусным ангидридом в трихлоруксусной кислоте при кипячении (схема 1.25). Получали 5-трихлорметил-1,2,4-оксадиазол, который обрабатывали газообразным аммиаком в метаноле. Получали 5-амино-3-(3-нитропиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазол **160** с выходом 17% на две стадии. При попытке нитрования этого соединения смесью  $\text{HNO}_3$  / TFAA был получен 1,2,4-оксадиазолон **161** с выходом 43%, который вводили в реакцию с азотистыми основаниями с получением энергоемких солей **162–164**. Свойства полученных соединений представлены в таблице 1.19.

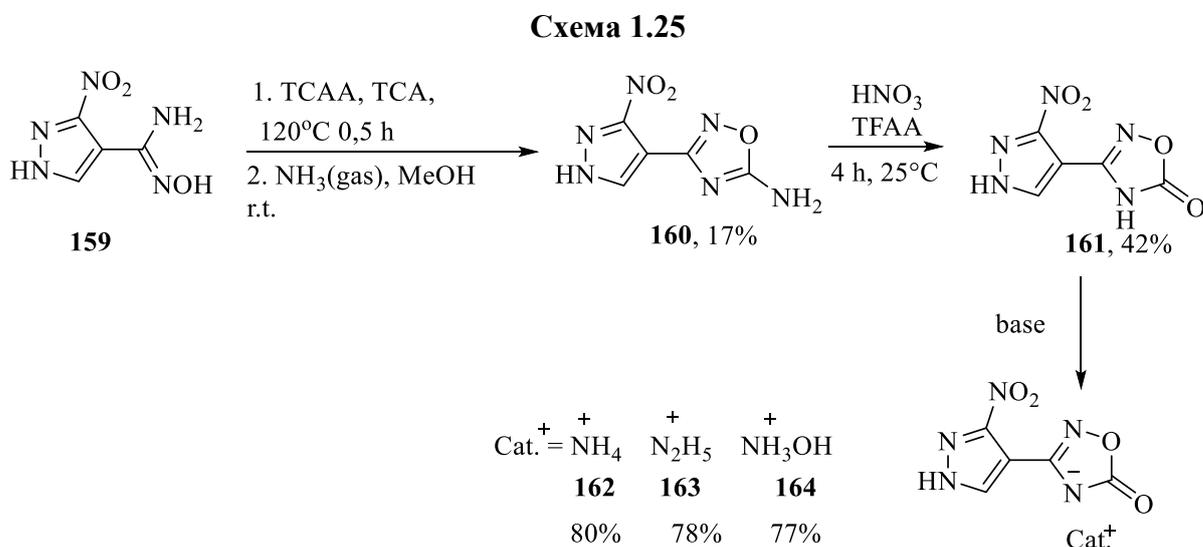


Таблица 1.19 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **160–164**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>160</b>	247	1.73	299	8.1	25.9	>40	>360
<b>161</b>	275	1.78	477	8.3	29.2	24	256
<b>162</b>	228	1.77	103	8.0	25.2	>40	>360
<b>163</b>	168	1.71	240	8.0	25.4	>40	>360
<b>164</b>	249	1.78	164	8.3	28.1	>40	>360
<b>TNT [80]</b>	295	1.65	-59.3	6.8	19.5	15	353
<b>HNS [28]</b>	318	1.74	78.2	7.6	24.3	5	240

## 1.2 Аннелированные энергоемкие ансамбли на основе пиразола

### 1.2.1 [5,5]-Аннелированные энергоемкие ансамбли на основе пиразола

Использование аннелированных гетероциклов при создании энергоемких соединений создает ряд существенных преимуществ по сравнению с С-С(N) линейно-связанными каркасами. Аннелирование приводит к увеличению плотности, энтальпии образования, термостабильности и, как правило, снижению чувствительности к механическим воздействиям [14]. В то же время примеры [5,5] энергоемких полиазотистых аннелированных гетероциклов сравнительно немногочисленны. Перспективным гетероциклом для создания таких систем, за счет большого количества реакционных центров является пиразол. Хотя в последние годы разнообразие энергоемких [5,5] полиазотистых аннелированных гетероциклов увеличилось [81-84], в предыдущем десятилетии именно пиразол являлся наиболее используемым объектом для создания энергоемких соединений такого типа. Это производные динитропиразоло[4,3-с]пиразола [85-89], синтезированного впервые в лаборатории №18 ИОХ РАН (1993 г), производные нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола [90-94] и пиразоло[3,4-*c*]фуразана [95] (рисунок 1.7). Работы над новыми аннелированными производными пиразола продолжаются и сейчас.

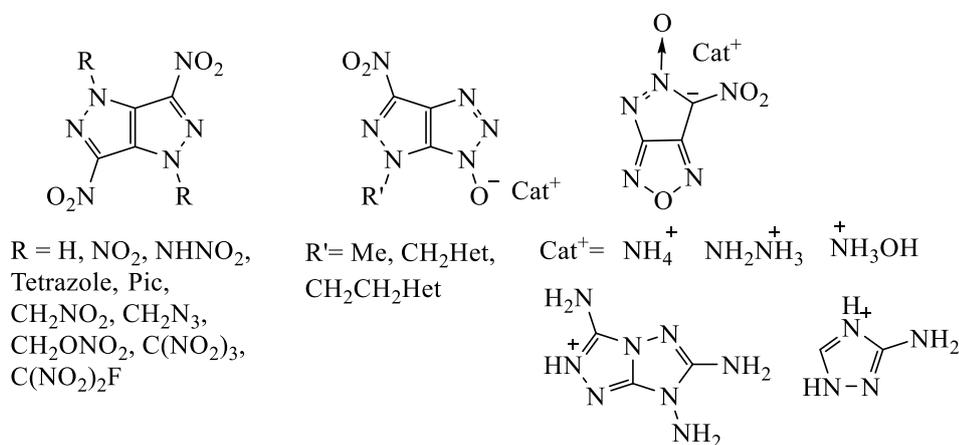
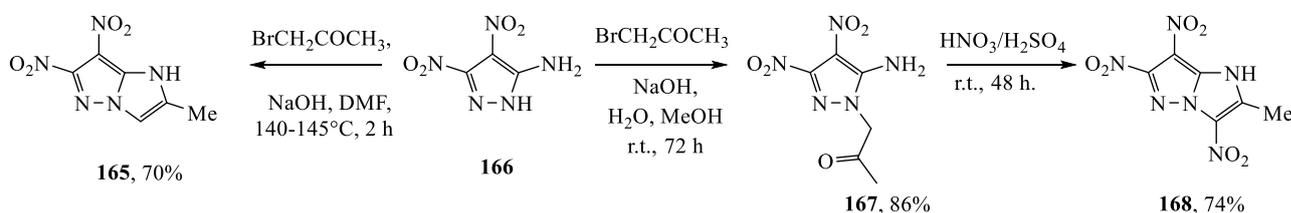


Рисунок 1.7 – Полученные ранее [5;5]-аннелированные производные пиразола

В 2010 году в работе Далингера [96] была показана возможность получения 2-метил-6,7-динитро-1*H*-имидазо[1,2-*b*]пиразола (**165**) при взаимодействии 5-амино-3,4-динитропиразола (**166**) с бромацетоном в ДМФА при нагревании (схема 1.26). В 2022 году Zhang и соавторы [97] показали, что алкилирование в смеси H<sub>2</sub>O-МеОН при комнатной температуре приводит к образованию кетона **167**, который при нитровании смесью HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образует 2-метил-3,6,7-тринитроимидазо[1,2-*b*]пиразол (**168**) с выходом 74%. Полученное соединение **168** обладает высокой термостабильностью 239 °С, плотностью 1.86 г/см<sup>3</sup>, энтальпией образования 319 кДж/кг, энергетической эффективностью (скорость детонации 8.6 км/с). В то же время, оно обладает низкой чувствительностью к удару (32 Дж) и трению (240 Н).

Схема 1.26



Kumar и сотр. сообщили о синтезе серии энергоемких соединений на основе пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазола [98]. Для формирования гетероциклической системы в качестве исходного соединения использовался 3,5-бис(гидразино)-4-нитропиразол (**169**), который получали, нагревая коммерчески доступный 5-хлор-4,6-динитропиримидин (**170**) с гидразином при 120 °С (схема 1.27). Взаимодействие дигидразина **169** с бромцианом в 1М растворе HCl приводит к образованию конденсированного продукта - 3-амино-6-гидразинил-7-нитро-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазола (**171**). Интересно, что полученное соединение **171** обладает цвиттер-ионной структурой, а его обработка слабыми основаниями не приводила к каким-либо изменениям. В то же время, с сильными азотсодержащими основаниями оно дает соответствующие соли **172–174**. Соединение **171** характеризуется высокой термической стабильностью, плотностью и энтальпией образования (таблица 1.20). Гидразиниевая соль **172** отличается от гидроксиламиновой **173** более высокой температурой начала разложения, но несколько уступает ей в энергетической эффективности. Соль **175**, несмотря на схожую плотность и значительно более высокую энтальпию образования, чем у других синтезированных в этой работе ионных соединений, обладает меньшей скоростью и давлением детонации.

Схема 1.27

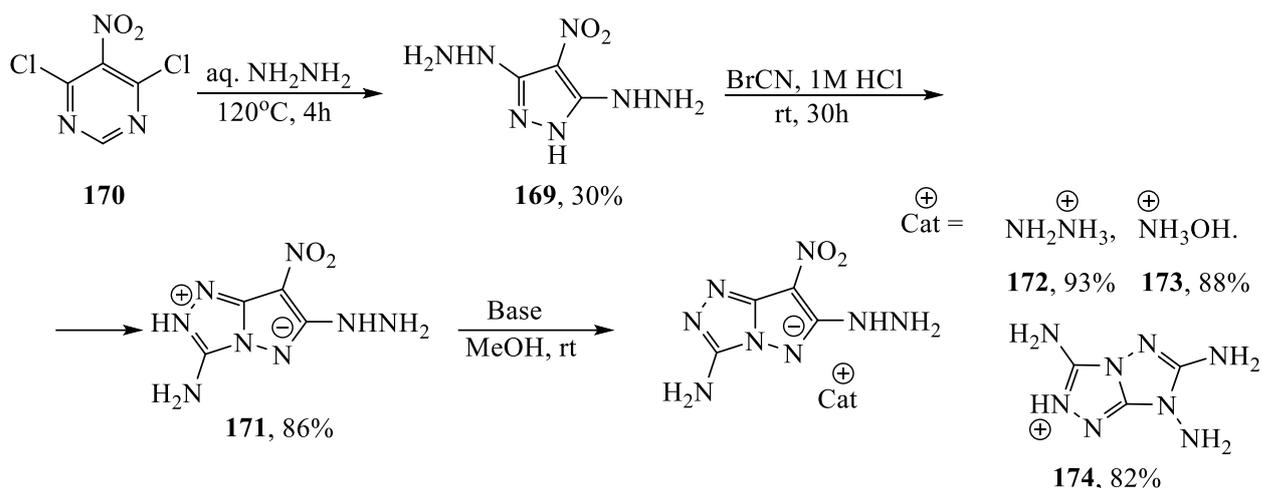


Таблица 1.20 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **171–174**

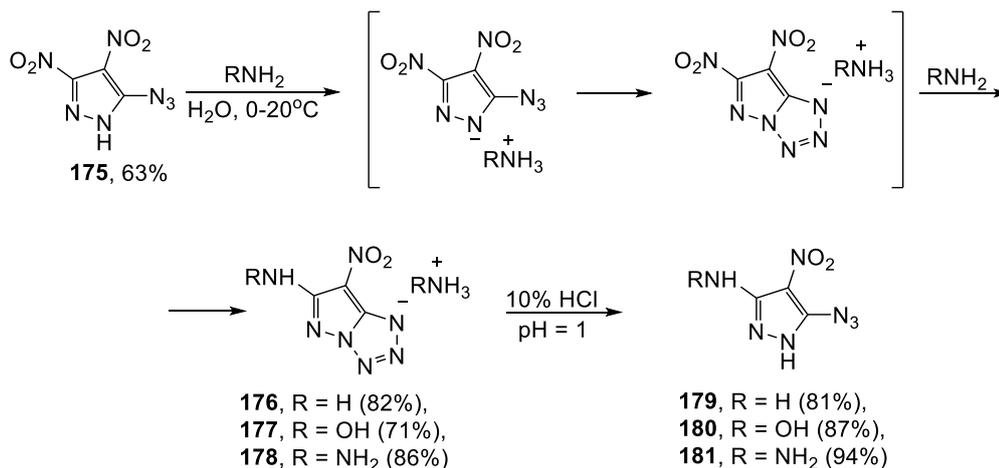
Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>171</b>	250	1.83	362	8.4	26.1	10	>360
<b>172</b>	262	1.78	460	9.0	30.3	10	>360
<b>173</b>	171	1.77	555	9.2	31.2	10	>360
<b>174</b>	240	1.77	949	8.6	26.9	10	>360
RDX [99]	204	1.82	70.7	8.7	34.9	7.5	120
HMX [49]	279	1.90	116.1	9.2	39.2	7.5	120
FOX-7 [60]	220	1.84	-134.1	8.6	31.6	24.7	>360

Проведено исследование реакции 5-азидо-3,4-динитропиразола **175** с азотистыми основаниями (гидразином, гидроксиламином и аммиаком). [100] Обнаружено, что такое взаимодействие неожиданно приводит к образованию конденсированной системы пиразоло[1,5-*d*]тетразола (схема 1.28). При этом нитрогруппа в положении 3 пиразольного цикла в конечном соединении оказывается замещена соответствующим основанием. На основе этой реакции была синтезирована серия энергоемких солей **176–178**.

Авторы предполагают, что сначала путем кислотно-основного взаимодействия образуется соль пиразола, затем концевой атом азидогруппы атакует N<sup>-</sup> пиразольного цикла и происходит циклизация с образованием системы пиразоло[1,5-*d*]тетразола. На последнем этапе происходит нуклеофильное замещение нитрогруппы в положении 6.

Полученные пиразоло[1,5-*d*]тетразолы существуют в аннелированной форме только в виде ионных соединений (схема 1.28). При подкислении полученных продуктов HCl до pH~1 происходит раскрытие тетразольного цикла и образуются соответствующие азиды **179–181**.

Схема 1.28



Ранее нуклеофильное замещение 3- $\text{NO}_2$  группы в 5-азидо-3,4-динитропиразоле (**175**) наблюдалось также под действием метиламина. [101] Однако промежуточный тетразол не фиксировался.

Как показано в таблице 1.21, гидразиниевая и гидроксиламмониевая соли **177,178** обладают сравнимыми с RDX рассчитанными детонационными характеристиками (D 9202 и 8749 м/с соответственно и P 32.08 и 31.26 ГПа), а также невысокой чувствительностью (IS > 20 Дж, FS > 240 Н). Азидонитропиразолы **179–181** обладают меньшей термической стабильностью и более высокой чувствительностью (IS: 9–13 Дж, FS: 80–120 Н). Как в случае аннелированной системы, так и азидов, меньшей термической стабильностью обладают гидроксиламины **177,180**, а большей – производные гидразина **178,181**.

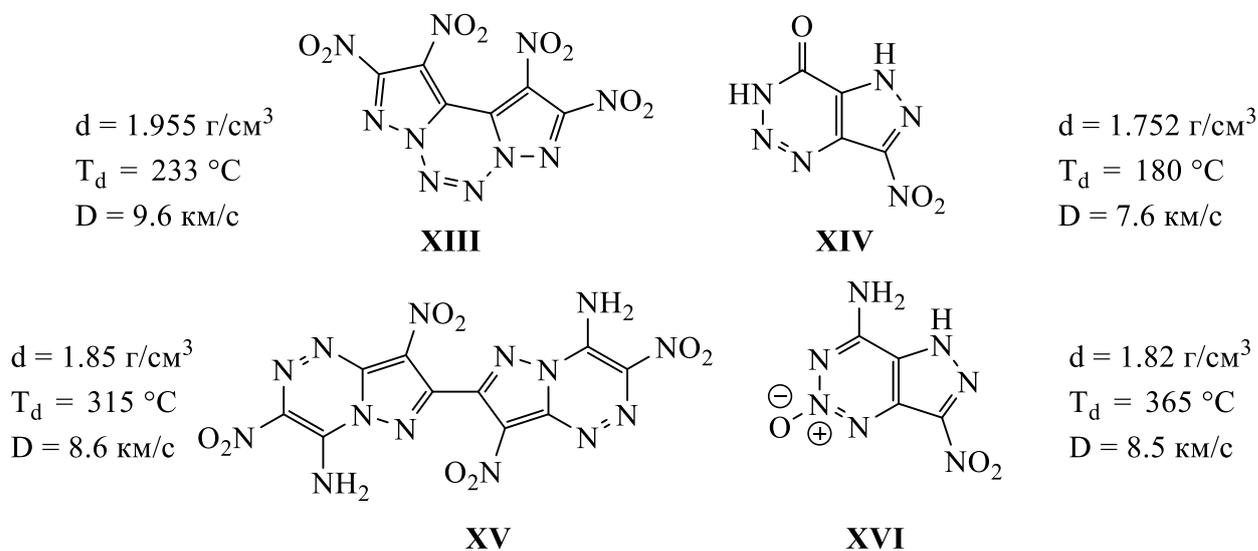
Таблица 1.21 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **176–181**

Соед.	$T_d$ , °C	d, г/см <sup>3</sup>	$\Delta_f H$ , кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>176</b>	173	1.69	442	8.4	26.0	27	240
<b>177</b>	140	1.73	460	8.8	31.2	20	240
<b>178</b>	185	1.75	662	9.2	32.1	25	240
<b>179</b>	156	1.66	526	8.0	24.7	13	120
<b>180</b>	127	1.63	515	8.1	26.4	9	80
<b>181</b>	160	1.65	638	8.2	26.0	11	120
RDX [102]	204	1.82	70.7	8.7	34.9	7.5	120
HMX [102]	279	1.90	116.1	9.2	39.2	7.5	120
FOX-7 [102]	220	1.84	-134.1	8.6	31.6	24.7	>360

### 1.2.2 [5,6]-Аннелированные энергоемкие ансамбли на основе пиразола

По сравнению с [5,5] аннелированными ансамблями, энергоемкие производные азолов, сочлененных с 6-членными гетероциклами, намного более разнообразны с точки зрения используемых каркасов, а также количества участвующих в сочленении циклов [14]. На основе

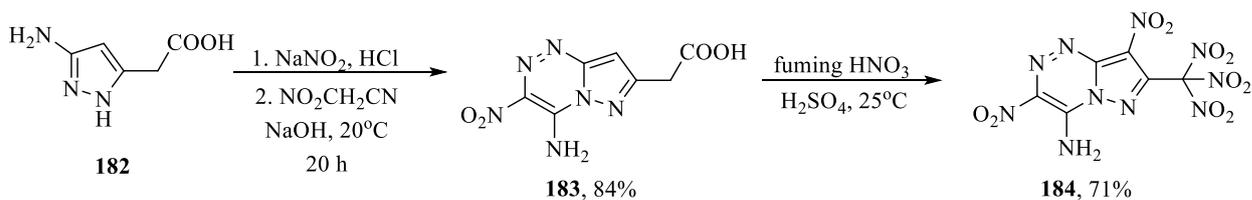
таких пиразолов были получены новые перспективные энергоемкие соединения [34, 58, 103, 104] (рисунок 1.8).



**Рисунок 1.8 – Полученные ранее [5;6]-аннелированные производные пиразола.**

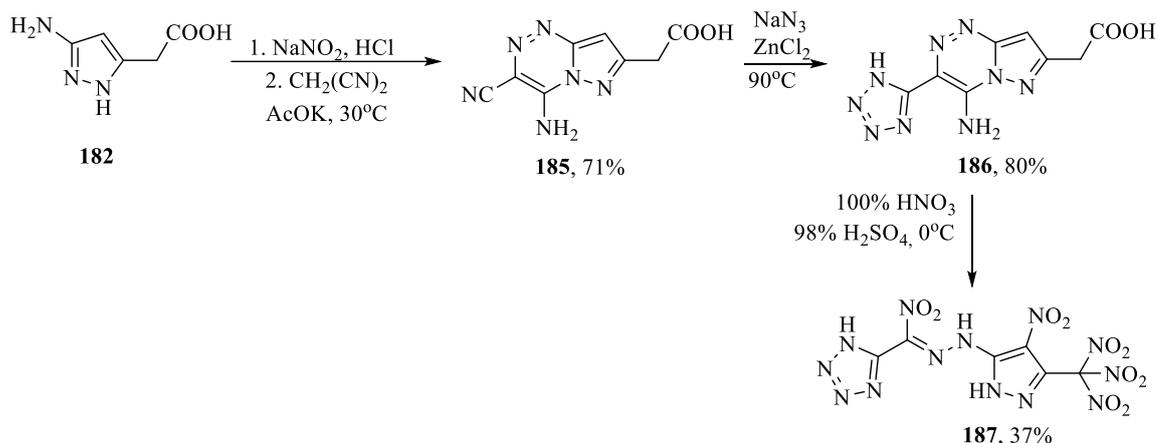
Недавно, Li и соавторы изучили деструктивное нитрование производных 2-(пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-ил)-уксусных кислот. [105] Диазотирование 5-аминопиразолилукусной кислоты (**182**) и последующее азосочетание с натриевой солью нитроацетонитрила приводит к образованию аминонитротриазина **183** (схема 1.29). Деструктивное нитрование фрагмента  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  позволило ввести тринитрометильную группу в целевой продукт **184** с выходом 71%.

**Схема 1.29**



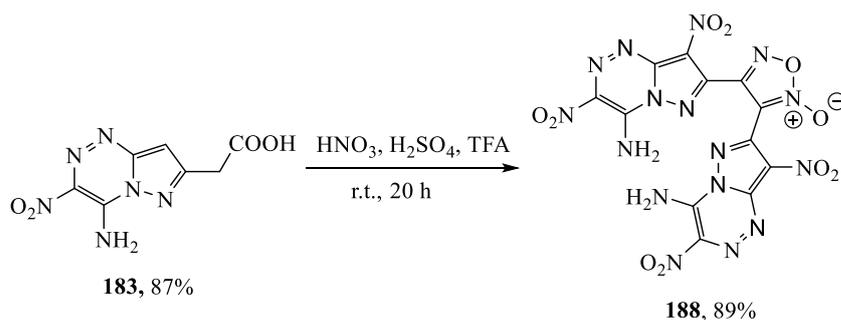
По аналогии с **183** на основе 5-аминопиразолилукусной кислоты (**182**) был получен аминотиантриазин **185** с выходом 71% (схема 1.30). Циангруппу этого соединения использовали для формирования тетразольного цикла взаимодействием с азидом натрия и хлоридом цинка. Полученный тетразол **186** вводили в реакцию деструктивного нитрования в смеси серной и азотной кислот. Однако в отличие от деструктивного нитрования соединения **183**, в этом случае формирование тринитрометильной группы сопровождалось раскрытием триазинового цикла и образованием соединения **187**.

### Схема 1.30



Той же группой ученых в 2024 была вновь изучено деструктивное нитрование соединения **183**. [106] Было обнаружено, что если в нитрующую смесь добавить TFA, то вместо ожидаемого получения тринитрометильного продукта **184**, синтезированного ранее, происходит образование фуроксана **188** (схема 1.31). Авторы работы предлагают механизм реакции согласно которой деструктивное нитрование в этом случае приводит к образованию соответствующего нитрилоксида, который и вступает в реакцию димеризации. С таким предположением трудно не согласиться. В то же время сам предложенный авторами механизм образования нитрилоксида вызывает определенные сомнения. Роль TFA при этом не раскрывается.

### Схема 1.31



Для соединений **184,187,188** авторы приводят энергетические и физико-химические свойства (таблица 1.22). По утверждению авторов сразу два соединения **184, 188** обладают рекордно высокими для своих классов температурами начала разложения: **184** – для тринитрометилазолов (205 °C), а **188** – для фуроксанов (310 °C). Все соединения этого ряда обладают высокими плотностями (1.88–1.95 г/см<sup>3</sup>). Соединение **188** сопоставимо по скорости детонации с HMX, но обладает меньшей чувствительностью к механическим воздействиям.

Тринитрометилпиразол **184** помимо высокой плотности и термической стабильности характеризуется высокой скоростью детонации, приближающейся к CL-20, низкой механической чувствительностью и положительным кислородным балансом (12.8%, при расчете на CO).

Таблица 1.22 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **184,187,188**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>184</b>	205	1.947	470	9.5	41	12	192
<b>187</b>	151	1.883	282	8.9	37.2	4	54
<b>188</b>	310	1.90	1422	9.1	41	25	240
RDX	204	1.82	70.7	8.7	34.9	7.5	120
HMX	279	1.90	116.1	9.2	39.2	7.5	120
CL-20	215	2.04	365.4	9.8	44.7	4	48

Оригинальная стратегия конструирования энергоемких ансамблей предложена Ни с соавторами. [107] На первой стадии динитропиразолкарбоновую кислоту **189** вводили в реакцию с диаминогуанидин гидрохлоридом и получили диамино-1,2,4-триазола **190** (схема 1.32). Затем этот диамин обрабатывали бромцианом в метаноле при комнатной температуре. Это позволило связать *N*-аминогруппу триазола и NH пиразола, создав трициклический пиразоло[1,5-*d*][1,2,4]триазоло[3,4-*f*][1,2,4]триазин **191**. Две аминогруппы триазина **191** открывают дополнительные возможности в функционализации, чем и воспользовались авторы работы. Так, было изучено нитрование соединения **191** 70% HNO<sub>3</sub>, которое приводило к нитрованию аминогруппы триазольного цикла, давая нитрамин **192** с выходом 62%. Попытка превращения аминогруппы в нитрогруппу действием NaNO<sub>2</sub> в 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводила к образованию триазолонна **193**. Действием 70% HClO<sub>4</sub> получен перхлорат конденсированной системы **194**.

Для полученных соединений были установлены основные физико-химические и энергетические свойства (таблица 1.22). Все соединения обладают приемлемой термической стабильностью (172–240 °C), высокой скоростью детонации (8.2–9.2 км/с) и низкой чувствительностью к механическим воздействиям.

Схема 1.32

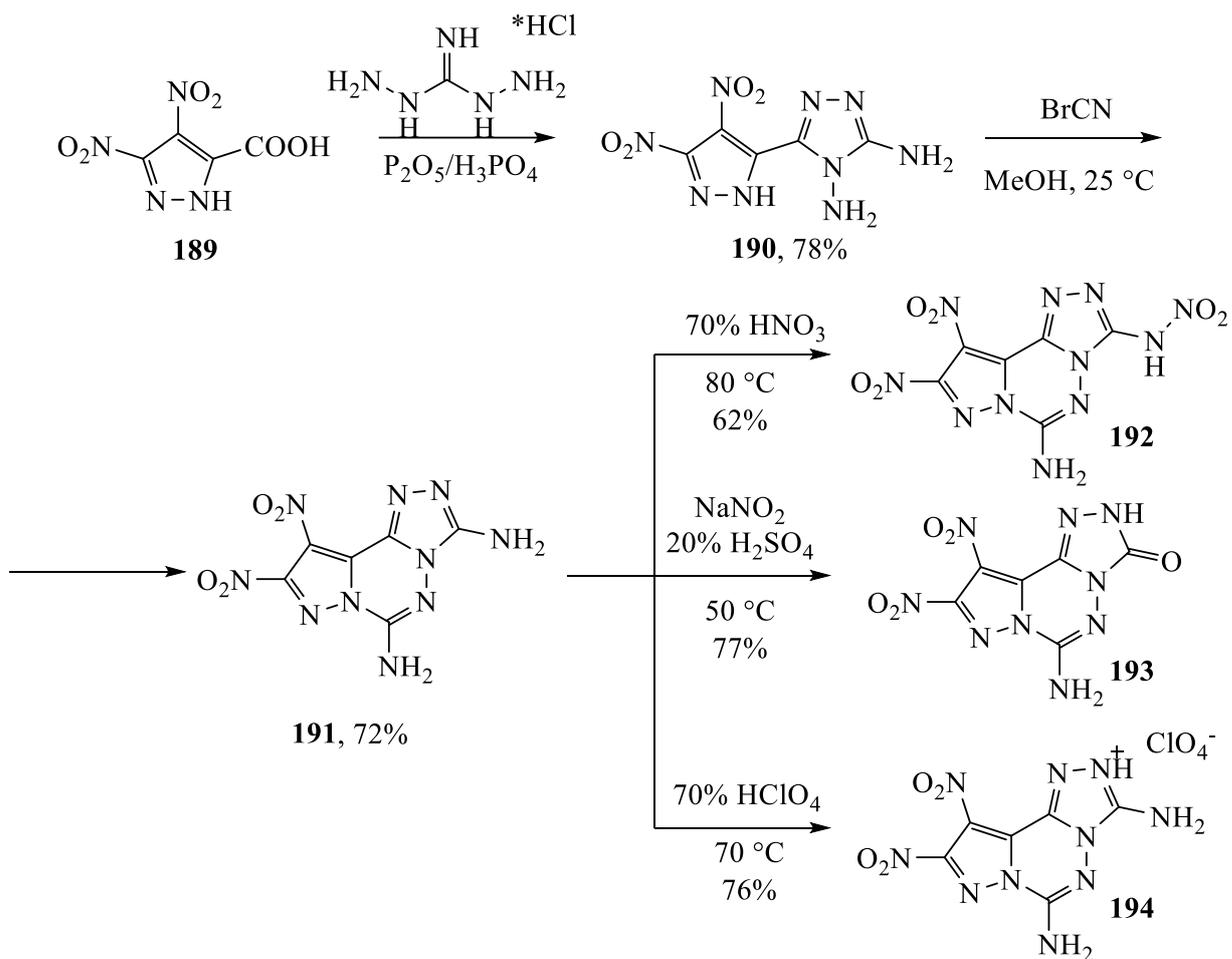


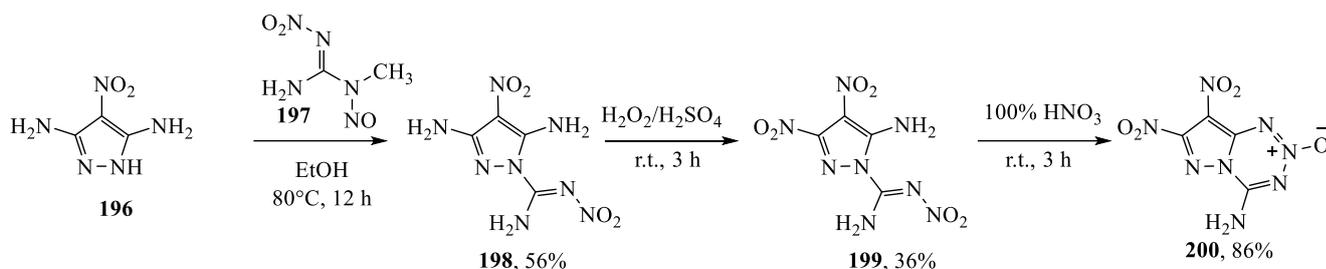
Таблица 1.22 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **190–194**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>190</b>	179	1.802	484	8.2	26.9	>40	>360
<b>191</b>	260	1.853	826	8.8	33.6	>40	>360
<b>192</b>	172	1.905	869	9.2	35.5	30	300
<b>193</b>	240	1.882	666	8.8	34.2	>40	>360
<b>194</b>	212	1.945	783	9.0	37.9	35	310
TNT	275	1.649	-59.3	6.95	20.5	30	>360
RDX	204	1.82	70.7	8.7	34.9	7.5	120
HMX	279	1.90	116.1	9.2	39.2	7.5	120

В 2022 году J. Li и соавторы сообщили о получении нового конденсированного пиразолсодержащего ансамбля 4-амино-7,8-динитропиразоло[5,1-d][1,2,3,5]тетразин-2-оксида

(195). [57] На первой стадии синтеза 3,5-диамино-4-нитропиразол **196** вводили в реакцию с 1-метил-2-нитро-1-нитрозогуанидином (**197**) (схема 1.33). Получали пиразол **198** с выходом 56%. На второй стадии аминогруппу пиразола окисляли действием смеси  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$  с получением динитропиразола **199** с выходом 36%. Наконец, нитрование соединения **199** 100% азотной кислотой при комнатной температуре приводило к образованию циклического N-оксида **195**.

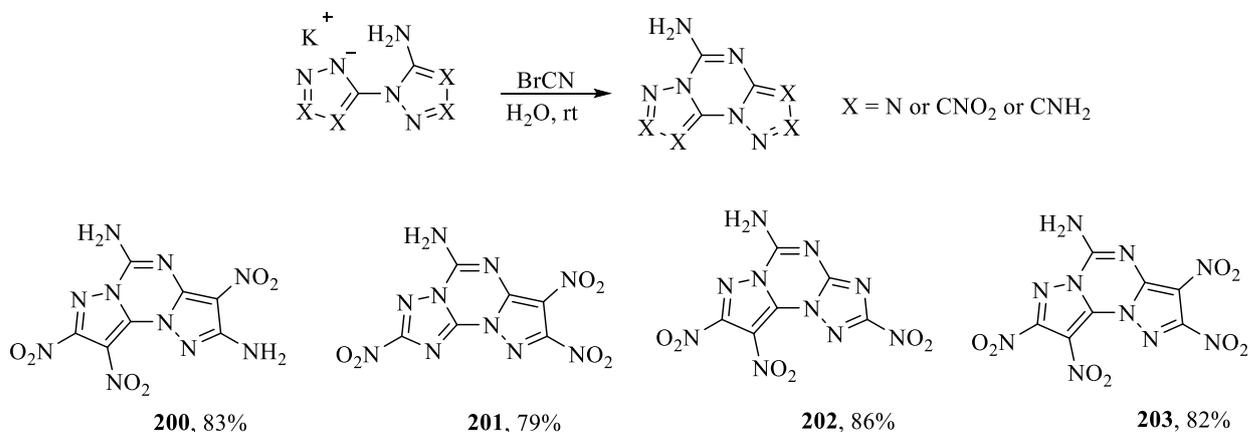
Схема 1.33



По утверждению авторов, температура начала разложения полученного соединения **195** составляет  $295\text{ }^\circ\text{C}$ . Оно характеризуется высокой плотностью ( $1.957\text{ г/см}^3$ ), скоростью и давлением детонации ( $9.3\text{ км/с}$  и  $39.3\text{ ГПа}$ ). При этом вещество обладает приемлемой чувствительностью к удару и трению ( $18\text{ Дж}$  и  $128\text{ Н}$  соответственно). Таким образом полученное соединение **195** превосходит октоген во всех отношениях и обладает большим потенциалом в применении.

Синтезированы представители нового класса трициклических энергоемких соединений, состоящих из конденсированных пиразолов, 1,3,5-триазинов и 1,2,4-триазолов. [108] Ключевой стадией синтеза является внутримолекулярная циклизация 1-азолил-5-аминоазолов с участием бромциана (схема 1.34). В результате с выходами 79–86% были получены ранее неизвестные соединения **200-203**, строение которых подтверждено с помощью РСА и спектральных методов.

Схема 1.34



По сравнению с исходными С-N-связанными гетероциклами синтезированные конденсированные плоские системы значительно превосходят их по энергетическим свойствам. Кроме того, они являются малочувствительными и термостабильными.

Таблица 1.23 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **200–203**

Соед.	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	ΔH, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, N
<b>200</b>	-	299	1.808	542.8	8.1	27.1	>60	>360
<b>201</b>	263	284	1.818	508.1	8.4	29.1	>60	324
<b>202</b>	-	318	1.873	513.0	8.6	31.0	>60	324
<b>203</b>	255	266	1.893	625.6	8.8	34.5	>60	324
<b>RDX [109]</b>	-	204	1.80	92.6	8795	34.9	7.5	120
<b>HNS [109]</b>	-	318	1.75	-78.2	7612	24.3	5	240

Другой пример энергоемких конденсированных систем, в состав которых входит нитропиразольный фрагмент, описан Chen и сотр. [110] Реакция 5-амино-3,4-дицианопиразола (**204**) с гидразингидратом в AcOH приводит к аннелированию пиридазинового цикла (соединение **205**), при последующем окислении под действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии вольфрамата натрия образуется динитропроизводное **206**. Кипячение 5-амино-3,4-дицианопиразола (**204**) с гидразингидратом в диоксане в присутствии AcOH приводило к образованию гидразинопипразоло[3,4-*d*]пиразина **207**, который далее вводили в реакцию с бромцианом с образованием трициклического производного **208**. При последующем окислении действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии вольфрамата натрия образуется динитропроизводное **209**. Энергетические и физико-химические характеристики соединений **206** и **209** сравнимы с таковыми у RDX.

Схема 1.35

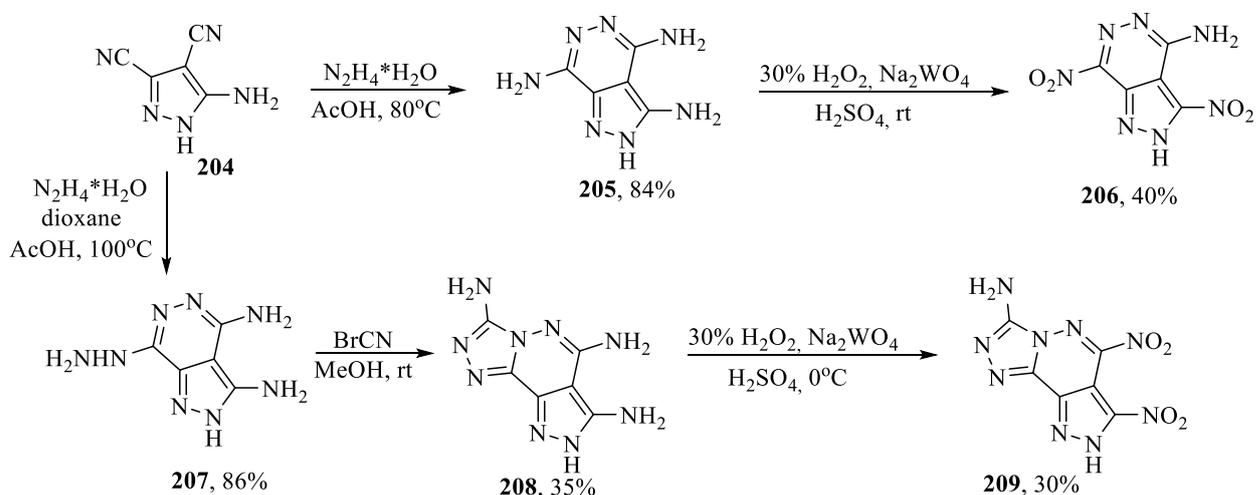


Таблица 1.22 – Энергетические и физико-химические свойства соединений **206,209**

Соед.	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>206</b>	239	1.85	292.3	8.5	29.7	20	>360
<b>209</b>	202	1.85	434.7	8.4	28.8	25	>360
<b>HNS [111]</b>	320	1.74	78	7629	24.5	5	>360
<b>LLM-105 [112]</b>	342	1.92	11	8639	31.7	20	>360
<b>RDX [111]</b>	205	1.80	86	8803	33.8	7.5	120

Таким образом, введение нитропиразольных фрагментов в полиядерные линейные С-С-связанные и аннелированные ансамбли является трендом последних лет. Такой подход к дизайну энергоемких молекул позволяет достичь привлекательных детонационных характеристик, сохраняя высокую химическую, термическую и механическую стабильность.

Несмотря на заметный прогресс в конструировании разнообразных энергоемких нитропиразолов, достигнутый в последние годы, очевидно, что полиядерные линейные С-С-связанные ансамбли и аннелированные производные сохраняют значительный синтетический потенциал. Важной особенностью соединений этого типа является широкие возможности использования позиционной изомерии в коррекции требуемых свойств целевых материалов, что пока еще изучено лишь поверхностно. Систематическое исследование взаимосвязей структура-свойство является важнейшей фундаментальной задачей, открывающей перспективы проведения целенаправленного синтеза. Настоящая работа направлена на восполнение пробелов в разработке методов синтеза и изучению свойств изомерных полиядерных линейно-связанных ансамблей и аннелированных полигетероциклов, включающих нитропиразольный фрагмент.

## 2 Обсуждение результатов

Как следует из литературного обзора, использование нитропиразольного фрагмента при построении С-С связанных или аннелированных гетероциклических ансамблей является одной из основных современных тенденций в синтезе новых энергоемких соединений. Эта методология обладает значительным потенциалом для дальнейшего расширения субстратного разнообразия новых энергоемких соединений, по ряду параметров превосходящих штатные ВВ.

Большее число реакционных центров в пиразольном цикле по сравнению с другими азолами открывает широкие возможности в варьировании расположения эксплозофорных групп, что позволяет “управлять” свойствами энергоемких ансамблей за счет изомерии. Конструирование новых комбинаций гетероциклов и выявление влияния типа, положения и числа заместителей на их свойства является важной фундаментальной и прикладной задачей.

Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза энергоемких полинитропроизводных гетероциклических ансамблей, в которых нитропиразольный фрагмент соединен с 1,2,4-оксадиазольным, 1,2,4-триазольным и 1,2,5-оксадиазол-2-оксидным (фуроксановым) циклом С-С связью или аннелирован с 1,2,3-триазольным циклом, изучению влияния позиционной изомерии на свойства целевых соединений, выявлению закономерности структура-свойства.

### 2.1 Синтез и изучение нитропроизводных пиразолил-1,2,4-оксадиазолов

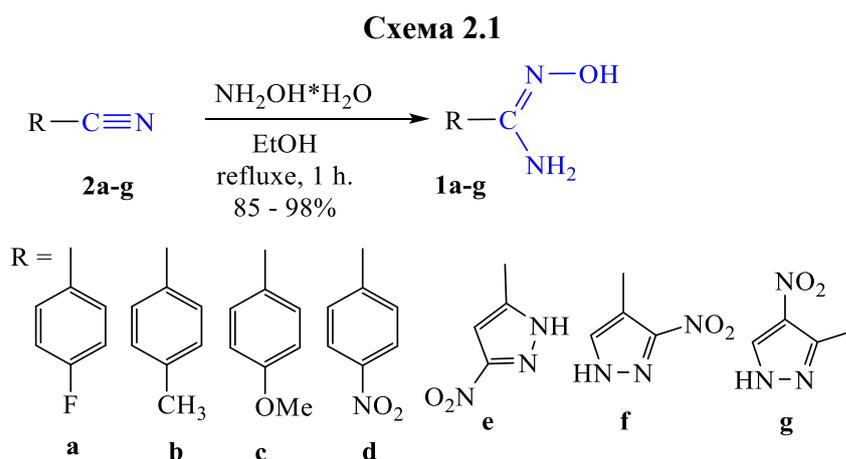
Современные исследования в области энергоемких соединений заключаются в поиске баланса между энергетической эффективностью и стабильностью. С этой точки зрения 1,2,4-оксадиазол, как основа для создания новых энергоемких соединений, является хорошим компромиссным решением. 1,2,4-Оксадиазол по сравнению с изомерными оксадиазолами имеет среднюю энтальпию образования 101 кДж/моль (1,3,4-оксадиазол – 72 кДж/моль, 1,2,3-оксадиазол – 158 кДж/моль, 1,2,5-оксадиазол – 217 кДж/моль [113]). В то же время производные 1,2,4-оксадиазола характеризуются достаточно высокой термической и химической стабильностью. Они могут подвергаться нитрованию (наиболее широко используемому методу введения нитрогруппы), как правило с сохранением цикла.

Следует отметить, что до начала нашей работы нитропиразолил-1,2,4-оксадиазолы не были известны. Вследствие этого перед нами стояла задача разработки эффективных методов синтеза производных этой комбинации гетероциклических фрагментов, позволяющих получать позиционные изомеры, нарабатывать их в количествах, необходимых для определения физико-химических и специальных свойств.

По нашему мнению, для решения этой задачи наиболее перспективны два подхода: А) формирование 1,2,4-оксадиазольного цикла на основе функциональных производных пиразолов, содержащих нитрогруппы в заданном положении; Б) введение дополнительных нитрогрупп в пиразолил-1,2,4-оксадиазолы. В ходе работы, комбинируя вышеуказанные подходы, проведены систематические исследования по синтезу и изучению свойств 3(5)-арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолов, 3,5-дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов и 3-пиразолил-5-фуразанил-1,2,4-

оксадиазолов, различающихся как по положению связей между гетероциклами, так и по количеству, характеру и взаимному расположению эксплозифорных групп.

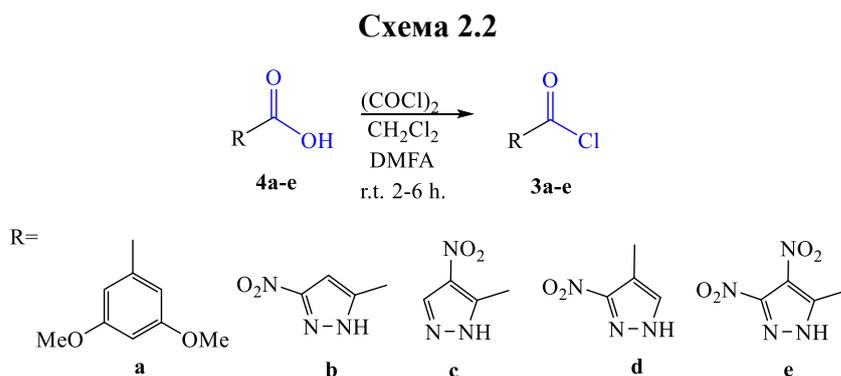
Анализ литературы показал, что для реализации подхода А при создании 1,2,4-оксадиазольного цикла наиболее удобным методом является взаимодействие амидоксимов с производными карбоновых кислот. [114] Для реализации такого подхода вначале было необходимо получить исходные амидоксимы и хлорангидриды. Так, амидоксимы **1a-g** с высокими выходами получали по известным литературным методикам [115–117] из арилнитрилов **2a-d** и нитропиразолилнитрилов **2e-g** [73, 118, 119] при кипячении с гидроксиламином в этаноле (схема 2.1).



В качестве производных карбоновых кислот нами были выбраны хлорангидриды, поскольку они:

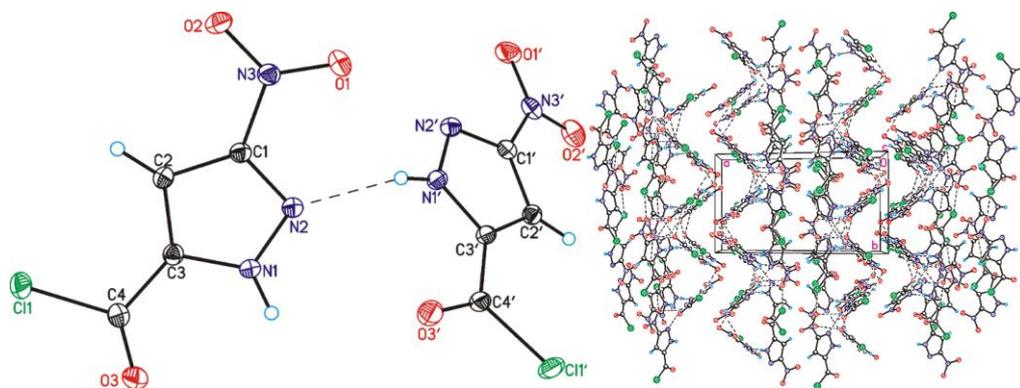
- являются коммерчески доступными, а при необходимости могут быть легко получены из соответствующих карбоновых кислот;
- обладают высокой активностью;
- стабильны при хранении и работе с ними.

