

УДК 547.793.2, 543.573

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

4-АЗИДО-3-АМИНО-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА© 2023 г. С. П. Балабанова¹, А. А. Воронин^{1,*}, И. В. Федянин², А. Н. Пивкина³, Д. Б. Мееров³, Т. С. Конькова³, Ю. Н. Матюшин³, Ю. А. Стреленко¹, Л. Л. Ферштат¹

Поступило 28.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принято к публикации 20.01.2023 г.

Проведены верификация синтеза 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола и его структурная характеристика методами ИК-, ЯМР-, рентгенографии, элементного анализа. Изучены его термическое поведение (ТГ-ДСК), стандартная энтальпия образования, чувствительность к удару и трению, а также параметры детонации. Наше исследование показывает широкие перспективы применения 4-азидо-3-аминофуразана в качестве предшественника новых энергетических материалов.

Ключевые слова: 1,2,5-оксадиазолы, азиды, ЯМР

DOI: 10.31857/S2686953522600787, **EDN:** ZQXEFA

ВВЕДЕНИЕ

4-Азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазол **1** – привлекательный представитель семейства фуразанов, т.к. может быть использован в качестве исходного соединения для построения широкого ряда различных гетероциклических систем: (1,2,3-триазол-1-ил)-1,2,5-оксадиазолов [1, 2], аннелированных [1,2,3]триазоло[4,5-с][1,2,5]оксадиазолов [3–8], 1-гидрокси-5-цианотетразола [9], 3-(азидофуразанил)амино-*s*-тетразина [10], *N*-([1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)-4-азидофуразан-3-амин [11], 3-азидо-5,7-диметил-[1,2,5]оксадиазоло[2,3-*a*]пиримидин-8-иум перхлората [12].

Несмотря на то, что 4-азидо-3-аминофуразан **1** нашел относительно широкое применение в органическом синтезе, свойства этого соединения остаются малоизученными, что не позволяет в полной мере оценить потенциал его применения.

Данная статья посвящена исправлению этой несправедливости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе описаны методы получения фуразана **1**, которые включают diazotирование диаминофуразана **2** под действием NOHSO_4 в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--AcOH}$ [1, 5, 13] или $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ [14], приводящее к образованию соли диазония **3** (схема 1). Затем раствор этой соли выливают в водный раствор NaN_3 при температуре 0–5°C, после окончания выделения газа продукт **1** экстрагируется хлористым метиленом. Мы считаем проведение реакции в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ более предпочтительным по ряду причин: 1) целевой фуразан **1** образуется с лучшим выходом (80–90%); 2) реакционная смесь не замерзает в случае переохлаждения, что возможно при использовании $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--AcOH}$; 3) не образуется побочный высокочувствительный диазидофуразан, который формируется при проведении реакции в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--AcOH}$ [13]; 4) реакция лучше масштабируется вплоть до 10 г исходного диаминофуразана **2**.

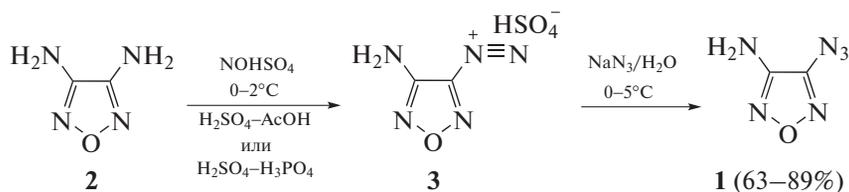
Отметим также ряд особенностей этого синтеза. Поскольку на всех стадиях реакционная смесь представляется собой вязкую трудно перемешиваемую массу, оптимально использовать верхнеприводную мешалку в случае, если реакция ставится на граммовые количества исходного диаминофуразана **2**. Выход фуразана **1** в значительной степе-

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: voronin@ioc.ac.ru

Схема 1. Синтез 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **1**.

ни зависит от качества используемой NOHSO_4 , поэтому оптимальным является применение свежеприготовленного или коммерчески доступного раствора $\text{NOHSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ (процедуру получения см., например, в книге [15]). Последующее разбавление реакционной смеси кислотой (H_3PO_4 или AcOH) после введения всего диаминофуразана **2** в раствор $\text{NOHSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ представляет собой сильно экзотермический процесс, особенно при граммовых загрузках, поэтому необходимо эффективное охлаждение (например, баня хлористый метилен—жидкий N_2).

Кислотно-основные свойства и дипольный момент. Кислотно-основные свойства 4-азидо-3-аминофуразана **1** в растворах H_2SO_4 ранее изучены с помощью электронной и ЯМР-спектроскопии [16]. Константа протонирования аминогруппы была рассчитана и равна -2.88 .

Дипольный момент фуразана **1** был ранее определен экспериментально, а также рассчитан с помощью *ab initio* и полуэмпирических методов квантовой химии [17]. Подчеркивается, что, как и у других 3-амино-4-*R*-1,2,5-оксадиазолов, экспериментальный дипольный момент соединения **1** (4.27 D) заметно больше, чем у исходного незамещенного фуразана или его алкильных и арильных производных, что объясняется сильной поляризацией структуры между электронодонорной аминогруппой и электроноакцепторным N—O—N -фрагментом цикла.

В этой работе мы рассчитывали дипольный момент фуразана **1**, используя метод РВЕ0-D3/РОВ-TZVP. Оказалось, что расчетное значение для изолированной молекулы (4.18 D) очень близко к экспериментальному (4.27 D). Отметим, что дипольный момент молекулы в кристалле, рассчитанный из теоретического распределения электронной плотности, равен 6.14 D. Такое примерно в 1.5 раза большее значение объясняется высокой полярностью поля кристалла [18].

