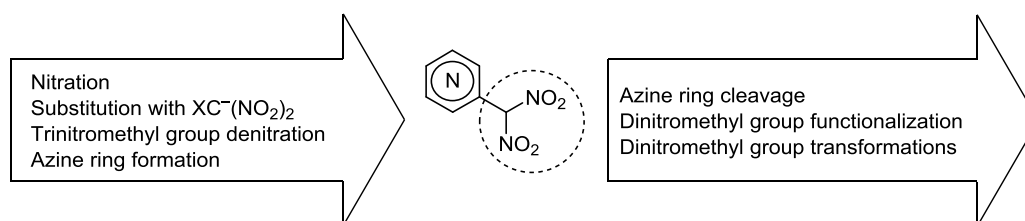


Химия (динитрометил)азинов

Владимир В. Бахарев^{1*}, Александр А. Гидаспов¹,
Виктор Е. Парфенов¹

¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия
e-mail: knilsstu@gmail.com

Поступило 28.01.2017
Принято после доработки 4.05.2017



В обзоре систематизированы методы синтеза (динитрометил)азинов: нитрование производных азинов, формирование азинового цикла, нуклеофильное замещение в азинах под действием динитрокарбанионов, денитрование тринитрометилазидов. Описаны реакции как с сохранением динитрометильного фрагмента, так и с его превращением в другие функциональные группы, а также реакции модификации других заместителей в (динитрометил)азинах. Динитрометилазиды представляют интерес в качестве низкочувствительных высокоэнергетических материалов и биоактивных соединений.

Ключевые слова: азинилдинитрометилкарбанионы, (динитрометил)азиды, (тринитрометил)азиды, денитрование, нитрование.

Комбинация динитрометильной группы и азинового цикла представляет хорошую основу для конструирования энергоёмких соединений. Однако до середины 90-х гг. XX в. химия (динитрометил)азинов, как и химия (полинитрометил)азинов в целом, была большим белым пятном на карте производных азотистых гетероциклов. Ситуация коренным образом изменилась в середине 1990-х гг. Во-первых, началось активное развитие химии (тринитрометил)-1,3,5-триазинов,¹ что способствовало также разработке методов синтеза и изучению свойств их динитрометильных аналогов. Во-вторых, проводились работы по поиску рационального пути синтеза низкочувствительного взрывчатого вещества — диаминодинитроэтилена (FOX-7), для которого в качестве ключевых интермедиатов могут рассматриваться (динитрометил)азиды, в частности (динитрометил)пиримидины и (динитрометил)-1,3,5-триазины.

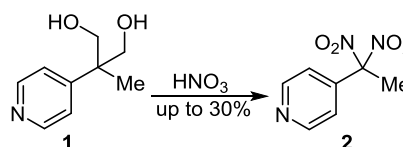
Ранее попытки систематизировать данные по химии и свойствам всего ряда (динитрометил)азинов не предпринимались. Настоящий обзор ставит своей целью систематизацию существующих методов синтеза (динитрометил)азинов, рассмотрение их химических свойств и перспектив их применения в качестве высокоэнергетических материалов.

Описано несколько синтетических подходов, позволяющих получать (динитрометил)азиды: 1) нитрование алкилазинов и деструктивное нитрование функционализированных производных алкилазинов, 2) реакции циклизации с участием динитроалифатических и гетероциклических соединений, 3) нуклеофильное замещение в азинах под действием динитрокарбанионов, 4) денитрование (тринитрометил)азидов, 5) реакции функционализации динитрометильной группы, 6) реакции трансформации других заместителей в цикле (динитрометил)азинов.

Нитрование производных азинов

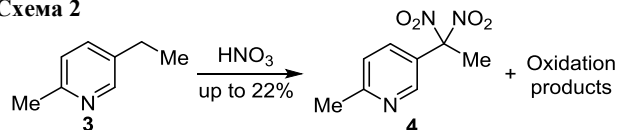
Первый описанный в литературе синтез (динитрометил)азинов нитрованием алкилазинов заключался в обработке диметилгольного производного 4-этилпиридина (1) азотной кислотой, что приводило к образованию 4-(1,1-динитроэтил)пиридина (2) (схема 1).²

Схема 1



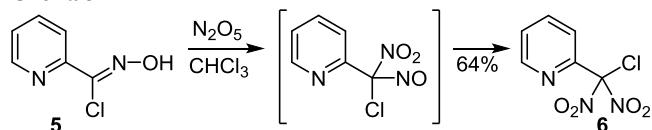
Взаимодействие 5-этил-2-пиколина (**3**) с азотной кислотой в различных условиях (автоклав, трубчатый реактор, лабораторное стекло) приводило к образованию 5-(1,1-динитроэтил)-2-пиколина (**4**) наряду с продуктами окисления (схема 2).³

Схема 2



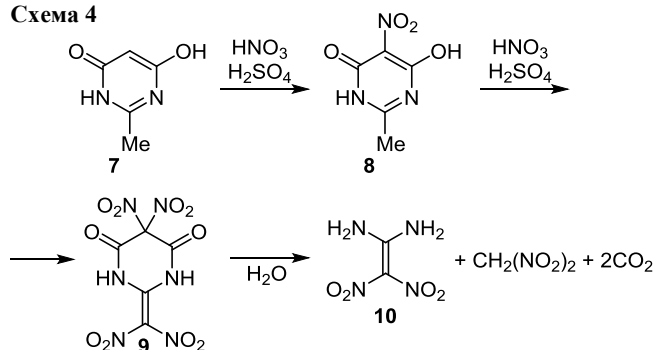
В реакции хлороксима пиридин-2-альдегида (**5**) с оксидом азота(V) сначала образуется промежуточный α -хлорпсевдонитрол, который окисляется оксидом азота(V) до 2-(динитрохлорметил)пиридина (**6**) (схема 3).⁴

Схема 3



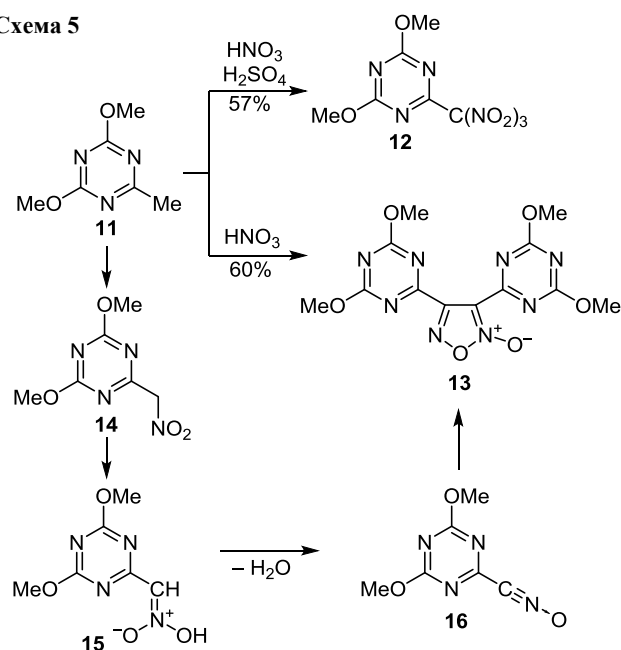
Нитрование 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3H)-она (**7**) подробно исследовалось с точки зрения кинетики и механизма реакции в связи с получением на его основе FOX-7.⁵ При нитровании пиримидина **7** смесью серной и азотной кислот первоначально образуется 6-гидрокси-2-метил-5-нитропиримидин-4(3H)-он (**8**), а затем 2-(динитрометилен)-5,5-динитропиримидин-4,6(1H,3H,5H)-дион (**9**) (схема 4). Последующий гидролиз приводит к образованию FOX-7 (**10**) и динитрометана.