При использовании хлорангидридов *O*-ацилирование амидоксимов протекает в мягких условиях. Коммерчески недоступные хлорангидриды **3a-e** синтезировали из соответствующих карбоновых кислот **4a-e** при обработке оксалилхлоридом в присутствии ДМФА в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (схема 2.2). Полученные таким методом хлорангидриды далее применялись без выделения.



Следует отметить, что, согласно литературным данным, нитропиразолы, имеющие карбоксильную группу в *орто*-положении относительно NH-фрагмента пиразольного кольца, при попытках получения хлорангидридов (например, кипячение в  $\text{SOCl}_2$ ) димеризуются с образованием дипиразоло[1,5-а:1',5'-d]пиперазин-4,9-дионов. [120, 121] В ходе проведенной работы нами был выращен кристалл хлорангидрида **3b**, который удалось исследовать методом РСА (рисунок 2.1).<sup>2</sup>

Элементарная ячейка кристалла соединения **3b** содержит две симметричнонезависимые молекулы. Обе молекулы характеризуются практически одинаковым плоским строением. Кристаллическая упаковка слоистая. Слой с одной стороны имеет плоскую поверхность, а с другой – гофрированную. Внутри слоев реализуются слабые галогеновые связи атома хлора с кислородом нитрогруппы и достаточно прочные водородные связи, где в качестве акцептора атома водорода выступают иминные атомы азота пиразольного цикла. Дополнительно, слои стабилизированы слабыми контактами  $\text{O}\cdots\text{O}$  и  $\text{Cl}\cdots\text{O}$ . Между слоями реализуются Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.



**Рисунок 2.1 – Общий вид молекулы двух симметричнонезависимых молекул **3b** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (слева). Фрагмент кристаллической упаковки **3b** (справа). Проекция на плоскость *ab*.**

Таким образом, полученное соединение **3b** существует в виде “истинного” хлорангидрида и может храниться без изменений в течение длительного времени. На основании этого здесь и далее производные пиразолкарбоновых кислот **3b-e**, полученные описанным выше методом, будут представлены как хлорангидриды.

### 2.1.1 Синтез и нитрование 3(5)-арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолов [122]

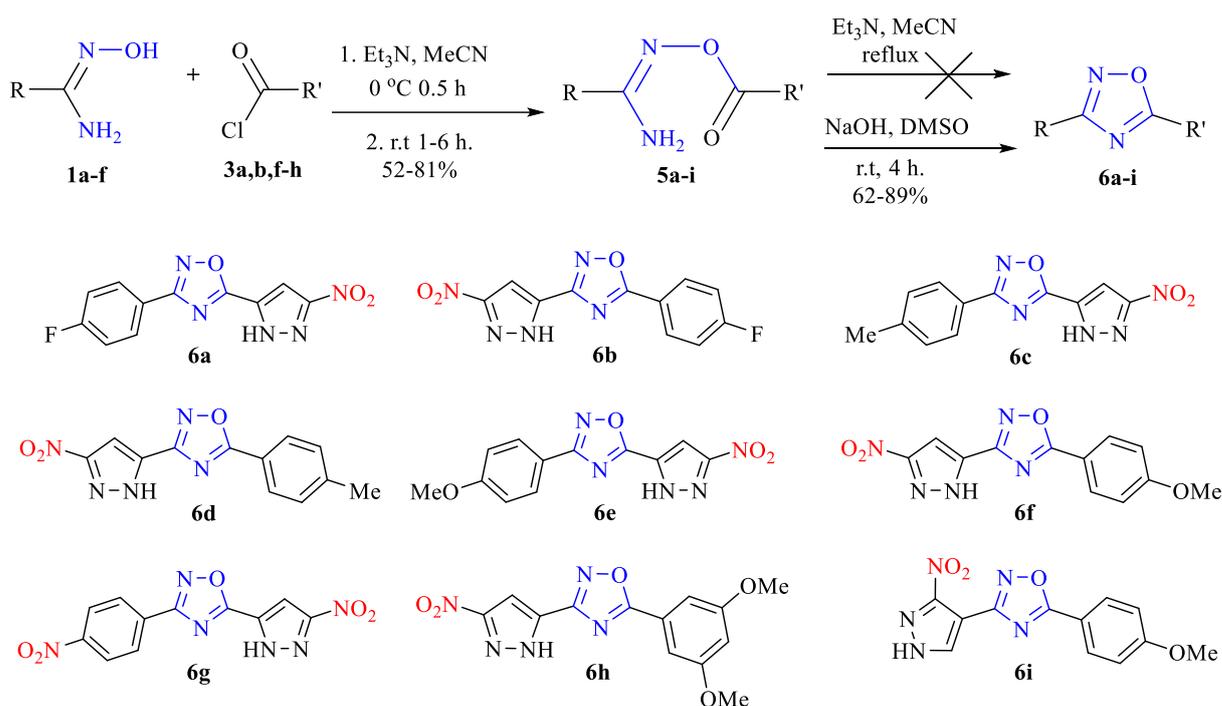
Нами изучено взаимодействие хлорангидридов **3a,b,f-h** с амидоксимами **1a-f** в присутствии таких оснований как  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и пиридин. В результате подбора условий реакции оказалось, что оптимальным является использование  $\text{Et}_3\text{N}$  в абсолютном ацетонитриле, которое за 1 ч

<sup>2</sup> Здесь и далее, если не оговорено особо, рентгеноструктурные исследования и квантово-химические расчеты по нашей просьбе выполнены к.ф.-м.н. К.Ю. Супоницким (ИНЭОС РАН)

приводит к образованию соответствующих *O*-ациламидоксимов **5a-i** (схема 2.3). Однако дальнейшие попытки циклизации *O*-ациламидоксимов в соответствующие оксадиазолы **6a-i** с использованием указанных оснований, даже при длительном кипячении (10-24 ч) в ацетонитриле, в отличие от известных литературных примеров, [77] закончились неудачей. При этом из реакционной смеси были выделены лишь ациламидоксимы.

В то же время показано, что использование в качестве основания двух эквивалентов NaOH в DMSO [123] в мягких условиях – при комнатной температуре, позволяет уже за 4 ч получать с хорошими выходами оксадиазолы **6a-i** из соответствующих *O*-ациламидоксимов **5a-i** (схема 2.3). Таким образом, нами найден метод, позволяющий получать региоизомерные *N*-незамещенные нитропиразолил-1,2,4-оксадиазолы, содержащие различные заместители в арильном цикле, причем арильный заместитель может находиться как в положении 3 оксадиазольного цикла, так и в положении 5.

Схема 2.3

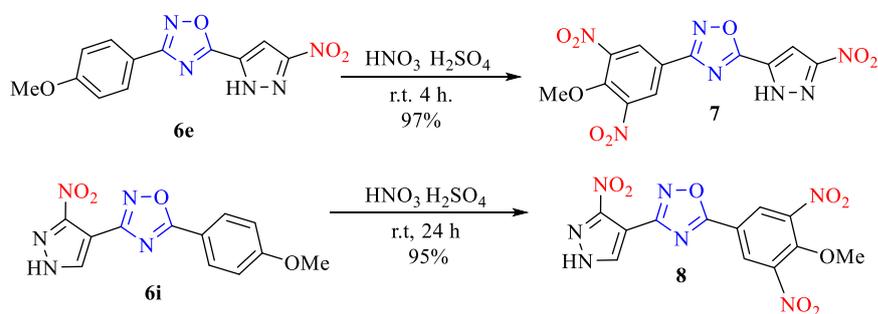


Введение нитрогруппы в арильные и гетарильные соединения оказывает мощное активирующее и направляющее влияние в реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом ядре, [124] что существенно увеличивает синтетические возможности дальнейшей функционализации полученных соединений. В то же время нитрование пиразолсодержащих 1,2,4-оксадиазолов практически не изучено; в литературе описан единственный пример нитрования пиразолсодержащих 1,2,4-оксадиазолов, [77] лишь недавно опубликованный, когда мы проводили наше исследование.

В рамках реализации подхода Б нами подробно изучено нитрование полученных оксадиазолов. Для синтеза нитропроизводных арилазолов традиционно используется нитрование серно-азотными кислотными смесями. Следует отметить, что, хотя 1,2,4-оксадиазольный цикл удовлетворяет критерию ароматичности Хюккеля, он обладает одним из самых низких значений индекса ароматичности. [125] Вследствие этого 1,2,4-оксадиазол может быть подвержен кислотному гидролизу с раскрытием кольца. [126]

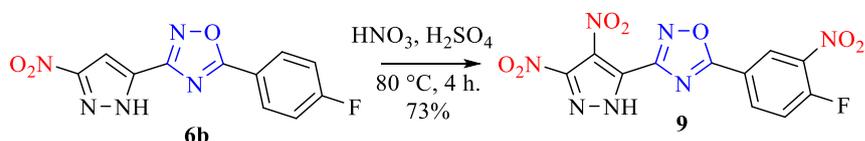
Нами найдено, что при обработке арилзамещенных оксадиазолов **6e,i**, имеющих один донорный заместитель в *para*-положении бензольного цикла, смесью концентрированных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре в течение 24 ч гидролитическое расщепление оксадиазольного цикла не наблюдается. При этом происходит электрофильная атака только арильного заместителя, независимо от его положения в 1,2,4-оксадиазольном цикле, с образованием *meta*-нитроарилпроизводных с почти количественными выходами. Как и следовало ожидать, метоксигруппа активирует электрофильное замещение, что приводит к введению двух нитрогрупп, с образованием 3,5-динитроарилпроизводных **7** и **8** (схема 2.4). Время полной конверсии существенно зависит от типа сочленения оксадиазольного цикла с арильным заместителем. В случае 3-арилзамещенного производного **6e** реакция заканчивается за 4 ч, тогда как для нитрования 5-арилзамещенного оксадиазола **6i** требуются 24 часа.

Схема 2.4



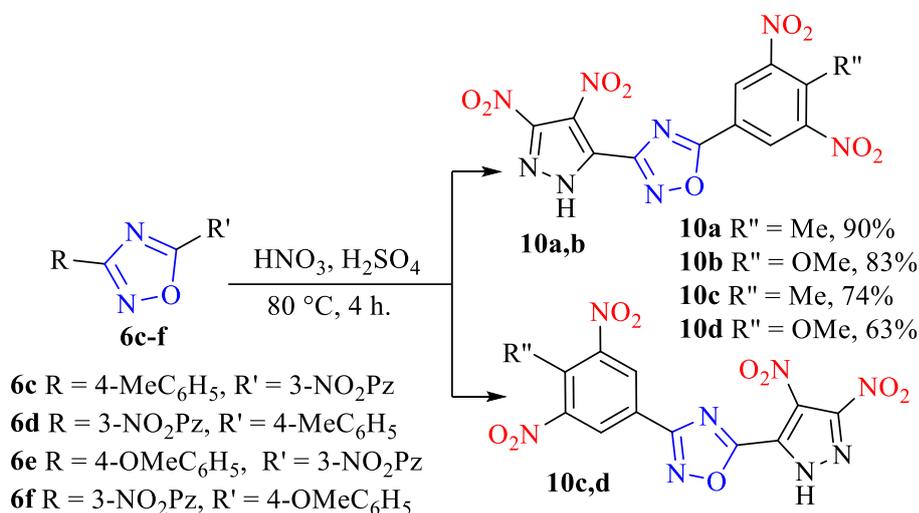
Увеличение температуры реакции до 80 °С позволяет дополнительно ввести нитрогруппу в пиразольное кольцо по незамещенному атому С(4). При этом количество одновременно вводимых нитрогрупп в арильном фрагменте зависит от характера его *para*-заместителя. Наличие слабого акцепторного заместителя в 5-(4-фторфенил)-1,2,4-оксадиазоле **6b** приводит к 3-нитроариллоксадиазолу **9** (схема 2.5).

Схема 2.5



Присутствие донорных *para*-метил(метокси)-заместителей при нитровании при повышенной температуре дает 3,5-динитроарилпроизводные **10a-d**, независимо от положения связывания арильного фрагмента с оксадиазольным циклом (схема 2.6).

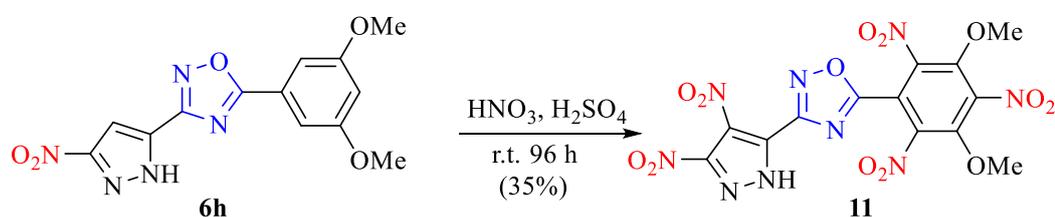
Схема 2.6



В случае соединения **6i** нагревание не приводит к нитрованию пиразольного заместителя, поскольку наиболее активное в условиях нитрования положение 4 пиразольного цикла занято электроноакцепторным оксадиазольным заместителем, дополнительно дезактивирующим положение 3, существенно менее активное к электрофильному нитрованию. Хотя нитрование при 80 °C уменьшает время полной конверсии исходного оксадиазола до 7 ч, однако выход динитропроизводного **8** также уменьшается почти вдвое – до 56%.

В отличие от оксадиазолов **6b-f,i**, содержащих один заместитель в арильном кольце, нитрование 1,2,4-оксадиазола **6h** происходит иначе. Два донорных 3,5-метокси-заместителя арильного цикла настолько активируют электрофильное замещение, что даже при комнатной температуре происходит нитрование как пиразольного, так и арильного фрагментов, с образованием пентанитропроизводного **11** с выходом 35% (схема 2.7). Полная конверсия исходного оксадиазола достигается за 96 ч. Такой небольшой выход продукта, вероятно, связан со значительным увеличением времени реакции, что, по-видимому, приводит к гидролитическому разрушению оксадиазольного кольца.

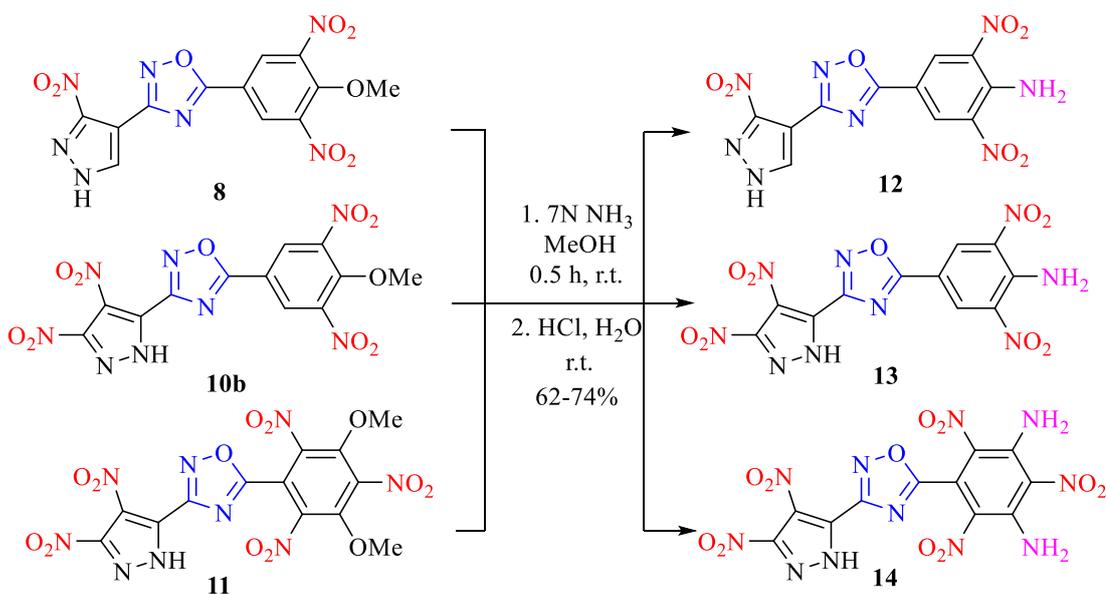
Схема 2.7



С целью расширения субстратного разнообразия полинитропроизводных 1,2,4-оксадиазолов была исследована возможность нуклеофильного замещения метокси группы арильного цикла на примере соединений **8**, **10b**, **11**. Известно, что наличие расположенных рядом нитро групп – сильных акцепторных заместителей, облегчает проведение такой реакции. [127] Действительно, обработка этих оксадиазолов 7N раствором аммиака в метаноле в течение 30 мин при комнатной температуре позволяет с высокими выходами получить аминонитропроизводные **12-14** (схема 2.8).

Следует отметить, что сочетание чередующихся нитро- и аминогрупп широко используется в дизайне высокоэнергетических соединений для получения малочувствительных термостабильных производных. [128] Оксадиазолы **12** и **13** могут формально считаться аналогами пикрамида (2,4,6-тринитроаминобензола), в которых *para*-нитрогруппа заменена на оксадиазольный цикл, соединение **14** – аналогом ТАТБ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола) – эталоном малочувствительных термостойких соединений, в котором аминогруппа заменена на оксадиазольный цикл.

Схема 2.8



Изучение термостабильности этих оксадиазолов методом ТГ/ДСК<sup>3</sup> показало, что она увеличивается симбатно уменьшению количества нитро групп в соединениях **12-14** (рисунок 2.2). Так у оксадиазолов **12** и **14** температура начала разложения (298 °С и 254 °С, соответственно) значительно превышает температуру разложения пикрамида (197 °С [129]),

<sup>3</sup> Здесь и далее исследование термостабильности методом ТГ/ДСК проведены по нашей просьбе к.т.н. Муравьевым Н.В. (ФИЦ ХФ РАН)

причем для тринитрооксадиазола **11** этот параметр приближается к значениям ТАТБ ( $T_d - 324$  °C [130]). В то же время термостабильность пентанитрооксадиазола **14** ( $T_d - 229$  °C) уже значительно ниже.

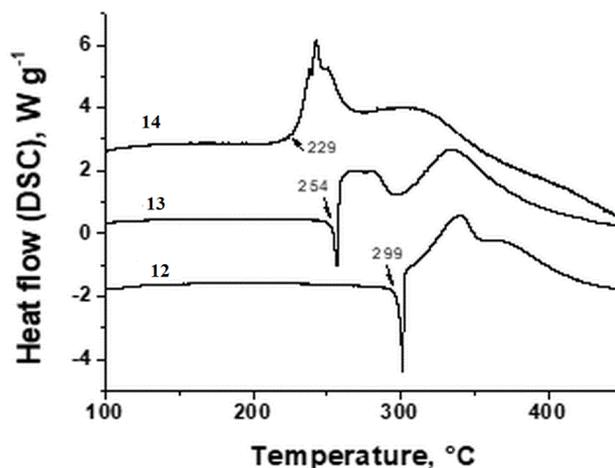


Рисунок 2.2 – DSC диаграмма для соединений **12–14** (скорость нагрева 5 К/мин).

Строение полученных соединений подтверждено спектральными методами. На всех спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *O*-ациламидоксимов **5a-i** присутствует характерный пик  $\text{NH}_2$  сигнала амидной групп с хим. сдвигом в области 7–7.5 м. д. По сравнению с исходными амидоксимами **1a-d,f** исчезает характерный уширенный сигнал  $\text{NOH}$ -группы с хим. сдвигом в районе 9.5–10 м. д.

При отнесении сигналов пиразольного цикла использовались хорошо известные в ряду пиразолов закономерности. [6, 70] Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  осуществлялось на основании правила, что химические сдвиги атомов углерода в нитропиразолах располагаются в следующей последовательности:  $\delta[(\text{C}(3)=\text{N}(\text{sp}^2))] > \delta[(\text{C}(5)-\text{N}(\text{sp}^3)] \geq \delta[\text{C}(4)]$ , а сигнал атома углерода, связанного с нитрогруппой, сильно уширен из-за квадрупольной релаксации  $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ , что облегчает его идентификацию.

Полученные данные позволяют выявить ряд закономерностей в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  3-(пиразолил)- и 5-(пиразолил)-1,2,4-оксадиазолов, полезных для установления строения новых соединений этого типа. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  этих соединений присутствуют два характерных для 1,2,4-оксадиазольного цикла сигнала [131]:  $\delta$  167 – 178 м. д. для C-5 и  $\delta$  159 – 169 м. д. для C-3. Причем, в случае 5-(пиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **6a,c,e,g, 7, 10c,d**  $|\delta(\text{C}-5) - \delta(\text{C}-3)|$  для сигналов атомов оксадиазола составляет 1 – 3 м. д. В то же время, в случае 3-(пиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **6b,d,f,i,h, 8, 10a,b, 11-14** эта разница существенно увеличивается до 7 – 15 м. д., как за счет сдвигов сигналов атомов C-3 оксадиазольного цикла в более сильное поле, так и за счет

сдвигов сигналов С-5 в более слабое поле. Введение дополнительных нитрогрупп как в арильный, так и в пиразольный заместитель почти не влияет на эти закономерности.

Разработан метод синтеза нитропроизводных 3(5)-пиразолил-5(3)-арил-1,2,4-оксадиазолов, основанный на циклизации соответствующих амидоксимов и хлорангидридов содержащих нитрогруппы в заданном положении. Изучено нитрование полученных 1,2,4-оксадиазолов. Показано, что в серно-азотной смеси при комнатной температуре возможно введение от 2 до 4 нитрогрупп в структуру ансамбля. С использованием нуклеофильного замещения получены аминонитрофенилзамещенные нитропиразолил-1,2,4-оксадиазолы, изучена их термостабильность.

### 2.1.2 Региоизомерные 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы [132]

Далее мы предприняли попытки разработать метод синтеза изомерных 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов, представляющих интерес в качестве потенциальных термостойких энергоемких соединений.

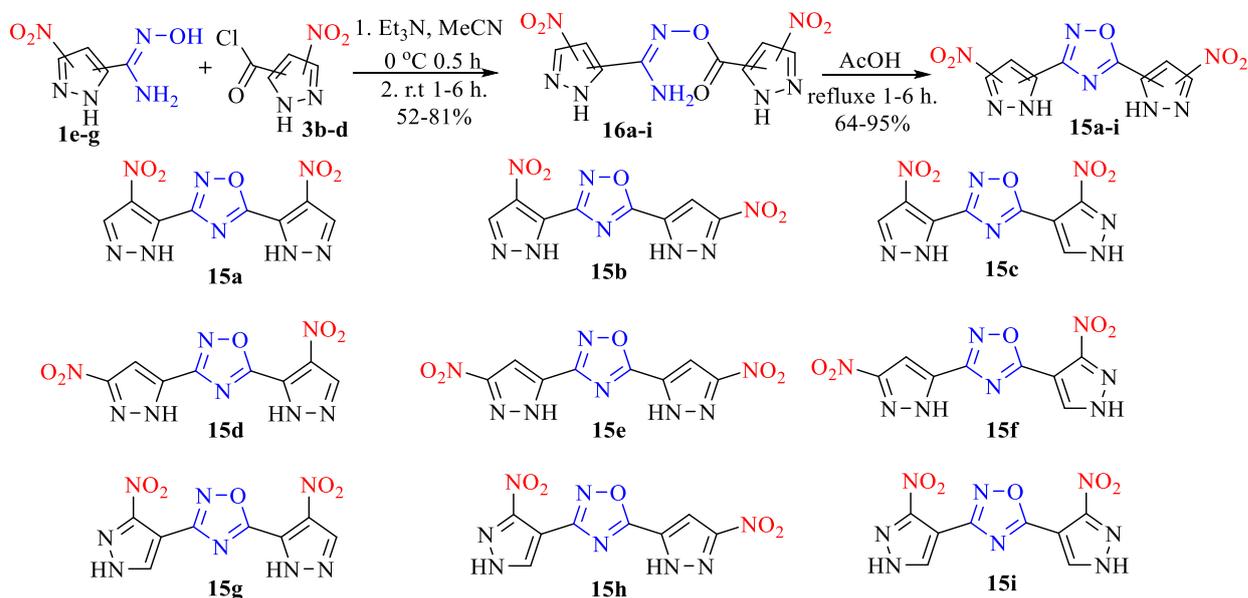
Недавние исследования показали, что изменения химико-физических характеристик можно добиться путем региохимической модуляции – модификации свойств соединений путем изменения расположения заместителей в молекуле, т. е. конструированием изомеров. [28] Такие изомеры обладают одинаковым элементным составом и кислородным балансом, но отличаются по плотности, энтальпии образования, и, следовательно, по детонационным характеристикам. Изомеры также могут иметь существенно различающиеся температуры начала разложения, а также чувствительности к удару и трению. Однако оптимальная конфигурация заместителей не очевидна. Изучение свойств энергоемких изомеров помогают выявить закономерности структура-свойство.

Из девяти возможных региоизомеров 3,5-ди-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов в процессе выполнения нашей работы был опубликован и полностью охарактеризован один симметричный 3,5-ди(4-нитро-1*H*-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (**15a**), который обладает высокой термостабильностью ( $T_d = 312$  °С) и низкой чувствительностью к удару и трению.[77]

Очевидно, что первичное конструирование незамещенных ди(пиразолил)оксадиазолов и последующее их нитрование, описанное ранее, [77] не пригодно для селективного синтеза изомеров; для обеспечения требуемой селективности введения нитрогрупп (очевидно, что не все желаемые вариации могут быть получены) в каждый из пиразольных циклов потребуются использование изощренных трудоемких синтетических схем, используя введение и снятие защитных групп, хроматографическое разделение смесей и др.. Нами для получения всех региоизомерных 3,5-ди-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **15a-i** использована двухстадийная стратегия синтеза (путь А), ранее успешно использованная при синтезе изомерных 3(5)-арил-5(3)-(пиразолил)оксадиазолов, основанная на использовании изомерных пиразольных синтонов с предустановленной нитрогруппой (схема 2.9). Такой подход, обеспечивающий селективное

варьирование положения нитрогруппы в каждом из пиразольных фрагментов, является наиболее простым и быстрым способом получения всех возможных региоизомерных продуктов **15a-i**.

Схема 2.9



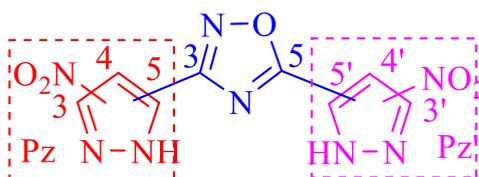
Согласно схеме 2.9, на первой стадии осуществлялось ацилирование нужного региоизомера нитропиразоламидоксима **1e-g** подходящим региоизомером хлорангирида нитропиразолкарбоновой кислоты **3b-d** в ацетонитриле в присутствии триэтиламина. Реакция проходит за 1–6 часов с выходами от умеренных до хороших (52–81%), давая ациламидоксим **16a-i** с требуемым расположением нитрогрупп в пиразольных циклах.

На второй стадии мы попытались осуществить реакцию гетероциклизации, ведущую к формированию 1,2,4-оксадиазольного цикла. Однако использование при этом ранее разработанных условий, то есть обработкой ациламидоксима **16a** двумя экв. NaOH в DMSO в течение 3 ч, приводила к получению продукта **1a** с выходом всего 18%. При увеличении продолжительности реакции до 6 ч выход удалось поднять до 61%; при дальнейшем увеличении времени реакции выход не возрастает.

Известно, что формирование 1,2,4-оксадиазольного цикла возможно не только за счет гетероциклизации в суперосновных условиях, [123] но и при термоллизе или кислотном катализе. [133] Одним из таких методов является циклизация с использованием уксусной кислоты при кипячении. Уксусная кислота при этом одновременно обеспечивает кислотный катализ и выступает в роли высококипящего растворителя. [134] Нами показано, что ациламидоксими **16a-i** эффективно циклизуются в кипящей AcOH, давая оксадиазолы **15a-i** с высокими выходами (таблица 2.1). Исходные ациламидоксими **16a-i** не растворяются в кипящей AcOH, в то время как образующиеся оксадиазолы **15a-i** в ней хорошо растворяются, а при охлаждении выпадают в осадок, что облегчает наблюдение за реакцией и выделение продукта.

Синтезированные вещества охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии и масс-спектроскопии высокого разрешения. Отнесение сигналов в спектрах ди(нитропиразолил)оксадиазолов было проведено с использованием двумерных спектров НМВС  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  и HSQC  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  (таблица 2.1) и озвученных ранее закономерностей для сигналов 1,2,4-оксадиазольного и пиразольного циклов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (раздел 2.1.1). При отнесении сигналов пиразольного цикла в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  мы так же опирались известные для нитропиразолов закономерности [6]: хим. сдвиги атомов водорода обычно располагаются в последовательности  $\delta(\text{H-5}) > \delta(\text{H-3}) \geq \delta(\text{H-4})$ .

Таблица 2.1 – Выходы и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **15a-i**.



Соед.	Выход	$^1\text{H}$ спектр, $\delta$ , м. д.	$^{13}\text{C}$ спектр, $\delta$ , м. д.							
			1,2,4-оксадиазол (Ox)		Pz			Pz'		
			C-3	C-5	C-3	C-4	C-5	C-3'	C-4'	C-5'
<b>15a</b>	85%	14.79 (2H, уш. с, NH); 9.20 (1H, с, H-5'); 9.14 (1H, с, H-5).	162.2	168.7	132.5 CH	133.0 C-NO <sub>2</sub>	134.2 C-Ox	132.2 CH	130.7 C-NO <sub>2</sub>	133.9 C-Ox
<b>15b</b>	71%	15.85 (1H, уш. с, NH); 14.69 (1H, уш. с, NH); 9.13 (1H, с, H-5); 7.94 (1H, с, H-4').	162.2	166.8	132.2 CH	132.9 C-NO <sub>2</sub>	134.4 C-Ox	156.1 C-NO <sub>2</sub>	104.9 CH	130.0 C-Ox
<b>15c</b>	85%	16.66 (1H, с, NH); 14.08 (1H, с, NH); 9.12 (1H, с, H-5); 8.95 (1H, с, H-5').	162.4	169.3	132.6 CH	133.7 C-NO <sub>2</sub>	134.3 C-Ox	153.4 C-NO <sub>2</sub>	100.7 C-Ox	136.7 CH
<b>15d</b>	61%	15.23 (2H, уш. с, NH); 9.21 (1H, с, H-5'); 7.68 (1H, с, H-4).	160.2	169.4	156.4 C-NO <sub>2</sub>	103.0 CH	132.0 C-Ox	132.6 CH	130.5 C-NO <sub>2</sub>	134.2 C-Ox
<b>15e</b>	82%	15.50 (2H, уш. с, NH); 7.86 (1H, с, H-4'); 7.59 (1H, с, H-4).	159.9	170.4	156.4 C-NO <sub>2</sub>	102.8 CH	133.6 C-Ox	157.2 C-NO <sub>2</sub>	104.4 CH	132.6 C-Ox
<b>15f</b>	90%	8.908 (1H, с, H-5'); 7.609 (1H, с, H-4).	160	169.5	156.4 C-NO <sub>2</sub>	102.9 CH	132.3 C-Ox	152.9 C-NO <sub>2</sub>	100.1 C-Ox	136.4 CH
<b>15g</b>	95%	9.00 (1H, с, H-5'); 8.70 (1H, с, H-5).	161.5	169.1	153.1 C-NO <sub>2</sub>	102.4 C-Ox	134.8 CH	133.6 CH	130.9 C-NO <sub>2</sub>	134.0 C-Ox
<b>15h</b>	64%	15.72 (1H, уш. с, NH); 14.58 (1H, уш. с, NH); 8.68 (1H, с, H-5'); 7.92 (1H, с, H-4).	161.4	172.6	153.6 C-NO <sub>2</sub>	103.6 C-Ox	135.1 CH	158.9 C-NO <sub>2</sub>	104.1 CH	137.3 C-Ox
<b>15i</b>	79%	14.75 (1H, с, NH); 14.56 (1H, с, NH); 8.91 (1H, с, H-5'); 8.66 (1H, с, H-5).	161.7	169	153.6 C-NO <sub>2</sub>	102.9 C-Ox	134.9 CH	153.5 C-NO <sub>2</sub>	100.8 C-Ox	136.5 CH

На основе полученных данных можно выявить ряд закономерностей в ЯМР-спектрах ди(нитропиразолил)оксадиазолов: при прочих равных сигналы атомов водородов пиразольного цикла, сочленённого с положением 5 1,2,4-оксадиазола расположены в более слабом поле, чем у

пиразола, сочленённого с положением 3; сигналы Н(5) у (4-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазолов наблюдаются в более слабом поле, чем у (3-нитропиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазолов; сигналы С(3)-NO<sub>2</sub> (3-нитропиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазолов находятся в более сильном поле, чем у (3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазолов. Полученные результаты могут быть полезны при анализе спектральных данных для более сложных ансамблей азолов.

Для ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **15a-e,g-i** проведена оценка влияния изомерии на основные физико-химические свойства, характеризующие их в качестве энергоёмких соединений. Экспериментальными и расчетными методами были оценены следующие параметры: плотность (d), термическая стабильность (T<sub>m</sub> и T<sub>d</sub>), чувствительность к удару (IS) и трению (FS)<sup>4</sup>, а также скорость (D) и давление (P) детонации. Полученные данные представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 –Свойства 3,5-ди(мононитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **15a-e,g-i**.

Соед.	T <sub>m</sub> , °С	T <sub>d</sub> , °С	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>15a</b>	270	335	1.699	356 (1.22)	7.3	26	60	>360
<b>15b</b>	343	343	1.804	324 (1.11)	7.6	29	12	>360
<b>15c</b>	261	313	1.741	346 (1.18)	7.4	27	23	>360
<b>15d</b>	312	312	1.770	332 (1.14)	7.5	28	35	>360
<b>15e</b>	312	312	1.759	319 (1.09)	7.4	27	15	>360
<b>15g</b>	215	288	1.637	356 (1.22)	7.1	24	60	>360
<b>15h</b>	295	295	1.787	329 (1.13)	7.5	28	11	>360
<b>15i</b>	263	263	1.679	341 (1.17)	7.2	25	44	>360
<b>HNS</b> <b>[62]</b>	318	318	1.75	78.2 (0.17)	7.05	22.2	5	240
<b>TNT</b> <b>[76]</b>	80	275	1.647	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360

Плотность энергоёмкого соединения является одной из ключевых характеристик, определяющих его детонационные параметры, поскольку является мерой “концентрации” энергии в единице объема, заключенной в молекуле. Плотность оксадиазолов **15a-e,g-i** была определена экспериментально с использованием гелиевого газ-пикнометра. Полученные значения лежат в диапазоне 1.637–1.804 г/см<sup>3</sup> (таблица 2.2). В ряду исследованных изомеров,

<sup>4</sup> Экспериментальные значения чувствительности к удару (IS) и трению (FS) были определены по нашей просьбе к.т.н. Муравьевым Н.В. (ФИЦ ХФ РАН)

наиболее высокой плотностью обладают оксадиазолы **15b,d,e,h**, содержащие в положении 5 3-нитропиразол-5-ильный фрагмент. Они превосходят по этому параметру гексанитростильбен (HNS), являющийся эталоном термостойкого энергетического соединения.<sup>7</sup>

Твердофазные энтальпии образования региоизомеров **15a-e,g-i** были рассчитаны с помощью метода AIQM1 [135] для газовой фазы и оценкой энтальпии сублимации при помощи модифицированного правила Трутона [136]. Как демонстрирует таблица 2.2, все полученные изомеры обладают высокой положительной энтальпией образования (319–356 кДж/моль) и заметно превосходят по этому показателю HNS и TNT (тринитротолуол).

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) все целевые продукты обладают высокой температурой начала разложения (263–343 °С, рисунок 2.3), и таким образом относятся к термостойким энергоемким соединениям. Следует отметить, что термическая стабильность региоизомеров зависит от строения (рис. 2.3). Наибольшая термостабильность достигается при наличии в положении 3 оксадиазольного цикла 4-нитропиразол-5-ил фрагмента ( $T_d = 335$  °С для **15a**,  $T_d = 343$  °С для **15b** и  $T_d = 313$  °С для **15c**). Наименьшей термостабильностью обладают оксадиазолы содержащие фрагмент 3-нитропиразол-4-ила. Все соединения с такой конфигурацией имеют температуру начала разложения меньше 300 °С (кроме соединения **15c**). Известно, что образование внутримолекулярной водородной связи является фактором, при прочих равных условиях, существенно повышающим термостабильность. [137] По нашему мнению, в случае соединений **15c,g,h,i**, из-за структурных особенностей отсутствует возможность дополнительной стабилизации молекулы за счет образования внутримолекулярных водородных связей незамещенного атома азота пиразол-4-ил заместителя с гетероатомами 1,2,4-оксадиазольного цикла, что приводит к уменьшению термостабильности по сравнению с изомерами **15a,b,d,e**, где такая стабилизация возможна.

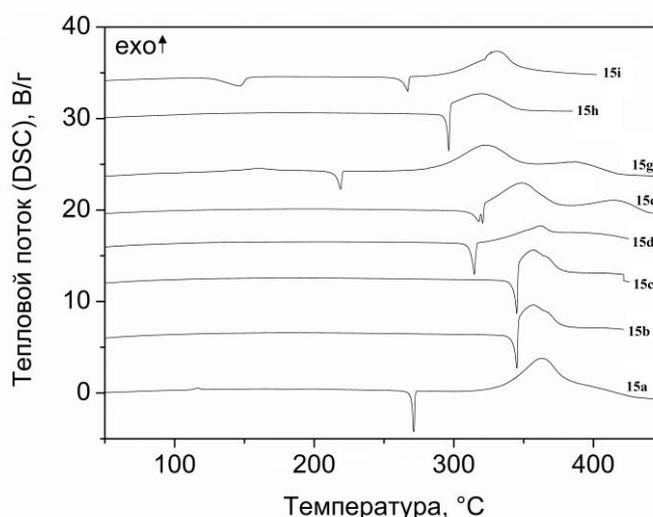


Рисунок 2.3 – ДСК соединений **15a-e,g-i**. Скорость нагрева 5 К/мин

Детонационные характеристики были рассчитаны с использованием набора эмпирических уравнений, реализованных в программе PILEM. [138] Расчетные значения скорости детонации лежат в интервале 7.1–7.6 км/с, а давление детонации – от 24 до 29 ГПа. Все полученные соединения превосходят по детонационным свойствам HNS и TNT (таблица 2.2).

Чувствительность к удару у исследованных соединений лежит в диапазоне 11–60 Дж и по этому параметру они менее чувствительны, чем эталон сравнения HNS. В то же время можно заметить, что региоизомерия оксадиазолов **15a-e,g-i** оказывает существенное влияние на чувствительность к удару. Наиболее высокая чувствительность к удару обнаружена у соединений **15b,e,h** содержащих 5-(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазольный фрагмент. Ни один из полученных изомеров не проявляет чувствительность к трению.

По совокупности параметров (энергетическая эффективность, термостабильность) в исследуемом ряду изомерных соединений наиболее привлекательным оказался 3-(4-нитропиразол-5-ил)-5-(3-нитропиразолил-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (**15b**). Этот изомер обладает наиболее высокой плотностью ( $d = 1.804 \text{ г/см}^3$ ) и температурой начала разложения ( $T_d = 343 \text{ °C}$ ), имея детонационные параметры превосходящие HNS и TNT.

Таким образом, разработан селективный метод синтеза серии региоизомерных N-незамещенных ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов - потенциальных термостойких высокоэнергетических соединений. Показано, что все изученные изомеры по энергетической эффективности, термостабильности и чувствительности к механическим воздействиям лучше, чем гексанитростильбен (HNS). Установлено, что региохимическая модуляция в ряду этих соединений существенно влияет на плотность, термостабильность, чувствительность к механическим воздействиям и энергетическую эффективность, и, таким образом, позволяет, в зависимости от задачи, управлять этими свойствами.

### 2.1.3 Три- и тетранитро-3,5-дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы

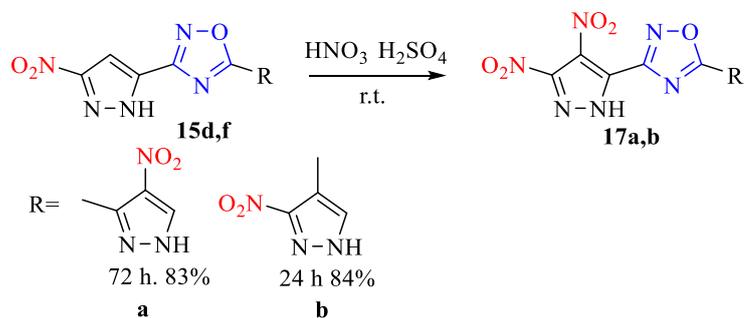
Имея на руках весь ряд изомеров ди-3,5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов представлялось интересным подробно изучить их нитрование для введения дополнительных нитрогрупп.

В общем случае, введение дополнительной нитрогруппы в структуру энергонасыщенного соединения должно приводить к увеличению детонационных параметров за счет увеличения плотности, кислородного баланса, энтальпии образования, но при это часто возрастет механическая чувствительность и уменьшится термическая стабильность. [15] Например, для моно- и динитропиразолов наблюдается именно такая закономерность. [139] Но какими свойствами будет обладать молекула, в которой будут комбинированы моно- и динитропиразольные фрагменты? Возможно ли найти такую позиционную комбинацию нитрогрупп, которая бы обладала высокой стабильностью нитропиразола и энергетической эффективностью динитропиразола?

Реакцию нитрования проводили в смеси конц.  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что условия нитрования пиразольных фрагментов сильно отличаются в зависимости от того, с каким положением 1,2,4-оксадиазольного цикла связан доступный для нитрования 4-незамещенный пиразольный фрагмент.

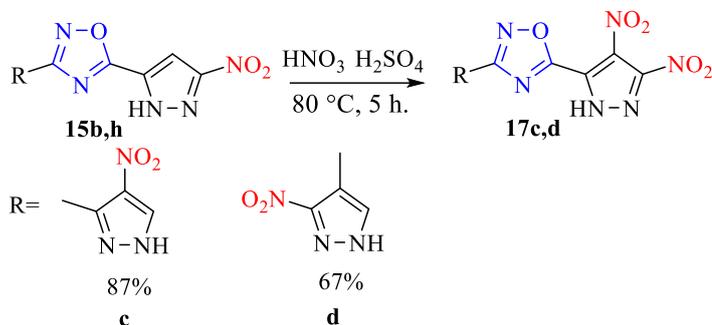
Установлено, что при нитровании пиразольного фрагмента, связанного с положением 3 оксадиазольного цикла (с “N-N” стороны оксадиазола) – в соединениях **15d,f** - реакция легко протекает при комнатной температуре с образованием тринитропроизводных **17a,b** с хорошими выходами (схема 2.10).

Схема 2.10



При попытках ввести дополнительную нитрогруппу в пиразольный фрагмент в положении 5 оксадиазольного цикла (с “N-O” стороны оксадиазола) – в соединения **15b,c**, оказалось, что независимо от времени выдержки, при комнатной температуре полная конверсия исходных соединений не достигается. Однако, при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  реакции приводит к полному превращению исходных соединений с образованием целевых тринитропроизводных **17c,d** (схема 2.11).

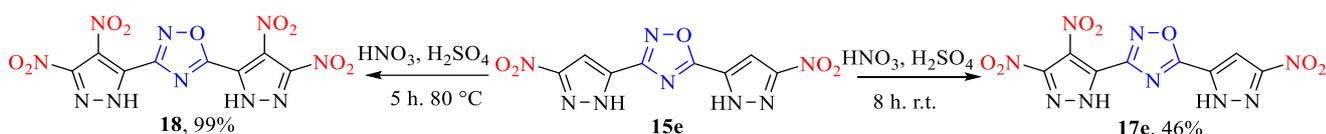
Схема 2.11



Параллельно нашим исследованиям, китайскими авторами было изучено нитрование ди(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазола **15e**. [77] Было показано, что нитрование в серно-азотной смеси при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 часов приводит к тетранитропроизводному **18** с хорошим выходом.

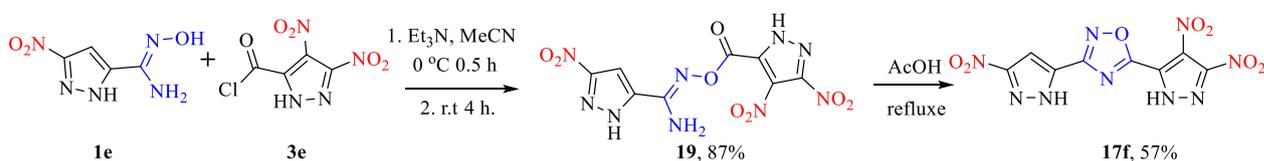
Опираясь на выявленные нами в ходе работы закономерности, мы решили более детально изучить нитрование пиразола **15e**. Так, в случае нитрования ди(3-нитропиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазола **15e** при комнатной температуре в течение 8 часов удастся выделить единственный продукт реакции **17e** – в этом случае нитруется только один пиразольный заместитель, расположенный в положении 3 оксадиазольного цикла. При проведении реакции при более высокой температуре удастся ввести дополнительную группу и во второй пиразол, и с количественным выходом получить тетранитропроизводное **18** (схема 2.12).

Схема 2.12



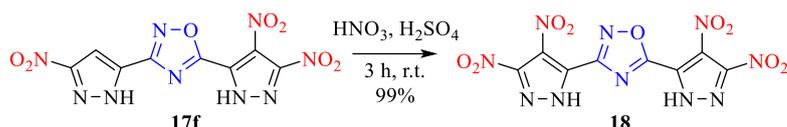
Для проведения анализа свойств ряда дипиразол-1,2,4-оксадиазолов с тремя нитрогруппами было бы полезно иметь весь ряд С-нитросоединений. Последний изомер **17f** не может быть получен нитрованием. Он был синтезирован из хлорангида **3e** и нитропиразоламиноксима **1e** (схема 2.13).