В данной работе структуру 4-азидо-3-аминофуразана **1** исследовали с помощью ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , элементного анализа, рентгеновской дифракции монокристалла и порошковой рентгеновской дифракции.

Спектроскопия. Отнесение сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР проводилось при помощи двумер-

ной ЯМР-спектроскопии $^1\text{H—}^{13}\text{C}$ НМВС, δ : 145.7 (C4), 150.7 (C3) м. д. На спектре ^{15}N ЯМР фуразана **1** присутствует полный набор сигналов атомов азота: два сигнала оксадиазольного ядра при $\delta = -1.3, -16.7$ м. д. ($\text{N}2$ и $\text{N}5$), три сигнала азидогруппы при $\delta = -143.1, -143.9$ ($\text{N}2'$ и $\text{N}3'$), -304.5 ($\text{N}1'$) м. д. (химический сдвиг сигнала $\text{N}1'$ в ($1\text{—}^{15}\text{N}$)азидобензоле равен -289.0 м. д. [19]) и один сигнал аминогруппы при $\delta = -340.1$ м. д. (рис. 1).

В ИК-спектре соединения **1** присутствуют два сигнала NH -колебаний ($3411, 3327\text{ см}^{-1}$), сигналы интенсивного поглощения антисимметричных колебаний азидогруппы ($2155, 2135\text{ см}^{-1}$) и сигналы фуразанового цикла ($1639, 1544, 1327\text{ см}^{-1}$).

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллическая структура фуразана **1**, ранее полученная при комнатной температуре (Кембриджская база структурных данных (КБСД), [20], refcode DOVCAT), была заново определена при 100 К. Для экспериментального изучения электронной структуры фуразана **1** было проведено прецизионное рентгенодифракционное исследование, мультипольное уточнение экспериментальных данных и топологический анализ функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Все длины связей и углы в соединении **1** (рис. 2) находятся в пределах ожидаемых диапазонов, что

Таблица 1. Экспериментальные длины связей и топологические характеристики функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, ее лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и эллиптичности связей ϵ в соответствующих критических точках связей

Связь	Длина связи, Å	$\rho(\mathbf{r})$, e Å^{-3}	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, e Å^{-5}	ϵ
O1—N2	1.4045(2)	1.868	8.291	0.00
O1—N5	1.3766(2)	2.001	6.761	0.04
N2—C3	1.31075(15)	2.413	-23.227	0.35
N5—C4	1.29863(15)	2.531	-27.445	0.41
C3—C4	1.43781(13)	1.979	-17.701	0.31
N6—C3	1.34547(15)	2.272	-20.982	0.32
N7—C4	1.38611(17)	1.978	-13.472	0.30
N7—N8	1.24460(18)	2.793	-12.692	0.17
N8—N9	1.12367(16)	3.940	-33.583	0.06