Схема 4



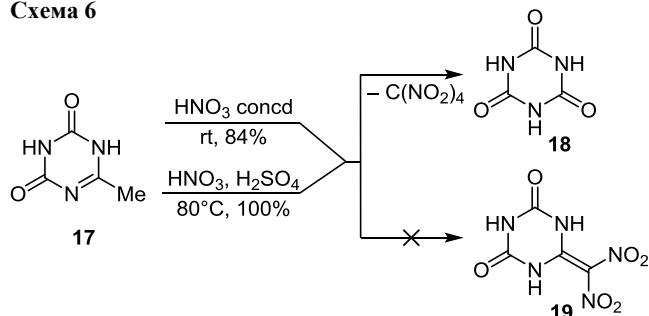
В качестве другого исходного соединения для синтеза FOX-7 рассматривался 6-метил-2,4-диметокси-1,3,5-триазин (**11**). Нитрование соединения **11** смесью серной и азотной кислот приводило к образованию 2,4-диметокси-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (**12**) (схема 5). При использовании только азотной кислоты тринитрометильное производное **12** образовывалось в небольшом количестве, а основным продуктом реакции был 3,4-бис(2,4-диметокси-1,3,5-триазин-6-ил)фуроксан **13**.^{1b} Образование фуроксана **13**, по мнению авторов работы,^{1b} происходит через промежуточный 2,4-диметокси-6-нитрометил-1,3,5-триазин (**14**), его перегруппировку в нитроновую кислоту **15**, последующее отщепление воды с образованием нитрилоксида **16**, который димеризуется в фуроксан.

Схема 5



Обработка 6-метил-1,3,5-триазин-2,4(1H,3H)-диона (**17**) азотной кислотой или ее смесью с серной кислотой не приводила к 6-(динитрометилен)-1,3,5-триазин-2,4-диону (**19**). В результате реакции образовывалась исключительно циануровая кислота (**18**) (схема 6).^{1b}

Схема 6



Нитрование 2,4,6-трис(дикарбоксиметилен)гексагидро-1,3,5-триазина (**20**), его эфиров и гидроксиминопроизводных различными нитрующими агентами исследовалось с целью синтеза 2,4,6-трис(динитрометил)-1,3,5-триазина.⁶ Моно(динитрометильное) производное – 2-(динитрометил)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (**21**) (в смеси с 10–20% 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (**22**)) – удалось получить из гексакарбоновой кислоты **20** при мольном соотношении соединения **20** : серная кислота : азотная кислота, равном 1:2.5:10 (схема 7).^{6a} Варьирование

Схема 7

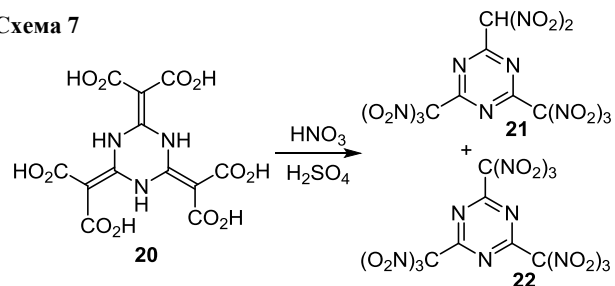
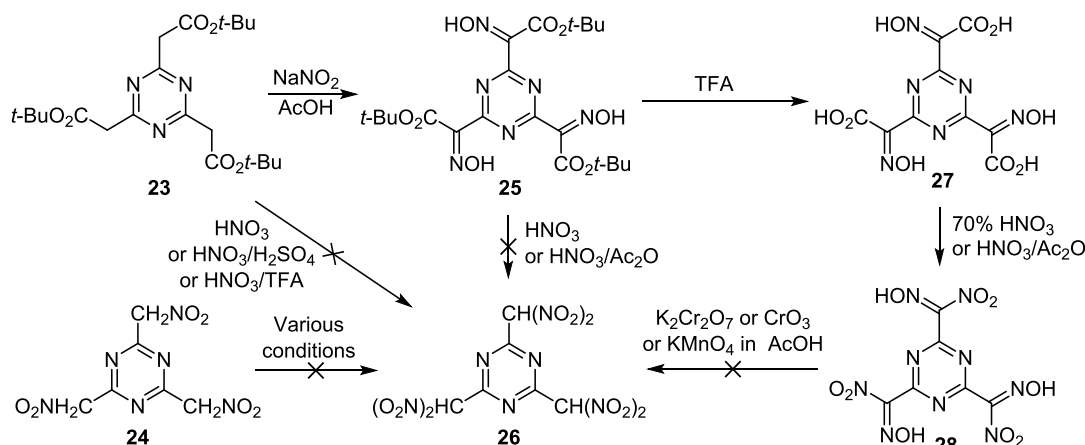


Схема 8



условий реакции не привело к получению 2,4,6-трис(динитрометил)-1,3,5-триазина.

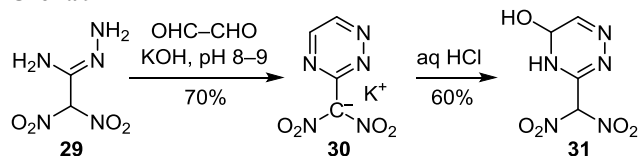
Реакция 2,4,6-трис(*tert*-бутоксикарбонил)-1,3,5-триазина (**23**) и 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазина (**24**) с различными нитрующими агентами,⁶ а также окисление 2,4,6-трис[(*tert*-бутоксикарбонил)гидроксииминометил]-1,3,5-триазина (**25**) азотной кислотой или смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом^{6b} также оказались безуспешными и не позволили получить трис(динитрометильное) производное **26** (схема 8).