Схема 2.13



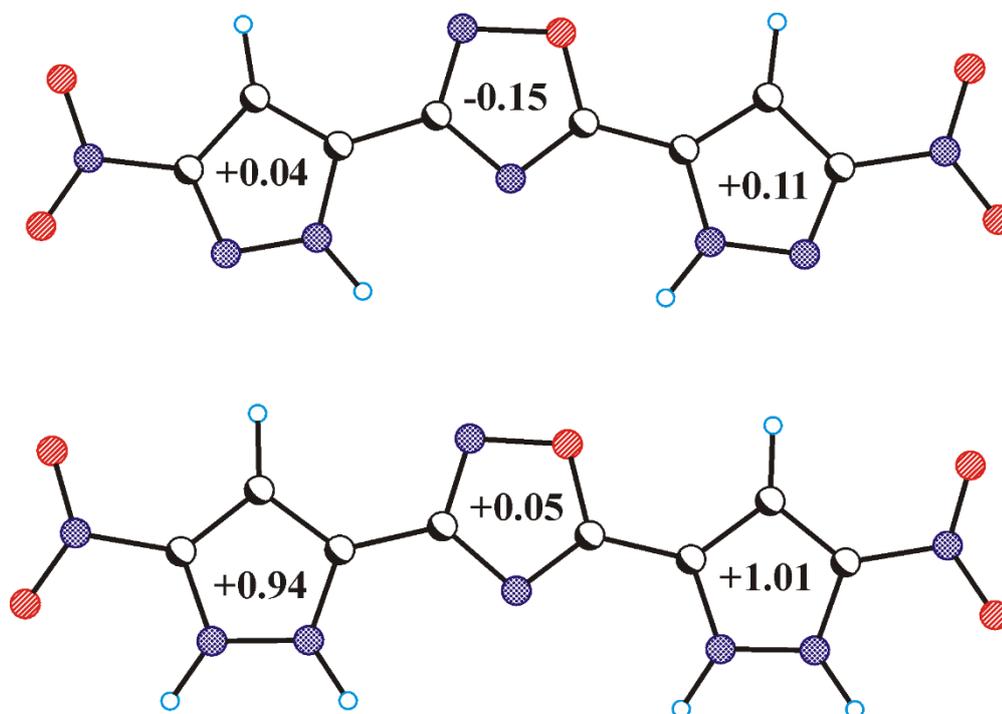
В подтверждении выявленной нами закономерности, нитрование соединения **17f** так же протекало при комнатной температуре и позволило получить тетранитропроизводное **18** с количественным выходом (схема 2.14).

Схема 2.14



Для объяснения различия реакционной способности нитропиразольных фрагментов, связанных с 3- и 5-положениями 1,2,4-оксадиазольного цикла, проведен расчет зарядов по Бейдеру для не протонированной и протонированной формы соединения **15e** (известно, что в

условиях серно-азотной смеси пиразол может существовать в обеих формах [5]). Расчет зарядов показал, что позиция связывания с 1,2,4-оксадиазольным циклом по-разному влияет на связанные с ним пиразольные циклы (рисунок 2.4): нитропиразол в положении 3 является более электроизбыточным как в форме свободного основания, так и в протонированной форме. Как следствие, именно этот пиразольный цикл легче подвергается электрофильной атаке.



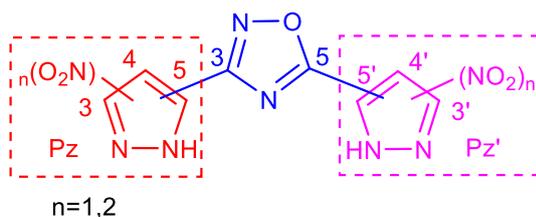
**Рисунок 2.4 – Результат расчета зарядов по Бейдеру для не протонированной (вверху) и протонированной (внизу) формы соединения 15e**

Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии высокого разрешения. Данные о ЯМР спектроскопии соединений **17a-f**, **18** представлены в таблице 2.3. Отнесение сигналов в спектрах дипиразолилоксадиазолов было проведено с использованием двумерных спектров HMBSC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  и HSQC  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ .

На спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  пиразолов **17a-f**, **18** мы наблюдаем лишь сигнал СН пиразольного цикла – NH сигналы пиразолов не наблюдаются, поскольку эти соединения в растворе существуют в депротонированном виде из-за высокой кислотности.

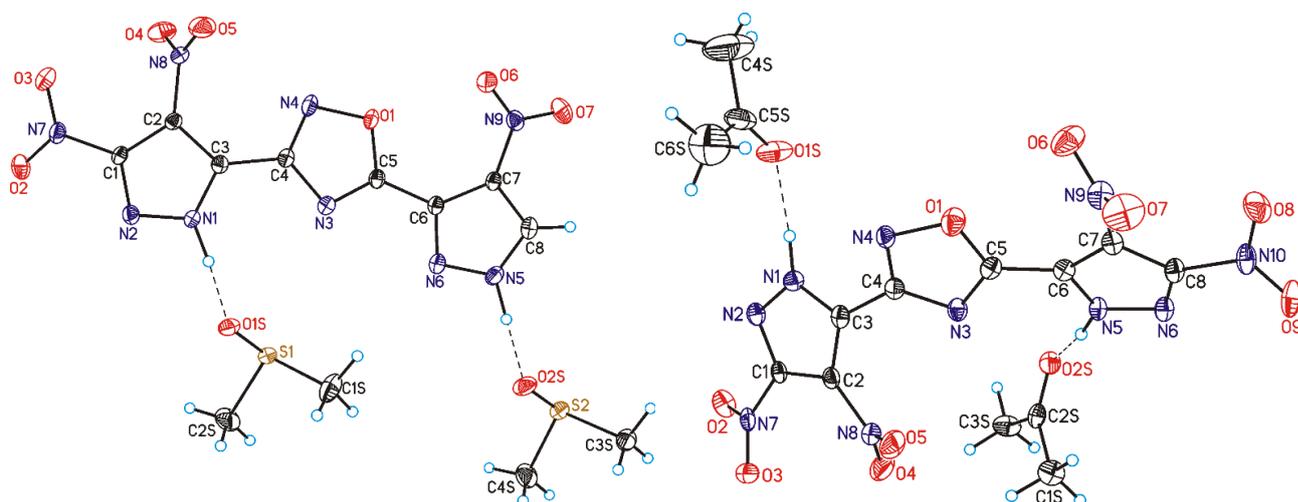
Следует отметить характерную для *N*-незамещенных 3,4-динитропиразолов группу сигналов спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  C(3)-NO<sub>2</sub> ~ 148.0 м.д, C(4)-NO<sub>2</sub> ~ 127.0 м.д, C(5)-Ox ~ 128.5 м.д., [6] наблюдаемую для каждого полученного соединения **2a-f**. Можно отметить, что у динитропиразолов, связанных с 3 положением 1,2,5-оксадиазольного цикла, сигналы C(3) и C(4) находятся в более сильном поле, а сигнал C(5) – в более слабом.

Таблица 2.3 – Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов **17a-f**, **18**.



Соед.	$^1\text{H}$ спектр, $\delta$ , м. д.	$^{13}\text{C}$ спектр, $\delta$ , м. д.							
		1,2,4-оксадиазол		Pz			Pz'		
		C-3	C-5	C-3	C-4	C-5	C-3'	C-4'	C-5'
<b>17a</b>	9.19 (с, H-5')	158.8	169.5	147.5 C-NO <sub>2</sub>	126.4 C-NO <sub>2</sub>	128.3 C-Ox	134.3 C-Ox	130.2 C-NO <sub>2</sub>	132.6 CH
<b>17b</b>	8.91 (с, H-5')	158.5	169.7	147.4 C-NO <sub>2</sub>	126.3 C-NO <sub>2</sub>	128.3 C-Ox	152.9 C-NO <sub>2</sub>	103.0 CH	136.4 C-Ox
<b>17c</b>	9.12 (с, H-5)	162.1	167.1	133.9 C-Ox	132.2 C-NO <sub>2</sub>	132.9 CH	148.3 C-NO <sub>2</sub>	127.1 C-NO <sub>2</sub>	128.4 C-Ox
<b>17d</b>	8.67 (с, H-5)	161.4	166.3	153.0 C-NO <sub>2</sub>	102.1 CH	134.6 C-Ox	148.0 C-NO <sub>2</sub>	126.9 C-NO <sub>2</sub>	128.0 C-Ox
<b>17e</b>	7.95 (с, H-4')	159.8	167.4	148.0 C-NO <sub>2</sub>	126.4 C-NO <sub>2</sub>	129.3 C-Ox	155.8 C-NO <sub>2</sub>	105.5 CH	130.5 C-Ox
<b>17f</b>	7.59 (с, H-4)	160.0	168.3	156.4 C-NO <sub>2</sub>	103.1 CH	132.1 C-Ox	148.6 C-NO <sub>2</sub>	127.1 C-NO <sub>2</sub>	128.8 C-Ox
<b>18</b>	-	158.3	168.8	147.2 C-NO <sub>2</sub>	126.3 C-NO <sub>2</sub>	127.8 C-Ox	148.7 C-NO <sub>2</sub>	127.3 C-NO <sub>2</sub>	128.7 C-Ox

Из всех синтезированных полинитротрициклических соединений монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, получены только для **17a** и **18** (рисунок 2.5). Причем в обоих случаях нам не удалось получить соединения в чистом несольватированном виде. Соединение **17a** кристаллизуется с двумя молекулами ДМСО, в то время как в асимметричную элементарную ячейку трицикла **18** включены две молекулы ацетона. Растворители - ацетон и ДМСО образуют прочные водородные связи с соответствующими целевыми молекулами. Все синтезированные дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы **17** и **18** содержат два сильнокислотных NH-атома пиразольных циклов, которые склонны образовывать водородные связи с сильными нуклеофильными центрами. [140] Молекулы сами по себе содержат такие центры, однако они, вероятно, стерически недоступны, и, как следствие, растворители, содержащие подходящие нуклеофильные центры, включаются в кристаллическую решетку.



**Рисунок 2.5 – Слева: общий вид соединения  $17a \cdot 2SO(CH_3)_2$ , вместе с атомной нумерацией. Справа: общий вид соединения  $18 \cdot 2CO(CH_3)_2$ , вместе с атомной нумерацией. Эллипсоиды тепловых смещений приведены с 50% вероятностью. Водородная связь Молекула...Сольват представлена пунктирной линией**

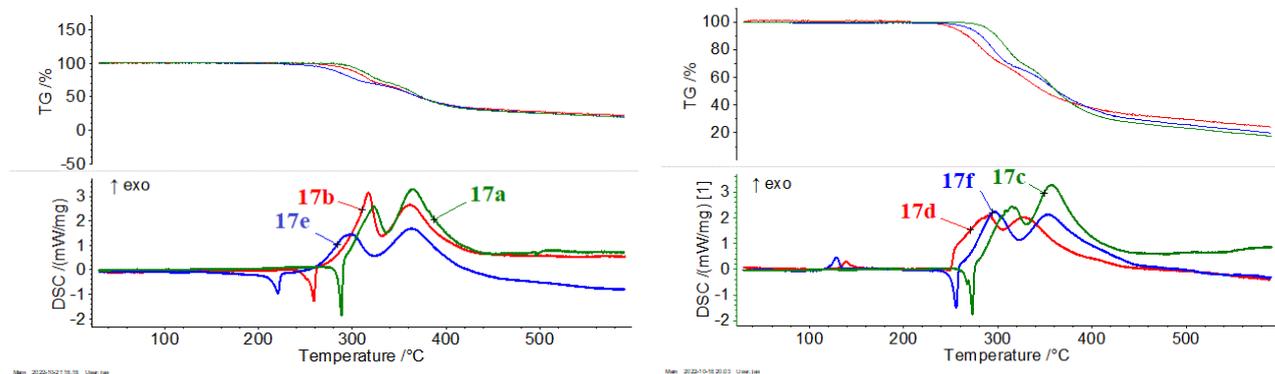
Для оценки влияния изомерии ди(пиразолил)-1,2,4-оксадиазолов **17a-f**, **18** на основные физико-химические свойства, характеризующие их как энергоемкие, экспериментальными и расчетными методами определены следующие параметры: плотность ( $d$ ), термическая стабильность ( $T_m$  и  $T_d$ ), скорость ( $D$ ) и давление ( $P$ ) детонации, чувствительность к удару ( $IS$ ) и трению ( $FS$ ). Полученные данные представлены в таблице 2.4.

По данным ТГ-ДСК установлено, что все полученные соединения, кроме пиразола **17d** разлагаются с плавлением (рисунок 2.6). Установлено, что соединения, имеющие в своей структуре 4-нитропиразольный фрагмент, отличаются более высокой термической стабильностью.

**Таблица 2.4 – Свойства дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов **17a-f**, **18**.**

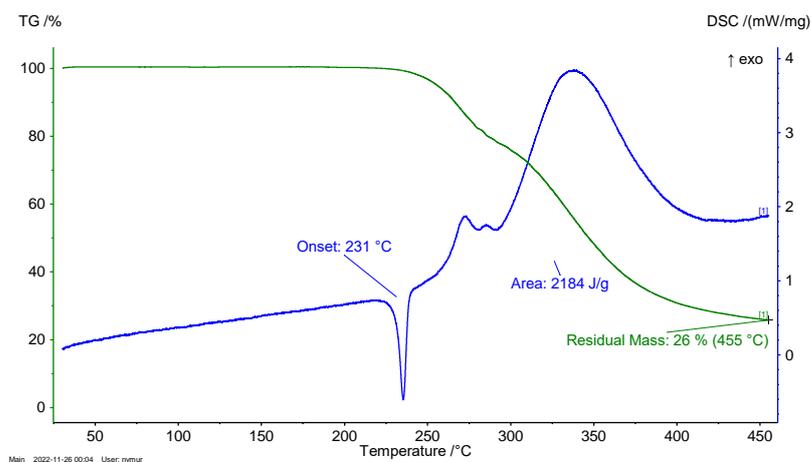
Соед.	$T_m$ , °C	$T_d$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta_f H$ , кДж/моль (кДж/г)	$D$ , км/с	$P$ , ГПа	$IS$ , Дж	$FS$ , Н
<b>17a</b>	284	284	1.738	384 (1.14)	7.7	28	7	> 360
<b>17b</b>	253	253	1.802	400 (1.19)	7.9	30	13	> 360
<b>17c</b>	263	263	1.762	391 (1.16)	7.8	29	11	> 360
<b>17d</b>	-	249	1.715	405 (1.20)	7.6	27	20	> 360
<b>17e</b>	213	213	1.756	385 (1.14)	7.7	28	12	> 360
<b>17f</b>	249	249	1.720	405 (1.20)	7.6	27	20	> 360
<b>18</b>	231	231	1.850	414 (1.08)	8.3	33	5	> 360
<b>TNT</b> <b>[76]</b>	80	275	1.647	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360

Соединения **17d** и **17f** имеют одинаковую температуру начала разложения и проявляют схожий по характеру экзотермический эффект в области 115–125 °С без потери массы по данным ТГ. Для более глубокого исследования данного явления навески по 100 мг соединений **17d** и **17f** нагревали при 140 °С в течение 30 минут. После этого образцы анализировались методами тонкослойной хроматографии и ЯМР <sup>1</sup>H. Каких-либо структурных изменений не наблюдалось, поэтому можно сделать предположение, что наблюдаемые экзотермические эффекты связаны с процессами кристаллизации.



**Рисунок 2.6 – ТГ-ДСК соединений 17a,b,e (слева) и 17c,d,f (справа).**

Отметим, что китайские ученые<sup>27</sup> указывали, что соединение **18** плавится без разложения при температуре 274 °С. Однако, приведенный в работе ТГ-ДСК имеет плохое качество. Полученные в нашем исследовании данные указывают, что соединение **18** начинает разлагаться на 40 градусов ниже – после плавления при 231 °С (рисунок 2.7).



**Рисунок 2.7 – ТГ-ДСК соединения 18.**

Плотность соединений **17a-f** была определена с помощью гелиевого газ-пикнометра, дав значения, лежащие в области 1.715–1.802 г/см<sup>3</sup>. Исходя из полученных данных следует, что в ряду тринитродипиразолил-1,2,4-оксадиазолов **17a-f** большую плотность в целом имеют соединения, имеющие 3,4-динитропиразольный фрагмент в 3 положении 1,2,4-оксадиазольного цикла.

Расчет энтальпии образования соединений **17a-f**, **18** осуществлялся методом AIQM1 [135] для газовой фазы и оценкой энтальпии сублимации при помощи модифицированного правила Трутона [136] (таблица 2.4). Соединения **17a-f** характеризуются положительной энтальпией образования: 384–405 кДж/моль. Тетранитродипиразолил-1,2,4-оксадиазол **18** обладает энтальпией образования 414 кДж/моль и превосходит по энтальпии ди- и тринитро-1,2,4-оксадиазолы **15a-e,g-i** (таблица 2.2) и **17a-f**. Можно отметить, что хотя увеличение количества нитрогрупп приводит к росту энтальпии на моль соединения, увеличение молекулярной массы при введении дополнительной нитрогруппы приводит к тому, что энтальпия образования, выраженная на единицу массы практически не меняется в ряду ди-, три- и тетранитропроизводных и лежит в интервале 1.08–1.22 кДж/г.

Расчет детонационных параметров соединений **17a-f**, **18** был осуществлен с помощью набора уравнений, реализованных в программе PILEM. [138] Расчетные значения скорости детонации соединений лежат в области 7.6–8.3 км/с, а давление детонации в области 26–33 ГПа.

Соединения **17a-f**, **18** не проявляют чувствительности к трению. Чувствительность к удару у тринитродипиразолил-1,2,4-оксадиазолов **17a-f** выше, чем у TNT и лежит в диапазоне 7–20 Дж. Наиболее высокой чувствительностью обладают соединения, содержащие 4-нитропиразольный фрагмент. По нашим данным соединение **18** обладает чувствительностью к удару на уровне RDX и HMX, что значительно ниже, чем указано в работе китайских исследователей (33 Дж). [77] Как отмечалось в литературном обзоре, данные о чувствительности к удару полученные в разных лабораториях зачастую не совпадают, что зависит от множества факторов при проведении эксперимента. [76] Однако, настолько сильные различия в чувствительности позволяет усомниться в полученных этими авторами результатах.

Таким образом, разработаны методы синтеза три- и тетранитропроизводных дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов. Изучено нитрование 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов и показано, что условия и результат нитрования зависят от способа сочленения C(4)-незамещенного пиразольного фрагмента и 1,2,4-оксадиазольного цикла. Изучены спектральные и химико-физические свойства всех полученных соединений. Установлены закономерности зависимости свойств ряда тринитродипиразолил-1,2,4-оксадиазолов от их строения.

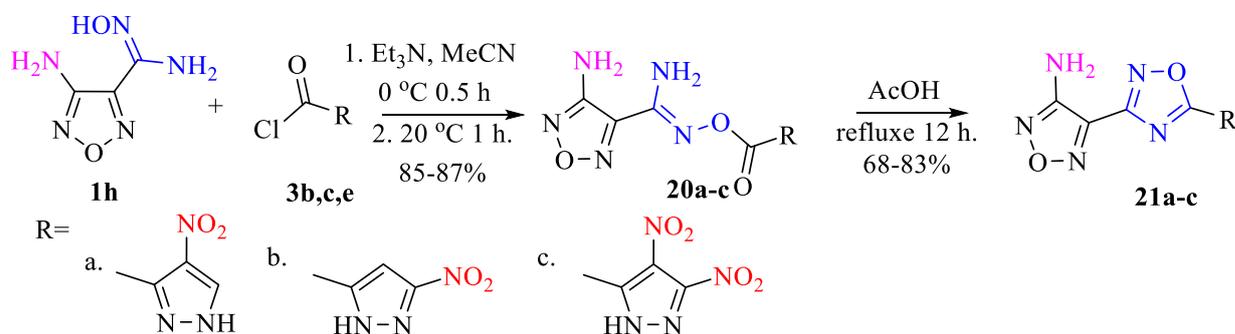
### 2.1.4 3-(Фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы [141]

Далее исследована замена одного из нитропиразольных фрагментов на фуразановый. Поскольку фуразановый цикл обладает существенно большей энтальпией образования, чем пиразол (217 кДж/моль для фуразана [113] и 105.4 кДж/моль для пиразола [8]) мы ожидали существенного увеличения детонационных характеристик в целевых системах.

Для формирования целевого гетероциклического каркаса пиразолил-1,2,5-оксадиазолил-1,2,4-оксадиазола мы воспользовались разработанными при синтезе арилпиразолил-1,2,4-оксадиазолов и дипиразолил-1,2,4-оксадиазолов методами. Так, удобным билдинг-блоком для создания фуразанил-1,2,4-оксадиазолов является доступный 3-аминофуразанил-карбоксамидоксим **1h**.

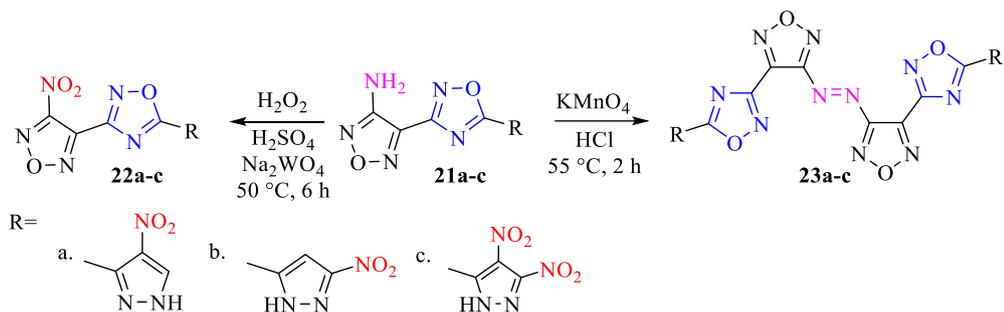
На первой стадии осуществляется ацилирование амидоксима **1h** соответствующими хлорангидридами нитропиразолкарбоновых кислот **3b,c,e** в MeCN в присутствии Et<sub>3</sub>N (схема 2.15). Реакция протекает в типичных условиях, давая ациламидоксимы **20a-c** с выходами 85–87%. Последующее замыкание ациламидоксимов **20a-c** в соответствующие 1,2,4-оксадиазолы **21a-c** проводили кипячением в AcOH в течение 12 ч.

Схема 2.15



Окисление аминогруппы при фуразановом цикле в соединениях **21a-c** позволило синтезировать соответствующие нитро- и азофуразаны (схема 2.16). При окислении аминогруппы мы опирались на известные стратегии подбора окислительных реагентов. [67, 142, 143] Обработка аминов **21a-c** смесями 37% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [142] при 50 °C приводит к получению нитросоединений **22a-c** за 6 часов с высокими выходами. При обработке аминифуразаны **21a-c** KMnO<sub>4</sub> в HCl [143] удалось осуществить окислительную димеризацию и получить азофуразаны **23a-c**.

### Схема 2.16



Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии высокого разрешения, а строение соединений **22a,b** однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Для динитропиразола **22c** вырастить кристалл не удалось. Более того, в отличие от мононитропиразолов **22a,b**, динитропиразола **22c** представляет собой гигроскопичное вещество, растекающееся при комнатной температуре. Попытки получить его в устойчивом твердом виде не увенчались успехом, поэтому его физико-химические свойства не определялись.

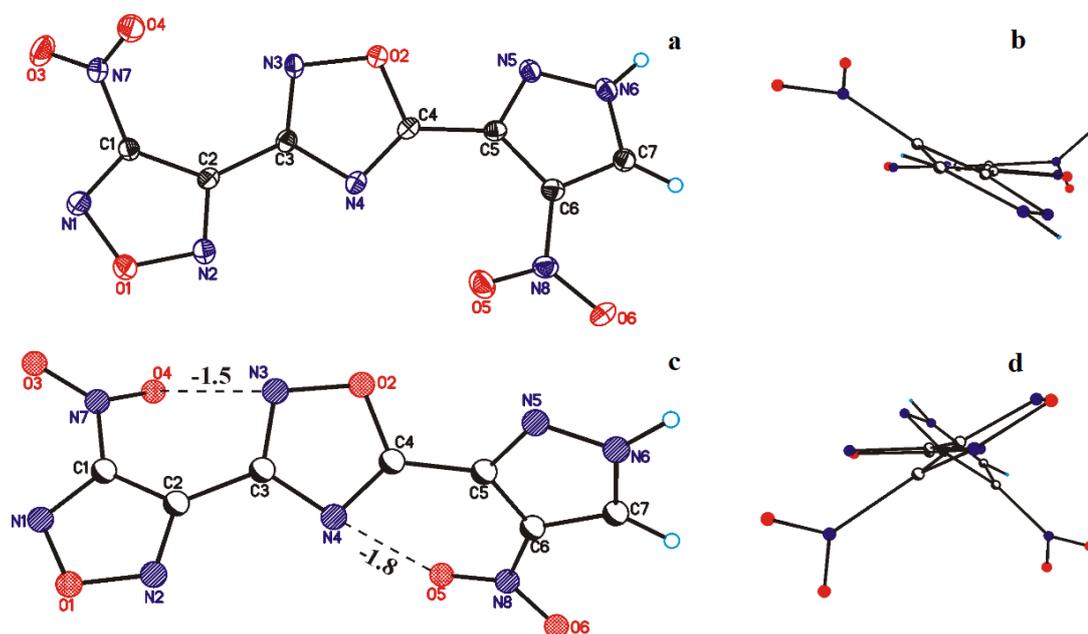
В процессе выполнения этой работы соединение **22c** было получено китайскими авторами нитрованием нитропиразола **22b**. Агрегатное состояние полученного продукта в статье не указано. Мы воспроизвели приведенную методику, но столкнулись с теми же проблемами при выделении, что и в случае окисления амина **21c**.

В кристалле соединения **22a** присутствует одна независимая молекула, имеющая уплощенное строение (рисунок 2.8, таблица 2.5). Следует отметить, что соединение **22a** было также охарактеризовано в работе китайских авторов, однако в работе была рассмотрена [78] другая полиморфная форма, а рентгеноструктурный эксперимент были весьма низкого качества. Изомер **22b** содержит две симметрично-независимые молекулы (A и A'), одна из которых (A) плоская, в то время как нитрофуразановый фрагмент молекулы A' значительно развернут относительно плоскости оставшейся части молекулы (рисунок 2.9, таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Значение торсионных углов, определяющих конформацию молекул **22a,b**.

Торсионный угол	Соединение <b>22a</b>		Соединение <b>22b</b>		
	РСА	Расч.	Мол. A, РСА	Мол. A', РСА	Расч.
O4-N7-C1-C2	-35.0(3)	-38.0	13.0(2)	10.2(2)	37.6
C1 C2 C3-N4	177.0(2)	153.2	173.5(2)	-131.3(2)	-152.7
N4-C4-C5-C6	-25.6(4)	-41.2	-167.3(2)	176.3(2)	179.5
C6-C7-N8-O5	-	-	7.1(2)	2.0(2)	0.1
C7-C6-N8-O5	160.8(2)	163.5	-	-	-

Для анализа влияния упаковки на геометрию молекул проведен квантово-химический расчет изолированных молекул с последующим анализом распределения электронной плотности в терминах топологической теории "Атомы в молекулах" [144] с использованием программы AIMAll и корреляции между энергией внутримолекулярного невалентного контакта и функцией плотности потенциальной энергии  $V(r)$  в критической точке связи ( $E_{int} = \frac{1}{2}V(r)$ ). [145, 146] Квантово-химические расчеты изолированных молекул проводили с использованием функционала M052X и трехрасщепленного базисного набора по программе GAUSSIAN. [147] Указанные приближения позволяют достаточно точно описать строение и энергетические свойства полинитрогетероциклов.



**Рисунок 2.8 – Общий вид молекулы (две проекции) соединения 22a. По данным РСА (a,b) и данным квантово-химических расчетов (c,d). Справа приведен вид сбоку. Для экспериментальной структуры атомы приведены в виде эллипсоидов атомных смещений с вероятностью 50%. Невалентные контакты в рассчитанной структуре показаны штрихами и приведены энергия контактов в ккал/моль.**

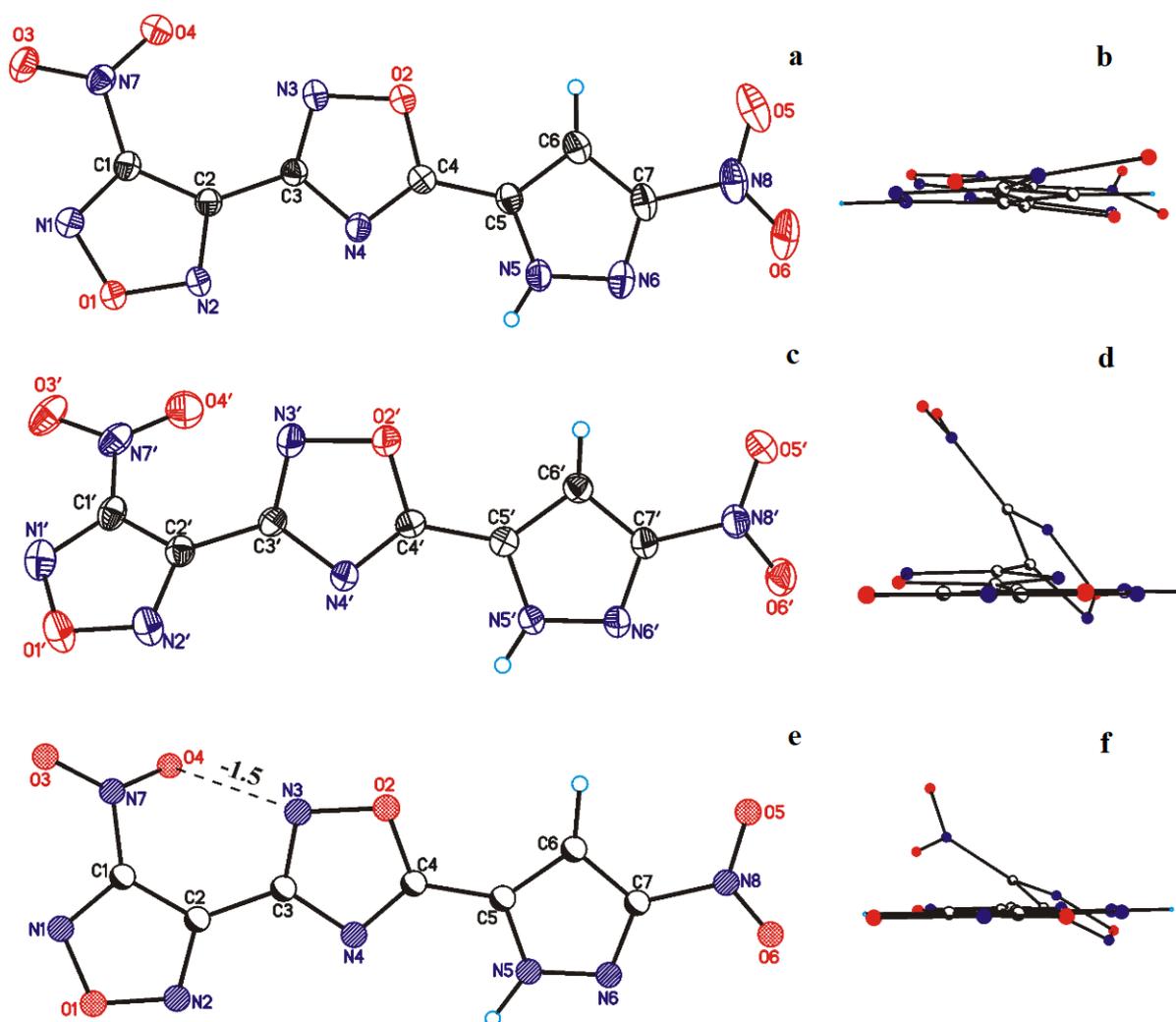
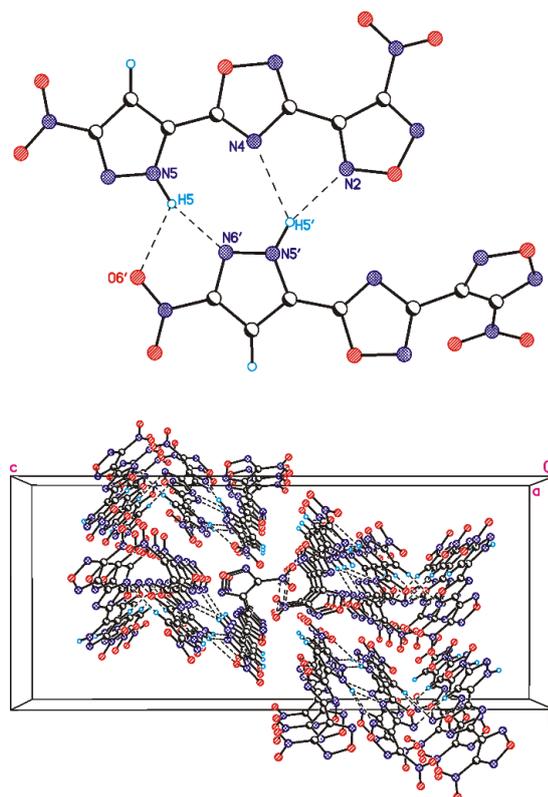


Рисунок 2.9 – Общий вид молекулы (две проекции) соединения **22b**. Данные РСА для независимых молекул А (а, b) и А' (с, d) и данные квантово-химических расчетов (е, f).

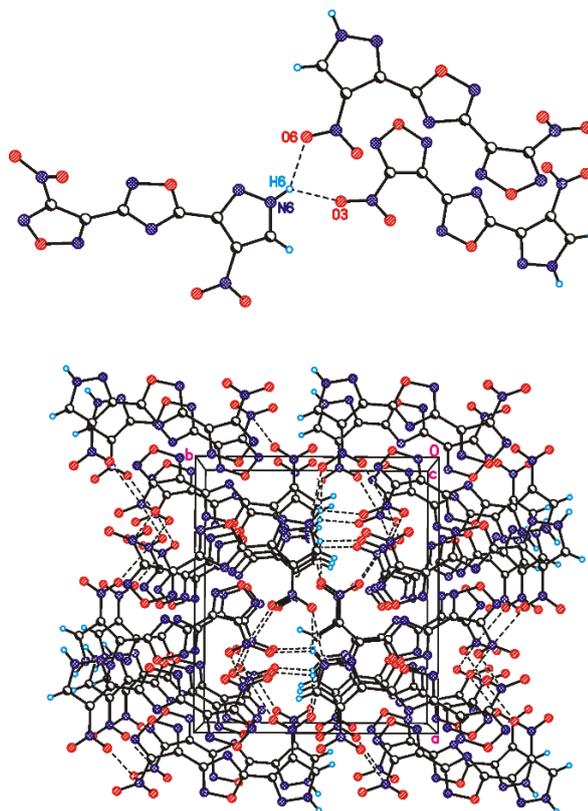
Для экспериментальных структур атомы приведены в виде эллипсоидов атомных смещений с вероятностью 50%. Не валентный контакт в рассчитанной структуре показан штриховой линией и приведена энергия контакта в ккал/моль.

Согласно расчетам в изолированном состоянии обе молекулы не плоские (рисунок 2.8 и 2.9, таблица 2.5). Нитрофуразановый фрагмент не копланарен центральному оксадиазольному циклу и нитрогруппа не лежит в плоскости фуразана. Остальная часть молекулы имеет плоское строение для соединения **22b** и является неплоской в соединении **22a**. Такое строение, как показал топологический анализ, стабилизировано внутримолекулярными невалентными взаимодействиями между атомами кислорода нитрогрупп и атомами азота центрального оксадиазольного фрагмента (рисунок 2.9). Энергия этих контактов достаточно значима, однако при образовании кристалла такие взаимодействия могут разрушаться под действием межмолекулярных сил. Одной из наиболее существенных причин отличия молекулярного строения в кристалле от такового в изолированном состоянии является образование в кристалле

межмолекулярных водородных связей с участием NH-группы пиразольного цикла. В кристаллической структуре соединения **22b** симметрично независимые молекулы связаны в достаточно прочный димер, стабилизированный четырьмя Н-связями (рисунок 2.10). По нашему мнению, именно это взаимодействие определяет наблюдаемые в кристалле конформации молекул, и оно ответственно за образование двух симметрично независимых молекул. В кристалле соединения **22a** также образуются многочисленные Н-связи (рисунок 2.11), но в качестве акцепторов протона выступают менее нуклеофильные атомы кислорода нитрогрупп, и такие связи несколько слабее. По-видимому, этим фактом объясняется большая плотность кристаллов соединения **22a**. Например, анализ полиморфных форм парацетамола показал, что полиморф, стабилизированный более прочными Н-связями, менее плотный. [148] Широко известен тот факт, что вода плотнее чем лед, в котором образуются более прочные Н-связи. В ряде работ, касающихся анализа кристаллических упаковок энергоемких соединений, также упоминалось об отрицательном влиянии прочности межмолекулярных водородных связей на плотность кристаллов. [149]



**Рисунок 2.10 – Н-связанный димерный ассоциат и фрагмент упаковки кристаллической структуры соединения 22b.**



**Рисунок 2.11 – Водородные связи и фрагмент упаковки кристаллической структуры соединения 22а.**

Для оценки основных физико-химических свойств, характеризующих этот тип соединений в качестве энергоемких, для соединений **22a,b** и **23a-c** экспериментальными и расчетными методами были установлены следующие параметры: плотность ( $d$ ), термическая стабильность ( $T_d$ ), скорость ( $D$ ) и давление ( $P$ ) детонации, чувствительность к удару ( $IS$ ) и трению ( $FS$ ). Полученные данные представлены в таблице 2.6.

**Таблица 2.6 – Свойства соединений 22a,b и 23a-c.**

Соед.	$T_m$ , °C	$T_d$ , °C	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta_f H$ , кДж/моль (кДж/г)	$D$ , м/с	$P$ , ГПа	$IS$ , Дж	$FS$ , Н
<b>22a</b>	179	256	1.814	445 (1.51)	8.0	32	25	360
<b>22b</b>	129	260	1.749	437 (1.48)	7.9	30	6	270
<b>23a</b>	-	229	1.738	1134 (2.16)	7.6	30	21	>360
<b>23b</b>	231	231	1.75	1127 (2.15)	7.7	30	29	>360
<b>23c</b>	205	205	1.688	1262 (2.06)	7.8	27.2	12	360
<b>TNT</b> <b>[76]</b>	80	275	1.647	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360

Экспериментально определённые (с помощью гелиевого газ-пикнометра) значения плотностей соединений **22a,b** и **23a-c** находятся в интервале 1.69–1.81 г/см<sup>3</sup> при комнатной температуре. Для нитрофуранов **22a,b** эти значения неплохо согласуются с плотностями, полученными из РСА и приведенными к комнатной температуре с использованием коэффициента 1.035 [149] и равные 1.798 и 1.757 г/см<sup>3</sup> для **22a** и **22b**, соответственно. Для динитропиразола **23c** пикнометрическая плотность оказалось ниже, чем у моонитропиразолов **23a,b** и составила 1.688 г/см<sup>3</sup>.

Расчет энтальпии образования соединений **22a,b** и **23a-c** осуществлялся с помощью метода AIQM1 [135] для газовой фазы и оценкой энтальпии сублимации при помощи модифицированного правила Трутона. [136] Энтальпии образования нитрофуранов **22a,b** составляют 445 и 437 кДж/моль соответственно. Азофураны выделяются более высокой энтальпией образования 1127–1262 кДж/моль. Полученные значения превосходят энтальпии полученных ранее дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы **15**, **17** и **18**.

Детонационные параметры соединений **22a,b** и **23a-c** рассчитывали в приложении PILEM. [138] Расчетные значения скорости детонации составляют 7.8–8.1 км/с, а давление детонации в точке Чепмена–Жуге – 27–32 ГПа.

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) температуры начала разложения соединений **22a,b** и **23a-c** составляют 205–260 °С. Несмотря на снижение термической стабильности в сравнении с ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолами **15**, нитропроизводные **22a,b** могут быть отнесены к термостойким соединениям ( $T_d > 250$  °С). [62]

Большинство из полученных соединений обладают чувствительностью к механическим воздействиям на уровне TNT, за исключением производного **22b**. Его относительно высокая чувствительность к удару по сравнению с изомером **22a**, по-нашему мнению, может быть обусловлена наличием в соединении меньшего числа упрочняющих внутримолекулярных нековалентных взаимодействий [137] (рис. 2, 3).

Таким образом, нами разработаны эффективные методы синтеза нитро- и азопроизводных 3-(4'-R-3'-фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов. Показано, что полученные соединения по энергетической эффективности превосходят TNT, имея сопоставимые значения механической чувствительности.

В результате нами разработаны селективные методы синтеза представительной библиотеки изомерных арил- и гетарилполинитропиразолил-1,2,4-оксадиазолов. Используемые методы основаны на комбинации двух подходов:

А) Гетероциклизация соответствующих пиразоламидоксимов и/или хлорангидридов пиразолкарбоновых кислот, содержащих нитрогруппы в заданных положениях.

Б) Кислотное нитрование сформированного гетероциклического каркаса.

Ряд полученных соединений изучен в качестве энергоемких. Показано, что в полученном ряду есть мощные, термостойкие соединения, сочетающие высокую положительную энтальпию образования и низкую механическую чувствительность.

## 2.2 Региоизомерные 3-[5-(динитропиразолил)-1,2,4-триазолил]-4-нитрофуразаны [150]

Как следует из литературного обзора, комбинирование молекул пиразола и 1,2,4-триазола в структуре С-С-связанных энергоемких ансамблей является одной из наиболее часто применяемых стратегий при синтезе новых энергоемких соединений в последние несколько лет. Полученные соединения характеризуются сочетанием высокой энергетической эффективности и термической стабильности, а также низкой чувствительностью к механическим воздействиям.

Настоящая глава посвящена синтезу 1,2,4-триазолил-фуразанов, содержащих изомерные 3,4- или 3,5-динитропиразольные группы и изучению их свойств. По нашему мнению, удобным способом получения таких производных является формирование 1,2,4-триазольного цикла при реакции метил 4-аминофуразан-3-карбимидата (**24**) с гидразидами пиразолкарбоновых кислот и последующим введением нитрогрупп.

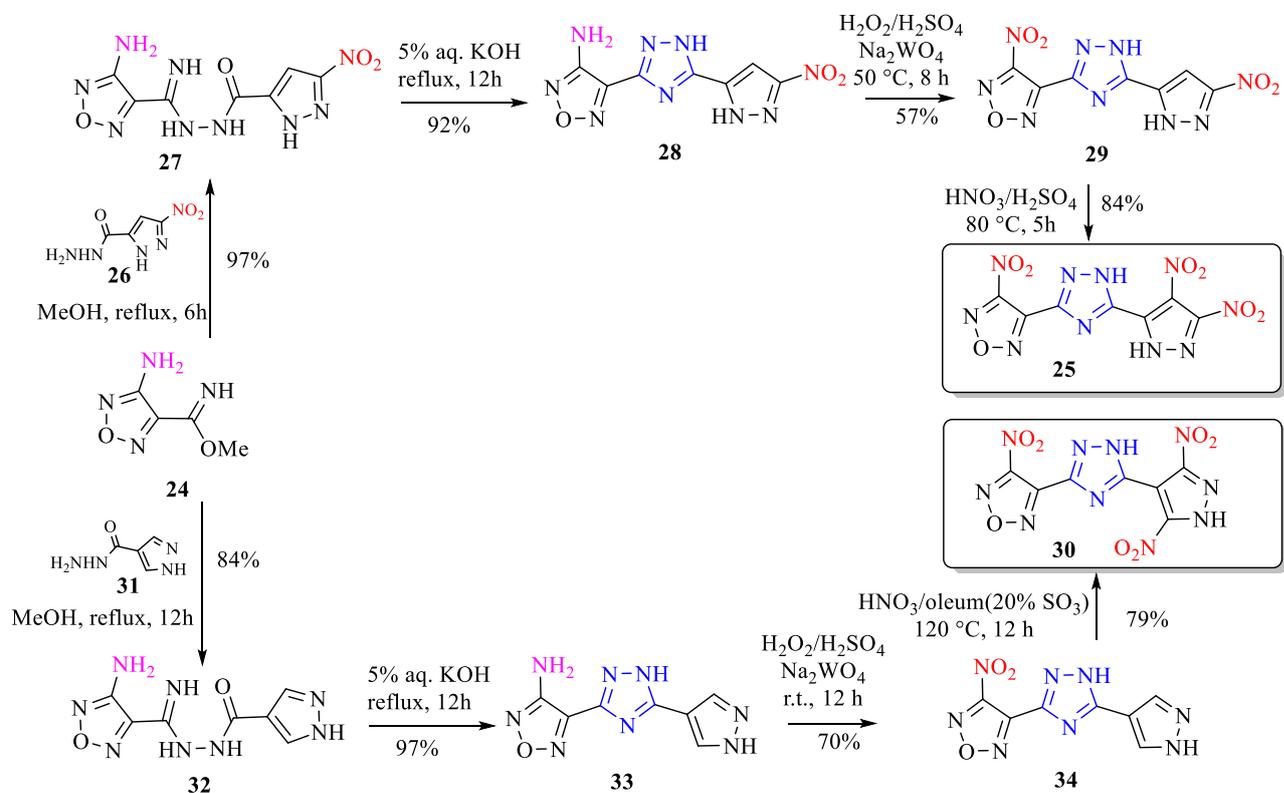
В процессе работы над диссертацией был опубликован синтез одного из таких изомеров (соединение **95** в литературном обзоре) [56], однако, приведенные авторами физико-химические свойства этого соединения (таблица 1.11) заставили нас усомниться в их корректности.

На схеме 2.17 приведен синтез региоизомера **25**, содержащего 3,4-динитропиразольный фрагмент. На первом этапе смесь соединения **24** и 5-нитро-1*H*-пиразол-3-карбогидразида (**26**) в метаноле кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч, что давало ациламидразон **27**, который затем циклизовали кипячением в 5% водном растворе КОН в 1,2,4-триазол **28**. Окисление аминогруппы фуразанового цикла в соединении **28** смесью 35%  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Na}_2\text{WO}_4$  привело к нитрофуразану **29** с хорошим выходом. Нитрование незамещенного положения 4 в пиразольном кольце соединения **29** смесью конц.  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$  при 80 °С в течение 5 ч дало целевой тринитропродукт **25** с выходом 84%. Таким образом, соединение **25** было получено в 4 стадии с суммарным выходом 43%.

Синтез региоизомера **30** с 3,5-динитропиразольным фрагментом осуществлялся аналогично (схема 2.17). На первой стадии при реакции фуразана **24** с 1*H*-пиразол-4-карбогидразидом получали ациламидразон **32**, который при циклизации давал триазол **33** с необходимым изомерным гетероциклическим каркасом. Окисление аминогруппы фуразана осуществляли аналогично соединению **28**. При этом получили нитрофуразан **34** с высоким выходом (70%). В отличие от нитрования соединения **29**, введение нитрогруппы в положения 3 и 5 пиразольного цикла соединения **34** требует использования значительно более жестких условий реакций. Так,

получить целевой ансамбль **30** с высоким выходом удалось лишь при использовании смеси 20% олеума и 100% азотной кислоты при температуре 120 °С. Выход соединения **30** на 4 стадии, исходя из соединения **24**, составил 45-47% в серии опытов.