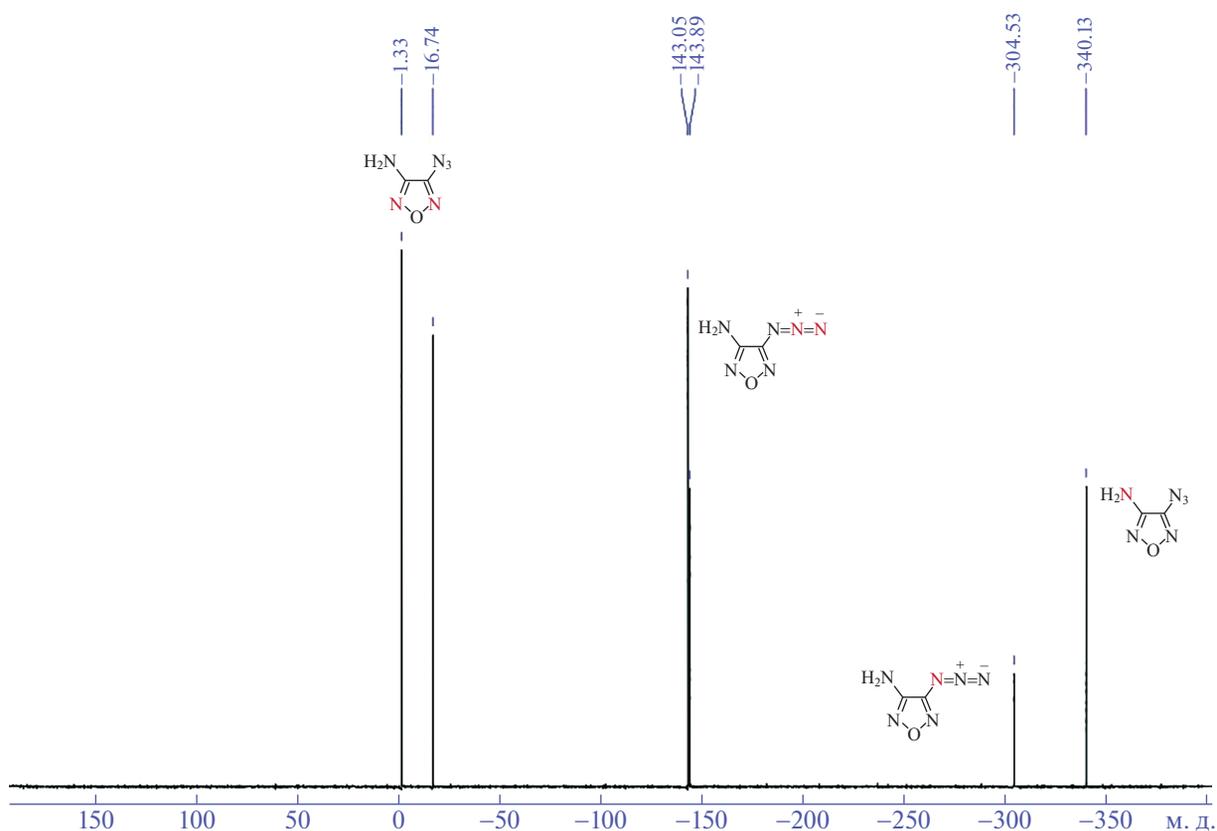


Рис. 1. Спектр ^{15}N ЯМР фуразана **1**.

подтверждается сопоставлением геометрических параметров **1** с таковыми для схожих структурных фрагментов из КБСД по программе Mogul (табл. 1) [21]. Азидная группа является нелинейной с углом N7–N8–N9, равным $171.791(14)^\circ$, что очень близко к среднему значению, рассчитанному для 1430 органических структур (не разупорядочен-

ных, не ионных) из КБСД (версии 5.43 с обновлениями до июня 2022 г).

Топологические параметры экспериментальной функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и ее лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в критических точках (КТ) (3, -1) связей, соответствующих внутримолекулярным взаимодействиям, отражают особенности химической связи в фуразане **1** (табл. 1). Так, относительно низкие значения $\rho(\mathbf{r})$ и положительные значения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в КТ связей N2–O1 и N5–O1 являются характерной особенностью полярных связей промежуточного типа и делают их первыми кандидатами на расщепление при размыкании цикла. Распределение функции деформационной электронной плотности (ДЭП) (рис. 3) без максимумов между атомами N и O типично для таких взаимодействий типа закрытых оболочек. Напротив, три другие связи гетероцикла характеризуются более высокими значениями $\rho(\mathbf{r})$, отрицательными значениями $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и ненулевыми значениями эллиптичности связи (ϵ), демонстрируя на рис. 3 эффективную делокализацию электронной плотности с ярко выраженными пиками ДЭП. Ожидаемо, связь N7–N8 азидной группы намного слабее и имеет двойной характер, в то время как связь N8–N9 прочнее и имеет четкий тройной характер с почти цилиндри-

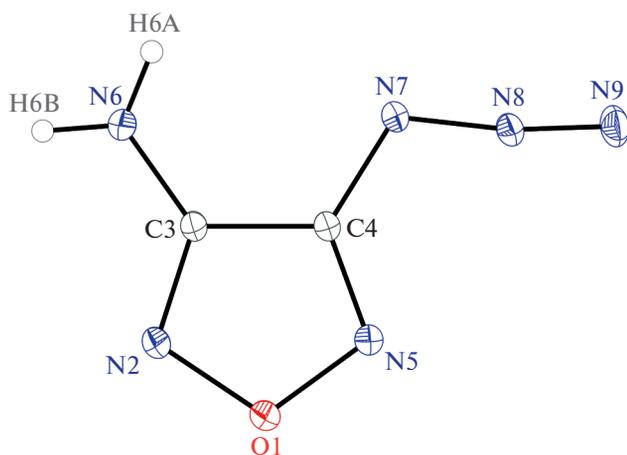


Рис. 2. Общий вид молекулы **1** в кристалле в представлении неводородных атомов вероятностными эллипсоидами атомных смещений.

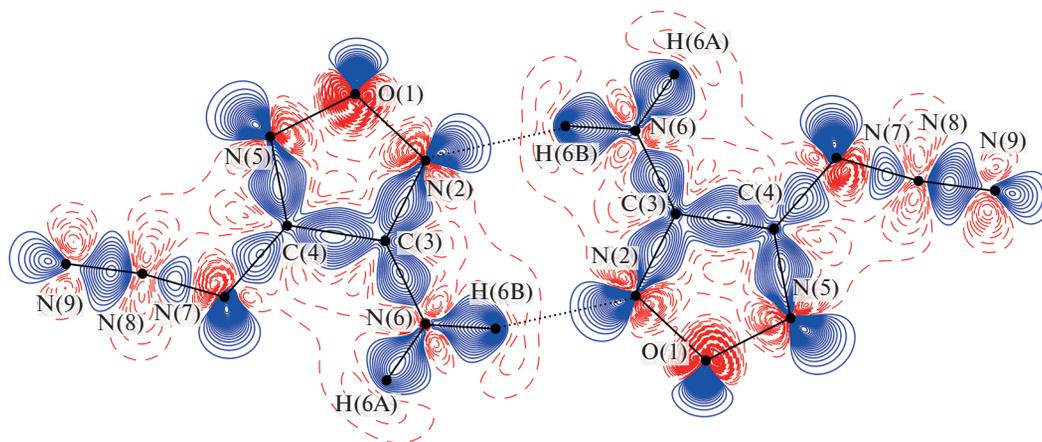


Рис. 3. Распределение деформационной электронной плотности в кристалле фуразана **1** в области межмолекулярных Н-связей и О...О-взаимодействия. Шаг контура $0.1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, положительные контуры обозначены сплошной синей линией, отрицательные – пунктирной красной линией.