Нитрование 2,4,6-трис[(карбокси)гидроксииминометил]-1,3,5-триазина (**27**) азотной кислотой или ее смесью с уксусным ангидридом привело к трис(нитроловой) кислоте **28**, попытки окисления оксимных групп которой не дали целевого соединения **26**. При повышенных температурах нитроловая кислота **28** разлагалась (схема 8).^{6b}

Формирование азинового цикла и аннелированных систем

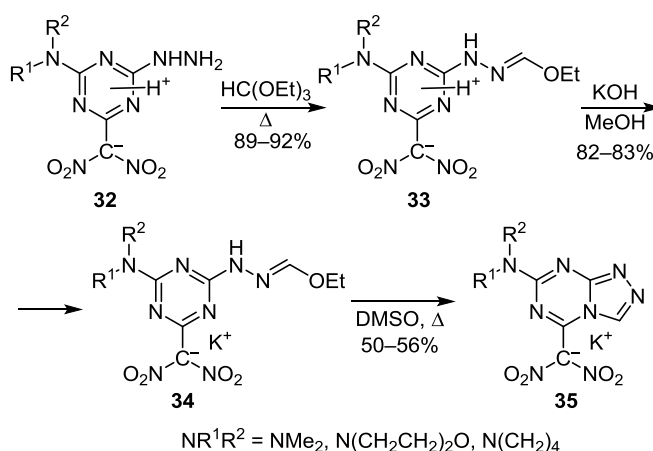
Примеров синтеза (динитрометил)азинозов с использованием реакций циклизации очень немного. Так, реакция 1-амино-1-гидразинил-2,2-динитроэтилена (**29**) с глиоксалем в щелочной среде дает калиевую соль 3-(динитрометил)-1,2,4-триазина (**30**) (схема 9). При обработке последней кислотой образовывался продукт гидратации – 5-гидрокси-3-(динитрометил)-5,6-дигидро-1,2,4-триазин (**31**).⁷

Схема 9



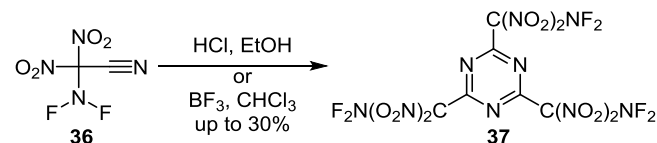
В реакции 2-алкиламино-4-гидразинил-6-динитрометил-1,3,5-триазинов **32** с триэтилортоформиатом образовывались этоксиметилиденные производные **33**, циклизация калиевых солей которых **34** давала соли соответствующих 7-алкиламино-5-(динитрометил)-1,2,4-триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов **35** (схема 10).⁸

Схема 10



Циклотримеризация (дифторамино)динитроацетонитрила (**36**) под действием хлористого водорода в эфире или трехфтористого бора в хлороформе позволила получить 2,4,6-трис[(дифторамино)динитрометил]-1,3,5-триазин (**37**) (схема 11).⁹

Схема 11



Попытки циклотримеризации хлординитроацетонитрила под действием хлорсульфоновой кислоты, а также обработки образующегося *in situ* иминоэфира ацетатом натрия не увенчались успехом.^{6a}

Циклотримеризация динитрофторацетонитрила (**38**) в присутствии спиртов и фенолов под высоким давлением приводила к образованию целого ряда продуктов: 2-алкокси(арилокси)-4,6-бис[(динитро)фторметил]-1,3,5-триазинов **39**, 2,4-диалкокси(арилокси)-6-[(динитро)фторметил]-1,3,5-триазинов **40**, 2,4,6-триалкокси(арилокси)-1,3,5-триазинов **41** и соответствующих иминоэфиров **42**, (динитро)фторметана и ряда неидентифицированных продуктов (схема 12).¹⁰ 2,4,6-Трис[(динитро)фторметил]-1,3,5-триазин (**43**) среди продуктов

Схема 12

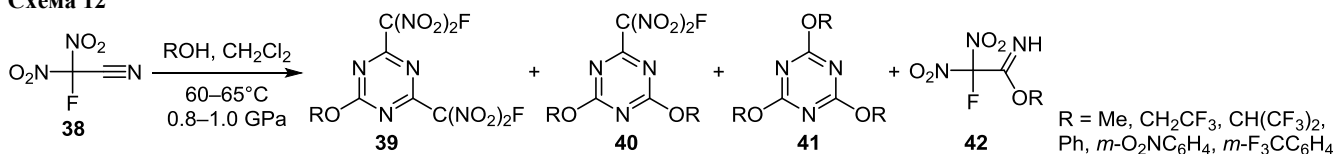
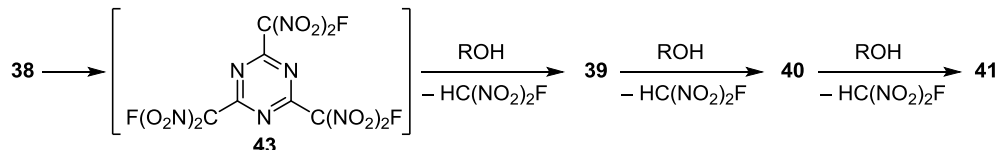


Схема 13



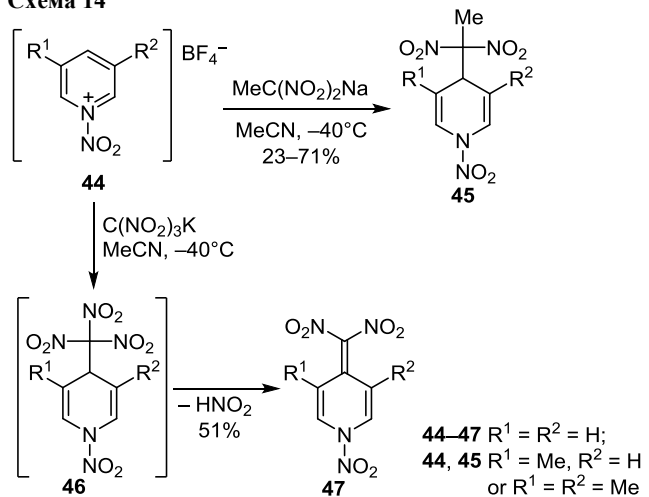
реакции обнаружен не был. Осуществить циклотримеризацию динитрофторацетонитрила (**38**) без добавления спиртов и фенолов не удалось.¹⁰

Предполагалось,¹⁰ что нитрил **38** циклотримеризовался до 2,4,6-трис(динитроформетил)-1,3,5-триазина (**43**). Однако выделить его не удалось, так как в присутствии спиртов и фенолов динитроформетильные группы последовательно замещались на алкокси(арилокси)льные с выделением фтординитрометана (схема 13).

Нуклеофильное замещение в азинах под действием динитрокарбанионов

В реакции тетрафторборатов *N*-нитропиперидина **44** с натриевой солью динитроэтана образовывались соответствующие *N*-нитро-4-(1,1-динитроэтил)-1,4-дигидропиперидины **45** (схема 14). В свою очередь, реакция с калиевой солью тринитрометана приводила к 4-(динитрометил)-*N*-нитро-1,4-дигидропиперидинам **47** после элиминирования азотистой кислоты от промежуточно образующихся (тринитрометил)пиперидинов **46**.¹¹