Схема 2.17



Ранее [56] соединения **30** было получено с использованием несколько иного подхода: изомер **30** был получен с выходом 41% с использованием аналогичной последовательности реакций, но исходя из 4-аминофуразан-3-карбогидрида и этил 1*H*-пиразол-3-карбимидата, т.е. из предшественников с “обратным” расположением реакционных групп.

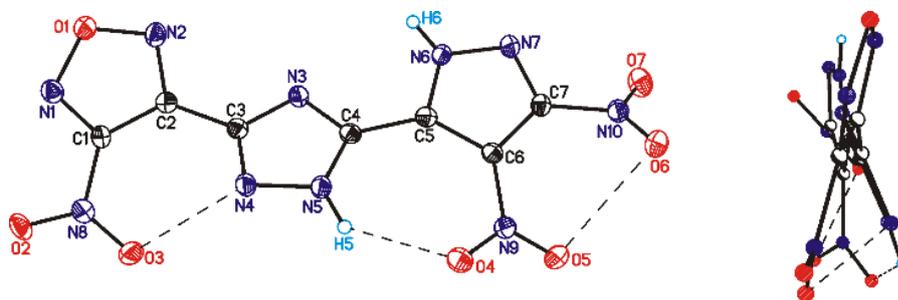
Все полученные соединения **25**, **27–30**, **32–34** были охарактеризованы методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>14</sup>N спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **25**, **27–29**, содержащих пиразол-3-ильный фрагмент, имеется семь сигналов, тогда как в спектрах их изомеров **30**, **32–34**, содержащих симметричный пиразол-4-ильный фрагмент, присутствует шесть сигналов. Для пиразольного фрагмента сигнал атома углерода, связанного с триазольным фрагментом, во всех случаях смещен в более слабое поле для 3-изомера (131.0–134.4 м.д.) относительно 4-изомера (99.8–108.6 м.д.).

При исследовании свойств полученных региоизомеров нами найдено, что стабильность изомеров **25** и **30** существенно различается. Изомер **25** может храниться в неизменном виде в

условиях окружающей среды, тогда как изомер **30** очень гигроскопичен (о чем не сообщалось в работе [56]) и быстро поглощает влагу из воздуха.

Мы задались вопросом, существуют ли различия в молекулярных структурах и кристаллической упаковке изомеров **25** и **30**, отвечающие за столь различные свойства. Кристаллы изомера **25** рентгеновского качества были выращены медленным испарением раствора этого соединения в 100% азотной кислоте. В то же время, попытки вырастить не сольватированное соединение **30** оказались безуспешными; например, из 100% азотной кислоты были получены монокристаллы его гидрата. Некоторое время назад китайские исследователи сообщили о рентгеновской структуре изомера **30**, который кристаллизовался в виде сольвата с ДМСО. [56]

Асимметричная элементарная ячейка **25** содержит одну молекулу. Она принимает несколько неплоскую геометрию (рисунок 2.12), что отражено в ненулевых значениях торсионных углов C1-C2-C3-N4 ( $36,5^\circ$ ) и N5-C4-C5-C6 ( $21,4^\circ$ ) между фуразановым и триазольным, а также триазольным и пиразольным циклами, соответственно. Обе нитрогруппы на пиразольном звене немного выходят за пределы плоскости кольца, тогда как нитрофуразановый фрагмент является плоским. Эта взаимная ориентация молекулярных фрагментов приводит к появлению укороченных нековалентных внутримолекулярных контактов O...O(N) и N-H...O (рисунок 2.12).



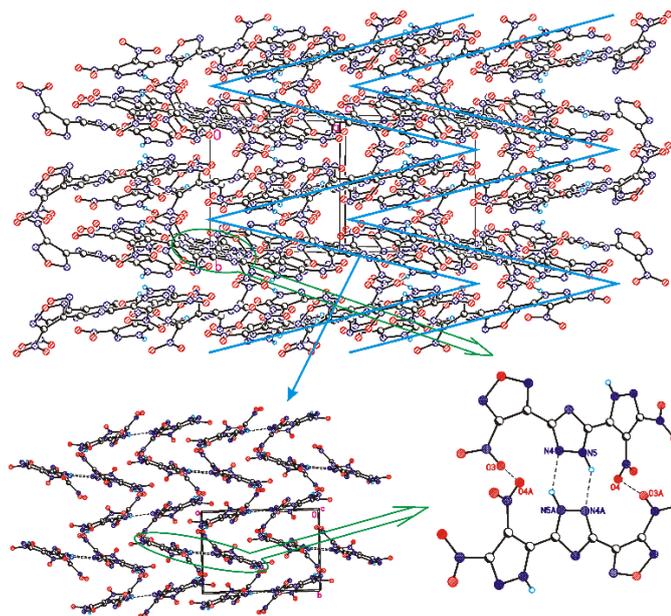
**Рисунок 2.12 – Молекулярная структура соединения **25**. Справа показан вид с боку.**

**Атомы приведены в виде эллипсоидов атомных смещений с вероятностью 50%.**

**Укороченные нековалентные контакты показаны пунктирными линиями.**

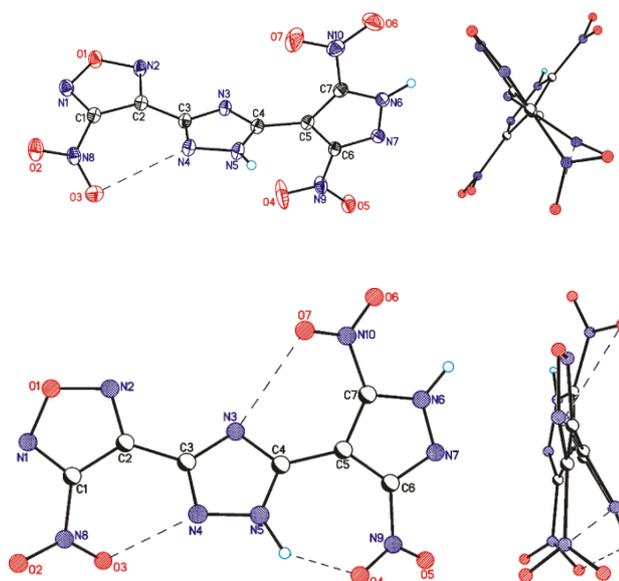
В кристалле соединения **25** самые сильные межмолекулярные взаимодействия обусловлены водородными связями. Водородная связь с участием центрального триазольного кольца связывает молекулы в centrosymmetric димеры, в которых молекулы взаимодействуют посредством двух водородных связей и нитро...нитро-контактов (рисунок 2.13). С помощью связей N-H...O димеры образуют слои (рисунок 2.13), которые характеризуются сильно гофрированной поверхностью. Помимо водородных связей, молекулы в кристалле связаны несколькими относительно сильными взаимодействиями, обеспечиваемыми контактами O... $\pi$ ,

что приводит к образованию трехмерной структуры (рисунок 2.13), состоящей из взаимопроникающих слоев, что приводит к плотной упаковке. Плотность чистого соединения **25** при 100 К составляет 1.93 г/см<sup>3</sup>. Хотя с формальной точки зрения кристаллическая упаковка соединения **25** слоистая, её сильно гофрированная и взаимопроникающая структура препятствует скольжению таких слоев друг по другу при внешнем воздействии, что может приводить к деформационным напряжениям. [151] Вероятно, это одна из причин относительно высокой чувствительности к удару (см. ниже).



**Рисунок 2.13 – Вверху: Фрагмент кристаллической упаковки соединения **25**; слои с водородными связями обозначены синей пунктирной линией. Внизу слева: Вид слоя с водородными связями, проекция на плоскость *ab* (справа). Внизу справа: димер с N-H...N-связями.**

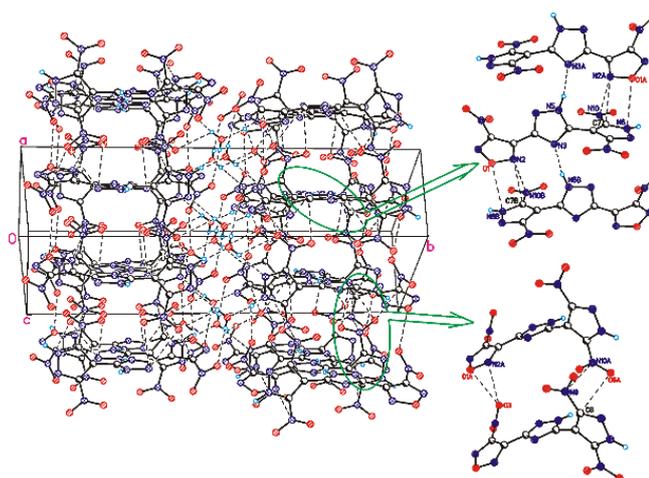
Гидрат соединения **30** имеет неплоское строение: 3,5-динитропиразольный фрагмент расположен практически перпендикулярно относительно центрального триазольного кольца, а нитрогруппы пиразола лежат в его плоскости (рисунок 2.14). Для сравнения, геометрия изолированной молекулы **30** была оптимизирована в рамках приближения M052X/def2-tzvp с последующим топологическим анализом рассчитанной электронной плотности в терминах теории «Атомы в молекулах». [144] Расчетная геометрия изолированной молекулы отличается от экспериментальной конформации в основном относительной ориентацией триазольных и пиразольных колец и степенью инпланарности динитропиразольного звена. Наблюдаются три внутримолекулярных притягивающих взаимодействия: между нитрогруппами и центральным триазольным кольцом (O3...N4 и O7...N3) и водородная связь N5-H5...O4 (рисунок 2.14).



**Рисунок 2.14 – Молекулярная структура соединения 30 по данным рентгеновского анализа 30·Н<sub>2</sub>О (вверху). Рассчитанная геометрия изолированной молекулы 30 (внизу). Боковой вид показан справа. Тесные нековалентные контакты обозначены пунктирными линиями.**

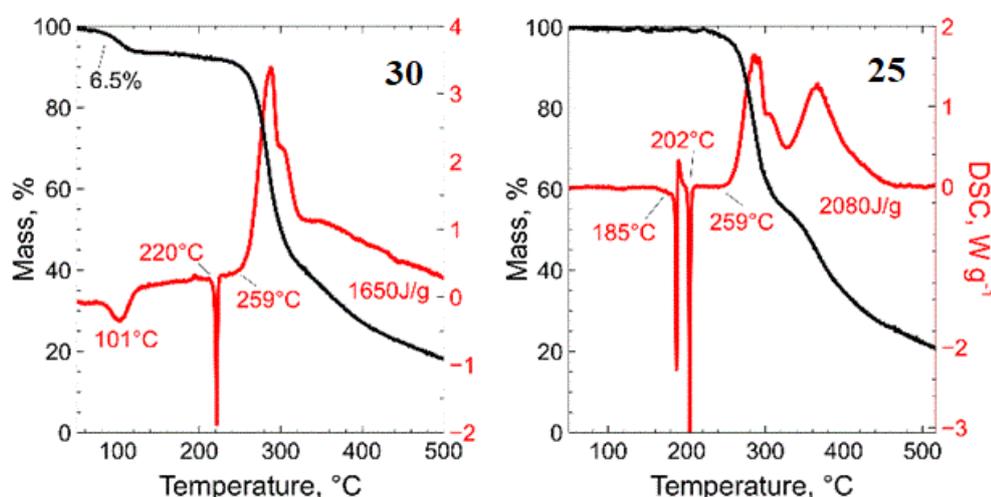
В кристаллах гидрата соединения **30** молекулы связаны O(N)⋯O, O⋯π, водородной связью и связью Ван-дер-Ваальса. Типы межмолекулярных взаимодействий были определены путем анализа всех близких и укороченных контактов, которые молекула образует со своим окружением в кристалле. В 30·Н<sub>2</sub>О молекулы **30** соединены в цепочки посредством водородной связи N5-H5⋯N3 вдоль направления [1,0,1] (рисунок 2.15). Эти цепочки соединены друг с другом контактами O⋯π, что приводит к образованию слоев, параллельных плоскости *ac*. Молекулы воды соединяют молекулы **30** внутри и между слоями водородными связями, образуя трехмерную структуру с водородными связями.

Из 12 соседей молекулы **30** пять являются молекулами воды. Одна из них образует сильную водородную связь с протоном N-H пиразольного кольца, в то время как все остальные взаимодействия намного слабее. Однако роль взаимодействий «молекула⋯молекула» в кристалле 30·Н<sub>2</sub>О гораздо более выражена. Молекулы связаны между собой прочной водородной связью и стекинг-взаимодействиями O⋯π и π⋯π, на долю которых приходится 75% общей энергии межмолекулярного взаимодействия.



**Рисунок 2.15 – Слева: Фрагмент кристаллической упаковки соединения  $30 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Справа: Вид цепей с водородными связями (вверху) и димер, связанный взаимодействиями  $\text{O} \cdots \pi$  и  $\pi \cdots \pi$ , ответственными за межцепочечную связь (внизу). Все нековалентные контакты обозначены пунктирными линиями.**

Соединения **25,29,30** были проанализированы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) при линейном нагреве. Термическое поведение соединения **30** представлено на графиках ДСК/ТГА (рисунок 2.16). Оказалось, что оно значительно сложнее, чем то, что описано в работе китайских авторов. [56] На термограмме видно, что существует три термических события, первое из которых представляет собой пик удаления воды, второе — точку плавления  $220^\circ\text{C}$ , за которым следует экзотерма, начинающаяся примерно при  $259^\circ\text{C}$ . Такое поведение типично для сольватов с водой (гидратов), но, что удивительно, китайские авторы не наблюдали точек плавления или потери массы из-за дегидратации.



**Рисунок 2.16 – Термическое поведение изомера 30 (левый график) и 25 (правый график), скорость нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .**

Для более подробного изучения термического поведения соединения **25** образец нагревали чуть выше точки плавления, а затем охлаждали до комнатной температуры внутри ДСК прибора – образец не кристаллизовался при охлаждении. Затем проводили повторный нагрев. В результате предварительная обработка образца исключила как этап дегидратации, так и точку плавления. Этот график ДСК оказался похожим на опубликованный ранее. [56] Более высокая температура начала разложения, о которой сообщают авторы, может быть связана с более высокой скоростью нагрева (эти данные не указаны). Важно отметить, что образец соединения **30**, высушенный в вакууме при 150 °С до постоянного веса, после охлаждения в окружающей атмосфере восстанавливает содержание воды в течение 15–30 мин.

Соединение **25** демонстрирует два эндотермических эффекта, характеризующихся плавлением, сопровождающимся полиморфными переходами, и начинает разлагаться при 259 °С, т. е. аналогично изомеру **30**. Оба изомера **25** и **30** демонстрирует хорошую термическую стабильность по сравнению с эталонным RDX (204 °С).

Твердофазные энтальпии образования изомеров **25**, **29** и **30** были рассчитаны методом AIQM1 для газовой фазы [135] и оценкой энтальпии сублимации по модифицированному правилу Трутона [136]. Небольшая разница между изомерами **25** и **30** соответствует увеличению энергии из-за стерических групповых взаимодействий в молекулах, которая изменяется при позиционной изомеризации. Как показано в таблице 2.7 значения энтальпии образования полученных соединений (530–574 кДж/моль), значительно выше, чем у эталонных TNT и RDX. Следует также отметить, что для соединения **30** ранее было опубликовано завышенное значение энтальпии образования (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Свойства соединений **25**, **29** **30** в сравнении со свойствами RDX, TNT и **30** [56]

Соед.	T <sub>m</sub> , °С	T <sub>d</sub> , °С	d, г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>25</b>	202	259	1.89	522 (1.78)	8.5	35	7	>360
<b>29</b>	149	237	1.711	574 (1.70)	7.7	28	27	>360
<b>30</b>	220	259	1.79	530 (1.57)	8.2	31	4.4	>360
<b>30</b> [56]	302	320	1.889	789 (2.34)	9.1	36.7	35	288
<b>TNT</b> [76]	80	275	1.647	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360
<b>RDX</b> [76]	204	204	1.806	68 (0.31)	8.8	34	10	130

Наглядную иллюстрацию влияния изомерии на плотность можно проследить, сравнив соединения **25** и **30** (таблица 2.7). Плотность изомера **25** больше плотности изомера **30** на 0.1 г/см<sup>3</sup> (т.е. разница в плотности составляет 5.3%).

Используя расчетные значения энтальпии образования и экспериментально определенные значения плотности для полученных соединений были рассчитаны детонационные характеристики с использованием набора эмпирических уравнений.[138] Параметры детонации для соединения **29** и изомеров **25** и **30** значительно выше, чем у эталонного TNT, и немного ниже, чем у RDX. С уточненной энтальпией образования и плотностью энергетические характеристики изомера **30** оказались не столь высокими, как сообщалось изначально. [56] В то же время, более плотный региоизомер **25** обладает существенными преимуществами – он является негигроскопичным, имеет хорошую термическую стабильность и достаточно высокую скорость детонации.

Чувствительность к удару соединения **30**, по данным авторов работы [56], составляет 35 Дж, что ниже, чем у TNT (30 Дж). Несмотря на то, что в данной работе, как и в работе китайских авторов, экспериментальные значения чувствительности к удару и трению определялись с использованием стандартных методов, [152, 153] был получен совершенно иной результат. Чувствительность к удару сухого соединения **30**, измеренная нами, составляет 4.4 Дж, что больше, чем у RDX (10 Дж). Примечательно, что чувствительность образца, оставленного на воздухе в течение 15 мин, снижается до 7.8 Дж. Таким образом, наше исследование показало, что соединение **30** более чувствительно, чем сообщалось ранее. Как показано в таблице 2.7, негигроскопичный изомер **25** и даже моонитропиразол **29** оба более чувствительны, чем это указывалось ранее для региоизомера **30**, но менее чувствительны, чем наш высушенный региоизомер **30**.

Таким образом, нами синтезированы региоизомерные энергетические соединения с фуразан-триазол-пиразольным каркасом, которые различаются способом сочленения и типом замещения в пиразольном фрагменте. Физические и энергетические свойства двух изомеров, полученных нами впервые: 3-[5-(3,4-динитро-1*H*-пиразол-5-ил)-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразана (**25**) и недавно описанного 3-[5-(3,5-динитро-1*H*-пиразол-4-ил)-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразана (**30**), были детально исследованы и выявлены существенные различия между ними.

### 2.3 Нитропиразолил-фуроксаны [154]

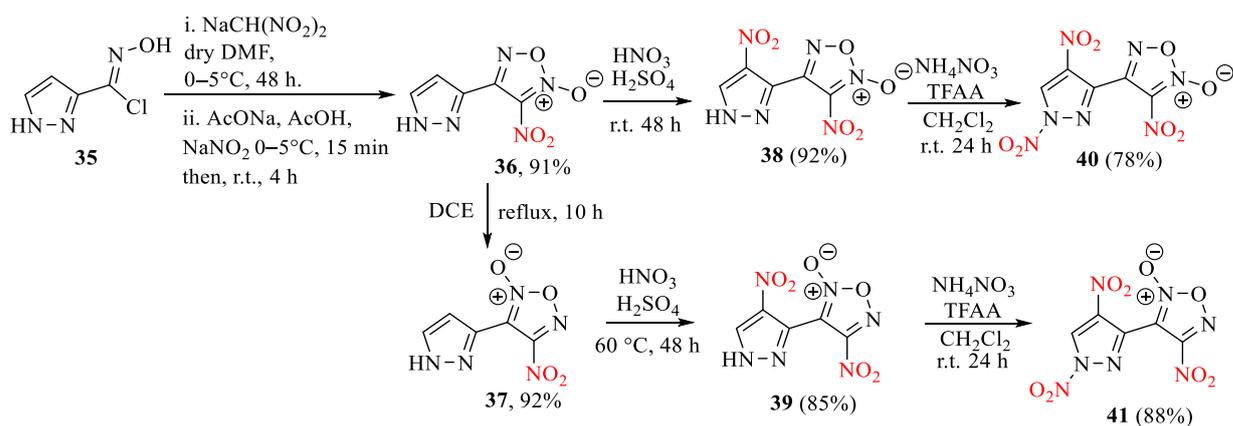
Как следует из литературного обзора, многие производные нитропиразолов, связанных С-С связью с другими пятичленными гетероциклами, рассматривались в последние годы в качестве энергоемких соединений. Однако, на момент начала нашей работы, пиразолилфуроксаны не были представлены ни одним примером. Полученный в работе [106] (см. гл. 1.2.2)

пиразол-фуроксан, на сегодняшний день является единственным описанным в литературе примером и был получен не в результате направленного синтеза, а как неожиданный продукт деструктивного нитрования. Кроме того, публикация этого соединения была осуществлена позже нашей статьи, посвященной пиразол-фуроксанам.

1,2,5-Оксадиазол-2-оксид (фуроксан) является одним из наиболее высокоэнтальпийных полиазотистых гетероциклов.[155] По сравнению с другими азолами он так же выделяется высоким содержанием активного кислорода внутри цикла и широко используется в синтезе новых энергоемких соединений. В то же время производные фуроксана зачастую обладают достаточно высокой чувствительностью к удару и трению. По нашему мнению, использование комбинации пиразола, который, как правило, образует термически и механически стойкие продукты, и фуроксана, выделяющегося высоким содержанием энергии, представляется весьма перспективной для создания молекулы со сбалансированными характеристиками.

Пути синтеза целевых энергетических пиразол-фуроксанов представлены на схеме 2.18. Наш подход основан на использовании в качестве стартового соединения известного из литературы хлороксима пиразола **35**. [31] На первой стадии соединение **35** вводили в реакцию с двумя эквивалентами натриевой соли динитрометана в ДМФА и, не выделяя интермедиат, проводили нитрозирование по ранее разработанной методике. [156, 157] При этом происходила циклизация с образованием 3-нитрофуроксанового фрагмента. В результате с высоким выходом получали пиразол-фуроксан **36**, который далее изомеризовали кипячением в дихлорэтаноле с получением 4-нитрофуроксана **37**.

Схема 2.18

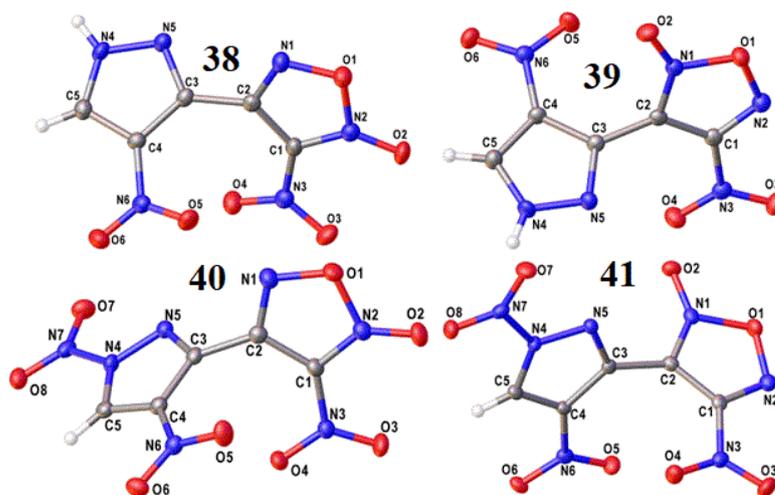


Далее в пиразольный цикла 3(4)-пиразол-4(3)-нитрофуроксанов вводились нитрогруппы. Для это было изучено нитрование пиразол-фуроксанов **36** и **37** смесями  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что реакция протекает по-разному в зависимости от положения N-оксидного фрагмента фуроксанового цикла. Так, нитрование соединения **36**, где N-оксидная функция удалена от пиразольного цикла, протекает гладко при комнатной температуре с образованием соединения **38**. В случае соединения **37**, где N-оксидная функция сближена с пиразольным

циклом, при действии серно-азотной смеси только при повышенной температуре удается ввести нитрогруппу в пиразольное кольцо с образованием нитропиразола **39**. В обоих случаях целевые 4-нитропиразолы **38** и **39** удалось получить с высоким выходом.

Пиразол кардинально отличается от других NH-азолов способностью образовывать термически и гидролитически стойкие N-нитросоединения. Для увеличения энергосодержания полученных ансамблей были разработаны методы получения изомерных 1,4-динитропиразолил-нитрофуроксанов. Для этого 4-нитропиразолы **38** и **39** вводили в реакцию нитрования со смесью нитрат аммония-трифторуксусный ангидрид в хлористом метиле. [101] В обоих случаях реакция протекала в течение суток при комнатной температуре. В результате, с высокими выходами были получены тринитропроизводные пиразолилфуроксанов **40** и **41**.

Пиразолилфуроксаны **36–41** были полностью охарактеризованы методами ИК- и мультаядерной ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа. Структуры изомеров **38–41** были однозначно подтверждены рентгеноструктурным исследованием (рисунок 2.17).<sup>5</sup>

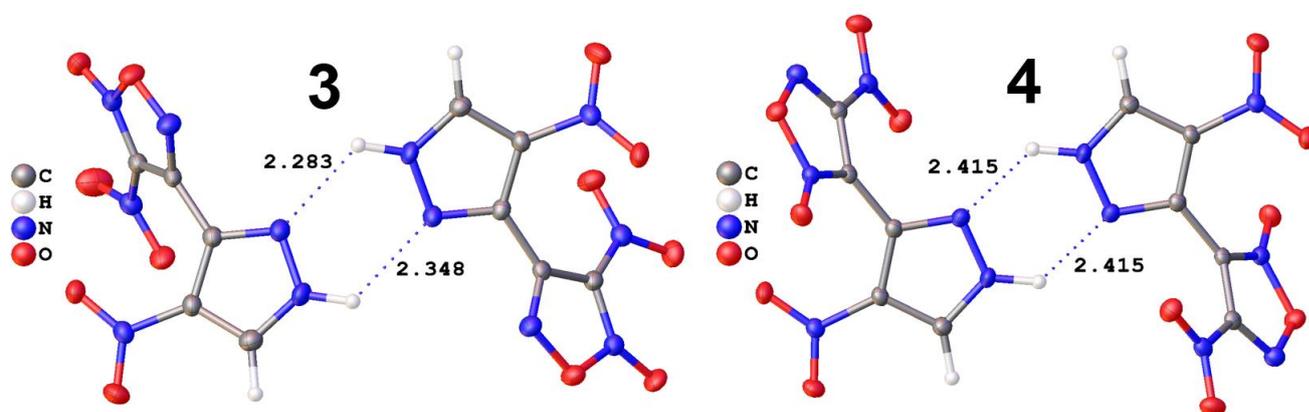


**Рисунок 2.17 – Молекулярная структура соединения **38–41** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью**

Во-первых, следует отметить, что в кристаллах молекулы соединения **38**, **40** и **41** находятся в цисоидной форме, тогда как ансамбль **39** обладает трансоидной конформацией. Торсионные углы C1–C2–C3–C4 равны 47.0 и  $-60.1^\circ$  в **38** (для двух независимых по симметрии молекул),  $65.5^\circ$  в **39**,  $-132.4^\circ$  в **40** и  $-60.5^\circ$  в **41**. Оптимизация всех четырех молекул в газовой фазе, начиная с геометрий, наблюдаемых в кристаллических структурах, демонстрирует отсутствие выраженного влияния кристаллической упаковки на их геометрию. Среднеквадратичное

<sup>5</sup> Квантово-химические расчеты в этом разделе по нашей просьбе выполнены д.ф.–м.н. И. В. Ананьев (ИНЭОС РАН)

смещение для неводородных атомов между кристаллической и газовой конформациями не превышает 0.197 Å (для **40**), в то время как соответствующая разность энергий между полностью релаксированной структурой и экспериментальной геометрией с оптимизированными положениями атомов водорода всегда меньше 4.3 ккал/моль. Таким образом, упомянутое значительное вращение двух гетероциклических фрагментов относительно друг друга, очевидно, является следствием взаимодействия между стерическим отталкиванием и  $\pi$ -сопряжением между пиразольными и фуросановыми фрагментами. Примечательно, что геометрические критерии (см. значения торсионных углов выше) свидетельствуют о том, что  $\pi$ -сопряжение несколько более выражено в соединениях **38** и **39**. Наряду с наличием межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{N}$  в соответствующих кристаллах (рисунок 2.18), это может служить объяснением более высокой температуры разложения **38** и **39** по сравнению с **40** и **41** (таблица 2.8).



**Рисунок 2.18 – Димеры, соединенные водородными связями, в кристаллической структуре соединений **38** и **39****

Помимо водородных связей в **38** и **39**, кристаллические упаковки всех четырех соединений стабилизированы рядом межмолекулярных  $\pi\cdots\pi$ ,  $\text{N}\cdots\pi$ ,  $\pi\cdots\text{O}$  и  $\pi\cdots\pi$  взаимодействий. Согласно расчетам CE-V3LYP/6-31G(d) энергий парного межмолекулярного взаимодействия [158, 159], мотивы упаковки аналогичны в кристаллах **40** и **41**, где молекулы объединены в слои. В то же время, в кристалле **38** присутствуют бесконечные цепочки молекул, тогда как в **39** не обнаружено никакого расширенного мотива упаковки. Это разнообразие межмолекулярного связывания наряду со сложностью поверхностей Хиршфельда и не позволяет использовать стандартный протокол [160, 161] для анализа влияния кристаллической упаковки на значения чувствительности к удару (IS) (таблица 2.8).

Тем не менее, сравнивая региоизомеры, можно сделать некоторые выводы о связи между внутримолекулярными и межмолекулярными структурными особенностями и значениями чувствительности к удару. Изомеры, имеющие меньшие значения чувствительности к удару в

обоих типах региоизомерных пар (а именно, **39** и **41**), имеют экзоциклический атом кислорода фуроксана, расположенный ближе к пиразольному кольцу. Можно отметить, что эти изомеры также характеризуются более низкими энергиями кристаллической решетки ( $-41.4$  и  $-37.4$  ккал/моль для **39** и **41** против  $-38.7$  и  $-34.8$  ккал/моль для **38** и **40** соответственно). Это означает, что межмолекулярные взаимодействия в их кристаллах сильнее, что приводит к более выраженному перераспределению молекулярных электронных плотностей (большей деформации электронной структуры молекул). [162] Довольно большая разница в значениях IS между **40** и **41** ( $8.0$  и  $2.8$  Дж соответственно) может быть также объяснена путем сравнения значений плотности кристалла: более плотный кристалл **41** ( $1.930$  против  $1.877$  г/см<sup>3</sup> для **40**) более чувствителен к внешним стимулам. Значения плотности молекул **40** и **41** очень похожи в газовой фазе (изолированное состояние):  $1.556$  и  $1.552$  г/см<sup>3</sup> (рассчитано с использованием молекулярных объемов, заключенных в  $0.0004$  а.е. изоповерхности электронной плотности на уровне PBE0/def2TZVP). Это означает, что наблюдаемая разница в плотностях кристаллов этих региоизомеров является прямым результатом их кристаллической упаковки, и она также отражена в коэффициентах упаковки ( $75\%$  для **40** и  $76\%$  для **41**). Наконец, подход взаимодействующих квантовых атомов [163] (приближение PBE0) был использован для оценки прочности внутримолекулярной связи между эксплозифорными нитрогруппами и гетероциклами. Было обнаружено, что так называемая энергия взаимодействия *in situ* [164] коррелирует со значениями IS в каждой региоизомерной паре, т. е. взаимодействие с эксплозифорной группой слабее в соединениях с более высокой чувствительностью к удару. Например, это значение для взаимодействия между группой  $N_3O_3O_4$  и остальной молекулой равно  $-128.4$  и  $-131.1$  ккал/моль для более чувствительных региоизомеров **39** и **41**, тогда как оно ниже для менее чувствительных региоизомеров **38** и **40** ( $144.6$  и  $143.0$  ккал/моль).

Для оценки основных физико-химических свойств, характеризующих этот класс соединений в качестве энергоемких, для соединений **38–41** экспериментальными и расчетными методами были установлены следующие параметры: плотность ( $d$ ), термическая стабильность ( $T_d$ ), скорость детонации ( $D$ ), метательная способность ( $\eta$ ), чувствительность к удару (IS) и трению (FS). Полученные данные представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Свойства соединений **38–41**

Соед.	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	[N+O], %	Ω <sub>CO</sub> , %	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	η	IS, Дж	FS, Н
<b>38</b>	153	182	1.85	74.4	0	322 (1.33)	8.6	0.94	5	260
<b>39</b>	134	178	1.83	74.4	0	331 (1.37)	8.4	0.92	3.0	160
<b>40</b>	125	160	1.88	78.7	+13.9	430 (1.50)	8.9	1.01	8	50
<b>41</b>	131	160	1.9	78.7	+13.9	435 (1.52)	9.1	1.03	2.8	60
<b>HMX</b> [76]	280	278	1.90	81.1	0	81 (0.27)	9.2	1.00	8	130
<b>PETN</b> [76]	141	181	1.78	78.5	15.2	-543 (-1.72)	8.4	0.94	3	70

Кривые ДСК для региоизомеров **38–41** показаны на рисунке 2.19. Соединения плавятся в диапазоне 125–153 °С, а при дальнейшем нагревании экзотермически разлагаются. Введение N-нитрогруппы ожидаемо снижает температуру плавления. Два изомера 3-нитрофуроксана (**38, 40**) имели небольшой горб после плавления, по-видимому, указывающий на термическую изомеризацию, ранее наблюдавшуюся для моноциклических и фенилзамещенных фуроксанов. [165] После плавления оба типа изомерных пар разлагались аналогично, что дополнительно подтверждает гипотезу термической изомеризации.

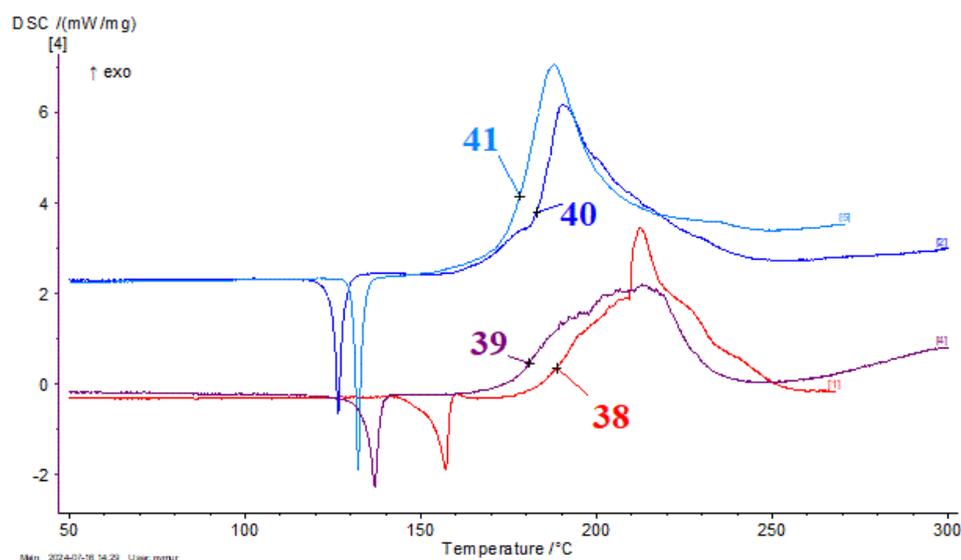


Рисунок 2.19 – Термическое поведение региоизомерных пар: **38** (красная кривая), **39** (фиолетовая кривая), **40** (синяя кривая) и **41** (голубая кривая), скорость нагрева 5 °С/мин.

Чувствительность к удару полученных соединений варьируется от уровня ТЭНа (3 Дж) до уровня, характерного для нитраминов (RDX и HMX, ~ 8 Дж). Значения чувствительности к удару в пределах ошибки не зависят от количества нитрогрупп в пиразольном цикле, но зависят от положения N-оксидного фрагмента в фуроксановом кольце. Напротив, значения чувствительности к трению близки для обоих типов изомерных пар, что показывает, что число нитрогрупп является более важным фактором, чем их положение заместителей.

Все пиразолилфуроксаны **38–41** имеют высокую положительную энтальпию образования (322–435 кДж/моль), что наряду с высокой плотностью, сбалансированным молекулярным составом и хорошим кислородным балансом приводит к высоким энергетическим характеристикам (таблица 2.8). В целом, по скорости детонации соединения **38–41** приближаются к октогену, а по метательной способности N-нитрованные соединения **40** и **41** даже немного превосходят октоген (его метательная способность принята за единицу).

Таким образом, нами впервые разработаны методы синтеза новых энергоемких ансамблей на основе комбинации пиразола и фуроксана, обогащенных эксплозифорными нитрогруппами. Синтезированные соединения обладают высоким уровнем вариабильности молекулярного строения, достигаемого региоизомерией N-оксидного фрагмента в фуроксановом кольце, что приводит к привлекательному сочетанию физико-химических свойств и высоких энергетических характеристик. Показано, что использование 3-нитрофуроксанового фрагмента снижает механическую чувствительность целевых гибридных соединений, по сравнению с 4-нитрофуроксановым, в обоих типах полученных региоизомерных пар, сохраняя при этом детонационные характеристики на том же уровне.

## 2.4 Нитропроизводные пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов

Как упоминалось ранее (глава 1.2.1) использование аннелированных гетероциклов при создании энергоемких соединений приводит к увеличению плотности, энтальпии образования, термостабильности и, как правило, снижению чувствительности к механическим воздействиям. В частности, недавно показано, что ряд пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов (РТ), содержащих нитрогруппы представляют интерес в качестве энергоемких соединений. [90-94]

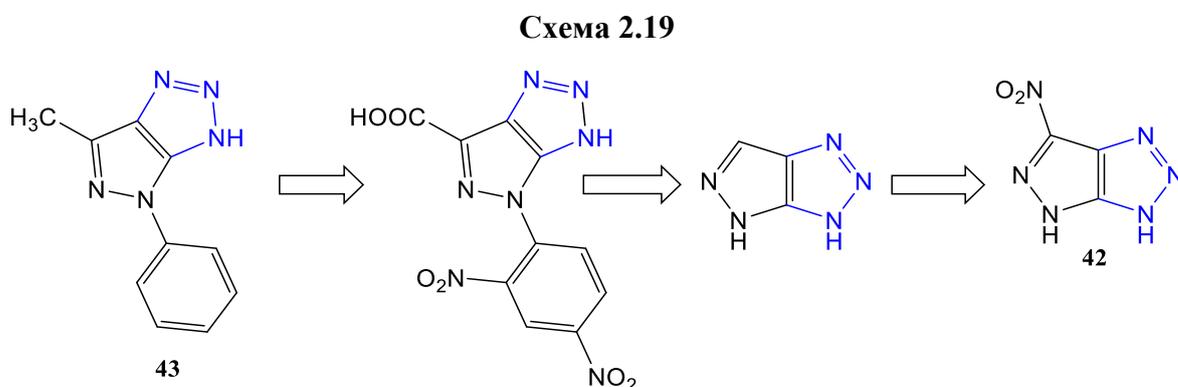
Несмотря на то, что первые представители РТ были получены в начале XX века, [166, 167] большинство способов их синтеза основано только на реакции гетероциклизации. [168-170] Например, единственный метод, используемый при получения энергоемких РТ, основан на нуклеофильном замещении атома хлора в положении 4 1-замещенных-3,5-динитропиразолов на гидразин, [90-94] что сопровождается серией последовательных превращений, приводящих к образованию 1,2,3-триазол-N-оксидного фрагмента, аннелированного с пиразольным циклом. Такая стратегия синтеза позволяет получить лишь ограниченное число энергоемких

производных РТ, которые из-за влияния N-оксидной группы характеризуются низкой термической стабильностью и высокой механической чувствительностью.

Следует отметить, что химические свойства РТ мало изучены. Насколько нам известно, в литературе описано только N-алкилирование [168, 171] и N-аминирование [172] триазольного цикла.

Настоящий раздел посвящен разработке методов синтеза и изучению свойств нитропроизводных пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов, и синтезу первого члена ряда - 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**42**).

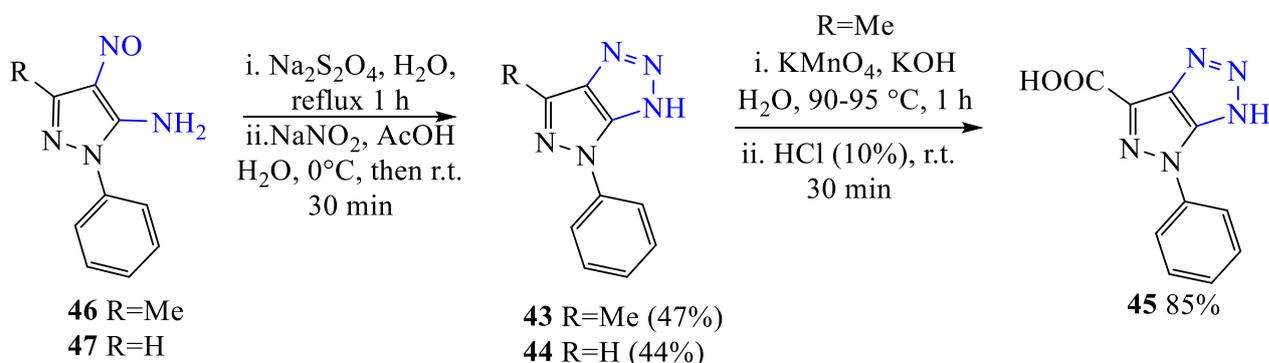
Требовалось разработать новые методы синтеза энергоемких производных РТ, а также найти рациональные подходы к получению 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**42**). Запланированная нами стратегия синтеза соединения **42**, изображенная на схеме 2.19. Процесс начинается с нитрования доступного 4-фенил-6-метилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**43**) до N-динитрофенильного производного. Последующее окисление метильной группы до карбоксильной и её декарбоксилирование, а также удаление динитрофенильного фрагмента под действием подходящего нуклеофила приводят к незамещенному пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолу. Затем следует нитрование, дающее требуемое нитросоединение **42**. Аналогичная последовательность реакций была использована ранее в нашей лаборатории при синтезе незамещенного дипиразоло[3,4-*b*;4',3'-*e*]пиразина [173].



Для реализации этого подхода были оптимизированы литературные методы синтеза 6-метил-4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**43**) и разработаны способы получения структурно близких 4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**44**) и 4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол-6-карбоновой кислоты (**45**). Способы получения этих соединений представлены на схеме 2.20. 5-Амино-4-нитропиразолы **46** и **47**, восстанавливали действием дитионита натрия в воде при кипячении. Промежуточно образующиеся 4,5-диаминопиразолы выделяли и сразу вводили в реакцию с нитритом натрия в уксусной кислоте. Это давало соединения **43** и **44** с выходами 44–

47%. 6-Метил-4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (**43**) окисляли действием  $\text{KMnO}_4$  в присутствии  $\text{KOH}$  и после подкисления  $\text{HCl}$  (10%) получали кислоту **45**.

Схема 2.20



Полученные пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолы были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Оказалось, что в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  не наблюдаются сигналы атомов углеродов, принадлежащие системе пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола, что, по всей видимости, связано с таутомерией положения  $\text{NH}$  в 1,2,3-триазольном фрагменте. При обработке соединения **44** метилатом натрия была получена натриевая соль соединения **48**, которая так же была охарактеризована методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. На спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно было наблюдать все ожидаемые атомы углерода. Для этого соединения были дополнительно зарегистрированы двумерные спектры ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC и HSQC и проведено отнесение сигналов аннелированной системы (рисунок 2.20).

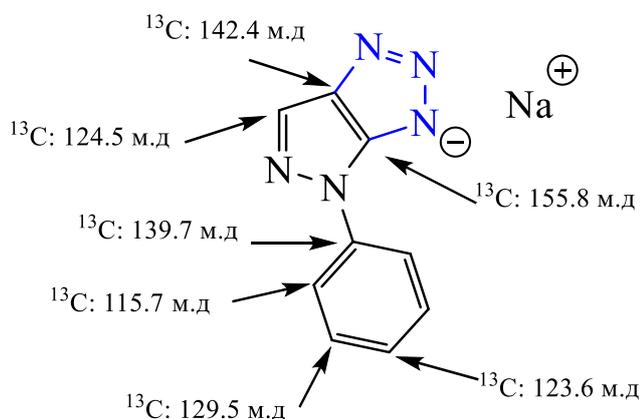
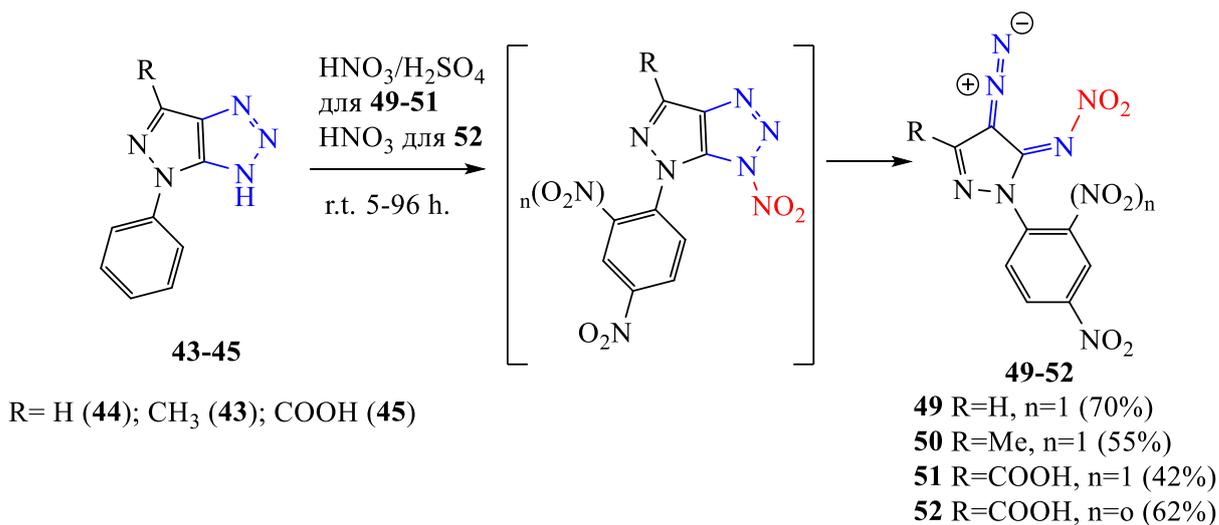


Рисунок 2.20 – Отнесение сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  в соединении **48**

### 2.4.1 Нитрование производных 4-фенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола[174]

Нами обнаружено, что при нитровании соединений **43–45** дымящей  $\text{HNO}_3$  или смесью дымящей  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наряду с ожидаемым нитрованием *N*-фенильного кольца, неожиданно происходит раскрытие 1,2,3-триазольного цикла. Это ведет к образованию нового типа соединений - 3-*R*-4-дiazопиразол-5-нитриминов **49–52** (схема 2.21).