дрической симметрией и значением ϵ , близким к нулю. Обратим внимание, что на распределении ДЭП хорошо видны пики, которые могут быть приписаны неподделенным электронным парам гетероатомов циклического фрагмента, а также атомов N7 и N9 азидной группы. Это свидетельствует об их потенциальной роли в качестве акцепторов межмолекулярных водородных связей.

Как и ожидалось, самыми прочными межмолекулярными взаимодействиями в кристалле являются связи, образующиеся между атомами водорода аминогруппы и двумя атомами азота фуразанового кольца. Обе водородные связи довольно слабые, поскольку атомы азота этих групп не являются сильными акцепторами (следует отметить, что другие гетероатомы являются еще худшими акцепторами). Первая связь N6–H6B...N2 (N...N $3.0839(2) \text{ \AA}$, N–H...N 163° , $\rho(\mathbf{r})$ $0.151 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ $0.89 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$) объединяет молекулы в centrosymmetric димеры (рис. 3). Энергия связи димера в кристалле, оцененная из расчета методом PBE0-D3/POB-TZVP, равна $7.3 \text{ ккал моль}^{-1}$. Вторая Н-связь N6–H6A...N5 слабее (N...N $3.1931(2) \text{ \AA}$, N–H...N 172° , $\rho(\mathbf{r})$ $0.113 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ $0.87 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$). Другие связывающие межмолекулярные контакты, выделенные как КТ (3, –1) функции $\rho(\mathbf{r})$ в межмолекулярном пространстве, включают относительно сильные взаимодействия между азидогруппами (N...N $3.0994(3)$ и $3.0871(2) \text{ \AA}$), симметричное π -стекинг взаимодействие между атомами углерода C3 гетероцикла (C...C $3.2695(1) \text{ \AA}$), а также другие более слабые направленные O...N-, N...N- и N...C-контакты.

Энергия кристаллической решетки, равная $22.5 \text{ ккал моль}^{-1}$, и энергия когезии, равная $21.8 \text{ ккал моль}^{-1}$, были рассчитаны методом PBE0-D3/POB-TZVP как разница энергий между оптимизированной кристаллической структурой

и энергией изолированной молекулы в геометрии кристалла и оптимизированной изолированной молекулы соответственно.

Термохимические и энергетические параметры. Фазовая чистота образца, использованного для всех измерений, подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции.

Для определения стандартной энтальпии образования фуразана **1** были проведены calorimetric исследования. Стандартная энтальпия образования была рассчитана по экспериментально определенной стандартной энтальпии горения и составила $107.8 \text{ ккал моль}^{-1}$ (856 ккал кг^{-1}). 4-Азидо-3-аминофуразан **1** является соединением с высокой энтальпией образования, в несколько раз превышающей энтальпию образования эталонных взрывчатых веществ (TNT, RDX, HMX, CL-20) [22], благодаря наличию азидогруппы и большого количества связей C–N и N–N.

Термическое поведение фуразана **1** было исследовано методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При линейном нагревании фуразана **1** происходит незначительная потеря массы ниже точки плавления (87°C). После плавления образца наблюдается широкая эндотерма, регистрируемая ДСК (рис. 4, красная кривая), что свидетельствует о значительном испарении вещества при повышении температуры. Подавление испарения [23] достиглось повышением давления до 2.0 МПа , что позволило зарегистрировать экзотермическое разложение фуразана **1** (рис. 4, синяя кривая). Термическая стабильность фуразана **1** уступает многим штатным энергетическим соединениям, а также диаминофуразану **2** (табл. 2).

Фуразан **1** обладает высокой чувствительностью к удару, которую можно сравнить с таковой у нитроэфиров (тетранитропентаэритрит, PETN:

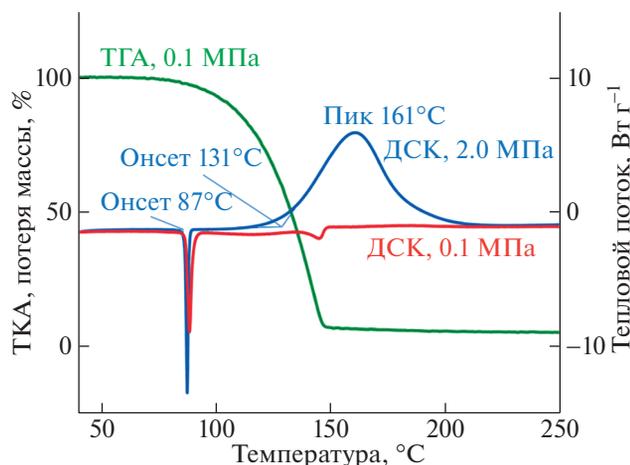


Рис. 4. Кривые ДСК и ТГА для фуразана **1** (скорость линейного нагрева 5 К мин⁻¹, давление 0.1 и 2.0 МПа).