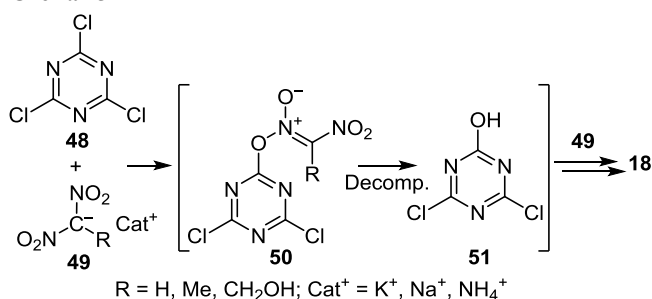
Схема 14



Результаты реакций солей алифатических 1,1-динитро соединений с 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазином (**48**) зависели от заместителя, связанного с динитрокарбанионом.¹² Соли хлординитрометана при растворении в апротонных растворителях (ацетоне, ацетонитриле, ДМФА, ДМСО) мгновенно разлагались. С солями динитроэтанола, динитрометана и динитроэтана **49** соответ-

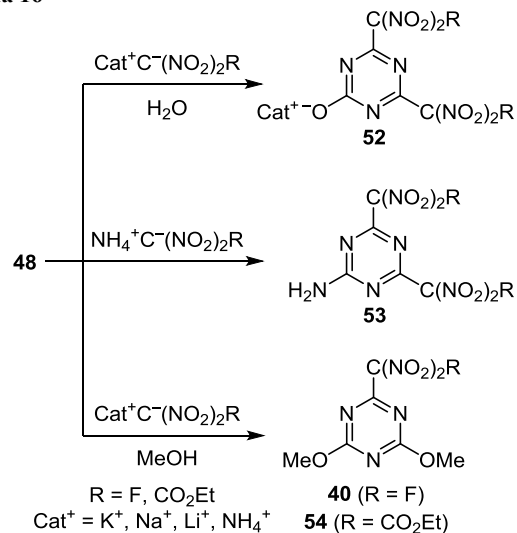
ствующие динитрометил-1,3,5-триазины не образовывались, а цианурхлорид (**48**) превращался в циануровую кислоту (**18**) с практически количественным выходом (схема 15). С солями **49** динитрометилирование уже с первой стадии протекало в направлении образования нитроновых эфиров **50**, приводящих при разложении к гидрокси-1,3,5-триазинам, начиная с соединения **51** и далее до циануровой кислоты (**18**).¹²

Схема 15



При взаимодействии цианурхлорида (**48**) с солями динитрофторметана и этилового эфира динитроуксусной кислоты аналогично реакциям тринитрометилирования^{1c} образуются соответствующие динитрометил-1,3,5-триазины **52–54** (схема 16). В качестве побочного продукта в реакциях образуется циануровая кислота. В реакциях солей этилового эфира динитроуксусной

Схема 16



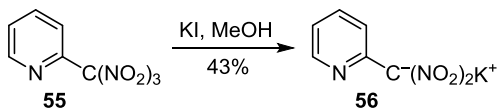
кислоты с цианурхлоридом (**48**) продукты были выделены в виде солей динитрометил-1,3,5-триазинов, полученных щелочным гидролизом продуктов **52–54**.¹² Образование продуктов трис(динитрометилирования) зафиксировать ни в одной из реакций не удалось.

Синтез (динитрометил)азинов денитрованием (тринитрометил)азинов

Особенностью (тринитрометил)азинов является наличие нескольких электронодефицитных центров, которые могут быть объектами для нуклеофильной атаки, включая атом углерода азина, связанный с тринитрометильной группой, и атом углерода самой тринитрометильной группы. Например, в ряду тринитрометил-1,3,5-триазинов действие сильных нуклеофилов приводит к преимущественной атаке по атому углерода цикла 1,3,5-триазина и замещению тринитрометильной группы.^{1a,13} Для превращения тринитрометильной группы в динитрометильную в алифатическом ряду используется широкий ряд реагентов и систем: цианид калия,¹⁴ гидроксид и этилат калия,¹⁵ калиевые соли 2-нитропропана,¹⁶ 2,4-пентандиона¹⁶ или 1-бутантиола,¹⁶ иодид калия¹⁷ в метаноле,¹⁸ *n*-бутиллитий,¹⁶ гидразин¹⁹ или пероксид водорода в щелочной среде,^{19a,20} бромистоводородная²¹ и надзотистая²² кислоты. Однако большинство нуклеофилов, успешно используемых для денитрования в алифатическом ряду (производные гидразина, нитрит-, тиолят-анионы), в случае тринитрометил-1,3,5-триазинов атакуют атом углерода цикла, приводя к замещению тринитрометильной группы.^{13b,13f,23} Таким образом, для достижения целевого результата необходимо использовать реагент, являющийся, с одной стороны, как можно более слабым нуклеофилом, а с другой стороны – не обладающий свойствами сильной кислоты. Наиболее полно этим свойствам отвечает система иодид калия – метанол.¹⁸

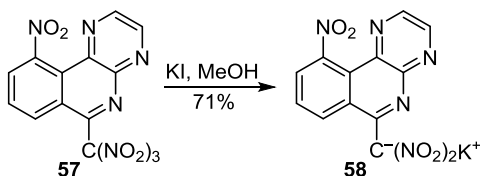
Денитрованием 2-(тринитрометил)пиридина (**55**) иодидом калия в метаноле получена калиевая соль 2-(динитрометил)пиридина (**56**) (схема 17).²⁴

Схема 17



Аналогичным образом удалось синтезировать калиевую соль 6-(динитрометил)-10-нитропиразино[2,3-*c*]изохинолина (**58**) из 10-нитро-6-(тринитрометил)пиразино[2,3-*c*]изохинолина (**57**) (схема 18).²⁵

Схема 18

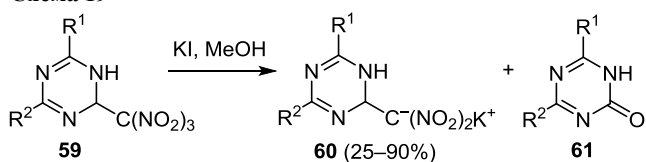


Наиболее подробно получение динитрометилазинов было исследовано на примере денитрования тринитрометил-1,3,5-триазинов.

Попытки денитрования 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (**22**) с использованием широкого ряда денитрующих реагентов^{6a} не дали положительных результатов. При использовании бромида и иодида калия в трифторуксусной кислоте взаимодействия бромистоводородной кислоты и гидразинсульфата не наблюдалось.^{6a} При использовании бромида и иодида тетрабутиламмония, гидразингидрата, натриевой соли 2-нитропропана, триметилиодсилана и металлических цинка и меди происходило полное разложение исходного триазина **22**.^{6a}

Реакция моно(тринитрометил)-1,3,5-триазинов **59** с иодидом калия в метаноле приводила к калиевым солям динитрометил-1,3,5-триазинов **60** (схема 19). Продолжительность реакции определялась реакционной способностью тринитрометил-1,3,5-триазинов **59**, которая зависела от характера заместителей в цикле и увеличивалась в ряду: 2,4-(ArO)₂– (3–6 ч) < 2,4-(AlkO)₂– (20–28 ч) < 2-ArO-4-R¹R²N– (40–45 ч) ≈ 2-AlkO-4-R¹R²N– (45–50 ч) < 2,4-(R¹R²N)₂– (95–100 ч). Акцепторный характер азинового цикла активует реакцию денитрования, по сравнению с алифатическими тринитрометильными соединениями, для которых время денитрования в сопоставимых условиях на порядок больше.^{13a} Аминогруппы как более электронодонорные в большей степени снижали акцепторное влияние азинового цикла, в сравнении с алкокси- и арилокси-группами, и тем самым сильнее дезактивировали тринитрометильную группу, затрудняя нуклеофильную атаку иодид-ионом.^{13a,26}