Схема 2.21



Следует отметить, что раскрытие 1,2,3-триазольного цикла, содержащего в положении N(1) сильно-акцепторную группу ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$ ) в результате кольчато-цепной таутомерии 1,2,3-триазол – диазоимин, ведет к образованию продуктов дальнейшего превращения *o*-дiazоиминов, в частности в реакциях с нуклеофилами, описано в литературе и используется в органическом синтезе. [175-177]

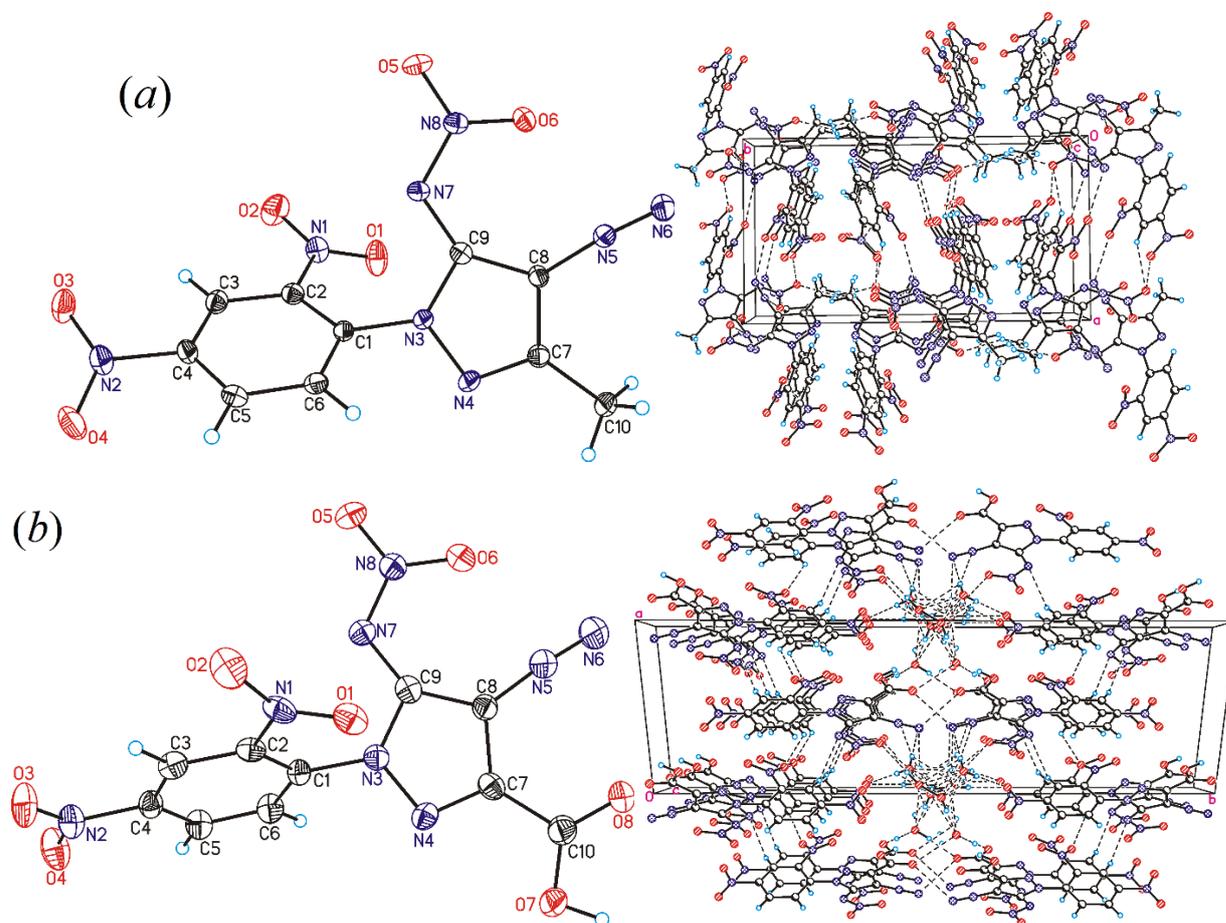
В то же время, о раскрытии 1,2,3-триазольного цикла в моноциклических триазолах и бензотриазолах в условиях кислотного нитрования ранее не сообщалось. Таким образом, нами описан первый пример раскрытия 1,2,3-триазольного цикла в условиях кислотного нитрования.

По нашему мнению, реакция РТ с нитрующим реагентом приводит к образованию *N*-нитро-интермедиата А, который в случае напряженной [5:5] гетероциклической системы РТ оказывается нестабильным и необратимо раскрывается с образованием diaзонитриминов **49–52**. В условиях нитрования diaзонитримины **49–52** стабильны и могут быть выделены из реакционной смеси.

Строение diaзонитриминов **50** и **51** однозначно установлено методом РСА (рисунок 2.21).

Обе молекулы **50** и **51** принимают неплоскую геометрию. Торсионные углы, определяющие взаимную ориентацию колец, равны  $62.3(2)$  и  $-65.7(5)^\circ$  для **50** и **51** соответственно. В обеих молекулах заместители в пиразольном и бензольном кольцах почти копланарны

соответствующим кольцам, за исключением нитрогруппы у атома C2. Распределение длин связей в диазонитриминовом фрагменте (N8-N7, 1.345(2) Å; N7=C9, 1.344(2) Å; C9-C8, 1.421(2) Å; C7-C8, 1.432(2) Å; C8=N5, 1.350(2) Å; N5=N6, 1.106(2) Å для **50** и N8-N7, 1.334(4) Å; N7=C9, 1.338(5) Å; C9-C8, 1.419(5) Å; C7-C8, 1.431(5) Å; C8=N5, 1.340(5) Å; 1.102(5) Å для **51**) характерно для структуры нитримина, в которой связи C9=N7 и N7-N8 почти равны, в то время как связь C8-C9 в пиразольном кольце лишь немного короче связи C7-C8, которая формально является обычной. Этот вывод может быть подкреплён сравнением с формой нитрамина (C-N<sup>⊖</sup>-NO<sub>2</sub>), в которой связь C-N значительно длиннее, как, например, это наблюдается в солях нитраминофуразанила. [178]

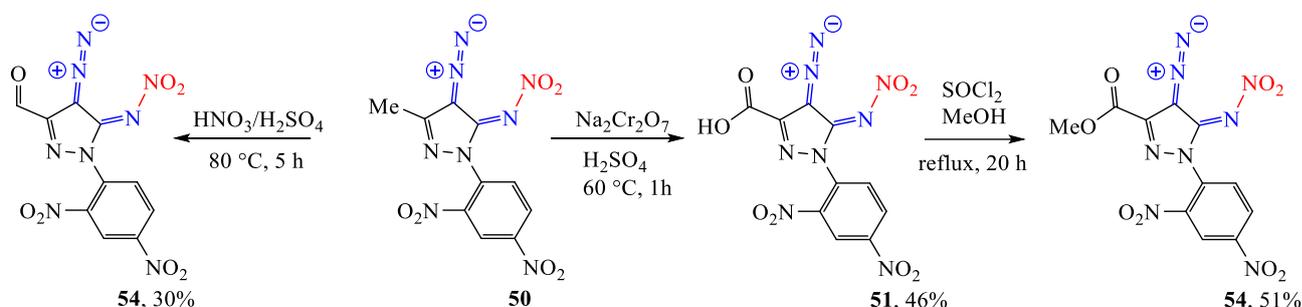


**Рисунок 2.21 – Сверху (a). Слева – молекулярная структура соединения **50**, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Справа – фрагмент кристаллической упаковки **50**. Проекция на плоскость *ab*. Снизу (b). Слева – молекулярная структура соединения **51**, в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Справа – фрагмент кристаллической упаковки **51**. Проекция на плоскость *ab*. Сольватные молекулы воды расположены в каналах вдоль оси *c*.**

На примере соединения **50** нами показано, что diaзонитримины исключительно стабильны в кислотных условиях. Так, нагревание до 80 °С соединения **50** в 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии HNO<sub>3</sub> приводит к окислению метильной группы пиразола до карбонильной, давая альдегид **53** (схема 2.22). Действие Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании приводит к окислению метильной группы пиразола до карбоксильной группы (соединение **51**). В обоих случаях diaзонитриминная структура сохранялась.

Полученные соединения медленно разлагаются под действием света, [136] что характерно для diaзосоединений. В то же время кипячение в спиртах не приводило к восстановлению diaзогруппы. Удалось даже провести этерификацию кислоты **51** путем кипячения в метаноле в присутствии SOCl<sub>2</sub> (схема 2.22). Метилловый эфир **54** был получен с выходом 51%. Попытки провести реакции с нуклеофилами приводили к осмолению.

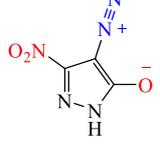
Схема 2.22



Соединения **49–54** были охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для соединения **50** зарегистрирован спектр <sup>15</sup>N и проведено отнесение сигналов на основе литературных данных. В ряду diaзонитриминнов **49–54** в спектрах ЯМР <sup>14</sup>N наблюдается характерный для атома азота нитрогруппы пик ~ -20 м.д. и diaзогруппы в интервале -120 ÷ -155 м.д. На спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **49–54** сигнал C(4) пиразола, связанный с diaзогруппой, смещается в сильную область (~80 м.д.), что характерно для 4-diaзопиразолов. [179] В ИК-спектрах соединений **49–54** наблюдается характерная для diaзоазолов полоса поглощения 2192–2201 см<sup>-1</sup>. [111]

Для diaзонитриминнов **49–54** изучена термическая стабильность методом ТГ-ДСК. Температура начала их разложения находится в интервале 158–213 °С (таблица 2.9). Наибольшей термической стабильностью обладает соединение **50**, которое плавится с разложением при температуре 213 °С и превосходит иницирующее вещество diaзодинитрохинон (DDNP). Энтальпия образования в газовой фазе для соединений **49** и **50** была рассчитана методом AIQM1. [135] Переход к энтальпии образования конденсированной фазы осуществлялся с использованием модифицированного правила Трутона. [136]

Таблица 2.9 – Энергетические свойства соединений **49** и **50** в сравнении с DDNP, TNT и 3-нитро-4-диазопиразолонами

Соед.	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d <sup>3</sup> , г/см <sup>3</sup>	ΔfH, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
 <b>49</b>	184	184	1.675*	577 (1.55)	7.4	27	3.6	190
 <b>50</b>	213	213	1.629	517 (1.79)	7.1	25	5	320
	127	228	1.63	177 (1.05)	7.4	21.7	22	-
	-	155	1.77	129.1 (0.83)	8.1	26.4	2.5	5<
<b>DDNP</b>	159	159	1.72	125 (0.60)	7.3	26	1.8	11
<b>TNT [76]</b>	80	275	1.647	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360

Экспериментально определенная чувствительность к удару и трению для diaзонитриминов **49** и **50** составляет 3.5–5 Дж и 190–320 Н. На основании экспериментально определённой плотности и энтальпии образования с использованием программы PILEM [138] рассчитаны параметры энергетической эффективности (таблица 2.9). Согласно этим данным, энергетическая эффективность для diaзонитриминов **49** и **50** находится на уровне TNT. По совокупности энергетических параметров, термостабильности и чувствительности новый тип соединений 3-R-4-диазопиразол-5-нитримины близки к 3-нитро-4-диазопиразол-5-онам (таблица 2.9). [94, 111, 180]

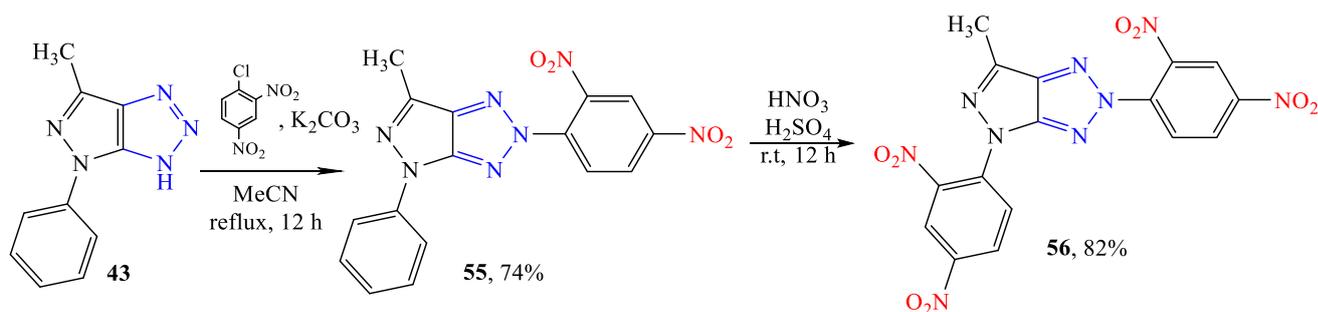
Таким образом, нами впервые обнаружено раскрытие 1,2,3-триазольного цикла с образованием 1-R-3-R'-4-диазопиразол-5-нитримин в результате кислотного нитрования 1-фенил-3-R-пиразоло[3,4-d][1,2,3]триазолов.

## 2.4.2 Синтез и свойства энергоемкого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола

Поскольку нитрование 1-фенил-3-*R*-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **43-45** в кислых условиях сопровождается раскрытием 1,2,3-триазольного цикла, мы предположили, что наличие заместителя, связанного с одним из атомов азота триазольного цикла, будет препятствовать *N*-нитрованию и предотвратит раскрытие аннелированной системы.

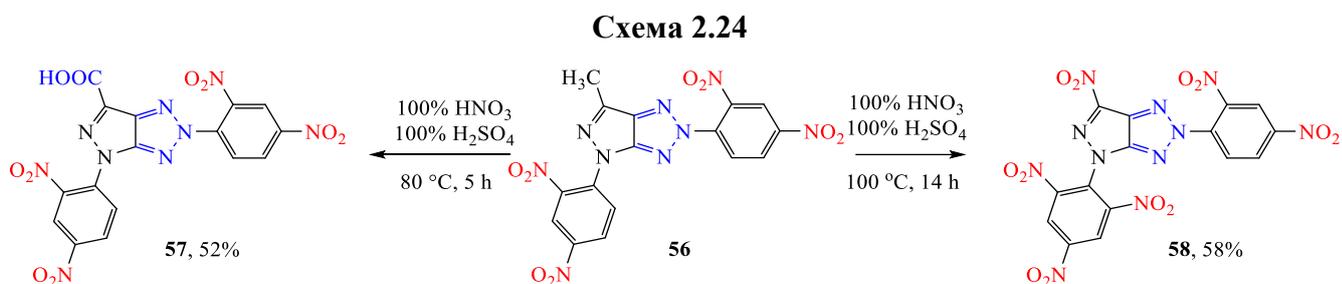
Для этого нами было изучено арилирование полученных РТ **43** и **44** при действии на них нитрохлорбензолов. Соединение **44**, не замещенное по положению 6 конденсированной системы, при взаимодействии с 1-хлор-2,4-динитробензолом или пикрилхлоридом в присутствии основания образует трудноразделимую смесь изомеров. В то же время соединение **43** гладко реагирует с хлординитробензолом в сухом MeCN в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (схема 2.23). Показано, что атака происходит исключительно по положению 2 1,2,3-триазольного цикла, и образуется единственный изомер **55** с высоким выходом.

Схема 2.23

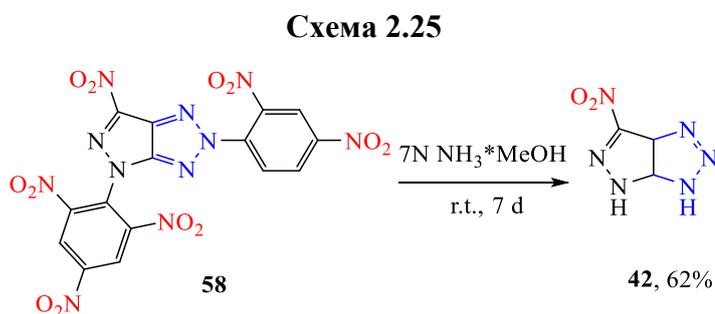


Нами изучено нитрование соединения **55** смесями HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результатом нитрования стало образование с высоким выходом 2,4-бис(2,4-динитрофенил)-6-метилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**56**). То есть нитрованию подвергается только фенильный заместитель при пиразольном цикле. Как мы и предполагали, 2-замещенная система РТ в условиях нитрования оказалась стабильной.

Мы изучили нитрование соединения **56**, используя более жесткие условия реакции, в надежде получить продукт, более нитрованный по фенильным заместителям, что могло бы облегчить планируемое элиминирование полинитрофенильных заместителей путем нуклеофильного замещения. Найдено, что при нагревании до 80 °С в HNO<sub>3</sub>(100%) / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(100%) метильная группа пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазольной системы соединения **56** окисляется до карбоксильной (соединение **57**, схема 2.24). Более того, при увеличении температуры до 100 °С происходит одновременное нитрование 4-динитрофенильного заместителя и нитродекарбоксилирование пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазольной системы. Образующийся 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол **58** выпадает в осадок из нитрующей смеси и далее не нитруется.

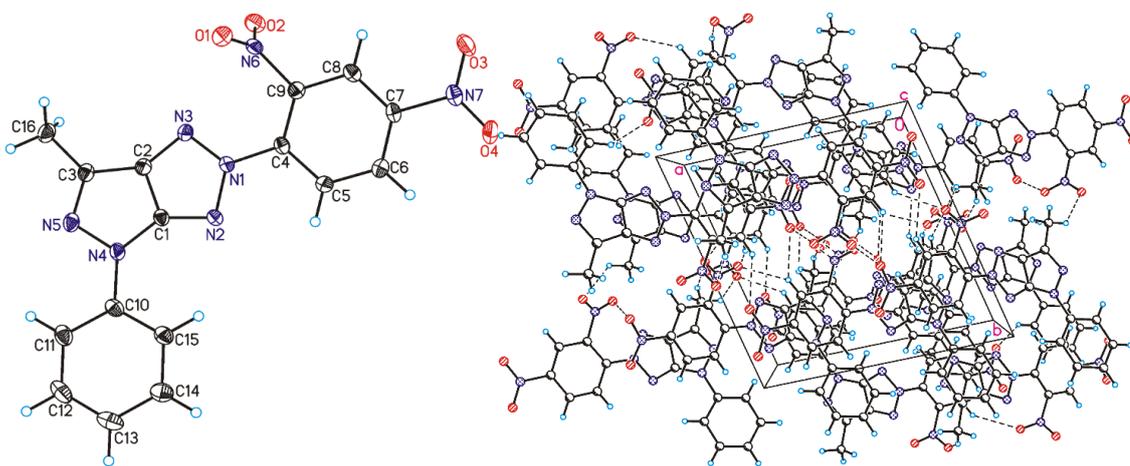


Наконец нами была изучена возможность получения *N*-незамещённых производных РТ. Для этого была изучена возможность удаления нитрофенильных заместителей соединений **56–58** при действии нуклеофилов. К сожалению, реакция соединений **56** и **57** с такими нуклеофилами, как  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeONa}$ ,  $\text{NaN}_3$  приводили лишь к образованию смолообразного продукта, структуру которого не удалось установить. Для соединения **58** перебор S-, O- и N-нуклеофилов позволил найти единственный метод удаления обоих нитрофенильных заместителей. Так, выдерживание соединения **58** в 7N растворе  $\text{NH}_3$  в  $\text{MeOH}$  в течение недели при комнатной температуре привело к образованию желаемого 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**42**) с выходом 62% (схема 2.25). Побочные продукты, аминодинитробензол (**59**) и пикамид (**60**), удаляли колоночной хроматографией.



Разработанный метод получения 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**42**) из 5-амино-3-метил-4-нитрозо-1-фенилпиразола (**46**) на 6 стадий пока дает выход 7.2%. Оптимизация метода получения соединения **42** продолжается.

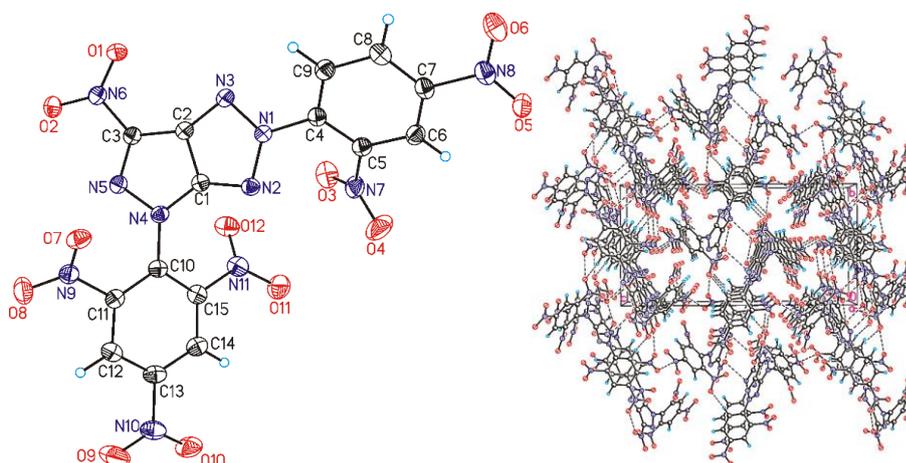
Соединения **42**, **55–58** были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , ИК спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. На спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **42** можно наблюдать только три уширенных сигнала, относящихся к бициклической системе. Структура соединений **55** и **58** была однозначно подтверждена методом РСА (рисунок 2.22 и 2.23 соответственно). Монокристалл 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**42**), пригодный для РСА, пока вырастить не удалось.



**Рисунок 2.22 – Общий вид молекулы 55 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (слева); Фрагмент кристаллической упаковки 55 (справа).**

**Проекция на плоскость *ab***

Кристалл соединения **55** содержит две симметрично-независимые молекулы. Обе симметрично-независимые молекулы имеют практически плоское строение. При этом, в силу стерических эффектов нитрогруппа, вицинальная по отношению к центральному бициклическому фрагменту, развернута на  $\sim 70^\circ$  в первой и на  $\sim 71^\circ$  во второй симметрично-независимых молекулах. В кристалле молекулы упаковываются в стопки вдоль оси *c* за счет стэкинг взаимодействий. Между стопками реализуются нитро...нитро и С-Н...О взаимодействия.



**Рисунок 2.23 – Общий вид молекулы 58 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (слева); Фрагмент кристаллической упаковки 58.**

**Проекция на плоскость *bc* (справа).**

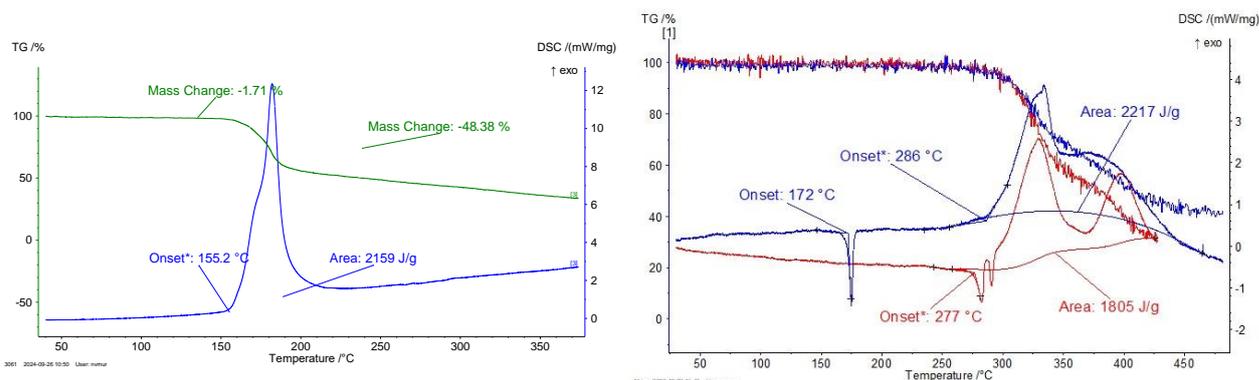
Молекула соединения **58** имеет не плоское строение. Углы между фенильными циклами и центральным бициклическим фрагментом составляют  $\sim 41^\circ$  (при атоме N1) и  $54^\circ$  (при атоме N4).

Вицинальные нитрогруппы значительно выходят из плоскостей соответствующих фенильных циклов, в то время как дистальные нитрогруппы (находящиеся в *para*-положении относительно центрального бицикла) практически им копланарны.

Кристаллическая структура **58** имеет слабовыраженный анизотропный характер. В направлениях *b* и *c* реализуется множество нитро...нитро и C-H...O межмолекулярных контактов, в то время как в перпендикулярном направлении, взаимодействия несколько слабее.

Для полученных пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **42,56,58** были изучены основные физико-химические свойства, характеризующие этот класс соединений в качестве энергоемких – экспериментальными и расчетными методами определены следующие параметры: плотность ( $d$ ), термическая стабильность ( $T_m$  и  $T_d$ ), скорость (D) и давление (P) детонации, чувствительность к удару (IS) и трению (FS). Полученные данные представлены в таблице 2.10.

Термическая стабильность полученных пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **42,56,58** была изучена методом ТГ-ДСК (рисунок 2.24). Температуры начала разложения соединений **56** и **58** составляют 277–286 °С, так что они могут быть отнесены к термостойким соединениям ( $T_d > 250$  °С). Соединение **42** разлагается без плавления при температуре 155 °С.



**Рисунок 2.24 – ТГ-ДСК соединений **42** (слева), **56** (справа, синие кривые) и **58** (справа, красные кривые), скорость нагрева 5 °С/мин**

Плотности соединений **56** и **58** были экспериментально определены гелиевым газ пикнометром и составили 1.63 и 1.71 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Плотность соединения **42** рассчитана методом Матъе [181]. Она достигает значения 1.83 г/см<sup>3</sup>. По плотности полученные соединения **56** и **58** сопоставимы с TNT, а соединение **42** его значительно превосходит.

Энтальпия образования соединений **42, 56** и **58** была рассчитана полуэмпирическим методом AIQM1 для газовой фазы и скорректирована для конденсированной фазы при помощи уточненного метода Трутона. Нитрофенилпиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолы **56** и **58** обладают высокой положительной энтальпией образования (535 – 709 кДж/моль). Целевой б-

нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (**42**) имеет расчетное значение энтальпии образования 441 кДж/моль (2.86 кДж/г). Детонационные характеристики пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов сравнимы или превосходят TNT (Таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Свойства пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов **42,56,58**

Соед.	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	d <sup>3</sup> , г/см <sup>3</sup>	Δ <sub>f</sub> H, кДж/моль (кДж/г)	D, км/с	P, ГПа	IS, Дж	FS, Н
<b>42</b>		155	1.83	441 (2.86)	8.6	35	–	–
<b>56</b>	172	286	1.63	535 (1.17)	6.7	24	6	360
<b>58</b>	277	277	1.71	709 (1.33)	7.5	28	–	–
<b>TNT [76]</b>	80	275	1.647	-62 (-0.27)	6.9	23	30	>360

Полученный нами 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (**42**) является родоначальником семейства нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов. Он обладает двумя доступными для функционализации N-H атомами пиразольного и 1,2,3-триазольного цикла и может служить прекурсором для N-модификации дополнительными эксплозифорными группами (NO<sub>2</sub>, C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и др.). Опираясь на расчетные данные об энтальпии образования и детонационных свойствах энергоемкого ансамбля **42**, следует ожидать высокой энергетической эффективности от производных этой гетероциклической системы.

Таким образом, было изучено нитрование 2,4-бис(фенил)-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов и показано, что пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолы, замещенные по положению 2 стабильны в условиях кислотного нитрования. Впервые разработан метод синтеза простейшего C-нитропроизводного - 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазола (**42**). Экспериментальными и расчетными методами определены его основные энергетические свойства.

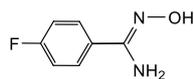
### 3 Экспериментальная часть.

ИК спектры записаны в таблетках KBr на приборе Bruker ALPHA или на спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 методом НПВО (ATR). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300.13 МГц и 282.40 МГц) в ДМСО- $d_6$  (если не оговорено особо) при 299 К. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$  зарегистрированы на приборах Bruker AM-300 (75.47 МГц и 21.69 МГц) или Bruker DRX-500 (125.76 МГц и 36.14 МГц) в ДМСО- $d_6$  (если не оговорено особо) при 299 К. Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  зарегистрированы на приборе Bruker AV600 (60.83 МГц). Химические сдвиги для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приведены относительно  $\text{SiMe}_4$ , для  $^{14(15)}\text{N}$  – относительно  $\text{MeNO}_2$ , для  $^{19}\text{F}$  – относительно  $\text{CFCl}_3$ . Высокопольные химические сдвиги приведены со знаком минус. Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroOTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer SeriesII 2400. Температуры плавления и начала разложения для соединений **12-14**, **15a-e,g-i**, **17a-f**, **18**, **21c**, **22a,b**, **23a-c**, **25**, **29**, **30**, **38-44**, **49-54**, **56**, **58** определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Netzsch STA 449F3 (скорость нагрева 5 К/мин). Температура плавления остальных соединений определяли по Кофлеру на столике «Voetius» (скорость нагрева 4°/мин) и не корректировали. Плотность соединений **15a-e,g-i**, **17a-f**, **22a,b**, **23a-c**, **29**, **56**, **58** определяли на гелиевом газ-пикнометре Ассурус II 1340 при 298 К. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Merck Silicagel 60 F<sub>254</sub>. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm).

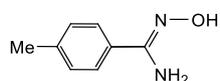
#### 3.1 Нитропроизводные пиразолил-1,2,4-оксадиазолов

##### 3.1.1 3(5)-Арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолы

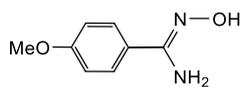
**Синтез амидоксимов 1a–g (общий метод).** К раствору 18.1 ммоль нитрила **2a–g** [73, 118, 119] в 40 мл MeOH при перемешивании добавляли 1.3 г (19.5 ммоль) водного 50% гидроксилamina. Реакционную смесь кипятили в течение 30 мин, охлаждали, растворитель упаривали при пониженном давлении. Сухой остаток затирали с 10 мл сухого Et<sub>2</sub>O, отфильтровывали, промывали на фильтре гексаном (3×10 мл). Высушивали на воздухе.



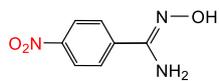
**N'-Гидрокси-4-фторбензенкарбоксамид (1a).** Выход 2.51 г (90%), бежевый порошок, т.пл. 98–99 °С (ср. лит.: т.пл. 97–99 °С [115]).



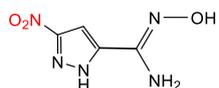
**N'-Гидрокси-4-метилбензенкарбоксамид (1b).** Выход 2.39 г (88%), бежевый порошок, т.пл. 140–142 °С (ср. лит.: т.пл. 140–142 °С [116]).



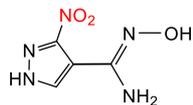
**N'-Гидрокси-4-метоксибензенкарбоксимидамид (1c).** Выход 2.59 г (86%), бежевый порошок, т.пл. 122–123 °С (ср. лит.: т.пл. 121–123 °С [116]).



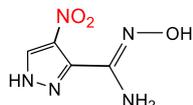
**N'-Гидрокси-4-нитробензенкарбоксимидамид (1d).** Выход 3.05 г (93%), желтый порошок, т.пл. 189–190 °С (ср. лит.: т.пл. 188–190 °С [117]).



**N'-Гидрокси-3-нитро-1H-пиразол-5-карбоксимидамид (1e).** Выход 2.63 г (85%), желтый порошок, т.пл. 198 °С (EtOH). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3511, 3382, 3137, 2971, 1700, 1634, 1603, 1523, 1512, 1410, 1381, 1335, 1282, 1260, 1167, 1099, 1025, 920, 840, 762, 613. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.19 (уш.с, 1 H, NH Pz); 9.94 (уш.с, 1 H, NOH); 7.36 (с, 1 H, C(4)H Pz); 6.09 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Найдено (%): C, 28.04; H, 3.02; N, 40.67. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 28.08; H, 2.95; N, 40.93.



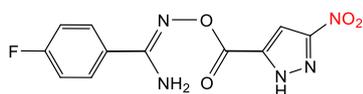
**N'-Гидрокси-3-нитро-1H-пиразол-4-карбоксимидамид (1f).** Выход 2.94 г (95%), красный порошок, т.пл. 212 °С (EtOH) (ср. лит.: т.пл. 209–211 °С [182]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 13.87 (уш.с, 1 H, NH Pz); 9.49 (уш.с, 1 H, NOH); 8.11 (с, 1 H, C(5)H Pz); 5.83 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>).



**N'-Гидрокси-4-нитро-1H-пиразол-3-карбоксимидамид (1g).** Выход 2.78 г (90%), желтый порошок, т.пл. 218 °С (EtOH). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3518, 3146, 1700, 1636, 1597, 1520, 1514, 1390, 1362, 1334, 1287, 1243, 1103, 1032, 921, 844, 839, 765, 592. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.19 (уш.с, 1 H, NH Pz); 9.82 1H.; 8.54 (с, 1 H, C(5)H Pz); 5.97 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Найдено (%): C, 28.10; H, 2.89; N, 41.28. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено (%): C, 28.08; H, 2.95; N, 40.93.

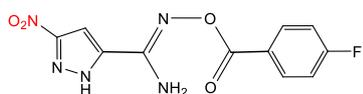
**Синтез хлорангидридов 3a–e (общий метод).** К раствору 1 г (4.69 ммоль) соответствующей кислоты **4a–e** в 20 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 0.1 мл свежеперегнанного ДМФА добавляли по каплям при комнатной температуре при перемешивании 0.56 мл (6.57 ммоль) оксалилхлорида. Реакционную массу перемешивали до полного растворения исходной кислоты (от 2 до 6 ч), затем растворитель упаривали в вакууме. Использовали без очистки.

**Синтез O-ациламидоксимов 5a–i (общий метод).** Раствор 6.37 ммоль хлорангидрида **3a–e** в 15 мл абсолютного MeCN при 0 °С при перемешивании по каплям добавляли к смеси 6.37 ммоль амидоксима **1a–e** и 0.64 мл (6.37 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 15 мл абсолютного MeCN. Реакционную смесь перемешивали в тех же условиях в течение 30 мин, затем 1 ч при комнатной температуре. Выливали в 150 мл холодной воды, выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали при 80–90 °С. Продукт кристаллизовали из MeOH или EtOH.



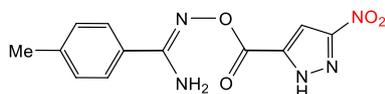
***N'*-((3-Нитро-1*H*-пиразол-5-ил)карбонил)окси)-4-**

**фторбензолкарбоксимидамид (5a).** Выход 1.14 г (61%), т.пл. 226–228 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3507, 3409, 3142, 3046, 2942, 2839, 2756, 1735, 1629, 1607, 1570, 1538, 1518, 1463, 1420, 1400, 1329, 1247, 1227, 1188, 1159, 1098, 1003, 917, 849, 829, 754, 570, 480. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.98 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.81 (т, 2 H, CH Ar,  $J = 7.4$ ); 7.33 (т, 2 H, CH Ar,  $J = 7.4$ ); 7.25 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 163.4 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 246.6$ ); 156.3; 155.5; 135.3; 104.6; 129.4 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 8.9$ ); 127.0; 115.5 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21.6$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  294.0628 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 294.0633.



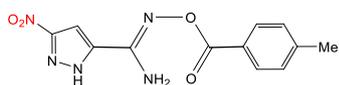
**3-Нитро-*N'*-((4-фторбензоил)окси)-1*H*-пиразол-5-**

**карбоксимидамид (5b).** Выход 1.31 г (70%), т.пл. 237–239 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3452, 3389, 3136, 2985, 2834, 1739, 1657, 1603, 1540, 1509, 1464, 1413, 1370, 1274, 1242, 1158, 1083, 996, 943, 850, 832, 757, 683, 614. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.27 (д.д, 2 H, CH Ar,  $J = 8.1$ ,  $J = 1.7$ ); 7.6 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.38 (т, 2 H, CH Ar,  $J = 8.1$ ); 7.32 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 165.3 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 251.6$ ); 162.6; 155.9; 148.4; 137.0; 132.6 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 9.4$ ); 125.5; 115.8 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 21.6$ ); 102.3. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  294.0631 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 294.0633.



**4-Метил-*N'*-((3-нитро-1*H*-пиразол-5-**

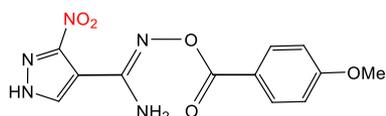
**ил)карбонил)окси)бензолкарбоксимидамид (5c).** Выход 1.49 г (81%), т.пл. 220–222 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3502, 3405, 3140, 3049, 2944, 2839, 2754, 1734, 1628, 1595, 1541, 1464, 1418, 1401, 1331, 1225, 1187, 1003, 915, 825, 753, 517. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.98 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.65 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.9$ ); 7.29 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.9$ ); 7.16 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 2.36 (с, 3 H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 157.0; 156.0; 155.0; 141.0; 135.7; 129.5; 128.8; 127.3; 104.6; 21.4. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  290.0880 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 290.0884.



***N'*-((4-Метилбензоил)окси)-3-нитро-1*H*-пиразол-5-**

**карбоксимидамид (5d).** Выход 1.27 г (69%), т.пл. 245–247 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3466, 3360, 3150, 3012, 2898, 1733, 1654, 1610, 1542, 1464, 1413, 1363, 1270, 1216, 1180, 1078, 1017, 996, 943, 828, 745, 475. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.08 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.9$ ); 7.61 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.35 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.9$ ); 7.28 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 2.40 (с, 3 H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 163.7; 156.3; 148.6; 144.2; 137.4; 130.2; 129.7; 126.6; 102.7; 21.7. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  290.0878 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 290.0884.

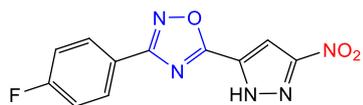




***N'*-[(4-Метоксибензоил)окси]-3-нитро-1*H*-пиразол-4-**

**карбоксимидамид (5i).** Выход 1.55 г (80%), т.пл. 212–213 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3487, 3376, 3124, 3017, 2937, 2844, 1706, 1635, 1603, 1548, 1509, 1460, 1394, 1316, 1258, 1241, 1169, 1125, 1086, 1028, 903, 871, 841, 760, 691, 614, 507. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 8.31 (с, 1 H, C(5)H Pz); 8.14 (д, 2 H, CH Ar, *J* = 8.3); 7.13 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 7.04 (д, 2 H, CH Ar, *J* = 8.7); 3.85 (с, 3 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 163.1; 153.5; 150.2; 134.5; 133.4; 131.7; 121.5; 113.8; 108.8; 55.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  306.0834 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>: 306.0833.

**Синтез 1,2,4-оксадиазолов 6a–i (общий метод).** К раствору 4.9 ммоль ациламидоксима **5a–i** в 9.6 мл абсолютного ДМСО добавляли при перемешивании 390 мг (9.8 ммоль) NaOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5–4 ч до исчезновения исходного соединения. Выливали в 100 мл холодной воды, содержащей 1 мл концентрированной HCl. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали при 100–110 °С. Продукт кристаллизовали из MeOH.



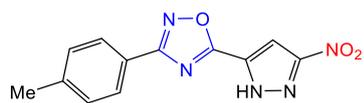
**5-(3-Нитро-1*H*-пиразол-5-ил)-3-(4-фторфенил)-1,2,4-оксадиазол**

**(6a).** Выход 1.19 г (88%), т.пл. 164–166 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3162, 3005, 2514, 1848, 1636, 1607, 1560, 1535, 1515, 1468, 1451, 1418, 1393, 1345, 1291, 1224, 1160, 1022, 992, 959, 932, 847, 825, 755, 625, 515. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.12 (уш.с, 2 H, CH Ar); 7.72 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.43 (уш.с, 2 H, CH Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 167.3 (д, C(4) Ar,  $^1J_{\text{CF}} = 247.1$ ); 167.2 (C(5) оксадиазол); 165.9 (C(3) оксадиазол); 157.0 (C(3) Pz); 133.0 (C(5) Pz); 129.7 (д, C(2,6) Ar,  $^3J_{\text{CF}} = 9.2$ ); 122.6 (C(1) Ar); 116.5 (д, C(3,5) Ar,  $^2J_{\text{CF}} = 22.1$ ); 104.2 (C(4) Pz). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –17.82 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  276.0532 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>: 276.0527.



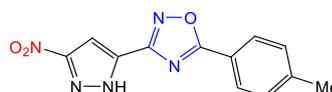
**3-(3-Нитро-1*H*-пиразол-5-ил)-5-(4-фторфенил)-1,2,4-оксадиазол**

**(6b).** Выход 1.20 г (89%), т.пл. 207–210 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3411, 3136, 3010, 2810, 1914, 1609, 1567, 1542, 1496, 1416, 1364, 1331, 1238, 1162, 1099, 1025, 991, 937, 904, 846, 828, 758, 628, 510. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.25 (уш.с, 2 H, CH Ar); 7.47 (уш.с, 2 H, CH Ar); 7.20 (с, 1 H, C(4)H Pz). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 175.0 (C(5) оксадиазол); 165.2 (д, C(4) Ar,  $^1J_{\text{CF}} = 252.0$ ); 160.6 (C(3) оксадиазол); 156.5 (C(3) Pz); 133.0 (C(5) Pz); 130.9 (д, C(2,6) Ar,  $^3J_{\text{CF}} = 9.9$ ); 119.5 (д, C(1) Ar,  $^4J_{\text{CF}} = 2.8$ ); 116.9 (д, C(3,5) Ar,  $^2J_{\text{CF}} = 22.6$ ); 102.8 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  276.0520 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>FN<sub>5</sub>O<sub>3</sub>: 276.0527.



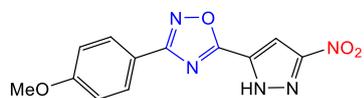
**3-(4-Метилфенил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол**

**(6c).** Выход 1.10 г (83%), т.пл. 227–229 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3304, 3122, 2985, 2894, 2836, 1637, 1611, 1548, 1530, 1467, 1412, 1357, 1337, 1177, 1119, 1088, 1023, 994, 939, 875, 825, 756, 421. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.95 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.3$ ); 7.85 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.40 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.3$ ); 2.31 (с, 3 H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.1 (C(5) оксадиазол); 166.4 (C(3) оксадиазол); 156.0 (C(3) Pz); 141.9; 130.4; 129.8 (2CH Ar); 127.0 (2CH Ar); 122.6; 104.3 (C(4) Pz); 21.0 (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –29.26 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  272.0771 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>: 272.0778.



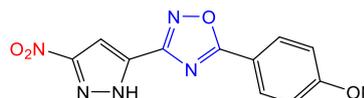
**5-(4-Метилфенил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол**

**(6d).** Выход 1.04 г (78%), т.пл. 240–242 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3172, 3122, 3066, 2889, 1610, 1585, 1561, 1542, 1489, 1465, 1444, 1413, 1350, 1308, 1276, 1244, 1212, 1116, 990, 919, 866, 826, 757, 425. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.06 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.7$ ); 7.59 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.47 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 7.7$ ); 2.43 (с, 3 H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 176.3 (C(5) оксадиазол); 160.3 (C(3) оксадиазол); 156.5 (C(3) Pz); 144.5; 132.7; 130.3 (2CH Ar); 128.2 (2CH Ar); 120.2; 102.8 (C(4) Pz); 21.4 (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –17.57 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  272.0777 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>: 272.0778.



**3-(4-Метоксифенил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-**

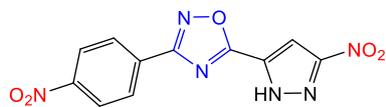
**оксадиазол (6e).** Выход 1.04 г (74%), т.пл. 209–211 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3122, 2975, 2929, 2841, 1638, 1612, 1547, 1492, 1466, 1423, 1359, 1309, 1176, 1114, 1087, 1027, 1007, 989, 939, 875, 825, 761, 638. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.04 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 8.2$ ); 7.89 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.15 (д, 2 H, CH Ar,  $J = 8.2$ ); 3.86 (с, 3 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.9 (C(5) оксадиазол); 166.2 (C(3) оксадиазол); 161.9; 156.0 (C(3) Pz); 130.4; 128.8 (2CH Ar); 117.6; 114.6 (2CH Ar); 104.2 (C(4) Pz); 55.3 (OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  288.0730 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 288.0727.



**5-(4-Метоксифенил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-**

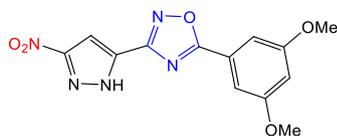
**оксадиазол (6f).** Выход 1.07 г (76%), т.пл. 243–245 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3137, 2972, 2890, 1607, 1548, 1490, 1466, 1435, 1353, 1271, 1177, 1113, 1017, 989, 915, 848, 761, 631, 522. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.11 (уш.с, 2 H, CH Ar); 7.57 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.20 (уш.с, 2 H, CH Ar); 3.88 (с, 3 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 175.8 (C(5) оксадиазол); 163.4; 160.0 (C(3)

оксадиазол); 156.4 (C(3) Pz); 132.6 (C(5) Pz); 130.0 (2CH Ar); 114.9 (2 CH Ar); 114.6; 102.5 (C(4) Pz); 55.6 (OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.69 МГц, δ, м.д.): -30.31 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено: *m/z* 288.0734 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 288.0727.



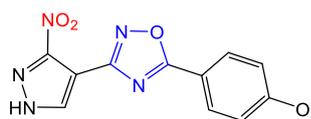
**5-(3-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-3-(4-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазол**

**(6g).** Выход 1.08 г (73%), т.пл. 268–271 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3213, 3136, 2966, 2842, 1704, 1634, 1549, 1478, 1403, 1351, 1256, 1222, 1155, 1005, 940, 869, 826, 757, 613. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., *J*, Гц): 8.46 (д, 2 H, CH Ar, *J* = 7.8); 8.33 (д, 2 H, CH Ar, *J* = 7.8); 7.98 (с, 1 H, C(4)H Pz). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 168.7 (C(5) оксадиазол); 166.9 (C(3) оксадиазол); 155.9 (C(3) Pz); 149.4; 134.3; 128.9; 128.6 (2 CH Ar); 124.8 (2 CH Ar); 104.8 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено: *m/z* 303.0465 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>: 303.0472.



**5-(3,5-Диметоксифенил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (6h).**

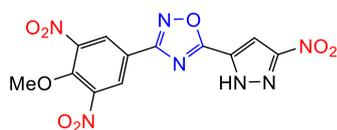
Выход 1.12 г (72%), т.пл. 270–272 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3247, 3131, 1599, 1563, 1547, 1466, 1427, 1350, 1313, 1214, 1156, 1060, 1043, 991, 930, 864, 838, 826, 761, 549, 472. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., *J*, Гц): 7.63 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.26 (д, 2 H, C(2,6)H Ar, *J* = 2.2); 6.87 (т, 1 H, C(4)H Ar, *J* = 2.0); 3.68 (с, 6 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 176.5 (C(5) оксадиазол); 161.8; 160.8 (C(3) оксадиазол); 157 (C(3) Pz); 133.1 (C(5) Pz); 124.9 (C Ar); 106.5 (2CH Ar); 106.4 (CH Ar); 103.3 (C(4) Pz); 56.4 (OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр, найдено: *m/z* 318.0828 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>: 318.0833.