$IS = 3$ Дж) [24]. Это соединение также чувствительно к трению, его значение находится между чувствительностью инициирующих взрывчатых веществ (азид свинца: <5 Н) [25] и нитроэфиров (PETN: 70 Н) [23]. Расчетные параметры детонации фуразана **1** сопоставимы с широко используемым взрывчатым веществом PETN (табл. 2). Как видно из табл. 2, соединение **1** значительно превосходит по энергетическим характеристикам диаминофуразан **2** благодаря высоким значениям плотности, энтальпии образования и более сбалансированной брутто-формуле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований структура 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **1** была полностью охарактеризована методами ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N ЯМР- и ИК-спектроскопии. Рентгеновская дифракция высокого разрешения позволила получить детальное описание геометрических и электронных особенностей фуразана **1**. Исследованы его термическое поведение (ТГА-ДСК), определены стандартная энтальпия обра-

зования, чувствительность к механическим воздействиям, параметры детонации. Таким образом, данная работа представляет собой первое мультидисциплинарное исследование синтеза, выяснения структуры, физико-химических и эксплуатационных свойств 3-амино-4-азидофуразана **1**, которые показывают, что его возможно использовать в качестве полиазотного инициирующего вещества или ценного прекурсора для других высокоазотных энергетических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Общие методы

Спектры ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV600 с частотами 600.1, 150.9, 43.4, 60.8 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены относительно SiMe₄ (¹H, ¹³C) или MeNO₂ (¹⁴N, ¹⁵N внешний стандарт, сильнополюсные химические сдвиги отрицательны). ИК-спектры записаны на спектрометре Bruker ALPHA-T (таблетка KBr). Химические реактивы закуплены в фирме Acros и использованы без дополнительной очистки. Органические растворители перегоняли перед использованием. Диаминофуразан **2** приготовлен по методике [26].

Рентгеновская кристаллография. Данные рентгеновской дифракции монокристалла для соединения **1** были получены на дифрактометре Bruker Quest ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 0.5° и экспозицией 2–18 с, $2\theta < 132^\circ$). Бесцветные кристаллы C₂H₂N₆O при 100(2) К моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 5.25502(10) \text{ \AA}$, $b = 10.5824(2) \text{ \AA}$, $c = 8.84267(17) \text{ \AA}$, $\beta = 100.3593(7)^\circ$, $V = 483.734(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{расч}} = 1.731 \text{ г см}^{-3}$. Интенсивности 8613 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0669$) из 190 682 собранных использовали в решении и уточнении струк-

Таблица 2. Физико-химические свойства фуразанов **1** и **2**

Соединение	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{разл}}$, °C	d , г см ⁻³	$HOF(s)$, кДж моль ⁻¹	IS , Дж	FS , Н	D , км с ⁻¹	P_{C-J} , ГПа
1	87	131	1.655	451	2	20	8.2	29
2	180 ^a	238 ^a	1.61 ^c	89 ^b	80 ^a	220 ^a	7.4	22
PETN	141 ^a	181 ^a	1.78 ^d	-543 ^b	3 ^a	70 ^a	8.4	29

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $T_{\text{разл}}$ – температура начала разложения; d – плотность при комнатной температуре; HOF – энтальпия образования; IS – чувствительность к удару; FS – чувствительность к трению; D – расчетная скорость детонации; P_{C-J} – расчетное давление детонации (с использованием приложения PILEM [26]).

^a [24], ^b [22], ^c [27], ^d [28].

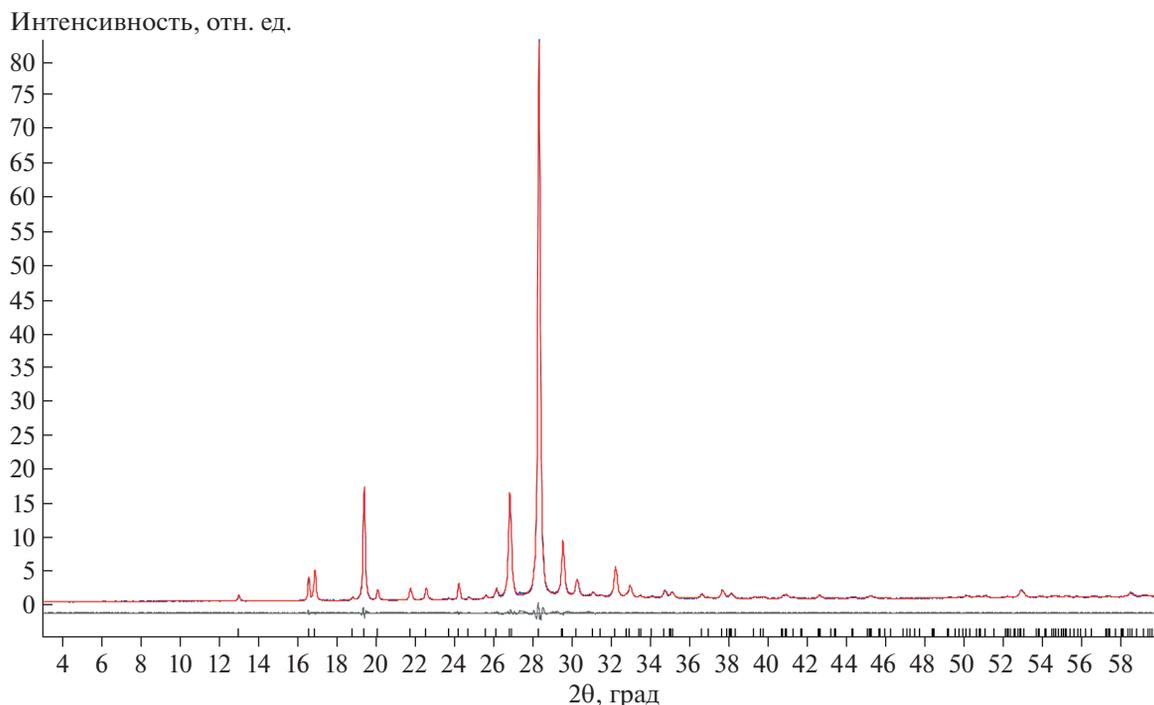


Рис. 5. Данные порошковой рентгеновской дифракции фуразана **1** и ее моделирования методом Паули. Синяя линия – экспериментальная дифрактограмма, красная линия – расчетная дифрактограмма, серая линия – разностная кривая.