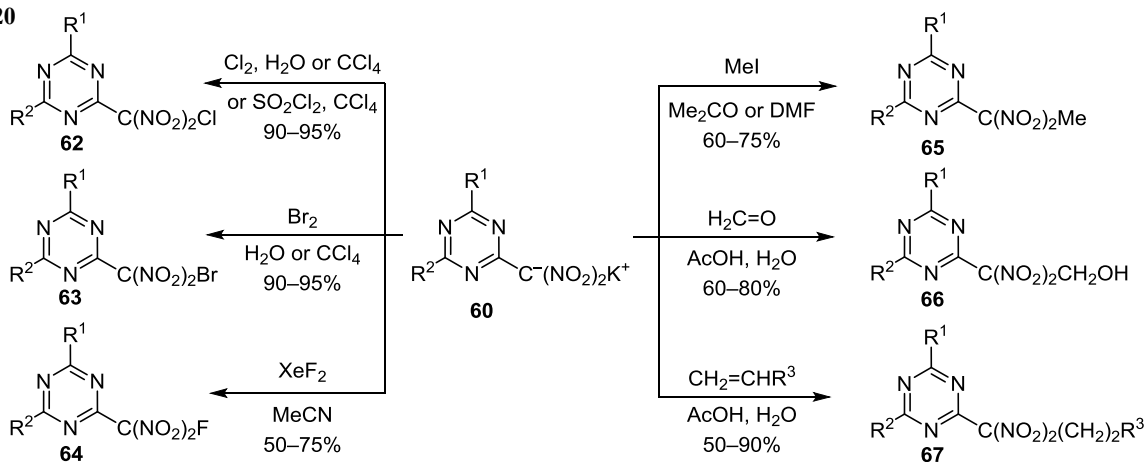
Схема 19



R¹, R² = NH₂, NHMe, NHEt, NHPr, NH*i*-Pr, NMe₂, NEt₂, N(CH₂)₄, N(CH₂)₅, N(CH₂)₆, N(CH₂CH₂)₂O, N(CH₂CH₂)₂NH, N(CH₂CH₂)₂NMe, N₃, OMe, OEt, OPr, O*i*-Pr, OCy, OPh, OC₆H₄X (X = *o*-, *m*-, *p*- Cl, Br, I, Me, CO₂Me, NO₂)

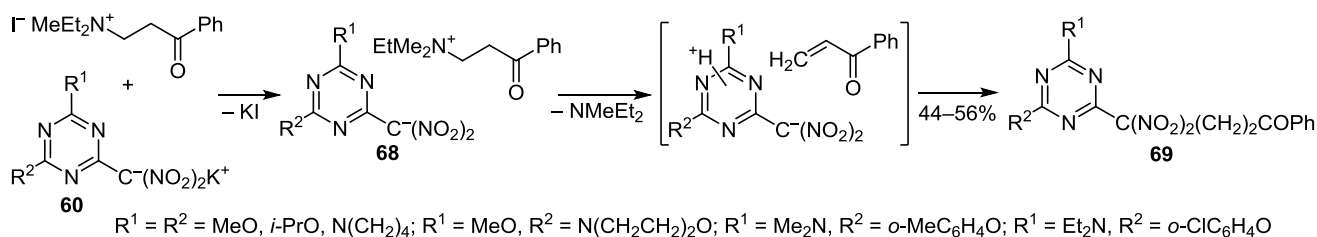
Выходы калиевых солей динитрометил-1,3,5-триазинов **60** увеличивались в той же последовательности: 2,4-(ArO)₂– (25–45%) < 2,4-(AlkO)₂– (40–60%) < < 2-ArO-4-R¹R²N– (40–45 ч) (70–80%) ≈ 2-AlkO-4-R¹R²N– (70–80%) < 2,4-(R¹R²N)₂– (85–90%).^{13a} Такой порядок изменения выходов можно объяснить протеканием побочных процессов, обусловленных нуклеофильным замещением тринитрометильной группы в исходных соединениях **59**. Снижение выходов солей динитрометил-1,3,5-триазинов **60** происходило вследствие взаимодействия выделяющегося в реакции нитрит-аниона с исходными тринитрометил-1,3,5-триазинами **59**. Замещение тринитрометильной группы приводило к 1,3,5-триазиномам **61** и тем самым снижало выходы целевых солей **60** (схема 19).

Схема 20



$R^1, R^2 = \text{NH}_2, \text{NHAik}, \text{N(Alk)}_2, \text{N}_3, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{SAr}, \text{N(CH}_2)_4, \text{N(CH}_2)_5, \text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; $R^3 = \text{CO}_2\text{H}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}, \text{COMe}$

Схема 21



$R^1 = R^2 = \text{MeO}, i\text{-PrO}, \text{N(CH}_2)_4$; $R^1 = \text{MeO}, R^2 = \text{N(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; $R^1 = \text{Me}_2\text{N}, R^2 = o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}$; $R^1 = \text{Et}_2\text{N}, R^2 = o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$

Функционализация динитрометильной группы

Реакции динитрокарбанионов можно условно разделить на два типа: 1) с сохранением динитрометильного фрагмента и образованием замещенных динитрометильных производных и 2) с трансформацией динитрометильного фрагмента в различные функциональные группы и гетероциклические структуры.

Хлорирование, бромирование, фторирование солей **60** приводило к соответствующим галогендинитрометильным производным **62–64** (схема 20).^{13a,27}

Алкилирование метилиодидом в среде апротонных растворителей давало динитроэтил-1,3,5-триазины **65** (схема 20).²⁸ При использовании ряда алкилирующих агентов (этил-, пропил- и изопропилиодидов) взаимодействия не наблюдалось, с другими агентами (аллил-иодидом, адамантилбромметилкетон и бензилхлоридом) происходило образование нестабильных нитроновых эфиров, и получались сложные многокомпонентные смеси, разделить которые не удалось.^{13a}

Присоединение 1,3,5-триазилидинитрокарбаниона к формальдегиду по реакции Анри приводило к образованию динитроспиртов **66** (схема 20).²⁸ Высшие альдегиды вовлечь в эту реакцию не удалось. Взаимодействие 1,3,5-триазилидинитрокарбаниона с акриловой кислотой, метилакрилатом, акрилонитрилом и метилвинилкетон по реакции Михаэля протекало в условиях кислотного катализа с образованием производных 4-(1,3,5-триазилил)-4,4-динитробутановой кислоты и 5,5-динитро-5-(1,3,5-триазилил)пентан-2-онов **67**.²⁹ Не удалось осуществить взаимодействие солей **60** с метиловыми эфирами метакриловой и

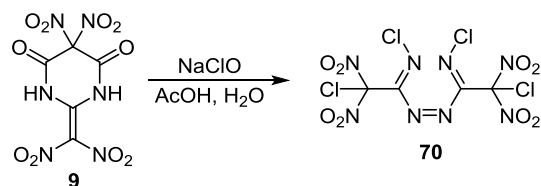
кетоновой кислот, что, предположительно,²⁹ обусловлено стерическими препятствиями.