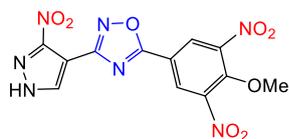
**5-(4-Метоксифенил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазол**

**(6i).** Выход 1.22 г (87%), т.пл. 235–237 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3501, 3250, 3130, 2992, 1614, 1533, 1505, 1471, 1427, 1365, 1304, 1257, 1182, 1116, 1063, 1018, 962, 834, 761, 627, 520. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., *J*, Гц): 8.66 (с, 1 H, C(5)H Pz); 8.10 (д, 2 H, CH Ar, *J* = 8.6); 7.20 (д, 2 H, CH Ar, *J* = 8.7); 3.88 (с, 3 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 175.1 (C(5) оксадиазол); 163.3; 161.4 (C(3) оксадиазол); 153.1 (уш.с, C(3) Pz); 134.3 (C(5) Pz); 130.0 (2 CH Ar); 115.4; 115.1 (2 CH Ar); 103.0 (C(4) Pz); 55.7 (OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.69 МГц, δ, м.д.): -19.32 (NO<sub>2</sub>). Найдено (%): С, 50.05; Н, 3.2; N, 24.23. C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено (%): С, 50.18; Н, 3.16; N, 24.38.

**Нитрование оксадиазолов 6е,і при 20 °С (общий метод).** Раствор 1.5 ммоль оксадиазола 6е,і в 4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%) и 1 мл HNO<sub>3</sub> (*d* = 1.5 г/см<sup>3</sup>) перемешивали при 20 °С в течение 4 ч (для соединения 6е) или 24 ч (для соединения 6і). Реакционную смесь выливали в 20 мл ледяной воды, выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе.



**3-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (7).** Выход 550 мг (97%), т.пл. 160–162 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3576, 3435, 3148, 3081, 1629, 1588, 1539, 1522, 1471, 1402, 1376, 1347, 1260, 1231, 1170, 1105, 1024, 1004, 965, 908, 828, 782, 755, 723. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.88 (с, 2 H, CH Ar); 8.01 (с, 1 H, C(4)H Pz); 4.05 (с, 3 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.4; 165.4; 156.0 (уш.с, C(3) Pz); 149.0; 144.8; 130.1 (уш.с, C(3,5) Ar); 127.9; 121.4; 104.9 (C(4) Pz); 64.7 (OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  395.0694 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>: 395.0688.

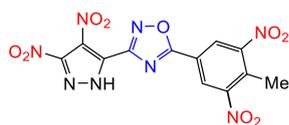


**5-(4-Метокси-3,5-динитрофенил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазол (8).** Выход 470 мг (94%), т.пл. 214–216 °С (EtOH–H<sub>2</sub>O, 2:1). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3274, 3246, 3129, 1634, 1594, 1547, 1471, 1413, 1359, 1344, 1296, 1268, 1155, 1095, 1072, 976, 917, 833, 810, 761, 716. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.59 (уш.с, 1 H, NH Pz); 8.95 (с, 2 H, C(2,6)H Ar); 8.75 (с, 1 H, C(5)H Pz); 4.05 (с, 3 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 172.0 (C(5) оксадиазол); 161.8 (C(3) оксадиазол); 149.6; 144.8; 134.7; 129.0; 128.7 (CH Ar); 118.9; 102.3 (C(4) Pz); 64.7 (OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –17.01 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  378.0432 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub>: 378.0429.

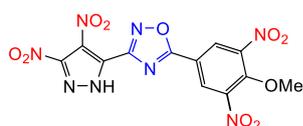
**Нитрование оксадиазолов 6b,c-f при 80 °С (общий метод).** Раствор 1.5 ммоль оксадиазола **6b,c-f** в 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%) и 1 мл HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ) перемешивали при 80 °С в течение 4 ч. Реакционную смесь выливали в 20 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, полученный белый порошок высушивали на воздухе.



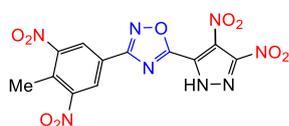
**3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(3-нитро-4-фторфенил)-1,2,4-оксадиазол (9).** Выход 400 мг (73%), т.пл. 64–66 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3521, 3072, 1625, 1600, 1537, 1501, 1434, 1422, 1379, 1357, 1336, 1317, 1272, 1255, 1083, 953, 933, 917, 852, 815, 768, 758, 718. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.79 (с, 1 H, CH Ar); 8.54 (уш.с, 1 H, CH Ar); 7.90 (уш.с, 1 H, CH Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 173.9 (C(5) оксадиазол); 159.0 (C(3) оксадиазол); 157.5 (д,  $^1J_{\text{CF}} = 270.0$ ); 147.4 (уш.с, C(3) Pz); 137.6 (уш.с, C(3) Ar); 135.8 (д,  $^3J_{\text{CF}} = 10.0$ ); 129.2 (уш.с, C(4) Pz); 128.3; 126.4; 120.6 (д,  $^2J_{\text{CF}} = 22.1$ ); 119.8. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –25.17 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  364.0073 [M–H]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>3</sub>FN<sub>7</sub>O<sub>7</sub>: 364.0083.



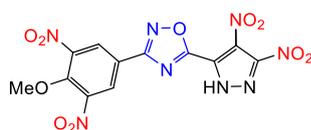
**3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(4-метил-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол (10a).** Выход 550 мг (90%), т.пл. 228–230 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3272, 3252, 3085, 1637, 1588, 1569, 1543, 1431, 1349, 1337, 1302, 1209, 1043, 954, 944, 904, 851, 815, 720. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.89 (с, 2 Н, СН Ar); 2.57 (с, 3 Н,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 173.2 (C(5) оксадиазол); 159.3 (C(3) оксадиазол); 151.5; 147.6 (уш.с, C(3) Pz); 131.7; 128.4 (уш.с, C(3,5) Ar); 126.8 (СН Ar); 126.3 (уш.с, C(4) Pz); 122.5; 15.0 ( $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  405.0174  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_9$ : 405.0185.



**3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол (10b).** Выход 522 мг (83%), т.пл. 195–197 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3347, 3072, 3068, 1629, 1550, 1489, 1417, 1368, 1342, 1306, 1268, 1159, 1100, 1027, 973, 926, 920, 847, 811, 757, 690, 473. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.96 (с, 2 Н, СН Ar); 4.05 (с, 3 Н,  $\text{OCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 173.1 (C(5) оксадиазол); 159.2 (C(3) оксадиазол); 150.0; 147.5 (уш.с, C(3) Pz); 144.8; 128.9 (СН Ar); 128.3 (уш.с, C(3,5) Ar); 126.3 (уш.с, C(4) Pz); 118.4; 64.8 ( $\text{OCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.):  $-26.02$  ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  421.0120  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_{10}$ : 421.0134.

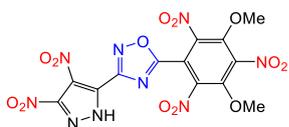


**5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-3-(4-метил-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол (10c).** Выход 450 мг (74%), т.пл. 116–118 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3577, 3486, 3079, 1647, 1624, 1553, 1522, 1480, 1412, 1381, 1347, 1241, 1225, 1206, 1165, 1057, 1028, 952, 904, 851, 815, 752, 722, 580, 459. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.74 (с, 2 Н, СН Ar); 2.55 (с, 3 Н,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.8 (C(5) оксадиазол); 165.4 (C(3) оксадиазол); 151.4; 148.2 (уш.с, C(3) Pz); 130.0; 128.3 (уш.с, C(3,5) Ar); 127.0 (уш.с, C(4) Pz); 125.9 (СН Ar); 125.3; 14.8 ( $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  405.0180  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_9$ : 405.0185.



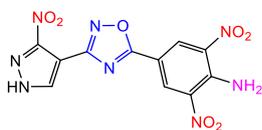
**5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-3-(4-метокси-3,5-динитрофенил)-1,2,4-оксадиазол (10d).** Выход 400 мг (63%), т.пл. 162–164 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3587, 1627, 1550, 1521, 1475, 1413, 1345, 1267, 1165, 1118, 1029, 978, 952, 920, 851, 814, 757, 719. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.80 (с, 2 Н, СН Ar); 4.02 (с, 3 Н,  $\text{OCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.1 (C(5) оксадиазол); 165.3 (C(3) оксадиазол); 148.8; 148.4 (уш.с, C(3) Pz); 144.8; 128.6 (уш.с, C(3,5)

Ar); 127.9 (CH Ar); 127.1 (уш.с, C(4) Pz); 121.6; 64.6 (OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.69 МГц, δ, м.д.): -20.59 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено: *m/z* 421.0124 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub>: 421.0134.

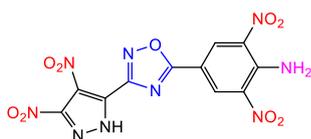


**5-(3,5-Диметокси-2,4,6-тринитрофенил)-3-(3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (11).** Раствор 400 мг (1.26 ммоль) оксадиазола **6h** в 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%) и 1.5 мл HNO<sub>3</sub> (*d* = 1.5 г/см<sup>3</sup>) перемешивали при комнатной температуре в течение 96 ч. Реакционную смесь выливали в 20 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали на воздухе. Выход 221 мг (35%), белый порошок, т.пл. 151 °С. ИК-спектр, *v*/см<sup>-1</sup>: 3312, 1559, 1475, 1436, 1403, 1360, 1335, 1275, 1201, 1128, 1054, 979, 953, 918, 850, 820, 730, 640, 504. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 4.06 (с, 6 H, OCH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 172.1 (C(5) оксадиазол); 158.6 (C(3) оксадиазол); 150.6; 147.9; 142.6; 140.1; 128.1; 122.2; 118.2; 64.7 (OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр, найдено: *m/z* 496.0088 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>13</sub>: 496.0091.

**Нуклеофильное замещение метоксигруппы в оксадиазолах 8, 10b, 11 (общий метод).** В раствор 0.4 ммоль 1,2,4-оксадиазола **8, 10b, 11** в 10 мл MeOH добавляли при перемешивании 1 мл 7N раствора NH<sub>3</sub> в MeOH, выдерживали в течение 1 ч, подкисляли 2 M HCl до pH 3–4, выпавший желтый осадок отфильтровывали, высушивали на воздухе. Кристаллизовали из MeCN.

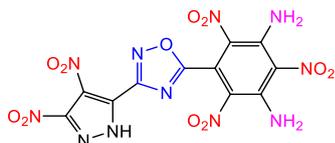


**2,6-Динитро-4-[3-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил]анилин (12).** Выход 107 мг (74%), т.пл. 298 °С (с разл.). ИК-спектр, *v*/см<sup>-1</sup>: 3453, 3340, 3273, 3246, 3129, 2924, 2854, 1646, 1586, 1548, 1529, 1480, 1418, 1361, 1271, 1096, 1072, 962, 900, 834, 811, 758, 733, 550. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 14.55 (уш.с, 1 H, NH Pz); 8.97 (с, 2 H, C(3,5)H Ar); 8.84 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 8.74 (с, 1 H, C(5)H Pz). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 172.4 (C(5) оксадиазол); 161.4 (C(3) оксадиазол); 142.6 (C(3) Pz); 135.3 (C(2,6) Ar); 134.5 (C(4) Ar); 131.9 (C(5) Pz); 131.8 (C(3,5) Ar); 107.8 (C(1) Ar); 102.3 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено: *m/z* 361.0282 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>: 361.0287.



**4-[3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил]-2,6-динитроанилин (13).** Выход 101 мг (62%), т.пл. 254 °С (с разл.). ИК-спектр, *v*/см<sup>-1</sup>: 3453, 3426, 3342, 3323, 3294, 3084, 1650, 1583, 1558, 1544, 1472, 1461, 1417, 1382, 1374, 1349, 1312, 1282, 1255, 1146, 1102, 1028, 952, 940, 929, 899, 852, 816, 757, 726, 594, 567. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 9.00 (с, 2 H, C(3,5)H Ar); 8.81 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 173.7 (C(5)

оксадиазол); 158.7 (C(3) оксадиазол); 147.3 (уш.с, C(3) Pz); 142.9; 135.3; 132.2 (C Ar); 128.2 (уш.с, C(3,5) Ar); 126.1 (уш.с, C(4) Pz); 107.1. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  425.0548  $[M+NH_4]^+$ ; вычислено для  $C_{11}H_9N_{10}O_9$ : 425.0543.



### 5-[3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил]-2,4,6-

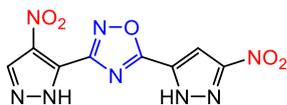
**тринитробензол-1,3-диамин (14).** Выход 137 мг (73%), т.пл. 229 °С (с разл.). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3437, 3327, 3252, 3045, 2805, 1606, 1587, 1553, 1499, 1433, 1349, 1314, 1248, 1182, 1134, 1019, 917, 850, 815, 766, 697, 585. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 7.72 (уш.с, 4 H,  $NH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 170.1 (C(5) оксадиазол); 163.3 (C(3) оксадиазол); 150.2; 143.7; 133.1; 127.3; 125.2; 123.8; 122.8. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  466.0092  $[M-H]^-$ ; вычислено для  $C_{11}H_4N_{11}O_{11}$ : 466.0097.

### 3.1.2 3,5-Ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы

**Синтез 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолов 15а–і из О-ацетамидоксимов в АсОН при кипячении (общий метод).** Суспензию 1.78 г (5.33 ммоль) соответствующего О-ацетамидоксима **15а–і** в 20 мл АсОН кипятили в течение 1–8 ч (до растворения осадка), после чего реакционную смесь охлаждали до 20 °С. Для 1,2,4-оксадиазолов **15а–е, г–і** выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и кристаллизовали из EtOH. Для 1,2,4-оксадиазола **15f** растворитель упаривали при пониженном давлении, сухой остаток затирали с Et<sub>2</sub>O, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре гексаном и кристаллизовали из EtOH. Все продукты высушивали при 100–110 °С при пониженном давлении.



**3,5-Ди(4-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (15а).** Выход 1.32 г (85%), белый порошок, т.пл. 270 °С (ср. лит. [77]:  $T_d = 314$  °С). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3263, 3140, 1606, 1547 ( $NO_2$ ), 1531, 1471, 1463, 1413, 1390, 1370 ( $NO_2$ ), 1349, 1316, 1271, 1253, 1111, 1082, 974, 938, 913, 824, 749, 621, 572, 486. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 14.79 (уш.с, 2 H, NH); 9.20 (с, 1 H, C(5')H); 9.14 (1H, с, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.7 (C(5) оксадиазол); 162.2 (C(3) оксадиазол); 134.2 (C(5) Pz); 133.9 (C(5') Pz); 133.0 (C(4) Pz); 132.5 (C(3) Pz); 132.2 (C(3') Pz); 130.7 (C(4') Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  293.0383  $[M+H]^+$ ; вычислено для  $C_8H_5N_8O_5$ : 293.0377.



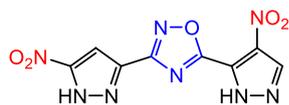
**3-(4-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (15b).** Выход 1.1 г (71%), белый порошок, т.пл. 343 °С. ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3288, 3206, 3135, 1644, 1543 ( $NO_2$ ), 1522, 1483, 1385, 1349 ( $NO_2$ ), 1328, 1303, 1257, 1184, 1107, 1083, 1096, 1023, 994, 968, 945, 932, 900, 864, 823, 754, 625, 611, 516. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 15.85 (уш.с, 1 H, NH); 14.69 (уш.с, 1 H, NH); 9.13 (с, 1 H, C(5)H); 7.94 (1H, с, C(4')H). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75.47

МГц,  $\delta$ , м.д.): 166.8 (C(5) оксадиазол); 162.2 (C(3) оксадиазол); 156.1 (C(3') Pz); 134.4 (C(5) Pz); 132.9 (C(4) Pz); 132.2 (C(3) Pz); 130.0 (C(5') Pz); 104.9 (C(4') Pz). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.):  $-20.02$  ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  293.0377  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_8\text{O}_5$ : 293.0377.



**3-(4-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-**

**оксадиазол (15c).** Выход 1.32 г (85%), белый порошок, т.пл. 261 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3314, 3157, 3109, 2969, 1617, 1548, 1529 ( $\text{NO}_2$ ), 1475, 1450, 1387 ( $\text{NO}_2$ ), 1357, 1336, 1312, 1262, 1206, 1189, 1160, 1108, 1082, 971, 939, 912, 824, 774, 751, 623, 610, 483. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.58 (уш.с, 2 H, с, NH); 9.12 (с, 1 H, C(5)H); 8.95 (с, 1 H, C(5')H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.3 (C(5) оксадиазол); 162.4 (C(3) оксадиазол); 153.4 (C(3') Pz); 136.7 (C(5') Pz); 134.3 (C(5) Pz); 133.7 (C(4) Pz); 132.6 (C(3) Pz); 100.7 (C(4') Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  291.0234  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_8\text{O}_5$ : 291.0232.

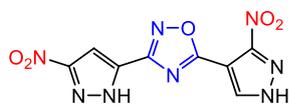


**3-(3-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(4-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-**

**оксадиазол (15d).** Выход 0.95 г (61%), белый порошок, т.пл. 312 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3261, 3226, 3139, 3125, 1592, 1541 ( $\text{NO}_2$ ), 1511, 1479, 1465, 1417, 1397, 1371, 1347 ( $\text{NO}_2$ ), 1309, 1284, 1270, 1258, 1191, 1112, 1090, 1072, 995, 948, 934, 916, 876, 858, 823, 753, 626. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.23 (уш.с, 2 H, NH); 9.21 (с, 1 H, C(5')H); 7.68 (с, 1 H, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.4 (C(5) оксадиазол); 160.2 (C(3) оксадиазол); 156.4 (C(3) Pz); 134.2 (C(5') Pz); 132.6 (C(3') Pz); 132.0 (C(5) Pz); 130.5 (C(4') Pz); 103.0 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  315.0191  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8\text{NaO}_5$ : 315.0197.



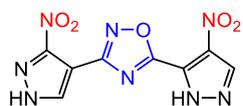
**3,5-Ди(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (15e).** Выход 1.28 г (82%), белый порошок, т.пл. 312 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3444, 3144, 2854, 1642, 1610, 1546 ( $\text{NO}_2$ ), 1515, 1457, 1408, 1388, 1353 ( $\text{NO}_2$ ), 1331, 1306, 1258, 1184, 1015, 998, 943, 910, 828, 753. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.50 (уш.с, 2 H, NH); 7.86 (с, 1 H, C(4')H); 7.59 (с, 1 H, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 170.4 (C(5) оксадиазол); 159.9 (C(3) оксадиазол); 157.2 (C(3') Pz); 156.4 (C(3) Pz); 133.6 (C(5) Pz); 132.6 (C(5') Pz); 104.4 (C(4') Pz); 102.8 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  293.0381  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_5$ : 293.0373.



**3-(3-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-**

**оксадиазол (15f).** Выход 1.4 г (90%), светло-коричневый порошок, т.пл. 262–263 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3160, 3127, 3003, 2967, 2939, 1702, 1601, 1552 ( $\text{NO}_2$ ), 1505, 1464, 1411, 1391, 1354 ( $\text{NO}_2$ ),

1304, 1241, 1216, 1113, 1094, 1071, 997, 969, 947, 912, 859, 828, 757, 605, 463. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.10 (уш.с, 2 H, NH); 8.91 (с, 1 H, C(5')H); 7.61 (с, 1 H, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.5 (C(5) оксадиазол); 160.0 (C(3) оксадиазол); 156.4 (C(3) Pz); 152.9 (C(3') Pz); 136.4 (C(5') Pz); 132.3 (C(5) Pz); 102.9 (C(4) Pz); 100.1 (C(4') Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  291.0242  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_8\text{O}_5$ : 291.0232.



**3-(3-Нитро-1H-пиразол-4-ил)-5-(4-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-**

**оксадиазол (15g).** Выход 1.48 г (95%), белый порошок, т.пл. 204 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3455, 3140, 3094, 2917, 2902, 2848, 1649, 1631, 1614, 1533, 1488, 1443, 1393, 1356, 1303, 1248, 1224, 1203, 1172, 1103, 1096, 1061, 973, 940, 913, 861, 823, 754, 51, 631, 588, 534, 476. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 9.00 (с, 1 H, C(5')H); 8.70 (с, 1 H, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.1 (C(5) оксадиазол); 161.5 (C(3) оксадиазол); 153.1 (C(3) Pz); 134.8 (C(5) Pz); 134.0 (C(5') Pz); 133.6 (C(3') Pz); 130.9 (C(4') Pz); 102.4 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  291.0232  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_8\text{O}_5$ : 291.0232.



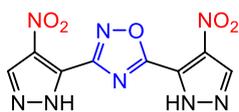
**3-(3-Нитро-1H-пиразол-4-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-**

**оксадиазол (15h).** Выход 0.99 г (64%), белый порошок, т.пл. 295 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3444, 3427, 3385, 3146, 1696, 1642, 1614, 1528 ( $\text{NO}_2$ ), 1463, 1412, 1367 ( $\text{NO}_2$ ), 1342, 1309, 1261, 1195, 1175, 1103, 1065, 1033, 1009, 954, 919, 861, 836, 755, 568, 506. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.72 (уш.с, 1 H, NH); 14.58 (уш.с, 1 H, NH); 8.68 (с, 1 H, C(5')H); 7.92 (с, 1 H, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 172.6 (C(5) оксадиазол); 161.4 (C(3) оксадиазол); 158.9 (C(3') Pz); 153.6 (C(3) Pz); 137.3 (C(5') Pz); 135.1 (C(5) Pz); 104.1 (C(4') Pz); 103.6 (C(4) Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  291.0231  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_8\text{O}_5$ : 291.0232.



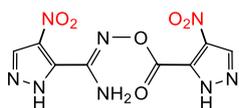
**3,5-Ди(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазол (15i).** Выход 1.23 г

(79%), белый порошок, т.пл. 263 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3480, 3435, 3133, 2945, 2901, 2877, 1649, 1618, 1535 ( $\text{NO}_2$ ), 1468, 1390, 1371, 1344 ( $\text{NO}_2$ ), 1302, 1239, 1216, 1193, 1101, 1060, 976, 942, 910, 864, 829, 766, 644, 543, 477. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.75 (с, 1 H, NH); 14.56 (с, 1 H, NH); 8.91 (с, 1 H, C(5')H); 8.66 (с, 1 H, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.0 (C(5) оксадиазол); 161.7 (C(3) оксадиазол); 153.6 (C(3) Pz); 153.5 (C(3') Pz); 136.5 (C(5') Pz); 134.9 (C(5) Pz); 102.9 (C(4) Pz); 100.8 (C(4') Pz). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  291.0235  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_8\text{O}_5$ : 291.0232.

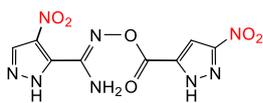


**Синтез 3,5-ди(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,4-оксадиазола (15а) в ДМСО в основных условиях.** К раствору 200 мг (0.60 ммоль) ациламидоксима **16а** в 9.6 мл абсолютного ДМСО при перемешивании добавляли 48 мг (9.80 ммоль) NaOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч, выливали в 10 мл холодной воды, содержащей 1 мл концентрированной HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали при 100–110 °С при пониженном давлении. Выход 100 мг (61%).

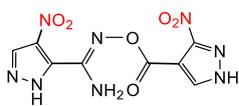
**Синтез ацетамидоксимов 16а–i (общий метод).** Раствор 6.37 ммоль хлорангидрида **3b–d** в 15 мл абсолютного MeCN при 0 °С при перемешивании по каплям добавляли к смеси 6.37 ммоль амидоксима **1e–g** и 0.64 мл (6.37 ммоль) Et<sub>3</sub>N в 15 мл абсолютного MeCN. Реакционную смесь перемешивали в тех же условиях в течение 30 мин, затем перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Выливали в 150 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали при 80–90 °С. Продукт кристаллизовали из MeOH или EtOH.



**(Z)-4-Нитро-N'--([(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)карбонил]окси)-1H-пиразол-5-карбоксимид (16а).** Выход 1.16 г (59%), белый порошок, т.пл. 143–145 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3422, 3353, 3208, 3140, 1749, 1659, 1598 (NO<sub>2</sub>), 1551, 1526, 1486, 1454, 1397, 1375 (NO<sub>2</sub>), 1326, 1286, 1238, 1185, 1158, 1114, 1087, 945, 925, 831, 760, 749, 704, 608. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 14.42 (уш.с, 2 H, NH); 8.91 (с, 1H, C(5')H); 8.86 (с, 1 H, C(5)H); 7.17 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 158.2; 151.2; 138.2; 137.5; 133.5; 133.4; 131.5; 131.1. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  311.0482 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.

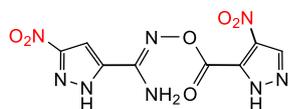


**(Z)-4-Нитро-N'--([(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)карбонил]окси)-1H-пиразол-5-карбоксимид (16b).** Выход 1.4 г (71%), белый порошок, т.пл. 271–272 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3401, 3295, 3248, 3213, 3143, 1747, 1638, 1600, 1580 (NO<sub>2</sub>), 1541, 1501, 1463, 1398, 1382, 1339 (NO<sub>2</sub>), 1320, 1234, 1196, 1101, 1080, 995, 940, 919, 839, 822, 751, 731, 619, 575. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 15.21 (уш.с, 1 H, NH); 14.28 (уш.с, 1 H, NH); 8.98 (с, 1 H, C(3')H Pz); 8.05 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.46 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 156.2; 155.2; 151.5; 138.3; 134.9; 133.5; 130.7; 105.7. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  311.0488 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.



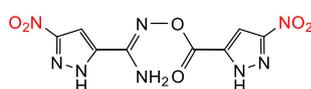
**(Z)-4-Нитро-N'--([(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)карбонил]окси)-1H-пиразол-5-карбоксимид (16с).** Выход 1.24 г (63%), белый порошок, т.пл. 144–146 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3483, 3396, 3145, 2948, 1741, 1646, 1532 (NO<sub>2</sub>), 1391, 1354 (NO<sub>2</sub>), 1343, 1214, 1191, 1169, 1095,

1062, 944, 925, 863, 832, 753. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.31 (с, 1 H, NH); 13.68 (с, 1 H, NH); 8.88 (с, 1 H, C(5)H Pz); 8.84 (с, 1 H, C(5')H Pz); 7.19 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.3; 157.2; 154.6; 135.5; 133.5; 107.9; 106.0. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  311.0480 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.



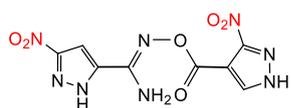
**(Z)-3-Нитро-*N'*-((4-нитро-1*H*-пиразол-3-ил)карбонил)окси-1*H*-**

**пиразол-5-карбоксимид (16d).** Выход 1.1 г (56%), белый порошок, т.пл. 280–281 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3492, 3386, 3149, 3133, 2861, 1754, 1635, 1601, 1535 (NO<sub>2</sub>), 1511, 1479, 1463, 1437, 1366 (NO<sub>2</sub>), 1280, 1258, 1243, 1109, 1076, 1000, 942, 923, 852, 830, 817, 754, 432. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.63 (уш.с, 2 H, NH); 9.06 (с, 1 H, C(3')H Pz); 7.59 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.36 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 156.1; 155.8; 155.2; 148.8; 136.5; 134.8; 105.8; 102.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  311.0487 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.



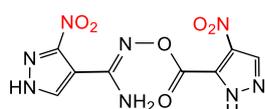
**(Z)-3-Нитро-*N'*-((3-нитро-1*H*-пиразол-5-ил)карбонил)окси-1*H*-**

**пиразол-5-карбоксимид (16e).** Выход 1.5 г (76%), белый порошок, т.пл. 278–280 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3447, 3348, 3243, 3160, 3136, 1725, 1652, 1612, 1544 (NO<sub>2</sub>), 1511, 1479, 1463, 1437, 1366 (NO<sub>2</sub>), 1327, 1203, 1012, 997, 922, 849, 831, 773, 754. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.04 (с, 1 H, C(4')H Pz); 7.61 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.52 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 156.1; 155.8; 155.2; 148.7; 136.5; 134.8; 105.8; 102.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  311.0490 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.



**(Z)-3-Нитро-*N'*-((3-нитро-1*H*-пиразол-4-ил)карбонил)окси-1*H*-**

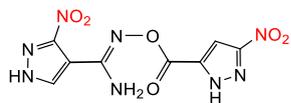
**пиразол-5-карбоксимид (16f).** Выход 0.91 г (46%), светло-коричневый порошок, т.пл. 176–178 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3504, 3406, 3145, 3111, 1744, 1646, 1604, 1527 (NO<sub>2</sub>), 1470, 1419, 1398, 1366 (NO<sub>2</sub>), 1354, 1219, 1180, 1111, 1096, 996, 944, 921, 849, 828, 744. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.53 (уш.с, 2 H, NH); 8.85 (с, 1 H, C(5')H Pz); 7.59 (с, 1 H, C(4)H Pz); 7.27 (с, 2H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.3; 157.2; 154.6; 137.1; 135.5; 133.5; 107.9; 106.0. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  311.0489 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.



**(Z)-3-Нитро-*N'*-((4-нитро-1*H*-пиразол-5-ил)карбонил)окси-1*H*-пиразол-4-**

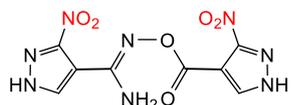
**карбоксимид (16g).** Выход 1.72 г (87%), белый порошок, т.пл. 156–157 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3488, 3383, 3188, 3160, 3118, 2985, 2852, 1736, 1652, 1599, 1534 (NO<sub>2</sub>), 1464, 1418, 1391, 1331 (NO<sub>2</sub>), 1221, 1189, 1090, 1008, 993, 944, 911, 838, 820, 753, 713, 478. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.):

8.89 (с, 1 H, C(5)H Pz); 8.31 (с, 1 H, C(5')H Pz); 7.03 (уш. с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 158.3; 153.4; 151.2; 134.7; 133.4; 133.4; 131.6; 107.9. Масс-спектр, найдено: *m/z* 333.0302 [M+Na]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>NaO<sub>6</sub>: 333.0303.



**(Z)-3-Нитро-*N'*-((3-нитро-1*H*-пиразол-5-ил)карбонил]окси)-1*H*-**

**пиразол-4-карбоксимидамид (16h).** Выход 1.62 г (82%), белый порошок, т.пл. 286–288 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3479, 3430, 3380, 3251, 3160, 1747, 1666, 1642, 1607, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1496, 1448, 1410, 1368 (NO<sub>2</sub>), 1337, 1230, 1154, 1133, 1084, 1086, 928, 840, 805, 771, 746, 711, 655, 623, 564, 436. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 8.34 (с, 1 H, C(5)H Pz); 8.01 (с, 1 H, C(4')H Pz); 7.34 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 156.1; 155.3; 153.4; 151.1; 135; 133.4; 107.9; 105.5. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.69 МГц, δ, м.д.): –20.11 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено: *m/z* 309.0339 [M–H]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 309.0338.

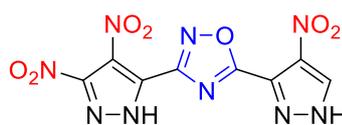


**(Z)-3-Нитро-*N'*-((3-нитро-1*H*-пиразол-4-ил)карбонил]окси)-1*H*-**

**пиразол-4-карбоксимидамид (16i).** Выход 1.74 г (88%), светло-коричневый порошок, т.пл. 206–208 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3504, 3464, 3391, 3332, 3150, 2958, 2917, 1719, 1634, 1592, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1505, 1480, 1418, 1386, 1341 (NO<sub>2</sub>), 1220, 1182, 1098, 1091, 1061, 941, 918, 847, 839, 814, 751, 508. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 8.82 (с, 1 H, C(5)H Pz); 8.29 (с, 1 H, C(5')H Pz); 7.05 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 157.4 154.5; 153.4; 150.7; 135.4; 133.4; 108.2; 106.2. Масс-спектр, найдено: *m/z* 311.0481 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 311.0483.

### 3.1.3 Три- и тетранитро-3,5-дипиразолил-1,2,4-оксадиазолы

**Получение полинитродипиразолил-1,2,4-оксадиазолов 17b,f,e (общий метод).** Раствор 2.47 г (8.4 ммоль) соответствующего ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазола **15b,f,e** в 25 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%) и 10 мл HNO<sub>3</sub> (*d* = 1.5 г/см<sup>3</sup>) перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч (для оксадиазола **15b**), 24 ч (для оксадиазола **15f**) или 8 ч (для оксадиазола **15e**). Реакционную массу выливали в 150 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой. Кристаллизовали из MeOH–H<sub>2</sub>O (**15b,f**) или смеси толуол–MeCN (**15e**). Высушивали при 110 °С в течение 10 ч.



**3-(3,4-Динитро-1*H*-пиразол-5-ил)-5-(4-нитро-1*H*-пиразол-3-ил)-**

**1,2,4-оксадиазол (17a).** Время реакции: 72 ч. Выход: 2.4 г (83 %), бежевый порошок, т.пл. 284 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3470, 3217, 3159, 1611, 1564, 1539, 1517, 1493, 1433, 1370, 1341, 1274, 1254, 1024, 959, 844, 817, 751, 730, 531. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 9.19 (с, (C(5)H)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47

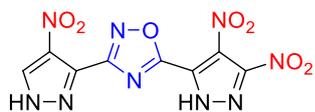
МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.5 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 158.5 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 147.5 (C(3) Pz); 134.3 (C(3) Pz'); 132.6 (C(5) Pz'); 130.2 (C(4) Pz') 128.3 (C(5) Pz); 126.4 (C(4) Pz). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.):  $-27.4$  ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  336.0078  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_7$ : 336.0083.



**3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазол (17b)**. Время реакции: 24 ч. Выход: 2.43 г (84 %), бежевый порошок, т.пл. 253 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3455, 3140, 1643, 1558, 1531, 1486, 1376, 1358, 1343, 1318, 1294, 1101, 1063, 1018, 976, 951, 851, 833, 814, 757, 701, 628. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.91 (с, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.7 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 158.5 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 152.9 (C(3) Pz'); 147.4 (C(3) Pz); 136.4 (C(5) Pz'); 128.3 (C(5) Pz); 126.3 (C(4) Pz); 103.0 (C(4) Pz'). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.):  $-24.5$  ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  336.0076  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_7$ : 336.0083.

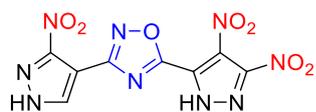


**3-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (17e)**. Выход: 1.33 г (46 %), бежевый порошок, т.пл. 263 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3306, 3291, 3270, 3151, 3084, 3046, 1645, 1541, 1499, 1470, 1433, 1415, 1396, 1372, 1339, 1244, 1217, 1189, 1127, 1016, 997, 949, 604, 849, 828, 813, 753. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.96 (с, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.4 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 159.8 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 155.8 (C(3) Pz'); 148.0 (C(3) Pz); 130.5 (C(5) Pz'); 129.3 (C(5) Pz); 126.4 (C(4) Pz); 105.5 (C(4) Pz'). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ЯМР (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.):  $-26.5$  ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  336.0071  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_7$ : 336.0083.



**5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-3-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,4-оксадиазола (17c)**. Раствор 2.47 г (8.4 ммоль) оксадиазола **15c** в 25 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93%) и 10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ) нагревали до 80 °С в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждали, выливали в 150 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой. Кристаллизовали из смеси  $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ , высушивали при 110 °С в течение 10 ч. Выход: 2.47 г (87 %), бежевый порошок, т.пл. 263 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3451, 3249, 1643, 1565, 1523, 1511, 1459, 1409, 1393, 1359, 1333, 1308, 1262, 1091, 1075, 1031, 958, 847, 818, 768, 752, 693, 648, 534. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 9.11 (с, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.1 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 162.1 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 148.3 (C(3) Pz'); 133.9 (C(3) Pz'); 132.9 (C(5) Pz); 132.2

(C(4) Pz); 128.4 (C(5) Pz'); 127.1 (C(4) Pz'). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ЯМР (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): -22.6 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  336.0079  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_7$ : 336.0083.



**5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-4-ил)-1,2,4-оксадиазола (17d).** Метод А. Раствор 0.5 г (1.7 ммоль) оксадиазола **15d** в 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93%) и 1 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ) нагревали до 80 °С 5 ч. Реакционную смесь выливали в 30 мл ледяной воды, экстрагировали ЭА (3×25 мл), высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривали при пониженном давлении досуха. Продукт очищали на колонке  $\text{SiO}_2$  (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , затем ЭА). Выход: 0.39 г (67%), бежевый порошок,  $T_d$  249 °С.

Метод В. Раствор 2.6 г (11.8 ммоль) хлорангидрида динитропиразолкарбоновой кислоты **3e** в 30 мл сухого MeCN при 0 °С добавляли по каплям к смеси 2.2 г (11.8 ммоль) амидоксима **1f** и 1.64 мл (11.8 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 30 мл сухого MeCN. Реакционную смесь перемешивали в тех же условиях 30 мин, затем 1 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривали при пониженном давлении, маслянистый остаток кипятили в уксусной кислоте в течение 10 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, сухой остаток затирали с водой, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой. Кристаллизовали из смеси MeOH– $\text{H}_2\text{O}$ , высушивали при 110 °С 10 ч. Выход: 0.78 г (19 %).

ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3357, 3139, 1614, 1543, 1487, 1417, 1392, 1362, 1333, 1236, 1202, 1099, 1076, 1029, 968, 952, 849, 830, 812, 758, 694. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.67 (с, (C(5)H)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 166.3 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 161.4 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 153.0 (C(3) Pz); 148.0 (C(3) Pz'); 134.6 (C(5) Pz); 128.0 (C(5) Pz'); 126.9 (C(4) Pz'); 102.1 (C(4) Pz). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ЯМР (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): -23.7 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  336.0071  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_7$ : 336.0083.



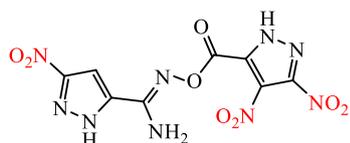
**5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-3-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (17f).** Суспензию 11.2 ммоль соответствующего О-ациламидоксима **19** в 40 мл AcOH кипятили 12 ч, затем реакционную смесь охлаждали, растворитель упаривали при пониженном давлении, сухой остаток затирали с водой, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой. Высушивали при 110 °С в течение 10 ч. Выход: 2.16 г (57 %), бежевый порошок, т.пл. 249 °С (MeOH– $\text{H}_2\text{O}$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3456, 3159, 3135, 1643, 1547, 1491, 1465, 1417, 1351, 1292, 1033, 1001, 951, 905, 848, 830, 815, 753, 688, 534. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.59 (с, (C(4)H)). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.3 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 160.0 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 156.4 (C(3) Pz); 148.6 (C(3) Pz'); 132.1 (C(5) Pz); 128.8

(C(5) Pz'); 127.1 (C(4) Pz'); 103.1 (C(4) Pz). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ЯМР (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): -22.7 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  336.0073  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_9\text{O}_7$ : 336.0083.



**3,5-Ди(3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (18).**

Раствор 6.8 ммоль динитропроизводного **15e** или тринитропроизводного **17f** в 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93%) и 8 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ) перемешивали при 80 °С в течение 5 ч. Реакционную массу выливали в 120 мл ледяной воды, экстрагировали эфиром ( $3 \times 50$  мл), промывали холодной водой, высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали. Маслянистый остаток кристаллизовали из воды, высушивали при 140 °С в течение 10 ч. Выход: 2.63 г (99%), бежевый порошок, т.пл. 231 °С (ср. лит. [77]);  $T_d = 274$  °С). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.8 (C(5) 1,2,4-оксадиазол); 158.3 (C(3) 1,2,4-оксадиазол); 148.7 (C(3) Pz'); 147.2 (C(3) Pz); 128.7 (C(5) Pz'); 127.8 (C(5) Pz); 126.3 (C(4) Pz'); 127.3 (C(4) Pz). Найдено (%): С, 25.13; Н, 0.55; N, 36.60.  $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O}_9$ . Вычислено (%): С, 25.14; Н, 0.55; N, 36.65.

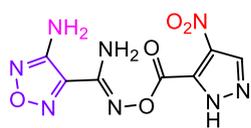


**N'-[(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)карбонил]окси-3-нитро-1H-**

**карбоксимидамид (19).** Раствор 2.6 г (11.8 ммоль) хлорангидрида динитропиразолкарбоновой кислоты **3e** в 30 мл сухого MeCN при 0 °С при перемешивании по каплям добавляли к смеси 2.2 г (11.8 ммоль) амидоксима **1e** и 1.64 мл (11.8 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 30 мл сухого MeCN. Реакционную смесь перемешивали в тех же условиях 30 мин, затем 4 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь упаривали, затирали с водой, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой. Выход: 2.9 г (69 %), бежевый порошок, т.пл. 204–206 °С (MeOH). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3619, 3482, 3383, 3153, 1751, 1646, 1606, 1543, 1472, 1415, 1364, 1330, 1213, 1112, 1002, 920, 833, 755, 721, 680, 547, 506. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.60 (с, 1 H); 7.34 (уш.с, 2 H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 155.7; 153.2; 149.9; 146.1; 135.9; 129.9; 128.0; 102.7. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  354.0187  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_1\text{N}_8\text{O}_6$ : 354.0188.

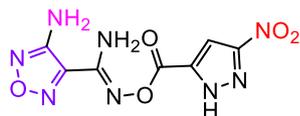
### 3.1.4 3-(Фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы

**Получение ациламидоксимов 20a-c (общий метод).** Раствор 6.37 ммоль хлорангидрида **3b,c,e** в 15 мл безводного MeCN по каплям добавляли к смеси 6.37 ммоль амидоксима **1h** [183] и 0.64 мл (6.37 ммоль)  $\text{Et}_3\text{N}$  в 15 мл безводного MeCN, охлажденной 0 °С. Смесь перемешивали 30 мин в тех же условиях, затем 1 ч при комнатной температуре, выливали в 150 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой.



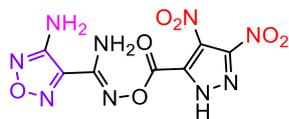
**(Z)-4-Амино-*N'*-[(1*H*-4-нитропиразол-3-карбонил)окси]-1,2,5-оксадиазол-**

**3-карбоксимидамид (20a).** Выход 1.56 г (87%), белый порошок, т.пл. 198–200 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3463, 3357, 3201, 3139, 1763, 1650, 1593, 1540, 1515, 1468, 1461, 1361, 1256, 1078, 929, 821, 748. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.94 (с, 1 H, C(3)H); 7.52 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 6.41 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 157.9; 154.7; 148.9; 141.6; 139.4; 133.7; 131.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  283.0543 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>: 283.0534.



**(Z)-4-Амино-*N'*-[(1*H*-3-нитропиразол-5-карбонил)окси]-1,2,5-**

**оксадиазол-3-карбоксимидамид (20b).** Выход 1.51 г (84%), белый порошок, т.пл. 196–197 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3463, 3367, 3163, 1756, 1653, 1592, 1537, 1474, 1403, 1330, 1301, 1179, 1000, 932, 828, 754. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.28 (уш.с, 1 H, NH); 8.11 (с, 1 H, C(4)H); 7.78 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 6.48 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.2; 156.1; 154.7; 148.7; 139.5; 134.3; 104.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  283.0547 [M + H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>: 283.0534.



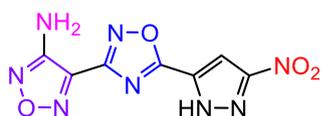
**(Z)-4-Амино-*N'*-[(1*H*-3,4-динитропиразол-5-карбонил)окси]-1,2,5-**

**оксадиазол-3-карбоксимидамид (20c).** Выход 1.94 г (93%), бледно-желтый порошок, т.пл. 182–184 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3496, 3385, 3331, 1771, 1564, 1542, 1339, 1300, 1184, 1114, 1021, 930, 811. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 7.79 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>); 6.45 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 155.1; 153.0; 150.1; 146.5; 139.6; 129.8; 128.7. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  328.0387 [M + H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>9</sub>O<sub>7</sub>: 328.0385.

**Получение оксадиазолов 21a-с (общий метод).** Суспензию 1.79 г (6.33 ммоль) О-ацилаמידоксида **7a,b** в 20 мл АсОН кипятили в течение 12 ч (для **20a,b**) или 5 ч (для **20c**) до растворения осадка и охлаждали, растворитель упаривали досуха при пониженном давлении, остаток затирали с водой, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали на фильтре водой.

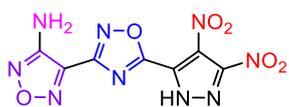


**4-[5-(4-Нитро-1*H*-пиразол-3-ил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил]-1,2,5-оксадиазол-3-амин (21a).** Выход 1.39 г (83%), белый порошок, т.пл. 203–204 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 9.21 (с, 1 H, C(5)H); 6.55 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.2; 159.6; 155.6; 136.8; 134.3; 132.8; 130.1. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  265.0432 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: 265.0428.



**4-[5-(3-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил]-1,2,5-**

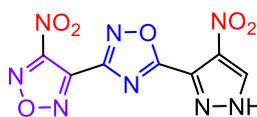
**оксадиазол-3-амин (21b).** Выход 1.14 г (68%), белый порошок, т.пл. 213–214 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3467, 3369, 3250, 3166, 3120, 1632, 1604, 1544, 1468, 1375, 1347, 1188, 1153, 1019, 991, 969, 826, 758, 450. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.09 (с, 1 H, C(4)H); 6.63 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.2; 159.4; 156.1; 155.6; 136.4; 123.0; 105.1. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ЯМР (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –22.2 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  263.0294 [M–H]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: 263.0283.



**4-[5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил]-1,2,5-**

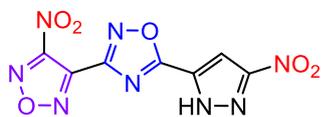
**оксадиазол-3-амин (21c).** Выход 1.23 г (63%), бежевый порошок, т.пл. 186 °С (ср. лит. [78]: T<sub>d</sub> = 227 °С). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3488, 3484, 3067, 3013, 2970, 2925, 2828, 2749, 1630, 1599, 1543, 1489, 1438, 1417, 1360, 1339, 1262, 1192, 1175, 1152, 1036, 1015, 972, 954, 907, 852, 814, 769. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 4.88 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.76 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.6; 159.3; 155.6; 148.4; 136.7; 128.1; 127.2. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ЯМР (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –23.5 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  308.0135 [M–H]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>: 308.0134.

**Получение нитрофуразанов 22а-с (общий метод).** В 159 мл 37-ного пероксида водорода при температуре 20–30 °С добавляли по каплям 47.2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. К полученной смеси порциями добавляли 2.9 г (10.9 ммоль) аминифуразана **21а-с**, затем 12.6 г (40.5 ммоль) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Реакционную смесь нагревали при 50 °С в течение 6 ч, затем выливали в 220 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали холодной водой. Фильтрат экстрагировали ЭА (3×80 мл), органический слой высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали досуха. Осадки объединяли, кристаллизовали из смеси EtOH–H<sub>2</sub>O, высушивали при 80 °С.