туры. Структура решена методом двойного пространства с помощью программы SHELXT [29] и уточнена в модели независимых атомов методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении с помощью программы SHELXL [30]. Атомы водорода найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении. Уточненные параметры расхожимости составили $R_1 = 0.0292$ (рассчитано для 7621 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0824$ и $GOF = 0.978$.

Мультипольное уточнение проводилось в рамках модели Хансена–Коппенса [31] с помощью пакета программ XD [32]. Положения атомов H нормированы на значения, взятые из расчета методом PBE0-D3/POB-TZVP, и зафиксированы. Уровень мультипольного разложения был октопольным для элементов второго ряда и квадрупольным для атомов водорода, ограничения по симметрии не накладывались. Уточнение проводилось по F в несколько итераций с отдельным уточнением геометрических и мультипольных параметров; на последнем шаге все параметры уточнялись вместе. Уточнение сошло к $R_1 = 0.0165$ (рассчитано для 7534 отражений с $F > 3\sigma(F)$), $wR = 0.0163$ и $GOF = 1.002$. Общее качество эксперимента и уточнения подтверждено значениями разностей среднеквадратичных амплитуд смещений вдоль векторов ковалентных связей (значения не превышают $4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$).

Полные кристаллографические данные депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, CCDC 2164362 (мультипольная модель) и 2164363 (модель независимых атомов).

Порошковый рентгенодифракционный эксперимент проводили на дифрактометре Bruker AXS D8 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.534 \text{ \AA}$, режим отражения), оснащенном позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Параметры элементарной ячейки уточнены по дифрактограмме методом Паули с помощью программного обеспечения Bruker TOPAS 5.0 [33], в качестве начальных взяты значения, полученные для монокристалла.

Данные порошковой рентгеновской дифракции для соединения **1** (рис. 5) при комнатной температуре (ок. 298 К): кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 5.3289(4) \text{ \AA}$, $b = 10.7266(7) \text{ \AA}$, $c = 8.9631(6) \text{ \AA}$, $\beta = 98.894(2)^\circ$, $V = 506.19(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($Z = 1$), $d_{\text{расч}} = 1.655 \text{ г см}^{-3}$, $R_{\text{wp}} = 0.0385$.

Вычислительные методы. Расчеты кристаллической структуры с периодическими граничными условиями изолированной молекулы и димера проводили с использованием теории функционала плотности с комбинацией дисперсионно-корректированного функционала PBE0-D3 и базисного набора POB-TZVP [34]. Для расчетов использовали программный пакет CRYSTAL17 [35]. Оптимизация геометрии проведена для кристал-

ла с использованием экспериментальных параметров элементарной ячейки и симметрии. Для исправления ошибки суперпозиции базисных наборов использовали метод противовеса [36]. Интегрирование электронной плотности по атомным базисам проводили с помощью программы TOPOND17 [37] из пакета CRYSTAL17; дипольный момент рассчитывали с помощью собственного программного обеспечения.

Термический анализ и измерения чувствительности. Термическое поведение изучали на приборе Netzsch DSC 204 HP в токе азота. Образцы массой ~0.3 мг помещались в закрытые алюминиевые тигли с проколотыми крышками и нагревались с линейной скоростью 5 К мин⁻¹ до 300°C. Ударную и фрикционную чувствительность оценивали в соответствии с процедурами STANAG [38, 39] в сериях из 25–30 испытаний. Приведенные значения представляют собой энергию падения или силу трения, которые соответствуют вероятности инициирования, равной 50%.

Калориметрические измерения. Калориметрические измерения энергии сгорания фуразана **1** проводили на прецизионном автоматическом калориметре сжигания с изотермической оболочкой (конструкции Лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем ФИЦ ХФ РАН), разработанным специально для сжигания энергоемких веществ [40]. Подробная методика подготовки образцов и проведения эксперимента по сжиганию описана в статье [41]. Проверка на полноту сгорания веществ в калориметре в достаточной степени контролируется указанной погрешностью калориметра (СКО = 0.003–0.004%).

Синтез

!!!Поскольку на всех стадиях синтеза реакционная смесь представляет собой вязкую трудно перемешиваемую массу, оптимально использовать верхнеприводную мешалку!!!

NOHSO₄. **Внимание!!! Не должно образовываться красных паров, и смесь не должна окрашиваться в течение всех операций!!!** Сухой хорошо перетертый NaNO₂ (7 г, 0.1 моль) добавляли небольшими порциями к энергично перемешиваемой охлажденной концентрированной H₂SO₄ (80 мл, $d = 1.83 \text{ г см}^{-3}$), поддерживая температуру смеси не выше 10°C. Важно, чтобы каждая порция NaNO₂ сразу же смешивалась с кислотой и в смесь не попадала вода. После добавления всего NaNO₂ полученную суспензию перемешивали в течение 15 мин при температуре 10°C, затем колбу с реакционной массой переносили в глицериновую баню, где нагревали до комнатной температуры. Затем начинали плавное нагревание до достижения температуры ~60°C (но не выше 70°C), при которой весь NaNO₂ растворился. Полученный про-

зрачный раствор нитрозилсерной кислоты охладили на водно-ледяной бане до комнатной температуры.