Описано использование в реакции Михаэля вместо непредельных соединений четвертичных аммониевых солей оснований Манниха.³⁰ В реакции солей **60** с иодидом (2-бензоилэтил)метилдиэтиламмония первоначально образовывалась нерастворимая в воде четвертичная аммониевая соль динитрометил-1,3,5-триазины **68**. После элиминирования метилдиэтиламина по реакции Гофмана промежуточно образующийся фенилвинилкетон в реакции с 1,3,5-триазилидинитрокарбанионом давал 3-триазилил-3,3-динитропропилфенилкетон **69** (схема 21).

Реакции динитрометилазинов по азиновому циклу

Окислительное хлорирование (динитрометилиден)пиримидина **9** гипохлоритом натрия в уксусной кислоте приводило к раскрытию пиримидинового цикла и образованию (*Z*)-1,2-бис[(*E*)-2,2-(динитрохлорэтил)-1-хлоримино]дiazена (**70**) (схема 22).³¹

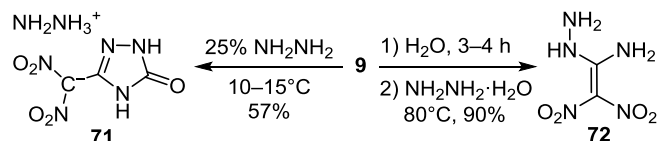
Схема 22



Реакция (динитрометил)пиримидина **9** с гидразином, в зависимости от условий, приводит к образованию различных продуктов (схема 23).^{7a} При добавлении

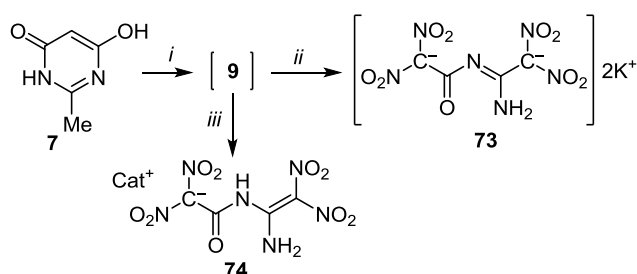
соединения **9** к 25% водному гидразингидрату образовывалась гидразиниевая соль 3-динитрометил-1,2,4-триазол-5-она (**71**). При добавлении гидразина к суспензии соединения **9** в воде образовывался 1-амино-1-гидразинил-2,2-динитроэтилен (**72**).

Схема 23



Щелочной гидролиз соединения **9** при действии водного гидроксида калия приводил к продукту раскрытия цикла пиримидина – дикалиевой соли 2-амино-1,1,5,5-тетранитро-4-оксо-3-азапентена (**73**) (схема 24).^{5a} При разбавлении реакционной смеси, содержащей полученный *in situ* продукт **9**, водными растворами соответствующих солей и свободных оснований был получен ряд высокоэнергетических солей **74**.³²

Схема 24



i: fuming HNO₃, H₂SO₄; *ii*: aq KOH, 45%;
iii: aq solution of NH₄NO₃, guanidine nitrate, 43–77%, aminoguanidine hydrochloride, diaminoguanidine hydrochloride, triaminoguanidine nitrate, or 3(4)-amino-1,2,4-triazole

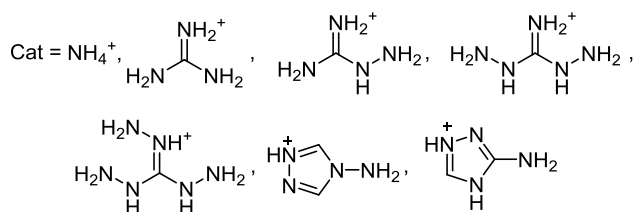
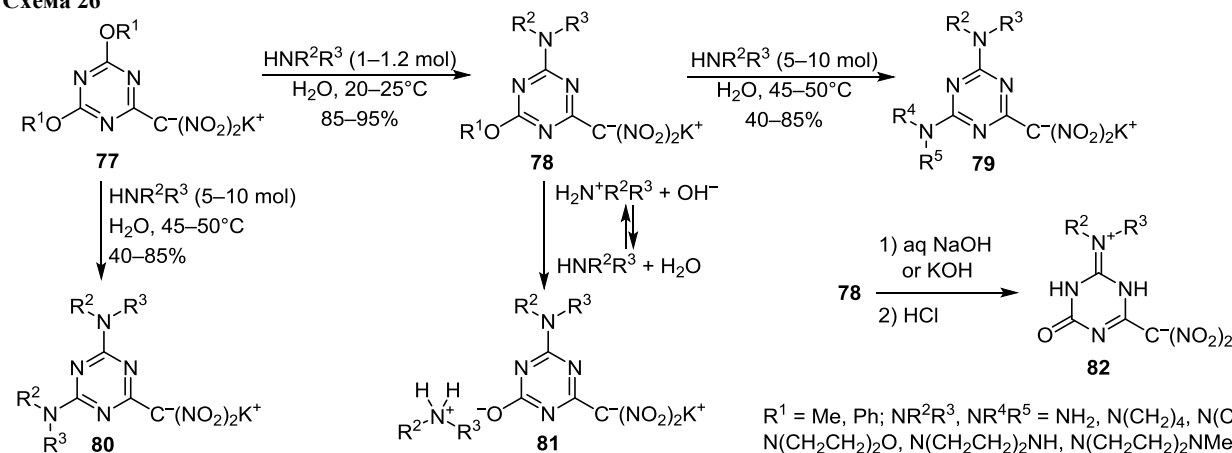
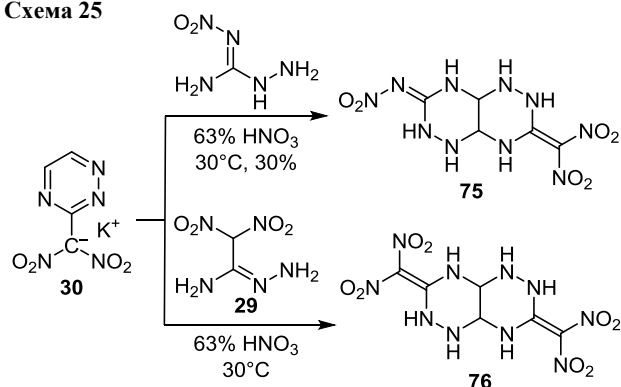


Схема 26



Взаимодействие калиевой соли **30** с нитроаминогуанидином и 1-амино-1-гидразинил-2,2-динитроэтиленом (**29**) в присутствии неорганических кислот использовалось для получения производных бициклической структуры октагидро-1,2,4-триазино[6,5-*e*][1,2,4]триазина **75**, **76** (схема 25).⁷