**3-(4-Нитро-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-5-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,4-**

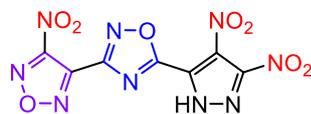
**оксадиазол (22a).** Выход 2.3 г (72 %), белый порошок, т.пл. 179 °С (ср. лит. [78]: T<sub>d</sub> = 272 °С). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3288, 3141, 1616, 1561, 1516, 1450, 1388, 1290, 1114, 1069, 1028, 969, 923, 884, 817, 749. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\delta$ , м.д.): 9.22 (с, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.9; 159.8; 157.5; 140.6; 134.4; 130.1. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): –37.3 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  293.0027 [M–H]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>HN<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 293.0025.



**3-(4-Нитро-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-**

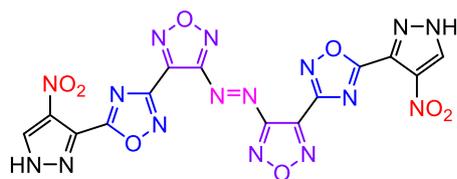
**оксадиазол (22b).** Выход 2.8 г (87%), белый порошок, т.пл. 129 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3289, 3151,

1646, 1563, 1537, 1393, 1364, 1326, 1189, 1122, 1021, 993, 972, 826, 754. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 8.06 (с, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.9; 159.8; 157.4; 155.8; 140.57; 129.9; 105.4. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): -36.6 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  293.0030 [ $\text{M}-\text{H}$ ] $^-$ ; вычислено для  $\text{C}_7\text{HN}_8\text{O}_6$ : 293.0025.

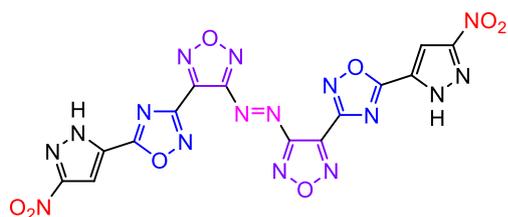


**3-(4-Нитро-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-5-(3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол (22с).** Выход 2.9 г (78%). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.76 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.8; 159.8; 157.3; 148.6; 140.6; 128.5; 127.3. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (36.14 МГц,  $\delta$ , м.д.): -22.6 ( $\text{NO}_2$ ); -36.1 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  337.9872 [ $\text{M}-\text{H}$ ] $^-$ ; вычислено для  $\text{C}_7\text{N}_9\text{O}_8$ : 337.9875.

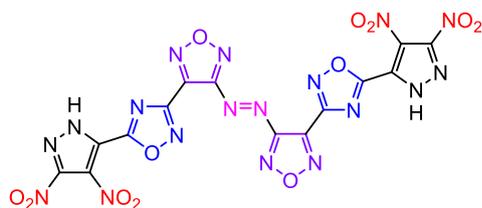
**Получение азофуразанов 23а-с (общий метод).** К суспензии 1.06 г (4 ммоль) оксадиазола **21а-с** в 40 мл конц.  $\text{HCl}$  при перемешивании и нагревании (40 °С) добавляли по каплям раствор 1.26 г (8 ммоль)  $\text{KMnO}_4$  в 100 мл воды. Реакционную смесь выдерживали 2 ч при 55 °С и охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Кристаллизовали из  $\text{EtOH}$  или  $\text{CHCl}_3$ .



**1,2-Бис(4-[5-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил]-1,2,5-оксадиазол-3-ил)дiazен (23а).** Выход 1.07 г (51%), белый порошок, т.пл. 229 °С ( $\text{EtOH}$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3280, 3146, 1640, 1541, 1513, 1480, 1358, 1276, 1238, 1137, 1079, 981, 929, 824, 755, 614. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.86 (уш.с, 2 H, NH); 9.13 (с, 2 H, C(5)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 169.7; 161.9; 158.3; 141.0; 134.1; 132.5; 130.0. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  523.0310 [ $\text{M}-\text{H}$ ] $^-$ ; вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_{16}\text{O}_8$ : 523.0323.

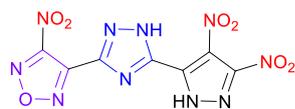


**1,2-Бис(4-[5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил]-1,2,5-оксадиазол-3-ил)дiazен (23b).** Выход 1.74 г (83%), белый порошок, т.пл. 243 °С ( $\text{EtOH}$ ). ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3518, 3264, 3151, 1646, 1555, 1388, 1352, 1333, 1189, 1147, 1034, 970, 828, 748. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.72 (уш.с, 2 H, NH); 7.9 (с, 2 H, C(4)H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 167.7; 161.8; 158.3; 155.7; 141.0; 129.7; 105.1. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  525.0467 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{N}_{16}\text{O}_8$ : 525.0471.



### 1,2-Бис(4-[5-(3,4-динитро-1H-пиразол-5-ил)-1,2,4-

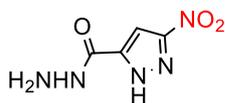
**оксадиазол-3-ил]-1,2,5-оксадиазол-3-ил)диазен (23с).** Выход 2.04 г (83%), светло-оранжевый порошок,  $T_d$  205 °С. (CHCl<sub>3</sub>). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3468, 1547, 1335, 1150, 1031, 973, 935, 848, 813, 760. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 168.6; 162.3; 158.6; 148.6; 141.2; 128.3; 127.5. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (36.14 МГц,  $\delta$ , м.д.): -23.8 (NO<sub>2</sub>); -36.6 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  613.0015 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>14</sub>HN<sub>18</sub>O<sub>12</sub>: 613.0027.



### 3-[5-(3,4-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитро-

**1,2,5-оксадиазол (25).** К раствору 1.3 г (4.4 ммоль) соединения **29** в 32 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%) при 15 °С добавляли по каплям 5.2 мл HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ) при температуре не выше 25 °С. Реакционную смесь нагревали при 80 °С в течение 5 ч, охлаждали и выливали в 150 г колотого льда. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органические слои объединяли, промывали водой (3×10 мл), высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли при пониженном давлении, твердый остаток кристаллизовали из HNO<sub>3</sub> (64%, ~ 20 мл), осадок промывали водой (3×5 мл) и высушивали над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и KOH при 60–70 °С и пониженном давлении. Выход: 1.26 г (84%), белый порошок, т.пл. 185 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3287; 1631, 1607, 1563, 1523, 1450, 1427, 1388, 1369, 1339, 1308, 1226, 1185, 1123, 1104, 1040, 988, 957, 850, 832, 814, 771, 755, 713, 689, 634, 616. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.3; 148.5; 147.6; 144.5; 141.6; 131.1; 125.1. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): -24.6 (NO<sub>2</sub>); -27.2 (NO<sub>2</sub>); -35.4 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  337.0029 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>1</sub>N<sub>10</sub>O<sub>7</sub>: 337.0035. Найдено (%): С, 24.82; Н, 0.51; N, 41.28. C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено (%): С, 24.86; Н, 0.60; N, 41.42.

### 3.2 3-[5-(Динитропиразолил)-1,2,4-триазолил]-4-нитрофуразаны

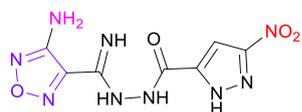


### 5-Нитро-1H-пиразол-3-карбогидразид (26).

Раствор 5 г (29.2 ммоль) метилового эфира 3-нитро-1H-пиразолкарбоновой кислоты и 7.3 г (146 ммоль) гидразингидрата в 80 мл метанола кипятили в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, высушивали на воздухе. Выход: 4.3 г (90%), бежевый порошок, т.пл. 164–165 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3318, 3250, 3099, 1639, 1620, 1551, 1531, 1460, 1375, 1318, 1266, 1152, 1117, 1082, 1013, 959, 966, 819, 755, 602. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.д.): 7.07 (с, 1 H); 5.44 (уш. с, 3 H).

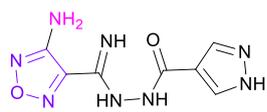
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 162.3, 157.5, 145.1; 101.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  194.0287  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NaN}_5\text{O}_3$ : 194.0285.

**Синтез ациламидразонов 27 и 32 (общий метод).** Раствор 2.3 г (15 ммоль) карбимидата **24** [184] и 15 ммоль соответствующего карбогидразида **26** или **31** [185] в 80 мл метанола кипятили в течение 6 ч (для соединения **26**) или 12 ч (для соединения **31**). Реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, высушивали на воздухе.



**N'-[(4-Амино-1,2,5-оксадиазол-3-ил)(имино)метил]-3-нитро-1H-**

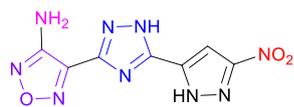
**пиразол-5-карбогидразид (27).** Выход: 4.06 г (97%) порошок соломенного цвета, т.пл.  $> 300$  °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3457, 3423, 3365, 3298, 3162, 1691, 1648, 1539, 1469, 1402, 1324, 1240, 1211, 1006, 924, 882, 832, 751, 518. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.98 (уш.с, 1 H, NH Pz); 10.73 (с, 1 H); 7.75 (с, 1 H); 7.28 (с, 2 H); 6.76 (с, 2 H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 155.7; 155.1; 154.0; 142.4; 140.5; 138.2; 101.8. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  282.0695  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_9\text{O}_4$ : 282.0694.



**N'-[(4-Амино-1,2,5-оксадиазол-3-ил)(имино)метил]-1H-пиразол-4-**

**карбогидразид (32).** Выход: 3.01 г (84%), белый порошок, т.пл.  $>300$  °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3435, 3304, 2785, 1664, 1629, 1570, 1472, 1450, 1395, 1375, 1333, 1248, 1196, 1147, 1044, 996, 984, 936, 900, 867, 820, 764, 667, 569, 485. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 13.26 (уш.с, 1 H, PzNH); 10.17 (с, 1 H); 8.32 (с, 1 H); 8.00 (с, 1 H); 6.99 (с, 2 H); 6.83 (с, 2 H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.9; 155.1; 140.8; 139.3; 138.8; 130.2; 116.1. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  237.0845  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_8\text{O}_2$ : 237.0843.

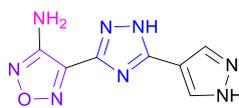
**Синтез триазолов 28 и 33 (общий метод).** Раствор 14.2 ммоль ациламидразона **27** или **32** в 140 мл 5% водной КОН кипятили 12 ч, затем охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали. Фильтрат подкисляли концентрированной HCl до pH  $\sim 1$ , выпавший осадок отфильтровывали. Осадки объединяли, промывали водой (3 $\times$ 15 мл) и изопропанолом (10 мл), высушивали на воздухе.



**4-[5-(3-Нитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-1,2,4-триазол-3-ил]-1,2,5-**

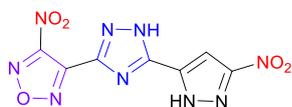
**оксадиазол-3-амин (28).** Выход: 3.44 г (92%), белый порошок, т.пл.  $> 300$  °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3447, 3442, 3155, 3054, 2940, 2847, 2778, 1645, 1611, 1541, 1516, 1480, 1426, 1409, 1370, 1344, 1310, 1251, 1217, 1014, 1002, 977, 951, 848, 833. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 15.39 (уш.с, 1 H, NH Pz); 7.59 (с, 1 H, C(4)H Pz); 6.78 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 156.4; 155.4; 153.35;

149.1; 137.5; 134.4; 100.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  264.0596  $[M+H]^+$ ; вычислено для  $C_7H_5N_9O_3$ : 264.0588.



**4-[5-(1H-Пиразол-4-ил)-1H-1,2,4-триазол-3-ил]-1,2,5-оксадиазол-3-амин**

**(33).** Выход: 3.46 г (97%), белый порошок, т.пл. 280–282 °С (разл.). ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3438, 3397, 3292, 3184, 3001, 2911, 1634, 1607, 1577, 1564, 1539, 1415, 1309, 1256, 1198, 1177, 1152, 1053, 1026, 977, 938, 859, 805, 737, 558, 499. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 14.78 (с, 1 H); 13.43 (уш.с, 1 H); 8.44 (уш.с, 1 H); 8.15 (с, 1 H); 6.53 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 155.4; 151.5; 150.7; 139.5; 137.5; 128.5; 108.7. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  219.0744  $[M+H]^+$ ; вычислено для  $C_7H_7N_8O_1$ : 219.0737.



**3-Нитро-4-[5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-1,2,4-триазол-3-ил]-1,2,5-оксадиазол (29).**

К раствору 14.86 г (45 ммоль)  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  в смеси 140 мл 35% водной  $H_2O_2$  и 62 мл  $H_2SO_4$  (93%) добавляли 3.15 г (12 ммоль) соединения **28** при 30 °С, перемешивали 5 мин. Реакционную смесь перемешивали при 50 °С 8 ч, охлаждали и выливали в 400 мл воды со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (3×30 мл), кристаллизовали из смеси  $EtOH-H_2O$  и высушивали при 130 °С. Выход: 2.01 г (57%), бежевый порошок, т.пл. 149 °С. ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3249, 3143, 3101, 2933, 1629, 1614, 1543, 1436, 1418, 1361, 1319, 1299, 1229, 1165, 1118, 990, 952, 843, 826, 804, 757, 710. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 15.52 (уш.с, 1 H, NH Pz); 7.58 (с, 1 H, C(4)H Pz). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.2; 156.6; 147.8; 147.7 142.2; 133.2; 101.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  292.0178  $[M-H]^-$ ; вычислено для  $C_7H_2N_9O_5$ : 292.0184.



**3-[5-(3,5-Динитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитро-1,2,5-оксадиазол (30).**

К суспензии 1.43 г (5.4 ммоль) соединения **34** в 13.4 мл 20% олеума добавляли по каплям 4 мл  $HNO_3$  ( $d = 1.5$  г/см<sup>3</sup>) при температуре не выше 25 °С. Реакционную смесь нагревали при 120 °С в течение 12 ч, охлаждали и выливали в 80 г колотого льда. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органические слои объединяли, промывали водой (3×10 мл), высушивали над  $Na_2SO_4$ . Растворитель удаляли при пониженном давлении, твердый остаток кристаллизовали из 80%  $CF_3CO_2H$  (~15 мл) и высушивали над  $P_2O_5$  и  $KOH$  при 60–70 °С и пониженном давлении. Выход: 1.54 г (79%), белый порошок, т.пл. 219 °С. ИК-спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3614, 3487, 1561, 1445, 1427, 1366, 1338, 1319, 1300, 1103, 1001, 838, 827. Спектр ЯМР  $^{13}C$  (75.47 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.1; 152.1; 147.7; 147.1; 142.6; 99.6. Спектр ЯМР  $^{14}N$  (21.69 МГц,  $\delta$ , м.д.): -22.9

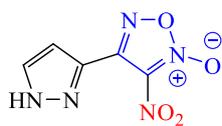
(NO<sub>2</sub>); -26.2 (NO<sub>2</sub>); -33.9 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  337.0031 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>1</sub>N<sub>10</sub>O<sub>7</sub>: 337.0035. Найдено (%): С, 23.69; Н, 1.07; N, 39.06. C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено (%): С, 23.61; Н, 1.13; N, 39.33.



### 3-Нитро-4-(5-(1H-пиразол-5-ил)-1H-1,2,4-триазол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол

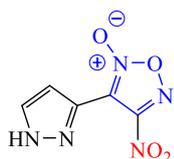
**(34).** К раствору 1.5 г (4.56 ммоль) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O в смеси 10 мл 35% водной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%) при 25 °С добавляли 1.0 г (4.56 ммоль) соединения **33**, перемешивали при этой температуре 12 ч, затем выливали в 35 мл воды со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (3×5 мл), кристаллизовали из H<sub>2</sub>O, высушивали при 130 °С. Выход: 0.79 г (70%), бежевый порошок, т.пл. 122–124 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3385, 3180, 3136, 2988, 2893, 1629, 1596, 1561, 1450, 1376, 1356, 1312, 1152, 1106, 1054, 1025, 984, 939, 874, 824, 751, 619. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 14.97 (уш.с, 1 H); 13.44 (уш.с, 1 H); 8.37 (с, 1 H); 8.07 (с, 1 H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц, δ, м.д.): 159.0; 151.3; 147.8; 142.8 136.4; 128.6; 108.4. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.69 МГц, δ, м.д.): -33.9 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  249.0487 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>: 249.0479.

### 3.3 Нитропиразолил-фуроксаны



### 3-Нитро-4-(1H-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид (36).

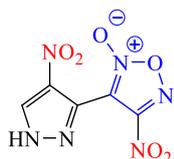
К раствору 0.58 г (4.5 ммоль) NaCH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в 8 мл сухого DMF при перемешивании и температуре 0–5 °С добавляли по каплям раствор 0.29 г (2.0 ммоль) хлороксима **35** [31] в 10 мл сухого DMF, реакцию смесь перемешивали при этой температуре 30 мин, затем убирали в холодильник на 48 ч. К реакционной смеси при 0–5 °С добавляли 0.74 г (9 ммоль) AcONa, перемешивали 30 мин, затем при этой температуре добавляли 10 мл AcOH и 0.83 г (12.0 ммоль) NaNO<sub>2</sub>, перемешивали еще 15 мин. Реакционную смесь перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре, выливали в 40 мл насыщенного раствора NaCl и экстрагировали ЭА (3×50 мл). Органические слои объединяли, промывали раствором NaCl (3×35 мл), высушивали над MgSO<sub>4</sub>, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Выход: 0.36 г (91%), желтый порошок, R<sub>f</sub> 0.42 (CHCl<sub>3</sub>–EtOAc, 1:1), т.пл. 122 °С. ИК-спектр (ATR),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3466, 3361, 1655, 1613, 1543, 1478, 1435, 1363, 1312, 1241, 1194, 1108, 1018, 972, 854, 816. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., J, Гц): 13.7 (с, 1 H, NH); 8.02 (д, 1 H, C(5)H Pz, J = 3.2); 6.84 (д, 1 H, C(4)H Pz, J = 3.2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.5 МГц, δ, м.д.): 147.2; 136.1; 131.1; 127.9; 107.7. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.7 МГц, δ, м.д.): -36.9 (NO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  198.0259 [M + H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: 198.0258. Найдено (%): С, 30.49; Н, 1.67; N, 35.62. C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено (%): С, 30.47; Н, 1.53; N, 35.53.



**4-Нитро-3-(1H-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид (37).** Раствор 0.65 г (3.3 ммоль) фуроксана **36** в 8 мл дихлорэтана кипятили 10 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, твердый остаток промывали дистиллированной водой (20 мл),  $\text{CCl}_4$  (15 мл) и высушивали на воздухе. Выход: 0.6 г (92%), светло-желтые кристаллы,  $R_f$  0.45 ( $\text{CHCl}_3$ -EtOAc), т.пл. 108 °С. ИК-спектр (ATR),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3370, 3326, 1631, 1565, 1511, 1425, 1372, 1314, 1233, 1083, 953, 844, 802. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 13.75 (с, 1 H, NH Pz); 8.04 (д, 1 H, C(5)H Pz,  $J = 3.0$ ); 6.86 (д, 1 H, C(4)H Pz,  $J = 3.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.7; 132.4; 130.9; 107.7; 106.9. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -31.6 ( $\text{NO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  198.0260  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_4$ : 198.0258. Найдено (%): С, 30.54; Н, 1.61; N, 35.59.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_4$ . Вычислено (%): С, 30.47; Н, 1.53; N, 35.53.



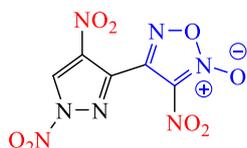
**3-Нитро-4-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид (38).** К раствору 1.5 г (7.61 ммоль) соединения **36** в 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93%) при 10 °С добавляли по каплям 2 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ), поддерживая температуру не выше 20 °С. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 48 ч, охлаждали и выливали в 50 г колотого льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой ( $3 \times 15$  мл), высушивали на воздухе. Выход: 1.69 г (92%), белый порошок, т.пл. 153 °С. ИК-спектр (ATR),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3368, 3328, 3146, 1635, 1600, 1556, 1545, 1453, 1405, 1358, 1268, 1189, 1114, 1065, 1012, 993, 938, 849, 776, 729, 691. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.86 (уш.с, 1 H, NH Pz); 9.24 (с, 1 H, C(5)H Pz). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 144.5; 134.0; 132.1; 131.7; 127.2. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -19.1 (C(4) $\text{NO}_2$  Pz); -36.5 (C(4) $\text{NO}_2$  фуроксан). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  240.9971  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ; вычислено для  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_6$ : 240.9963. Найдено (%): С, 24.77; Н, 0.58; N, 34.68.  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_6$ . Вычислено (%): С, 24.80; Н, 0.83; N, 34.71.



**4-Нитро-3-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид (39).** К раствору 1.4 г (7.1 ммоль) соединения **5** в 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93%) при 10 °С добавляли по каплям 2 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ), поддерживая температуру не выше 25 °С. Реакционную смесь нагревали при 60 °С в течение 5 ч, охлаждали и выливали в 50 г колотого льда. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой ( $3 \times 15$  мл), кристаллизовали из  $\text{CHCl}_3$  и высушивали при комнатной

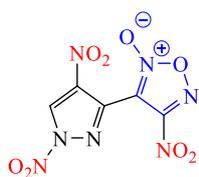
температуре и пониженном давлении. Выход: 1.22 г (71%), белый порошок, т.пл. 134 °С. ИК-спектр (ATR),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3361, 3174, 1636, 1586, 1532, 1494, 1433, 1397, 1292, 1258, 1166, 1096, 1066, 988, 941, 827, 784, 741. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.): 14.93 (уш.с, 1 H, NH Pz); 9.23 (с, 1 H, C(5)H Pz). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.2; 134.0; 132.1; 127.7; 103.9. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -18.5 (C(4)NO<sub>2</sub> Pz); -33.8 (C(4)NO<sub>2</sub> фуроксан). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  240.9969 [M-H]<sup>-</sup>; вычислено для C<sub>5</sub>HN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>: 240.9963. Найдено (%): C, 24.74; H, 0.80; N, 33.84. C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено (%): C, 24.80; H, 0.83; N, 34.71.

**Синтез соединений 40, 41 (общий метод).** К раствору 0.70 г (2.89 ммоль) соединения **38** или **39** в 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> добавляли 0.31 г (3.88 ммоль) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, затем при 10 °С добавляли по каплям 1.1 мл (8.1 ммоль) ТФАА, поддерживая температуру не выше 20 °С. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре 24 ч. Органический слой промывали водой (3×10 мл), высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, затем растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердый остаток кристаллизовали из смеси CHCl<sub>3</sub>-CCl<sub>4</sub> (2:1). Продукт сушили в вакууме при 20 °С.



**3-Нитро-4-(1,4-динитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид (40).**

Выход 0.65 г (78%), белый порошок. т.пл. 125 °С. ИК-спектр (ATR),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3163, 1666, 1599, 1537, 1507, 1468, 1403, 1352, 1284, 1236, 1156, 1052, 1012, 998, 850, 807, 753, 699. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 10.09 (с, 1 H, C(5)H Pz). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 142.4; 134.2; 130.5; 126.7; 126.6. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): -25.3 (C(4)NO<sub>2</sub> Pz); -37.7 (C(3)NO<sub>2</sub> фуроксан); -66.3 (N(1)NO<sub>2</sub> Pz). Найдено (%): C, 20.81; H, 0.42; N, 33.50. C<sub>5</sub>HN<sub>7</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено (%): C, 20.92; H, 0.35; N, 34.15.



**4-Нитро-3-(1,4-динитро-1H-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол 2-оксид (41).**

Выход 0.77 г (95%), белый порошок. т.пл. 131 °С. ИК-спектр (ATR),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3133, 1675, 1640, 1587, 1529, 1488, 1399, 1361, 1283, 1218, 1168, 1098, 1051, 993, 939, 827, 781, 711. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 10.08 (с, 1 H, C(5)H Pz). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 158.0; 134.5; 127.4; 127.1; 102.3. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): -26.4 (C(4)NO<sub>2</sub> Pz); -35.4 (C(4)NO<sub>2</sub> фуроксан); -67.3 (N(1)NO<sub>2</sub> Pz). Найдено (%): C, 20.81; H, 0.43; N, 33.89. C<sub>5</sub>HN<sub>7</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено (%): C, 20.92; H, 0.35; N, 34.15.

### 3.4 Нитропроизводные пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов

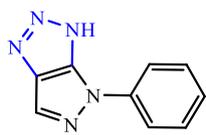


**6-Нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (42).** Раствор 150 мг (0.28 ммоль) соединения **58** в 2 мл 7N раствора NH<sub>3</sub> в MeOH перемешивали при комнатной температуре 7 сут. Растворитель удаляли при пониженном давлении, маслянистый остаток затирали с диэтиловым эфиром (15 мл), образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2×15 мл). Осадок растворяли в 10 мл H<sub>2</sub>O, добавляли конц. HCl до pH ~ 1, реакцию смесь экстрагировали ЭА (3×10 мл). Органический слой высушивали над безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердый остаток очищали на колонке SiO<sub>2</sub> (элюент: градиент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – MeOH). Выход: 26.8 мг (62%), красный осадок, R<sub>f</sub> = 0.22 (CHCl<sub>3</sub>–MeOH, 5:1), T<sub>d</sub> 155 °C. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (125.76 МГц, δ, м.д.): 177.2; 158.7; 137.0. ЯМР <sup>14</sup>N (36.14 МГц, δ, м.д.): –23.0 (CNO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено: *m/z* 153.0157 [M–H]<sup>–</sup>; вычислено для C<sub>3</sub>HN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: 153.0166.

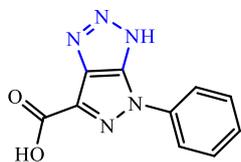


**6-Метил-4-фенил-3,4-дигидропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (43).** Смесь 3.71 г (18 ммоль) 5-амино-4-нитропиразола **46** [186] и 7.42 г (36 ммоль) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в 74 мл H<sub>2</sub>O и 6 мл CH<sub>3</sub>OH кипятили 1 ч, затем охлаждали и экстрагировали ЭА (3×35 мл), органический слой сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли при пониженном давлении до получения 1.88 г 4,5-диамино-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразола в виде желто-бежевого осадка, который в дальнейшем использовали без очистки.

К раствору этого осадка в смеси 1.15 мл AcOH и 3 мл H<sub>2</sub>O при 0 °C добавляли раствор 0.75 г (10 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 1.2 мл H<sub>2</sub>O, реакцию смесь перемешивали при этой температуре 5 мин, разбавляли 3 мл AcOH, затем перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой. Фильтрат экстрагировали ЭА (3×20 мл), органический слой сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли при пониженном давлении досуха. Осадки объединяли, кристаллизовали из CHCl<sub>3</sub>. Выход 1.59 г (80%), бежевый осадок, T<sub>d</sub> = 150 °C (ср. лит.: т. пл. 152 °C (лигроин) [187]). ИК-спектр, ν/cm<sup>–1</sup>: 3135, 3092, 2926, 2901, 2802, 2161, 1728, 1598, 1383, 1130, 750, 593, 504. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., *J*, Гц): 15.64 (уш.с, 1 H, NH триазол); 7.93 (д, 2 H, C(2,6)H Ph, *J* = 7); 7.53 (т, 2 H, C(3,5)H Ph, *J* = 7.8); 7.53 (т, 1 H, C(4)H Ph, *J* = 7.3); 2.54 (с, 3 H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.5 МГц, δ, м.д.): 138.7; 129.8; 124.5; 115.6; 12.8. Масс-спектр, найдено: *m/z* 200.0934 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>: 200.0931.



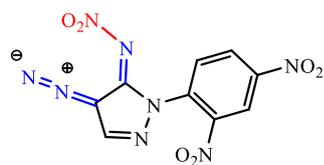
**4-Фенил-3,4-дигидропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол (44).** Смесь 0.927 г (4.93 ммоль) 5-амино-4-нитропиразола **47** [188] и 1.715 г (9.86 ммоль)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 38 мл  $\text{H}_2\text{O}$  кипятили 1 ч, затем охлаждали и экстрагировали ЭА (3×15 мл), органический слой сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли при пониженном давлении до получения 0.467 г 4,5-диамино-1-фенил-1*H*-пиразола в виде коричневого масла, которое в дальнейшем использовали без очистки. К раствору этого масла в смеси 4.46 мл (8.05 ммоль)  $\text{AcOH}$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при 0 °С добавляли раствор 0.2 г (2.89 ммоль)  $\text{NaNO}_2$  в 0.6 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , реакцию перемешивали при этой температуре 5 мин, затем 30 мин при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой. Фильтрат экстрагировали ЭА (3×15 мл), органический слой сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли при пониженном давлении досуха. Осадки объединяли, кристаллизовали из воды. Выход 0.459 г (45%), красные игольчатые кристаллы, т.пл. 165 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3050, 2926, 2781, 1598, 1542, 1500, 1441, 1143, 1040, 983, 825, 750, 684, 607, 505. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 15.79 (уш.с, 1 Н, NH); 8.15 (с, 1 Н, C(3)H Pz); 8.01 (д, 2 Н, C(2,6)H Ph,  $J = 8$ ); 7.57 (т, 2 Н, C(3,5)H Ph,  $J = 7.7$ ); 7.27 (т, 1 Н, C(4)H Ph,  $J = 7.3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 138.7; 129.8; 125.0; 116.2. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  186.0776  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_5$ : 186.0774.



**4-Фенил-3,4-дигидропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол-6-карбоновая кислота (45).** В 200 мл горячей воды растворили 4.84 г (2.4 ммоль) пиразолотриазола **43** и 1.74 г (3.1 ммоль)  $\text{KOH}$ , к реакционной смеси при 90–95 °С порциями добавляли 18.5 г (11.7 ммоль)  $\text{KMnO}_4$ . Реакционную смесь кипятили 2 ч, охлаждали до комнатной температуры, оставшийся осадок отфильтровывали, промывали горячей водой и отбрасывали. Фильтрат обрабатывали конц.  $\text{HCl}$  до  $\text{pH} = 1$ , образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 4.72 г (85%), белый порошок, т.пл. 216–217 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3209, 2574, 1935, 1719, 1597, 1453, 1135, 743, 648, 503. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 16.34 (уш.с, 1 Н, NH); 8.12 (д, 2 Н, C(2,6)H Ph,  $J = 6.9$ ); 7.63 (т, 2 Н, C(3,5)H Ph,  $J = 7.8$ ); 7.39 (т, 1 Н, C(4)H Ph,  $J = 7.3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 160.2; 136.9; 128.7; 125.4; 116.2; Масс-спектр, найдено:  $m/z$  252.0492  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_5\text{NaO}_2$ : 252.0492.

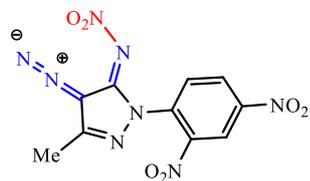
**Нитрование 4-фенил-3,4-дигидропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов 43-45 (общий метод).** Раствор 1.5 ммоль пиразолотриазола **43-45** в смеси 4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ) перемешивали при комнатной температуре 48 ч (для **43**), 96 ч (для **44**) или 5 ч (для **45**).

Реакционную смесь выливали в 20 мл воды со льдом, образовавшийся осадок отфильтровывали, примывали водой, высушивали на воздухе.



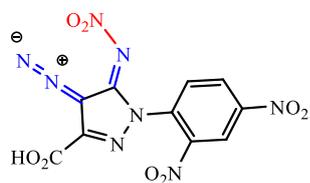
**(3E)-4-Диазо-2-(2,4-динитрофенил)-N-Нитро-2,4-дигидро-3H-**

**пиразол-3-имин (49).** Выход 0.68 г (70%), бежевый порошок, т.пл. 184 °С (H<sub>2</sub>O–MeOH). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3128, 3088, 3061, 2201, 1609, 1544, 1513, 1476, 1391, 1371, 1348, 1242, 1189, 1176, 1097, 909, 835, 772, 742. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 8.81 (с, 1 H, C(3)H Ph); 8.73 (д, 1 H, C(5)H Ph, *J* = 8.9); 8.13 (д, 1 H, C(6)H Ph, *J* = 8.8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 154.5; 147.4; 144.1; 142.6; 134.0; 130.8; 128.9; 121.3; 80.0. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -17.8 (CNO<sub>2</sub>); -144.2 (N<sub>2</sub><sup>+</sup>); Масс-спектр, найдено: *m/z* 343.0147 [M+Na]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>NaO<sub>6</sub>: 343.0146.



**(3E)-4-Диазо-2-(2,4-динитрофенил)-5-метил-N-нитро-2,4-дигидро-3H-**

**пиразол-3-имин (50).** Выход 1.398 г (55%), желтый порошок, т.пл. 213 °С (EtOAc). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3443, 2193, 1613, 1543, 1343, 1240, 1114, 846, 718, 513. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.д., *J*, Гц): 8.87 (д, 1 H, C(3)H Ph, *J* = 2.7); 8.71 (дд, 1 H, C(5)H Ph, *J* = 8.9; *J* = 2.5); 8.10 (д, 1 H, C(6)H Ph, *J* = 8.8); 2.52 (с, 3 H, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 154.6; 151.2; 147.2; 143.9; 133.9; 130.6; 128.9; 121.2; 80.2; 12.3. Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -18.5 (CNO<sub>2</sub>); -146.6 (N<sub>2</sub><sup>+</sup>). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N (60,83 МГц,  $\delta$ , м.д.): -16.1; -16.8; -18.3; -33.1; -91.1; -131.2; -146.3; -204.1. Масс-спектр, найдено: *m/z* 335.0485 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>: 335.0483. Найдено (%): C, 35.94; H, 1.81; N, 33.53. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено (%): C, 35.95; H, 1.69; N, 33.30.

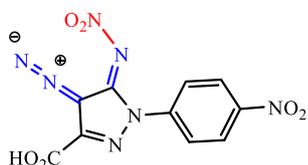


**(5E)-4-Диазо-1-(2,4-динитрофенил)-5-нитроимино-4,5-дигидро-1H-**

**пиразол-3-карбоновая кислота (51).** Метод А. В соответствии с общим методом из соединения **45**. Выход 1.12 г (42%), бежевый порошок, т.пл. 190 °С (с разл., H<sub>2</sub>O–MeOH).

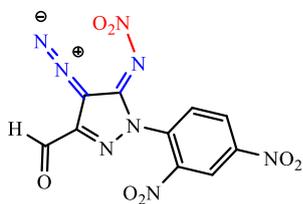
Метод В. К раствору 1.67 г (5 ммоль) нитрамида **50** в 17 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 40 °С добавляли 2.59 г (8 ммоль) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O. Реакционную смесь нагревали при 55 °С 1 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в 70 мл воды со льдом. Образовавшийся осадок отфильтровывали, примывали водой, высушивали на воздухе. Выход 0.83 г (46%), бежевый порошок, т.пл. 205 °С (H<sub>2</sub>O–MeOH). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3604, 3434, 3119, 2193, 1953, 1727, 1512,

1353, 1237, 1047, 985, 853, 773, 452. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.92 (д, 1 H, C(3)H Ph,  $J = 2.7$ ); 8.78 (дд, 1 H, C(5)H Ph,  $J = 8.6$ ;  $J = 2.5$ ); 8.16 (д, 1 H, C(6)H Ph,  $J = 8.7$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.3; 155.6; 147.9; 144.1; 142.9; 133.6; 131.2; 129.3; 121.4; 80.0. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -19.5 (CNO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  365.0227 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>: 365.0225.



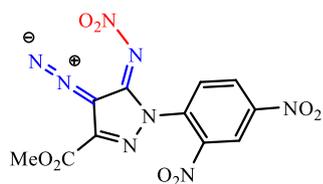
**(5E)-4-Диазо-5-нитроимино-1-(4-нитрофенил)-4,5-дигидро-1H-**

**пиразол-3-карбоновая кислота (52).** Раствор 0.30 г (1.3 ммоль) соединения **45** в 3 мл HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.5$  г/см<sup>3</sup>) перемешивали при комнатной температуре 3 ч. Реакционную смесь выливали в 25 мл воды со льдом, образовавшийся осадок отфильтровывали, примывали водой, высушивали на воздухе. Выход 0.259 г (62%), желтый порошок, т.пл. 158 °С (с разл., H<sub>2</sub>O–MeOH). ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3601; 3437; 2192; 1727; 1509; 1385; 1304; 1237; 1045; 984; 857; 771. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.45 (д, 2 H, C(2,6)H Ph,  $J = 9.1$ ); 8.09 (д, 2 H, C(3,5)H Ph,  $J = 9.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.6; 155.5; 146.7; 142.2; 142.1; 131.2; 129.9; 129.3; 125.7; 124.7; 79.9. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -17.9 (CNO<sub>2</sub>); -160.5 (N<sub>2</sub><sup>+</sup>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  342.0196 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Na: 342.0194.

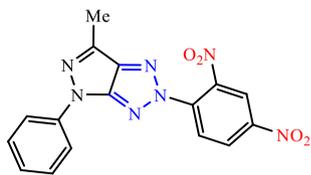


**(5E)-4-Диазо-1-(2,4-динитрофенил)-5-нитроимино-4,5-дигидро-1H-**

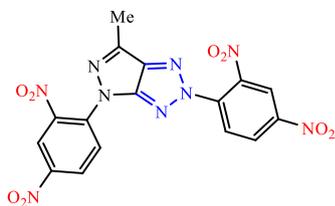
**пиразол-3-карбальдегид (53).** Раствор 1.33 г (4 ммоль) нитрамида **50** в смеси 5.64 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100%) и 1 мл HNO<sub>3</sub> ( $d = 1.5$  г/см<sup>3</sup>) нагревали при 80 °С 5 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 20 мл воды со льдом. Образовавшийся осадок отфильтровывали, примывали водой, высушивали на воздухе. Выход 0.4 г (30 %), бежевый порошок, т.пл. 168 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3084, 2882, 2361, 2196, 1700, 1612, 1545, 1430, 1349, 1229, 1055, 984, 740, 547, 421. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (acetone-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 10.04 (с, 1 H, CHO); 9.01 (д, 1 H, C(3)H Ph,  $J = 2.6$ ); 8.84 (дд, 1 H, C(5)H Ph,  $J = 8.8$ ;  $J = 2.4$ ); 8.23 (д, 1 H, C(6)H Ph,  $J = 8.7$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 184.3; 155.8; 154.6; 148.1; 144.1; 133.4; 131.2; 129.5; 121.5; 85.9. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц, ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): -21.2 (CNO<sub>2</sub>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  381.0538 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup>: 381.0538.



**Метил (5E)-4-диазо-1-(2,4-динитрофенил)-5-(нитроимино)-4,5-дигидро-1H-пиразол-3-карбоксилат (54).** К суспензии 0.15 г (0.4 ммоль) кислоты **51** в 3 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  добавляли 0.1 мл (1.4 ммоль)  $\text{SOCl}_2$ . Реакционную смесь кипятили 20 ч, растворитель удаляли при пониженном давлении досуха. Остаток кристаллизовали из  $\text{EtOH}$ . Выход 0.08 г (51%), желтый порошок, т.пл. 148 °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3120, 2198, 1728, 1613, 1546, 1511, 1500, 1349, 1325, 1044, 855, 746. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.92 (с, 1 H, C(3)H Ph); 8.77 (д, 1 H, C(5)H Ph,  $J = 7.0$ ); 8.15 (д, 1 H, C(6)H Ph,  $J = 8.7$ ); 3.98 (с, 3 H,  $\text{COOCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.2; 155.6; 147.9; 144.1; 141.3; 133.4; 131.2; 129.3; 121.5; 80.1; 53.6. Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): -19.5 (CNO<sub>2</sub>); -155 (N<sub>2</sub><sup>+</sup>). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  379.0387 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_8\text{O}_8$ : 379.0387.

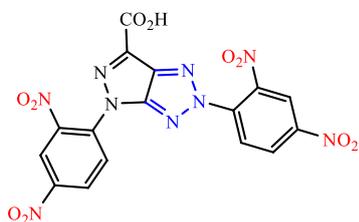


**2-(2,4-Динитрофенил)-6-метил-4-фенилпиразоло[3,4-d]триазол (55).** К смеси 4.73 г (23 ммоль) пиразолотриазола **43** в 80 мл абсолютного ацетонитрила добавляли 3.94 г (28 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 6.74 г (33 ммоль) 2,4-динитрохлорбензола. Реакционную смесь кипятили 12 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Твердый остаток очищали на колонке  $\text{SiO}_2$ , элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{MeOH}$  (25:1). Выход 4.61 г (74%), желтый осадок, т.пл. 174–175 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 9.03 (д, 1 H, C(3')H Ar,  $J = 2.3$  Гц); 8.72 (дд, 1 H, C(5')H Ar); 8.49 (д, 1 H, C(6')H Ar,  $J = 9$  Гц); 7.82 (д, 2 H, C(2,6)H Ph,  $J = 8$ ); 7.57 (т, 2 H, C(3,5)H Ph,  $J = 7.9$ ); 7.27 (т, 1 H, C(4)H Ph,  $J = 7.4$ ); 3.33 (с, 3 H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 152.9; 146.7; 144.3; 142.2; 137.7; 136.7; 134.8; 129.7; 128.2; 126.4; 124.8; 121.2; 115.6; 12.6. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  366.0950 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_4$ : 366.0945.



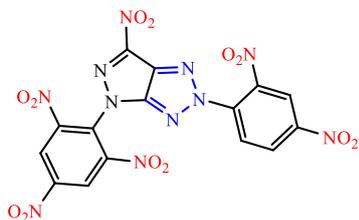
**2,4-Бис(2,4-динитрофенил)-6-метилпиразоло[3,4-d]триазол (56).** К раствору 2.6 г (7 ммоль) пиразолотриазола **55** в 25 мл (0.46 моль)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93%) добавляли по каплям при охлаждении 5.1 мл (0.12 моль)  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5 \text{ г/см}^3$ ). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч, выливали в 120 мл воды со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали, кристаллизовали из  $\text{EtOH}$ . Выход 2.67 г (82%) светло-коричневого осадка, т. пл. 115–116 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3453, 3091, 2875, 1550, 1347, 1072, 833, 741, 505.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 9.30 (с, 1 H); 9.06 (с, 1 H); 8.93 (с, 1 H); 8.78–8.69 (м, 2 H); 8.45 (д, 1 H,  $J = 8.8$ ); 8.19 (д, 1 H,  $J = 8.9$ ); 2.61 (с, 3 H,  $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125.8 МГц,  $\delta$ , м.д.): 154.0; 147.3; 144.8; 143.9; 142.5; 142.2; 139.7; 134.8; 133.7; 128.6; 128.5; 127.2; 122.3; 121.8; 121.5; 12.7. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  478.0472  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_9\text{NaO}_8$ : 478.0466.



**2,4-Бис(2,4-динитрофенил)пиразоло[3,4-*d*]триазол-6-карбоновая**

**кислота (57).** К раствору 0.5 г (1 ммоль) пиразолотриазола **56** в 10 мл (0.188 моль)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100%) при охлаждении добавляли по каплям 0.28 мл (6 ммоль)  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5$  г/см $^3$ ). Реакционную смесь нагревали при 80 °С 5 ч, охлаждали, выливали в 60 мл воды со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали, очищали на колонке  $\text{SiO}_2$  (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{CH}_3\text{OH}$ , 15:1). Выход 0.28 г (52%), оранжевый осадок, т.пл. 171–172 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 9.05 (д, 1 H,  $J = 9.9$ ); 8.80 (д, 2 H,  $J = 8.8$ ); 8.49 (д, 1 H,  $J = 8.9$ ); 8.31 (д, 1 H,  $J = 8.9$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 159.9; 154.8; 147.7; 145.7; 142.8; 142.5; 141.0; 134.8; 133.9; 133.4; 128.9; 127.8; 124.9; 122.0; 121.5. Масс-спектр, найдено:  $m/z$  508.0200  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{N}_9\text{NaO}_{10}$ : 508.0208.



**2-(2,4-Динитрофенил)-4-(2,4,6-тринитрофенил)-6-**

**нитропиразоло[3,4-*d*]триазол (58).** К раствору 0.5 г (1 ммоль) пиразолотриазола **56** в 5 мл (94 ммоль)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100%) добавляли по каплям при охлаждении 2 мл (7.14 ммоль)  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.5$  г/см $^3$ ). Реакционную смесь нагревали при 100 °С 14 ч, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали трифторуксусной кислотой (3×15 мл), кристаллизовали из смеси  $\text{H}_2\text{O}$ –ацетон (5:1). Выход 0.34 г (58%), белый осадок, т.пл. 277 °С (с разл.). ИК-спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 3093, 2882, 1616, 1552, 1343, 1262, 1129, 914, 812, 715, 624, 490. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 9.41 (с, 2 H); 9.06 (с, 1 H); 9.08 (с, 1 H); 9.07 (с, 1 H); 8.80 (д, 1 H,  $J = 8.8$ ); 8.51 (д, 1 H,  $J = 8.9$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.5 МГц,  $\delta$ , м.д.): 156.4; 148.3; 145.6; 143.9; 143.2; 134.6; 134.4; 129.0; 128.6; 127.8; 126.3; 125.9; 125.2; 121.7; 121.4. ЯМР  $^{14}\text{N}$  (21.7 МГц,  $\delta$ , м.д.): –17.4 ( $\text{CNO}_2$ ). Масс-спектр, найдено:  $m/z$  554.0010  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; вычислено для  $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{N}_{11}\text{NaO}_{12}$ : 554.0011.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование, направленное на разработку эффективных общих методов синтеза энергоемких соединений на основе линейных и аннелированных ансамблей азолов, содержащих нитропиразольный цикл. Изучено влияние региоизомерии на свойства целевых соединений.

➤ Разработаны методы региоселективного синтеза линейных энергоемких ансамблей, комбинирующих в своей структуре нитропиразолил-1,2,4-оксадиазольный фрагмент и арильный, нитропиразольный и фуразанильный заместители на основе реакции амидоксимов и/или хлорангидридов нитропиразолкарбоновых кислот.

➤ Разработаны селективные методы введения дополнительных нитрогрупп в изомерные 3(5)-арил-5(3)-нитропиразолил- и 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы с использованием реакции кислотного нитрования.

➤ Разработаны методы синтеза изомерных 3-(5-(динитропиразолил)-1,2,4-триазолил)-4-нитрофуразанов, различающихся способом сочленения азолов в ансамбле и типом замещения в пиразольном цикле.

➤ Впервые синтезирована гетероциклическая система, состоящая из С-С связанных пиразольного и фуроксаного циклов. Разработаны методы селективного синтеза С- и N-нитропроизводных этого ансамбля азолов.