4-Азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазол **1.** 1) **Приготовление соли диазония **3**.** **Внимание!!! Необходимо эффективное охлаждение во время всех операций!!!**

Полученный раствор нитрозилсерной кислоты (0.1 моль) в концентрированной H₂SO₄ охладили до -5°C и добавили 3,4-диамино-1,2,5-оксадиазол **2** (10 г, 0.1 моль) небольшими порциями при энергичном перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 2°C. Затем по каплям добавили концентрированную H₃PO₄ (80 мл, $d = 1.70 \text{ г см}^{-3}$) при температуре не выше 2°C, после чего реакционную массу перемешивали при 0–2°C в течение 1 ч.

Реакция соли диазония **3 с NaN₃.** К охлажденному до 0°C раствору NaN₃ (32.5 г, 0.5 ммоль) в H₂O (250 мл) в стакане (объем 2 л или более) добавили лед (250 г) и при энергичном перемешивании осторожно прилили свежеприготовленный раствор соли диазония **3**. Реакционную массу перемешивали до прекращения выделения N₂. Полученную суспензию экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 750 мл), органическую фазу промыли H₂O (3 × 500 мл), сушили над MgSO₄, растворитель удалили на вакуумном насосе. Остаток перекристаллизовали из CCl₄. Кристаллы бледно-желтого цвета отделили и высушили. Получено 10.5 г (79%) 4-азидо-3-амино-1,2,5-оксадиазола **1**. ДСК (5°C мин⁻¹): $T_{\text{пл}} = 87^\circ\text{C}$, $T_{\text{разл}} = 131^\circ\text{C}$. ¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): 6.21 (с, 2H, NH₂). ¹³C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): 145.7 (C4), 150.7 (C3). ¹⁴N ЯМР (43 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): -143 (2N, N₃, $\Delta\nu_{1/2} = 170 \text{ Гц}$); -345 (очень ш. с., 1N, NH₂). ¹⁵N ЯМР (61 МГц, ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): -1.3 (N2 или N5), -16.7 (N2 или N5), -143.1 (N2' или N3'), -143.9 (N2' или N3'), -304.5 (N3'), -340.1 (NH₂). ИК (KBr, ν_{max} , см⁻¹): 3411, 3327, 2313, 2155, 2135, 1639, 1544, 1327. Найдено, %: С, 19.23; Н, 1.63; N, 66.28. Вычислено для C₂H₂N₆O, %: С, 19.05; Н, 1.60; N, 66.66.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., профессору О.А. Ракитину за плодотворные консультации при подготовке статьи. Рентгенодифракционные исследования фуразана **1** проведены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа, за исключением термохимической и рентгенодифракционных частей, выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00089). Термохимическая часть работы выполнена по Госзаданию по теме 1.4.1.5. Процессы горения и взрыва. Тема зарегистрирована в РосРиде – регистрационный номер ПТНИ 102105120219 0-8 от 05.04.2022 г. Руководитель – С.М. Фролов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batog L.V., Konstantinova L.S., Rozhkov V.Y., Strelenko Y.A., Lebedev O.V., Khmel'nitskii L.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2000. V. 36. № 1. P. 91–100. <https://doi.org/10.1007/BF02256852>
2. Batog L.V., Rozhkov V.Y., Strelenko Y.A., Lebedev O.V., Khmel'nitskii L.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2000. V. 36. № 3. P. 343–345. <https://doi.org/10.1007/BF02256874>
3. Khisamutdinov G.K., Mrakhutzhina T.A., Gabdullin R.M., Abdrakhmanov I.S., Smirnov S.P., Ugrak B.I. // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. № 7. P. 1269–1271. <https://doi.org/10.1007/BF00700901>
4. Zelenov V.P., Lobanova A.A., Lyukshenko N.I., Sysolyatin S.V., Kalashnikov A.I. // Russ. Chem. Bull. 2008. V. 57. № 7. P. 1384–1389. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0180-y>
5. Tselinskii I.V., Mel'nikova S.F., Vergizov S.N. // J. Org. Chem. USSR. 1981. V. 17. № 5. P. 994–995.
6. Sheremetev A.B., Lyalin B.V., Kozeev A.M., Palysaeva N.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Y. // RSC Advances. 2015. V. 5. № 47. P. 37617–37625. <https://doi.org/10.1039/C5RA05726D>
7. Churakov A.M., Ioffe S.L., Strelenko Y.A., Tartakovskiy V.A. // Tetrahedron lett. 1996. V. 37. № 47. P. 8577–8580. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01992-2](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01992-2)
8. Voronin A.A., Balabanova S.P., Fedyanin I.V., Churakov A.M., Pivkina A.N., Strelenko Yu. A., Klenov M.S., Tartakovskiy V.A. // Molecules. 2022. V. 27. № 19. P. 6287. <https://doi.org/10.3390/molecules27196287>
9. Churakov A.M., Ioffe S.L., Kuz'min V.S., Strelenko Y.A., Struchkov Yu.T., Tartakovskii V.A. // Chem. Heterocycl. Compd. 1988. V. 24. № 12. P. 1378–1381. <https://doi.org/10.1007/BF00486683>
10. Sheremetev A.B., Palysaeva N.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Y. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 6. P. 302–304. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.11.007>
11. Sinditskii V.P., Burzhava A.V., Usuntsinova A.V., Egorshchev V.Y., Palysaeva N.V., Suponitsky K.Y., Ananiev I.V., Sheremetev A.B. // Combust. Flame. 2020. V. 213. P. 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.12.006>
12. Strizhenko K.V., Smirnova A.D., Filatov S.A., Sinditskii V.P., Stash, A.I., Suponitsky K.Y., Monogarov K.A., Kiselev V.G., Sheremetev A.B. // Molecules. 2022. V. 27. 8443. <https://doi.org/10.3390/molecules27238443>