Схема 25



Соли алкокси(арилокси)динитрометил-1,3,5-триазинов **77** являются удобными исходными соединениями для введения аминогрупп в цикл 1,3,5-триазина (схема 26).^{13a,26a} Динитрометильная группа, несущая отрицательный заряд, защищена от нуклеофильной атаки, поэтому при действии аминов замещению подвергаются алкокси- и арилокси группы, а динитрометильная группа в условиях этой реакции остается неизменной. Замещение одной алкокси(арилокси) группы происходило в водной среде в мягких условиях и привело к солям **78** с высокими выходами.^{13a,26a} В солях **78**, вследствие электронодонорного эффекта аминогруппы, реакционная способность оставшихся алкокси(арилокси) групп к замещению аминами была закономерно ниже. Тем не менее в более жестких условиях происходило замещение алкокси(арилокси) групп, и образовывались соли **79**, **80**.^{13a,33}

Соли моногидразинозамещенного динитрометил-1,3,5-триазина **79** (NR⁴R⁵ = NHNH₂) были получены замещением метоксигруппы в солях **78** (R¹ = Me) действием водного раствора гидразина при 20–25°C (схема 26).^{8,34}

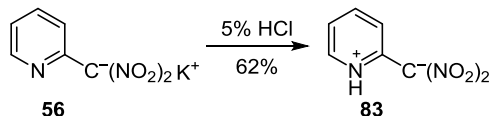
В качестве достоинств описанного метода авторы работ^{13a,26a,34} отмечают высокую селективность постадийного замещения алкокси(арилокси)групп и возможность введения самых разнообразных алкиламиногрупп в разном сочетании в цикл 1,3,5-триазина, содержащий динитрометильную группу. Отмечалось,^{13a} что эти реакции сопровождаются побочным процессом гидролиза алкокси(арилокси)групп с образованием солей **81**. В качестве реагента при этом выступает гидроксид-ион, образующийся по равновесной реакции амина с водой (схема 26).^{13a} С увеличением концентрации амина концентрация гидроксид-иона увеличивалась, и скорость гидролиза алкокси(арилокси)группы становилась сопоставимой со скоростью замещения алкокси(арилокси)группы на аминную. Вследствие этой побочной реакции наблюдалось снижение выхода солей **79** до 40–60% против 85–95% при получении солей **78**.

Гидролиз алкоксигруппы в солях **78** может быть осуществлен препаративно под действием разбавленных растворов щелочей с выделением продуктов в виде цвиттер-ионных солей **82** (схема 26).^{13a,35}

Синтез цвиттер-ионных динитрометилазинов

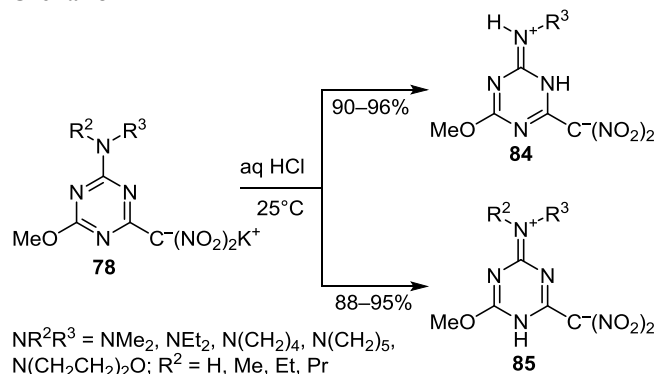
При подкислении калиевой соли **56** разбавленной соляной кислотой образуется цвиттер-ионная соль **83** с отрицательным зарядом на динитрометильной группе и протоном, локализованным на атоме азота пиридинового цикла (схема 27).²⁴

Схема 27



Соединения цвиттер-ионного строения **84**, **85** были получены при взаимодействии солей **78** с разбавленными кислотами (схема 28).^{13a,36} Существенное влияние на строение полученных соединений оказывала экзоциклическая аминогруппа. По данным РСА, при наличии атома водорода у экзоциклического атома азота аминогруппы протон локализовался на атоме азота цикла между аминной и динитрометильной группами.^{13a,36b} При наличии вторичной аминогруппы протон локализовался на атоме азота между динитро-

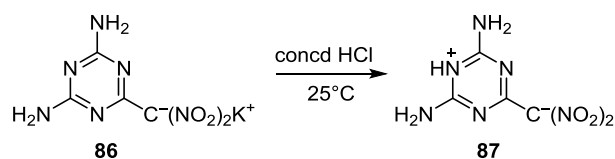
Схема 28



метильной и алкокси(арилокси)группой.^{13a,36b} Локализация протона на атоме азота цикла приводила к значительным, в сравнении с калиевыми солями **78**, изменениям в геометрии цикла 1,3,5-триазина и полному изменению конформации динитрометильного фрагмента. При этом одна из нитрогрупп лежала в плоскости цикла, а вторая была сильно вывернута из плоскости цикла. Такая структура динитрометильной группы является уникальной и кардинально отличается от структуры динитрометильной группы в солях и динитрометиленовых производных.^{13a,36b}

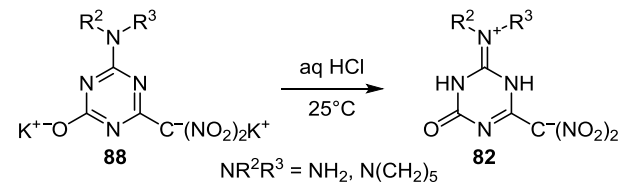
Из калиевой соли 2,4-диамино-6-динитрометил-1,3,5-триазина (**86**) при обработке кислотой образовывался цвиттер-ионный (2,6-диамино-1,3,5-триазин-1-иум-4-ил)динитрометанид (**87**) (схема 29).^{36a}

Схема 29



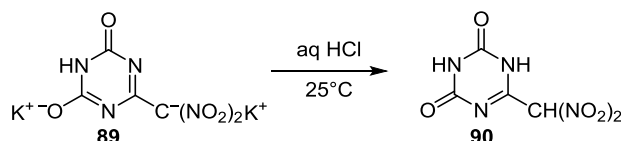
При подкислении солей гидрокситриазинов **88** происходило лактим-лактамно превращение и образование цвиттер-ионных (4-оксо-6-имино-1,4,5,6-тетрагидро-1,3,5-триазин-2-ил)динитрометанидов (**82**) (схема 30).^{35,36}

Схема 30



С другой стороны, из дигидроксисоединения **89** в среде 10% соляной кислоты было получено истинное динитрометильное производное – 6-динитрометил-1,3,5-триазин-2,4(1*H*,3*H*)-дион (**90**) (схема 31).^{35–36} Для соединений **89** и **90** не реализуется возможная структура, содержащая динитроэтиленовый фрагмент, структурно повторяющий аналогичный фрагмент в FOX-7, наличие которого могло бы привести к повышению термостабильности соединений (табл. 1).