2. Впервые обнаружено раскрытие 1,2,3-триазольного цикла с образованием ранее неизвестных 1-R-3-R'-4-диазопиразол-5-нитриминов вследствие реакции нитрования 4-фенил-6-R-пиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов. В то же время, показано, что наличие N-(2,4-динитрофенильной) группы в 1,2,3-триазольном цикле препятствует его раскрытию в реакции нитрования серно-азотной смесью.

3. Впервые разработан метод синтеза первого члена ряда нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазолов – N,N'-незамещенного 6-нитропиразоло[3,4-*d*][1,2,3]триазол, перспективной аннелированной основы для синтеза новых энергоемких соединений.

4. Проведено детальное изучение физико-химических и специальных свойств полученных линейных энергоемких ансамблей. Выявлены закономерности “структура-свойство” в каждом классе нитропиразолсодержащих гетероциклических ансамблей. Показана определяющее влияние позиционной изомерии на свойства полученных соединений.

## Список литературы

1. Hüttel R., Büchele F. Über N-Nitro-pyrazole // *Chemische Berichte*. – 1955. – Т. 88, № 10. – С. 1586-1590.
2. Habraken C. L., Janssen J. W. A. M. Pyrazoles. VIII. Rearrangement of N-nitropyrazoles. Formation of 3-nitropyrazoles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – Т. 36, № 21. – С. 3081-3084.
3. Hervé G., Roussel C., Graindorge H. Selective Preparation of 3,4,5-Trinitro-1H-Pyrazole: A Stable All-Carbon-Nitrated Arene // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Т. 49, № 18. – С. 3177-3181.
4. Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Popova G. P., Shevelev S. A. The specific reactivity of 3, 4, 5-trinitro-1H-pyrazole // *Mendeleev Communications*. – 2010. – Т. 20, № 5. – С. 253-254.
5. Канищев, М. И., Корнеева Н. В., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А. Нитропиразолы (обзор) // *Химия гетероциклических соединений*. – 1988. – № 4. – С. 435-453.
6. Зайцев А. А., Далингер И. Л., Шевелев С. А. Динитропиразолы // *Успехи Химии*. – 2009. – Т. 78. – № 7. – С. 643-682.
7. Zhang S., Gao Z., Lan D., Jia Q., Liu N., Zhang J., Kou K. Recent Advances in Synthesis and Properties of Nitrated-Pyrazoles Based Energetic Compounds // *Molecules*. – 2020. – Т. 25, № 15. – С. 3475.
8. Злотин С.Г., Далингер И. Л., Махова Н.Н., Тартаковский. В.А. Нитросоединения - структурная основа перспективных энергоемких материалo и многоцелевые реагенты для органического синтеза // *Успехи химии*. – 2020. – С. 1-54.
9. Корманов А. В. Полинитропроизводные фуразанил- и тетразолилпиразолов в синтезе энергоемких соединений: дисс. ... канд. хим. наук: 1.4.3 // Корманов Александр Васильевич. - М., 2021. - 138 с.
10. Tang J., Yang H., Cui Y., Cheng G. Nitrogen-rich tricyclic-based energetic materials // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2021. – Т. 5, № 19. – С. 7108-7118.
11. Tang J., Yang H., Cheng G. Nitrogen-rich tetracyclic-based heterocyclic energetic materials // *Energetic Materials Frontiers*. – 2023. – Т. 4, № 2. – С. 110-122.
12. Ravi P., Badgujar D. M., Gore G. M., Tewari S. P., Sikder A. K. Review on Melt Cast Explosives // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2011. – Т. 36, № 5. – С. 393-403.
13. Manzoor S., Tariq Q.-u.-n., Yin X., Zhang J.-G. Nitro-tetrazole based high performing explosives: Recent overview of synthesis and energetic properties // *Defence Technology*. – 2021. – Т. 17, № 6. – С. 1995-2010.

14. Gao H., Zhang Q., Shreeve J. n. M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Т. 8, № 8. – С. 4193-4216.
15. Zhou J., Zhang J., Wang B., Qiu L., Xu R., Sheremetev A. B. Recent synthetic efforts towards high energy density materials: How to design high-performance energetic structures? // *FirePhysChem*. – 2022. – Т. 2, № 2. – С. 83-139.
16. Шаферов А. В., Ферштат Л. Л. Энергоёмкие производные 1,2,4-оксадиазола: синтез и свойства // *Успехи Химии*. – 2024. – Т. 93, № 2. – С. RCR5109.
17. Huang H., Shi Y., Li H., Li H., Pang A., Yang J. A One-Step Approach to N-(Hetero)aryl-3,5-dinitropyrazoles from (Hetero)aryl Amines // *Organic Letters*. – 2020. – Т. 22, № 15. – С. 5866-5869.
18. Finar I., Hurlock R. 589. The preparation of some trinitrophenylpyrazoles // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1957. – С. 3024-3027.
19. Kishimoto S., Noguchi S., Masuda K. Synthesis and Reaction of 1-(N, N-Disubstituted amino) pyrazoles // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. – 1976. – Т. 24, № 12. – С. 3001-3010.
20. Bernard M. K., Szafran B., Wrzeciono U., Małkosza M. Azole, 26. Stellvertretende nucleophile Substitution von Wasserstoff in Nitropyrazolderivaten // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1989. – Т. 1989, № 6. – С. 545-549.
21. Coburn M. D. The nitration of 1-methyl-4-(polynitrophenyl) pyrazoles // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1970. – Т. 7, № 3. – С. 707-709.
22. Bauer D., Dosch D. E., Fuchs V., Karaghiosoff K., Klapötke T. M. A Study of 3, 5-Dinitro-1-(2, 4, 6-trinitrophenyl)-1H-pyrazol-4-amine (PicADNP) as a New High Energy Density Booster Explosive // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Т. 2021, № 13. – С. 1964-1970.
23. Vangara S., Kommu N., Thaltiri V., Balaraju M., Sahoo A. K. Polynitro-N-aryl-C-nitropyrazole/imidazole derivatives: thermally stable-insensitive energetic materials // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Т. 87, № 11. – С. 7202-7212.
24. Li C., Zhu T., Wang C., Chen L., Lei C., Tang J., Yang H., Xiao C., Cheng G. Advanced ultra heat-resistant explosives with multiple heterocyclic skeletons of hydrogen bond network // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2024. – Т. 12, № 36. – С. 24188-24194.
25. Pandey K., Bhatia P., Dolui P., Ghule V. D., Kumar D. Connecting Energetic Nitropyrazole and Nitrobenzene Moieties with C–C Bonds using Suzuki Cross-Coupling Reaction: A Novel Route to Thermally Stable Energetic Materials // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Т. 11, № 11. – С. e202200543.
26. Zhang R., Xu Y., Yang F., Wang P., Lin Q., Huang H., Lu M. Synthesis, characterization and properties of new heat resistant energetic materials based on two C–C bridged pyrazole and benzene skeletons // *CrystEngComm*. – 2023. – Т. 25, № 41. – С. 5827-5833.

27. Boddu V. M., Viswanath D. S., Ghosh T. K., Damavarapu R. 2, 4, 6-Triamino-1, 3, 5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—A review // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – T. 181, № 1-3. – C. 1-8.
28. Yan T., Yang H., Yang C., Yi Z., Zhu S., Cheng G. An advanced and applicable heat-resistant explosive through controllable regiochemical modulation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – T. 8, № 45. – C. 23857-23865.
29. Lund H. Pyridylnitropyrazole, an oxidation product of nicotine. The position of the nitro-group // *Journal of the Chemical Society*. – 1933. – C. 686-687.
30. Lund H. Pyridylnitropyrazole. Part II. Derivatives of 4-nitro-5-pyridylpyrazole // *Journal of the Chemical Society*. – 1935. – C. 418-420.
31. Ge C.-c., Yan T.-o., Cheng G.-b., Yang H.-w. Tricyclic compounds with 1,4,2,5-dioxadiazine bridged triazoles and pyrazoles as potential energetic materials // *Energetic Materials Frontiers*. – 2023. – T. 4, № 1. – C. 10-15.
32. Shevelev S. A., Dalinger I. L., Shkineva T. K., Ugrak B. I. Nitropyrazoles // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – T. 42, № 11. – C. 1857-1861.
33. Tang Y., Huang W., Chinnam A. K., Singh J., Staples R. J., Shreeve J. n. M. Energetic Tricyclic Polynitropyrazole and Its Salts: Proton-Locking Effect of Guanidium Cations // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – T. 60, № 11. – C. 8339-8345.
34. Tang Y., Kumar D., Shreeve J. n. M. Balancing Excellent Performance and High Thermal Stability in a Dinitropyrazole Fused 1,2,3,4-Tetrazine // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – T. 139, № 39. – C. 13684-13687.
35. Domasevitch K. V., Gospodinov I., Krautscheid H., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Facile and selective polynitrations at the 4-pyrazolyl dual backbone: straightforward access to a series of high-density energetic materials // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – T. 43, № 3. – C. 1305-1312.
36. Kumar D., Tang Y., He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. Multipurpose Energetic Materials by Shuffling Nitro Groups on a 3,3'-Bipyrazole Moiety // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – T. 24, № 65. – C. 17220-17224.
37. Dalinger I. L., Suponitsky K. Y., Shkineva T. K., Lempert D. B., Sheremetev A. B. Bipyrazole bearing ten nitro groups – a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – T. 6, № 30. – C. 14780-14786.
38. Gospodinov I., Domasevitch K. V., Unger C. C., Benz M., Stierstorfer J., Klapötke T. M. Energetic derivatives of 3,3',5,5'-tetranitro-4,4'-bipyrazole (TNBPz): Synthesis, characterization and properties // *FirePhysChem*. – 2024. – T. 4, № 1. – C. 1-9.

39. Meng J., Fei T., Cai J., Lai Q., Zhang J., Pang S., He C. Backbone isomerization to enhance thermal stability and decrease mechanical sensitivities of 10 nitro-substituted bipyrazoles // *ACS applied materials & interfaces*. – 2023. – T. 15, № 41. – C. 48346-48353.
40. Dong Y., Li M., Liu J., Liu Y., Huang W., Shreeve J. n. M., Tang Y. Pushing the limits of the heat of detonation via the construction of polynitro bipyrazole // *Materials Horizons*. – 2023. – T. 10, № 12. – C. 5729-5733.
41. Chen P., Dou H., Zhang J., He C., Pang S. Trinitromethyl energetic groups enhance high heats of detonation // *ACS applied materials & interfaces*. – 2023. – T. 15, № 3. – C. 4144-4151.
42. Dai C., Chen J., Tang J., Cheng G., Yang H. Combining 1, 2, 4-triazole and pyrazole frameworks for new insensitive energetic materials // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – T. 45, № 38. – C. 17960-17965.
43. Ma Q., Zhang G., Li J., Zhang Z., Lu H., Liao L., Fan G., Nie F. Pyrazol-triazole energetic hybrid with high thermal stability and decreased sensitivity: facile synthesis, characterization and promising performance // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – T. 379. – C. 122331.
44. Cai J., Xie C., Xiong J., Zhang J., Yin P., Pang S. High performance and heat-resistant pyrazole-1, 2, 4-triazole energetic materials: Tuning the thermal stability by asymmetric framework and azo-bistriazole bridge // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – T. 433. – C. 134480.
45. Tang J., Xiong H., Tang Y., Yang H., Cheng G. The design and synthesis of new advanced energetic materials based on pyrazole–triazole backbones // *Dalton Transactions*. – 2023. – T. 52, № 10. – C. 3169-3175.
46. Chen S., Zhang W., Wang Y., Zhang Q. [1, 2, 4] Triazolo [4, 3-b] pyridazine as a building block towards low-sensitivity high-energy materials // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – T. 421. – C. 129635.
47. Su D., Cai J., Yin P., Pang S. Regioisomeric N–C functionalization of an asymmetric N-rich framework: a promising pathway to heat-resistant energetic materials // *CrystEngComm*. – 2023. – T. 25, № 34. – C. 4902-4906.
48. Cai J., Fei T., Xie C., Xiong J., Zhang J., Yin P., Pang S. The Intramolecular Assembly of Polynitrobiazoles and Ether-Bridge: A Facile Strategy to Access High-Energy and Thermostable Polynitro-Functionalized Diazole-1, 3, 6-Oxadiazepines // Available at SSRN 4197762.
49. Yadav A. K., Ghule V. D., Dharavath S. Promising Thermally Stable Energetic Materials with the Combination of Pyrazole–1,3,4-Oxadiazole and Pyrazole–1,2,4-Triazole Backbones: Facile Synthesis and Energetic Performance // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – T. 14, № 44. – C. 49898-49908.

50. Yadav A. K., Ghule V. D., Dharavath S. Facile fabrication of functionalized pyrimidine derivatives: constructing a new family of high performance and less sensitive energetic compounds // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – T. 10, № 23. – C. 12702-12712.
51. Yan T., Ma J., Yang H., Cheng G. Introduction of energetic bis-1, 2, 4-triazoles bridges: A strategy towards advanced heat resistant explosives // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – T. 429. – C. 132416.
52. Yi P., Lin C., Yi X., He P., Wang T., Zhang J. Trinitromethyl-Substituted 1H-1,2,4-Triazole Bridging Nitropyrazole: A Strategy of Utterly Manipulable Nitration Achieving High-Energy Density Material // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2024. – T. 16, № 18. – C. 23426-23433.
53. Klapötke T. M., Schmid P. C., Schnell S., Stierstorfer J. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4, 4', 5, 5'-tetraamino-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazolium cation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – T. 3, № 6. – C. 2658-2668.
54. Zhang J., Shreeve J. n. M. 3, 3'-Dinitroamino-4, 4'-azoxyfurazan and its derivatives: an assembly of diverse N–O building blocks for high-performance energetic materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136, № 11. – C. 4437-4445.
55. Li C.-c., Gu H., Tang J., Zhang G.-j., Cheng G.-b., Yang H.-w. A novel energetic framework with the combination of 5, 6-fused triazolo-triazine and nitropyrazole-tetrazole for energy-stability balanced explosive // *Defence Technology*. – 2023. – T. 27. – C. 184-192.
56. Li C., Zhu T., Lei C., Cheng G., Xiao C., Yang H. Construction of p-nitropyrazole-1,3,4-triazole framework energetic compounds: towards a series of high-performance heat-resistant explosives // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – T. 11, № 23. – C. 12043-12051.
57. Li J., Liu Y., Ma W., Fei T., He C., Pang S. Tri-explosophoric groups driven fused energetic heterocycles featuring superior energetic and safety performances outperforms HMX // *Nature Communications*. – 2022. – T. 13, № 1. – C. 5697.
58. Deng M., Chen F., Song S., Huang S., Wang Y., Zhang Q. From the sensitive primary explosive ICM-103 to insensitive heat-resistant energetic materials through a local azide-to-amino structural modification strategy // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – T. 429. – C. 132172.
59. Zhu T., Lei C., Li C., Yang H., Xiao C., Cheng G. Preparation of novel heat-resistant and insensitive fused ring energetic materials // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2024. – T. 12, № 8. – C. 4678-4683.
60. Tang Y., Huang W., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. Enforced planar FOX-7-like molecules: a strategy for thermally stable and insensitive  $\pi$ -conjugated energetic materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – T. 142, № 15. – C. 7153-7160.

61. Yan T., Cheng G., Yang H. 1, 3, 4-Oxadiazole based thermostable energetic materials: synthesis and structure–property relationship // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Т. 44, № 16. – С. 6643-6651.
62. Li H., Zhang L., Petrutik N., Wang K., Ma Q., Shem-Tov D., Zhao F., Gozin M. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: guidelines for architecture of “bridged” compounds // *ACS Central Science*. – 2019. – Т. 6, № 1. – С. 54-75.
63. Zheng X.-x., Yan T.-o., Qian L., Yang H.-w., Cheng G.-b. The integration of dinitropyrazole and 1, 3, 4-oxadiazole: A novel hybrid heterocyclic skeleton for balancing energy and stability // *Defence Technology*. – 2023. – Т. 24. – С. 122-128.
64. Zheng X., Yan T., Cheng G., Yang H. An advanced zwitterionic compound based on dinitropyrazole and 1,3,4-oxadiazole: Combining the high detonation performances and low sensitivities // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Т. 460. – С. 141654.
65. Zeng Z., Zhao Z., Yin Z., Tang M., Liu Y., Huang W., Tang Y. Assembling Nitroamino and Amino Groups on a Pyrazolyl-1, 3, 4-Oxadiazole Framework for the Construction of High-Performance and Insensitive Energetic Materials // *Synlett*. – 2024. – Т. 35, № 17. – С. 2010-2014.
66. Zhu T., Tang J., Yang H.-w., Cheng G.-b. Constructing a framework with 1, 3, 4-oxadiazole and pyrazole for new high energy insensitive salts // *Energetic Materials Frontiers*. – 2023. – Т. 4, № 1. – С. 24-29.
67. Dalinger I. L., Shkineva T. K., Vatsadze I. A., Kormanov A. V., Kozeev A. M., Suponitsky K. Y., Pivkina A. N., Sheremetev A. B. Novel energetic CNO oxidizer: Pernitro-substituted pyrazolyl-furazan framework // *FirePhysChem*. – 2021. – Т. 1, № 2. – С. 83-89.
68. Sheremetev A. B., Yudin I. L., Palysaeva N. V., Yu. Suponitsky K. Synthesis of 3-(3,5-dinitropyrazol-4-yl)-4-nitrofurazan and its salts // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2012. – Т. 49, № 2. – С. 394-401.
69. Казаков А. И., Курочкина Л. С., Набатова А. В., Лемперт Д. Б., Далингер И. Л., Корманов А. В., Серушкина О. В., Шереметев А. Б. Пиразолилтетразолы – высокоэнтальпийный каркас для конструирования энергоемких соединений: экспериментальное определение энтальпий образования / А.И. Казаков, // *Доклады АН*. – 2018. – Т. 478. – № 3. – С. 302–305.
70. Dalinger I. L., Kormanov A. V., Suponitsky K. Y., Muravyev N. V., Sheremetev A. B. Pyrazole–Tetrazole Hybrid with Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl, or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2018. – Т. 13, № 9. – С. 1165-1172.
71. Benz M., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Combining Performance with Thermal Stability: Synthesis and Characterization of 5-(3, 5-Dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazole and its Energetic

Derivatives // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2020. – Т. 646, № 16. – С. 1380-1388.

72. Thaltiri V., Staples R. J., Shreeve J. n. M. Energetic multifunctionalized nitro/nitramino isomeric pyrazole–tetrazole hybrids: enhancing density and detonation properties through hydrogen bonding and  $\pi$ – $\pi$  interactions // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – Т. 12, № 27. – С. 16729-16734.

73. Далингер, И. Л., Корманов А. В., Вацадзе И. А., Серушкина О. В., Шкинева Т. К., Супоницкий К. Ю., Пивкина А. Н., Шереметев А. Б. Синтез amino- и нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)-1H-тетразолов // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – Т. 52, № 12. – С. 1025-1034.

74. Thaltiri V., Shanmugapriya V., Yadagiri T., Panda P. K. Rediscovering N-Methyltetranitropyrrole–A Versatile High Energy Material via Facile Two-step Eco-friendly Synthetic Approach // Asian Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Т. 11, № 10. – С. e202200487.

75. Konnov A. A., Klenov M. S., Churakov A. M., Dalinger I. L., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Lempert D. B., Pivkina A. N., Kon'kova T. S., Matyushin Y. N., Tartakovsky V. A. Novel energetic furazans containing isomeric N-(azoxy)-dinitropyrazole moieties: Synthesis, characterization and comparison of properties // Energetic Materials Frontiers. – 2023. – Т. 4, № 1. – С. 1-9.

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

77. Yan T., Cheng G., Yang H. 1, 2, 4-Oxadiazole-Bridged Polynitropyrazole Energetic Materials with Enhanced Thermal Stability and Low Sensitivity // ChemPlusChem. – 2019. – Т. 84, № 10. – С. 1567-1577.

78. Yan T., Yang C., Ma J., Cheng G., Yang H. Intramolecular integration of multiple heterocyclic skeletons for energetic materials with enhanced energy & safety // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Т. 428. – С. 131400.

79. Xue C., Tang J., Lei C., Xiao C., Cheng G., Yang H. Combination of 1, 2, 4-Oxadiazolone and Pyrazole for the Generation of Energetic Materials with Relatively High Detonation Performance and Good Thermal Stability // Crystal Growth & Design. – 2024. – Т. 24, № 13. – С. 5706-5711.

80. Thottempudi V., Zhang J., He C., Shreeve J. n. M. Azo substituted 1, 2, 4-oxadiazoles as insensitive energetic materials // RSC Advances. – 2014. – Т. 4, № 92. – С. 50361-50364.

81. Jiang Z., Ding N., Sun Q., Zhao C., Tian B., Li S., Pang S. Unlocking the effect of monocyclic and fused backbones on energy and stability of fully nitrated compounds // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 473. – С. 145331.

82. Kuznetsova A. N., Leonov N. E., Anikin O. V., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Novikov R. A., Fedyanin I. V., Pivkina A. N., Kon'kova T. S. Parent 1, 4-dihydro-[1,2,3] triazolo [4, 5-d][1, 2, 3] triazole and its derivatives as precursors for the design of promising high energy density materials // *New Journal of Chemistry*. – 2025. – Т. 49, № 1. – С. 311-320.
83. Voronin A. A., Fedyanin I. V., Churakov A. M., Pivkina A. N., Muravyev N. V., Strelenko Y. A., Klenov M. S., Lempert D. B., Tartakovsky V. A. 4 H-[1,2,3] Triazolo [4,5-c][1,2,5] oxadiazole 5-oxide and its salts: promising multipurpose energetic materials // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Т. 3, № 9. – С. 9401-9407.
84. Dou H., Chen P., Hu L., He C., Pang S. [1,2,4] Triazolo [1,5-d][1,2,4] oxadiazole ring system—A novel building block for creating energetic compounds // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Т. 444. – С. 136708.
85. Шевелев, С. А. Далингер И. Л., Шкинева Т. К., Уграк Б. И., Гулевская В. И., Канищев М. И. Нитропиразолы. Сообщение 1. Синтез, превращения и физико-химические свойства нитропроизводных 1H,4H-пиразоло[4,3-с]пиразола // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 1993. – Т. 42, № 6. – С. 1108-1113.
86. Li Y., Shu Y., Wang B., Zhang S., Zhai L. Synthesis, structure and properties of neutral energetic materials based on N-functionalization of 3,6-dinitropyrazolo [4,3-c] pyrazole // *RSC advances*. – 2016. – Т. 6, № 88. – С. 84760-84768.
87. Zhang J., Parrish D. A., Jean'ne M. S. Curious cases of 3,6-dinitropyrazolo [4,3-c] pyrazole-based energetic cocrystals with high nitrogen content: an alternative to salt formation // *Chemical Communications*. – 2015. – Т. 51, № 34. – С. 7337-7340.
88. Xia H., Zhang W., Jin Y., Song S., Wang K., Zhang Q. 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 // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Т. 11, № 49. – С. 45914-45921.
89. Mohammad K., Thaltiri V., Kommu N., Vargeese A. A. Octanitropyrazolopyrazole: a gem-trinitromethyl based green high-density energetic oxidizer // *Chemical Communications*. – 2020. – Т. 56, № 85. – С. 12945-12948.
90. Yin P., He C., Shreeve J. n. M. Fused heterocycle-based energetic salts: alliance of pyrazole and 1,2,3-triazole // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Т. 4, № 4. – С. 1514-1519.
91. Kumar D., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. N-Acetonitrile Functionalized Nitropyrazoles: Precursors to Insensitive Asymmetric N-Methylene-C Linked Azoles // *Chemistry – A European Journal*. – 2017. – Т. 23, № 33. – С. 7876-7881.

92. Tang Y., Gao H., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. 1,2,4-Triazole Links and N-Azo Bridges Yield Energetic Compounds // *Chemistry – A European Journal*. – 2015. – Т. 21, № 32. – С. 11401-11407.
93. Kumar D., Mitchell L. A., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. Asymmetric N,N'-ethylene-bridged azole-based compounds: Two way control of the energetic properties of compounds // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Т. 4, № 25. – С. 9931-9940.
94. He C., Zhang J., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole: a precursor for promising insensitive energetic compounds // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Т. 1, № 8. – С. 2863-2868.
95. Tang Y., He C., Jean'ne M. S. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Т. 5, № 9. – С. 4314-4319.
96. Далингер, И. Л. Вацадзе И. А., Шкинева Т. К., Попова Г. П., Уграк Б. И., Нитропиразолы. Сообщение 18. Синтез 5-амино-3,4-динитропиразола и его превращения // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2010. – Т. 59, № 8. – С. 1589-1595.
97. Zhang G., Yi Z., Cheng G., Yang W., Yang H. Polynitro-functionalized azopyrazole with high performance and low sensitivity as novel energetic materials // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – Т. 14, № 8. – С. 10594-10604.
98. Kumar P., Kumar N., Ghule V. D., Dharavath S. Zwitterionic fused pyrazolo-triazole based high performing energetic materials // *Chemical Communications*. – 2024. – Т. 60, № 12. – С. 1646-1649.
99. Kumar P., Ghule V. D., Dharavath S. 1, 3, 5-Tris [(2 H-Tetrazol-5-Yl) Methyl] Isocyanurate and Its Tricationic Salts as Thermostable and Insensitive Energetic Materials // *Organic Letters*. – 2022. – Т. 24, № 19. – С. 3555-3559.
100. Thaltiri V., Singh J., Staples R. J., Shreeve J. n. M. A domino reaction from a sensitive azide: The impact of positional isomerism on chemical reactivity featuring ortho azido/nitro substituted derivatives // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2024. – Т. 12, № 16. – С. 9546-9551.
101. Далингер И. Л., Черкасова Т. И., Попова Г. П., Шкинева Т. К., Вацадзе И. А., Шевелев С. А., Канищев М. И. Нитропиразолы. Сообщение 14. Синтез 1,3,4-тринитропиразола и его поведение в реакциях нуклеофильного замещения. Общий метод синтеза 5-замещенных 3,4-динитропиразолов // *Известия Академии Наук, Серия химическая*. – 2009. – Т. 58. – С. 410-413.
102. Zhang X.-Y., Lin X.-Y., Guo B.-Y., Tan C., Han Y. Efficient synthesis of the promising energetic material precursor 4-azido-3, 5-dinitro-1H-pyrazole with high detonation performance // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – Т. 1267. – С. 133526.

103. Tang Y., He C., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. AC–C bonded 5, 6-fused bicyclic energetic molecule: Exploring an advanced energetic compound with improved performance // *Chemical Communications*. – 2018. – T. 54, № 75. – C. 10566-10569.
104. Bi F.-Q., Luo Y.-F., Zhang J.-L., Huo H., Wang B.-Z. Synthesis of Energetic 7-Nitro-3, 5-dihydro-4 H-pyrazolo [4, 3-d][1, 2, 3] triazin-4-one Based on a Novel Hofmann-Type Rearrangement // *Molecules*. – 2021. – T. 26, № 23. – C. 7319.
105. Li C., Zhu T., Tang J., Yu G., Yang Y., Yang H., Xiao C., Cheng G. Trinitromethyl groups-driven fused high energy compound featuring superior comprehensive performances // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – T. 479. – C. 147355.
106. Li C., Zhu T., Tang J., Lei C., Yu G., Yang Y., Yang H., Xiao C., Cheng G. An advanced furoxan-bridged heat-resistant explosive // *Materials Horizons*. – 2024. – T. 11, № 22. – C. 5701-5708.
107. Hu W., Zhang G., Yang P., Yang H., Cheng G. Intramolecular integration of pyrazole-triazine-triazole heterocyclic skeletons: A novel 5/6/5 fused energetic framework with high energy and low sensitivity // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – T. 451. – C. 138640.
108. Liu Y., Zhang X., Li J., Kou A., Ding H., Pang S., He C. An Intramolecular-Lock Facilitates Planar Tricyclic Fused Energetic Compounds // *Organic Letters*. – 2024. – T. 26, № 26. – C. 5488-5492.
109. Qin Y., Yang F., Jiang S., Lu M., Wang P. A new breakthrough in electrochemical synthesis of energetic materials: Constructing super heat-resistant explosives // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – T. 486. – C. 149968.
110. Li C., Wang S., Li S., Yin H., Ma Q., Chen F.-X. Construction and Modification of Nitrogen-Rich Polycyclic Frameworks: A Promising Fused Tricyclic Host–Guest Energetic Material with Heat Resistance, High Energy, and Low Sensitivity // *ACS applied materials & interfaces*. – 2024. – T. 16, № 27. – C. 35232-35244.
111. Fischer D., Gottfried J. L., Klapötke T. M., Karaghiosoff K., Stierstorfer J., Witkowski T. G. Synthesis and Investigation of Advanced Energetic Materials Based on Bispyrazolylmethanes // *Angewandte Chemie*. – 2016. – T. 128, № 52. – C. 16366-16369.
112. Pagoria P., Zhang M. X., Zuckerman N., Lee G., Mitchell A., DeHope A., Gash A., Coon C., Gallagher P. Synthetic Studies of 2, 6-Diamino-3, 5-Dinitropyrazine-1-Oxide (LLM-105) from Discovery to Multi-Kilogram Scale // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2018. – T. 43, № 1. – C. 15-27.
113. Fershtat L. L., Makhova N. N. 1, 2, 5-Oxadiazole-Based High-Energy-Density Materials: Synthesis and Performance // *ChemPlusChem*. – 2020. – T. 85, № 1. – C. 13-42.
114. Piccionello A. P., Pibiri I., Pace A., Buscemi S., Vivona N. 1, 2, 4-Oxadiazoles // . – 2022.

115. Shabalin D. A., Dunsford J. J., Ngwerume S., Saunders A. R., Gill D. M., Camp J. E. Synthesis of 2, 4-disubstituted imidazoles via nucleophilic catalysis // *Synlett.* – 2020. – Т. 31, № 08. – С. 797-800.
116. Lin C.-C., Hsieh T.-H., Liao P.-Y., Liao Z.-Y., Chang C.-W., Shih Y.-C., Yeh W.-H., Chien T.-C. Practical synthesis of N-substituted cyanamides via tiemann rearrangement of amidoximes // *Organic Letters.* – 2014. – Т. 16, № 3. – С. 892-895.
117. Presnukhina S., Tarasenko M., Baykov S., Smirnov S. N., Boyarskiy V. P., Shetnev A., Korsakov M. K. Entry into (E)-3-(1, 2, 4-oxadiazol-5-yl) acrylic acids via a one-pot ring-opening/ring-closing/retro-Diels-Alder reaction sequence // *Tetrahedron Letters.* – 2020. – Т. 61, № 9. – С. 151543.
118. Vinogradov V. M., Cherkasova T. I., Dalinger I. L., Shevelev S. A. Nitropyrazoles // *Russian Chemical Bulletin.* – 1993. – Т. 42, № 9. – С. 1552-1554.
119. Squarcialupi L., Falsini M., Catarzi D., Varano F., Betti M., Varani K., Vincenzi F., Dal Ben D., Lambertucci C., Volpini R. Exploring the 2-and 5-positions of the pyrazolo [4, 3-d] pyrimidin-7-amino scaffold to target human A1 and A2A adenosine receptors // *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* – 2016. – Т. 24, № 12. – С. 2794-2808.
120. Shu L., Wang P., Gu C., Garofalo L., Alabanza L. M., Dong Y. A Concise Synthesis of a Tetrahydropyrazolopyrazine Building Block // *Organic Process Research & Development.* – 2012. – Т. 16, № 11. – С. 1870-1873.
121. Musante C. Some pyrazolecarboxylic acids and their derivatives // *Gazz. Chim. Ital.* – 1945. – Т. 75. – С. 121-136.
122. Шкинева Т. К., Вацадзе И. А., Хоранян Т. Э., Липилин Д. Л., Пивкина А. Н., Далингер И. Л. Синтез нитропроизводных 3(5)-арил-5(3)-пиразолил-1,2,4-оксадиазолов // *Химия гетероциклических соединений.* – 2021. – Т. 57, № 7/8. – С. 828-836.
123. Baykov S., Sharonova T., Osipyanyan A., Rozhkov S., Shetnev A., Smirnov A. A convenient and mild method for 1, 2, 4-oxadiazole preparation: cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbase system MOH/DMSO // *Tetrahedron Letters.* – 2016. – Т. 57, № 26. – С. 2898-2900.
124. Shkineva T. K., Vatsadze I. A. e., Dalinger I. L. v. A new general synthesis of functionally substituted pyrazolo [1,5-a] pyrimidines // *Mendeleev Communications.* – 2019. – Т. 29, № 4. – С. 429-431.
125. Bird C. A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles // *Tetrahedron.* – 1985. – Т. 41, № 7. – С. 1409-1414.
126. Yu Q., Cheng G., Ju X., Lu C., Yang H. An interesting ring cleavage of a 1, 2, 4-oxadiazole ring // *New Journal of Chemistry.* – 2017. – Т. 41, № 12. – С. 4797-4801.
127. Dacons J. C., Sitzmann M. E. Synthesis of 2, 4, 6-trinitrophenyl derivatives of heterocyclic compounds // *Journal of Heterocyclic Chemistry.* – 1977. – Т. 14, № 7. – С. 1151-1155.

128. Pagoria P. A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – Т. 41, № 3. – С. 452-469.
129. Zeman S. The thermoanalytical study of some aminoderivatives of 1, 3, 5-trinitrobenzene // *Thermochimica acta*. – 1993. – Т. 216. – С. 157-168.
130. Zhang Y., Parrish D. A., Shreeve J. n. M. 4-Nitramino-3, 5-dinitropyrazole-Based Energetic Salts // *Chemistry—A European Journal*. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 987-994.
131. Outirite M., Lebrini M., Lagrenee M., Bentiss F. New one step synthesis of 3, 5-disubstituted 1, 2, 4-oxadiazoles // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2007. – Т. 44, № 6. – С. 1529-1531.
132. . Хоранян Т. Э., Шкинева Т. К., Вацадзе И. А., Шахнес А. Х., Муравьев Н. В., Шереметев А. Б., Далингер И. Л. Региоизомерные 3,5-ди(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы и их энергетические свойства // *Химия гетероциклических соединений*. – 2022. – Т. 58, №. 1. – С. 37-44.
133. Kayukova L. Synthesis of 1, 2, 4-oxadiazoles (a review) // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2005. – Т. 39, № 10. – С. 539-547.
134. Dosa S., Daniels J., Gütschow M. Biaryl sulfonamides from O-acetyl amidoximes: 1, 2, 4-Oxadiazole cyclization under acidic conditions // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2011. – Т. 48, № 2. – С. 407-413.
135. Zheng P., Zubatyuk R., Wu W., Isayev O., Dral P. O. Artificial intelligence-enhanced quantum chemical method with broad applicability // *Nature Communications*. – 2021. – Т. 12, № 1. – С. 7022.
136. Muravyev N. V., Monogarov K. A., Melnikov I. N., Pivkina A. N., Kiselev V. G. Learning to fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Т. 23, № 29. – С. 15522-15542.
137. Bu R., Xiong Y., Wei X., Li H., Zhang C. Hydrogen bonding in CHON-containing energetic crystals: a review // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – Т. 19, № 10. – С. 5981-5997.
138. Muravyev N. V., Wozniak D. R., Piercey D. G. Progress and performance of energetic materials: open dataset, tool, and implications for synthesis // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Т. 10, № 20. – С. 11054-11073.
139. Bölter M. F., Harter A., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Isomers of dinitropyrazoles: synthesis, comparison and tuning of their physicochemical properties // *ChemPlusChem*. – 2018. – Т. 83, № 8. – С. 804-811.
140. Etter M. C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds // *Accounts of Chemical Research*. – 1990. – Т. 23, № 4. – С. 120-126.

141. Хоранян Т. Э., Серушкина О. В., Вацадзе И. А., Супоницкий К. Ю., Моногаров К. А., Шкинева Т. К., Далингер И. Л. 3-(4'-R-3'-фуразанил)-5-(нитропиразолил)-1,2,4-оксадиазолы – новый класс энергоемких ансамблей // Известия академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71, №. 8. – С. 1750-1759.
142. Gulyaev D. A., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Lempert D. B., Kosareva E. K., Kon'kova T. S., Matyushin Y. N., Tartakovsky V. A. [(3-Nitro-1 H-1, 2, 4-triazol-1-yl)-NNO-azoxy] furazans: energetic materials containing an N (O)=N–N fragment // RSC advances. – 2021. – Т. 11, № 39. – С. 24013-24021.
143. Wang Q., Shao Y., Lu M. Azo1, 3, 4-oxadiazole as a novel building block to design high-performance energetic materials // Crystal Growth & Design. – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 839-844.
144. Bader R. F., Molecules A. I. A quantum theory // Clarendon: Oxford, UK. – 1990.
145. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions // Chemical Physics Letters. – 2001. – Т. 336, № 5. – С. 457-461.
146. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chemical Physics Letters. – 1998. – Т. 285, № 3. – С. 170-173.
147. Frisch M. J. Gaussian 92, revision E. 3 // Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. – 1992.
148. Nelyubina Y. V., Glukhov I. V., Antipin M. Y., Lyssenko K. A. “Higher density does not mean higher stability” mystery of paracetamol finally unraveled // Chemical Communications. – 2010. – Т. 46, № 20. – С. 3469-3471.
149. Gidasov A. A., Zalomlenkov V. A., Bakharev V. V., Parfenov V. E., Yurtaev E. V., Struchkova M. I., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Y., Lempert D. B., Sheremetev A. B. Novel trinitroethanol derivatives: high energetic 2-(2,2,2-trinitroethoxy)-1,3,5-triazines // RSC Advances. – 2016. – Т. 6, № 41. – С. 34921-34934.
150. Dalinger I. L., Khoranyan T. E., Suponitsky K. Y., Muravyev N. V., Sheremetev A. B. Energetic Nitrated Azole Assemblies: Linear Alliance of Isomeric Furazan-1, 2, 4-triazole-pyrazole Combinations // Crystal Growth & Design. – 2024. – Т. 24, № 23. – С. 10021-10031.
151. Griesser U. J. The importance of solvates // Polymorphism: In the pharmaceutical industry. – 2006. – С. 211-233.
152. NATO S. A. 4487 (STANAG 4487), Explosives // Friction Sensitivity Tests. – 2002.
153. NATO S. A. 4489 (STANAG 4489), Explosives // Impact Sensitivity Tests. – 1999.
154. Khoranyan T. E., Larin A. A., Suponitsky K. Y., Ananyev I. V., Melnikov I. N., Kosareva E. K., Muravyev N. V., Dalinger I. L., Pivkina A. N., Fershtat L. L. First Alliance of Pyrazole and

Furoxan Leading to High-Performance Energetic Materials // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Т. 16, № 40. – С. 53972-53979.

155. Fershtat L. L., Makhova N. N. 1,2,5-Oxadiazole-Based High-Energy-Density Materials: Synthesis and Performance // ChemPlusChem. – 2020. – Т. 85, № 1. – С. 13-42.

156. Fershtat L. L., Ovchinnikov I. V., Epishina M. A., Romanova A. A., Lempert D. B., Muravyev N. V., Makhova N. N. Assembly of Nitrofurazan and Nitrofuroxan Frameworks for High-Performance Energetic Materials // ChemPlusChem. – 2017. – Т. 82, № 11. – С. 1315-1319.

157. Fershtat L. L., Larin A. A., Epishina M. A., Kulikov A. S., Ovchinnikov I. V., Ananyev I. V., Makhova N. N. Regioselective synthesis of bifuroxanyl systems with the 3-nitrobifuroxanyl core via a one-pot acylation/nitrosation/cyclization cascade // Tetrahedron Letters. – 2016. – Т. 57, № 38. – С. 4268-4272.

158. Spackman P. R., Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // Applied Crystallography. – 2021. – Т. 54, № 3. – С. 1006-1011.

159. Mackenzie C. F., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems // IUCrJ. – 2017. – Т. 4, № 5. – С. 575-587.

160. Li G., Zhang C. Review of the molecular and crystal correlations on sensitivities of energetic materials // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – Т. 398. – С. 122910.

161. Tian B., Xiong Y., Chen L., Zhang C. Relationship between the crystal packing and impact sensitivity of energetic materials // CrystEngComm. – 2018. – Т. 20, № 6. – С. 837-848.

162. Анисимов А. А., Ананьев И. В. Энергетическое рассмотрение плотности молекулярных кристаллов: взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения объема молекулы // Известия Академии Наук, Серия химическая. – 2021. – Т. 70, № 8. – С. 1429-1437.

163. Blanco M., Martín Pendás A., Francisco E. Interacting quantum atoms: a correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules // Journal of chemical theory and computation. – 2005. – Т. 1, № 6. – С. 1096-1109.

164. Menéndez-Crespo D., Costales A., Francisco E., Martín Pendás Á. Real-space in situ bond energies: Toward a consistent energetic definition of bond strength // Chemistry—A European Journal. – 2018. – Т. 24, № 36. – С. 9101-9112.

165. Larin A. A., Bystrov D. M., Fershtat L. L., Konnov A. A., Makhova N. N., Monogarov K. A., Meerov D. B., Melnikov I. N., Pivkina A. N., Kiselev V. G. Nitro-, cyano-, and methylfuroxans, and

their bis-derivatives: From green primary to melt-cast explosives // *Molecules*. – 2020. – T. 25, № 24. – C. 5836.

166. Michaelis A., Klopstock H. III. Ueber 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-alkylaminopyrazole und über 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1907. – T. 354, № 1. – C. 102-115.

167. Michaelis A. Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine. I. Über substituierte 5-Iminopyrazolone und über 5-Aminopyrazole // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1911. – T. 385, № 1. – C. 1-43.

168. Vicentini C. B., Manfredini S., Manfrini M., Bazzanini R., Musiu C., Putzolu M., Perra G., Marongiu M. E. Synthesis and Biological Evaluation of a Series of Substituted Pyrazolo[3,4-d]-1,2,3-triazoles and Pyrazolo[3,4-d]oxazoles // *Archiv der Pharmazie*. – 1998. – T. 331, № 9. – C. 269-272.

169. Rangnekar D. W., Dhamnaskar S. V. Synthesis of 2-hetaryl-6H-pyrazolo[3,4-d]-1,2,3-triazoles // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1988. – T. 25, № 6. – C. 1663-1664.

170. Liang Q., Hayashi K., Zeng Y., Jimenez-Santiago J. L., Song D. Constructing fused N-heterocycles from unprotected mesoionic N-heterocyclic olefins and organic azides via diazo transfer // *Chemical Communications*. – 2021. – T. 57, № 50. – C. 6137-6140.

171. Gonzalez E., Sarlin R., Elguero J. Systemes aromatiques à 10 électrons  $\pi$  dérivés de l'aza-1-pentalène. I. Recherches dans la série du pyrazolo[3,4-d]-v-triazole // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1975. – T. 12, № 2. – C. 279-285.

172. Vicentini C. B., Ferretti V., Veronese A. C., Giori P. A synthetic entry to 1-and 2-aminopyrazolo [3, 4-d]-1, 2, 3-triazoles // *Heterocycles*. – 1995. – T. 11, № 41. – C. 2409-2412.

173. Dalinger I., Zubanova N., Kuz'min V., Shevelev S. Nitropyrazoles // *Russian Chemical Bulletin*. – 1993. – T. 42, № 7. – C. 1211-1215.

174. Khoranyan T. E., Kormanov A. V., Pivkina A. N., Suponitsky K. Y., Dalinger I. L. Unusual formation of 4-diazo-3-nitriminopyrazoles upon acid nitration of pyrazolo[3,4-d][1,2,3]triazoles // *Mendeleev Communications*. – 2025. – T. 3. – C. 249-251.

175. Chuprakov S., Hwang F. W., Gevorgyan V. Rh-Catalyzed Transannulation of Pyridotriazoles with Alkynes and Nitriles // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46, № 25. – C. 4757-4759.

176. Horneff T., Chuprakov S., Chernyak N., Gevorgyan V., Fokin V. V. Rhodium-Catalyzed Transannulation of 1,2,3-Triazoles with Nitriles // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130, № 45. – C. 14972-14974.

177. Akter M., Rupa K., Anbarasan P. 1,2,3-Triazole and Its Analogues: New Surrogates for Diazo Compounds // *Chemical Reviews*. – 2022. – T. 122, № 15. – C. 13108-13205.

178. Супоницкий К.Ю., Лиссенко К. А., Антипин М. Ю., Александрова Н. С., Шереметев А. Б., Новикова Т. С. 4,4'-Бис(нитрамино)азофуразан и его соли. Изучение молекулярной и кристаллической структуры на основе рентгеноструктурных и квантово-химических данных // Известия Академии Наук, Серия химическая. – 2009. – Т. 58, № 10. – С. 2129-2136.
179. Dalinger I. L., Cherkasova T. I., Shevelev S. A. Synthesis of 4-diazo-3,5-dinitropyrazole and characteristic features of its behaviour towards nucleophiles // Mendeleev Communications. – 1997. – Т. 7, № 2. – С. 58-59.
180. Yang F., Zhang P., Zhou X., Lin Q., Wang P., Lu M. Combination of Polynitropyrazole and 5-Amino-1,2,4-oxadiazole Derivatives: An Approach to High Performance Energetic Materials // Crystal Growth & Design. – 2020. – Т. 20, № 6. – С. 3737-3746.
181. Wespiser C., Mathieu D. Application of machine learning to the design of energetic materials: preliminary experience and comparison with alternative techniques // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2023. – Т. 48, № 4. – С. e202200264.
182. Lei C., Yang H., Cheng G. New pyrazole energetic materials and their energetic salts: combining the dinitromethyl group with nitropyrazole // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49, № 5. – С. 1660-1667.
183. Pagoria P. F., Zhang M.-X., Zuckerman N. B., DeHope A. J., Parrish D. A. Synthesis and characterization of multicyclic oxadiazoles and 1-hydroxytetrazoles as energetic materials // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Т. 53. – С. 760-778.
184. Tselinskii I., Mel'nikova S., Pirogov S., Sergievskii A. Synthesis and Properties of Iminoester of 3-Aminofurazan-4-carboxylic acid // Russian journal of organic chemistry. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 296-300.
185. Zhang N., Liu X.-r., Zhao S.-s., Yang Z.-w. Interactions of novel pyrazole ligand and its transition metal complexes with CT-DNA and BSA: A combination of experimental and computational studies // Polyhedron. – 2023. – Т. 231. – С. 116273.
186. Baraldi P. G., de las Infantas M. J. P., Manfredini S., Romagnoli R. A new synthetic approach to pyrazolo[3,4-c]-1,2,5-oxadiazoles // synthesis. – 2000. – Т. 2000, № 01. – С. 72-74.
187. Michaelis A. Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine. I. Über substituierte 5-Iminopyrazolone und über 5-Aminopyrazole // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1911. – Т. 385, № 1. – С. 1-43.
188. Vicentini C. B., Veronese A. C., Manfrini M. A new efficient route to imidazo[4,5-c]pyrazol-5-ones // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1997. – Т. 34, № 2. – С. 629-632.