13. Gunasekaran A., Trudell M.L., Boyer J.H. // Heteroat. Chem. 1994. V. 5. № 5–6. P. 441–446. <https://doi.org/10.1002/hc.520050505>
14. Rakin O.A., Zalesova O.A., Kulikov A.S., Makhova N.N., Godovikova T.I., Khmel'nitskii L.I. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 11. P. 1865–1870. <https://doi.org/10.1007/BF00699005>
15. Fierz-David H.E., Blangey L., Vittum P. Fundamental processes of dye chemistry. Interscience Publishers Ltd., London, 1949. P. 247.
16. Tselinskii I.V., Mel'nikova S.F., Vergizov S.N. // Chem. Heterocycl. Compds. 1981. V. 17. № 3. P. 228–232. <https://doi.org/10.1007/BF00505982>
17. Trifonov R.E., Gaenko A.V., Vergizov S.N., Shcherbinin M.B., Ostrovskii V.A. // Croat. Chem. Acta. 2003. V. 76. № 2. P. 177–182.
18. Bader R.F.W., Larouche A., Gatti C., Carroll M.T., MacDougall P.J., Wiberg K.B. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 2. P. 1142–1152. <https://doi.org/10.1063/1.453294>
19. Smith C.J., Smith C.D., Nikbin N., Ley S.V., Baxendale I.R. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 6. P. 1927–1937. <https://doi.org/10.1039/C0OB00813C>
20. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Cryst. 2016. V. B72. № 2. P. 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
21. Bruno I.J., Cole J.C., Kessler M., Luo J., Motherwell W.D.S., Purkis L.H., Smith B.R., Taylor R., Cooper R.I., Harris S.E., Orpen A.G. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2004. V. 44. № 6. P. 2133–2144. <https://doi.org/10.1021/ci049780b>
22. Muravyev N.V., Monogarov K.A., Melnikov I.N., Pivkina A.N., Kiselev V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. № 29. P. 15522–15542. <https://doi.org/10.1039/D1CP02201F>
23. Gorn M.V., Monogarov K.A., Dalinger I.L., Melnikov I.N., Kiselev V.G., Muravyev N.V. // Thermochim. Acta. 2020. V. 690. P. 178697. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178697>
24. 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. // Chem. Eng. J. 2021. V. 421. P. 129804. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129804>
25. Matyáš R., Pachman J. Primary explosives. Springer Berlin, Heidelberg, 2013. 338 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28436-6>
26. Muravyev N.V., Wozniak D., Piercey D. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. № 20. P. 11054–11073. <https://doi.org/10.1039/D2TA01339H>
27. Zhang J., Shreeve J.N. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 11. P. 4437–4445. <https://doi.org/10.1021/ja501176q>
28. Joo Y.H., Jean'ne M.S. // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 1. P. 142–144.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *Hansen N.K., Coppens P.* // Acta Cryst. 1978. V. A34. № 6. P. 909–921.
<https://doi.org/10.1107/S0567739478001886>
32. *Koritsanszky T., Macchi P., Gatti C., Farrugia L.J., Malinson P.R., Volkov A., Richter T.* // XD2006 – A Computer program package for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors. 2006.
33. *Coelho A.A.* // J. Appl. Crystallogr. 2018. V. 51. № 1. P. 210–218.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
34. *Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 6. P. 451–459.
<https://doi.org/10.1002/jcc.23153>
35. *Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalieri B., Maschio L.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 4. P. 1360.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
36. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. № 4. P. 553–566.
<https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
37. *Gatti C., Saunders V.R., Roetti C.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 12. P. 10686.
<https://doi.org/10.1063/1.467882>
38. STANAG 4489, Explosives, Impact Sensitivity Tests, NATO, Brussels, 1999.
39. STANAG 4487, Explosives, Friction Sensitivity Tests, NATO, Brussels, 2002.
40. *Inozemtsev Ya.O., Vorobjov A.B., Inozemtsev A.V., Matyushin Yu.N.* // Gorenje i vzryv. 2014. V. 7. P. 260–270. (in Russian)
41. *Kon'kova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A., Vorob'ev A.B.* // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 2020–2027.
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0276-z>

4-AZIDO-3-AMINO-1,2,5-OXADIAZOLE: SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

S. P. Balabanova^a, A. A. Voronin^{a, #}, I. V. Fedyanin^b, A. N. Pivkina^c, D. B. Meerov^c, T. S. Kon'kova^c, Yu. N. Matyushin^c, Yu. A. Strelenko^a, and L. L. Fershtat^a

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russian Federation*

^b*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: voronin@ioc.ac.ru*

The synthesis verification of 3-amino-4-azido-1,2,5-oxadiazole and its structural characterization (IR, NMR, X-Ray, elemental analysis) are reported. Its thermal behavior (TG-DSC), standard enthalpy of formation, sensitivity to mechanical stimuli, detonation parameters were studied. Our study unveils wide application perspectives of 3-amino-4-azidofurazan as a precursor to novel energetic materials for future insights and an eco-friendly primary explosive.

Keywords: 1,2,5-oxadiazole, azides, NMR