Схема 31

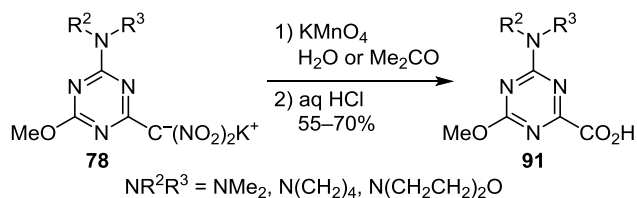


Реакции динитрометилазинов с трансформацией динитрометильного фрагмента

Динитрометильная группа в динитрометилазинах обладает большим синтетическим потенциалом не только с точки зрения ее функционализации, но и с точки зрения превращения ее в другие функцио-

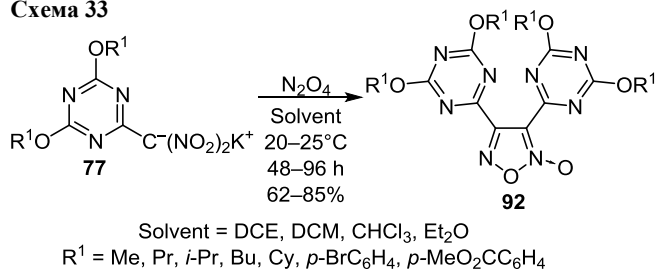
нальные группы и гетероциклы. Так, реакция солей **78** с перманганатом калия приводила к трансформации динитрометильной группы в карбоксильную с образованием 1,3,5-триазилилкарбоновых кислот **91** (схема 32).^{13a}

Схема 32



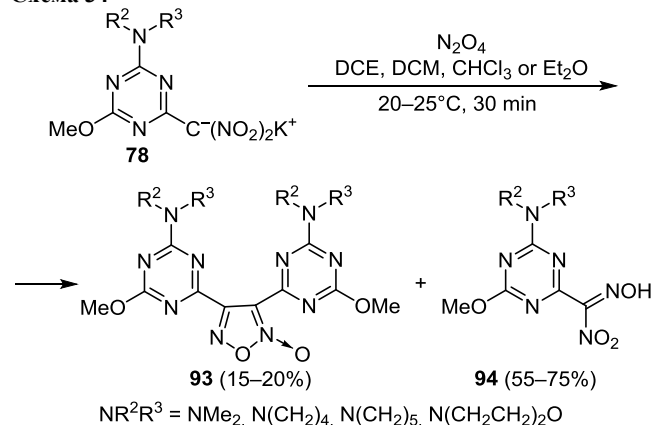
Результат реакции 1,3,5-триазилидинитрокарбанионов с тетраоксидом азота зависел от заместителей в цикле 1,3,5-триазина.^{13a,37} Из солей алкокси(арилокси)динитрометил-1,3,5-триазинов **77** образовывались исключительно фуруксаны **92** (схема 33).^{37a}

Схема 33



При вовлечении в реакцию солей **78**, содержащих аминный заместитель в цикле 1,3,5-триазина, помимо фуруксанов **93** образовывались 1,3,5-триазилидинитроловые кислоты **94** (схема 34).^{37b,c}

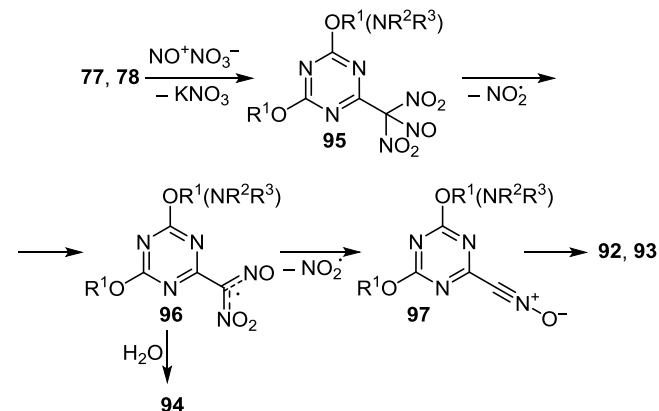
Схема 34



По мнению авторов работы,^{13a} реакция начинается с взаимодействия 1,3,5-триазилидинитрокарбанионов **77**, **78** с нитрозоний-катионом (схема 35). Быстрое отщепление радикала NO_2 от динитронитропроизводного **95** препятствует его окислению до тринитрометильного производного 1,3,5-триазина, хотя такие примеры описаны в ароматическом ряду.³⁸ При повторном отщеплении радикала NO_2 образуются нитрилоксиды **97**, димеризующиеся в фуруксаны **92**,

93. Промежуточно образующиеся 1,3,5-триазилидинитронитрозометильные радикалы **96** в результате присоединения водорода от присутствующей в реакционной смеси воды образуют 1,3,5-триазилидинитроловые кислоты **94**.

Схема 35



Стоит отметить, что 1,3,5-триазилидинитроловые кислоты обладают большим синтетическим потенциалом.^{37c,39} На их основе могут быть получены соответствующие 3,4-ди(1,3,5-триазилидин)фуруксаны,^{37c} 3,5-дизамещенные изоксазолы и 3,5-дизамещенные 4,5-дигидроизоксазолы,^{39b,c} 3,4,5-тризамещенные изоксазолы,^{39a} цвиттер-ионные 4-метоксикарбонил-5-окса-3-(1,3,5-триазилидин)-4,5-дигидроизоксазолы,^{39c} 5-замещенные 3-(1,3,5-триазилидин)-1,2,4-оксадиазолы.^{39d}

Энергетические характеристики динитрометилазинов

В работе^{7b} приведены данные по некоторым энергетическим свойствам калиевой соли 3-динитрометил-1,2,4-триазина (**30**): т. разл. 270 °C (ДСК, 5 °C·мин⁻¹), ρ 1.88 г·см⁻³ (газовый пикнометр), ΔH_f° 104.8 кДж·моль⁻¹ (расч.), D 7252 м·с⁻¹, P_D 22.1 ГПа.

В табл. 1 представлены характеристики динитрометил-1,3,5-триазинов **82**, **87**, **90**, которые могут вызывать интерес в качестве низкочувствительных взрывчатых веществ.^{36a} Экспериментальные характеристики свидетельствуют, что динитрометил-1,3,5-триазины по своим свойствам являются весьма низкочувствительными взрывчатыми веществами и по этому показателю сопоставимы с 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензолом (ТАТБ).

По совокупности характеристик фтординитрометил-1,3,5-триазин **53** ($\text{R} = \text{F}$) заслуживает внимания в качестве плавкого низкочувствительного достаточно мощного бризантного взрывчатого вещества: $\rho_{\text{м.к.}}$ 1.86 г·см⁻³ (флотация), ΔH_f° –333.5 кДж·моль⁻¹ (эксп.), т. пл. 110 °C, $T_{\text{НИР}}$ 185 °C (ДТА), $D_{\rho_{\text{м.к.}}}$ 8230 м·с⁻¹, $Q_{\text{взр.}}$ 4707 кДж·кг⁻¹, P_D 29 ГПа, $T_{\text{взр.}}$ 4300 К (рассчитаны по методу⁴⁰ при $\rho_{\text{м.к.}}$). Химическая стойкость по манометрической пробе на автоматической установке контроля стойкости (АУКС) при 110 °C за 14 ч – 16 мм; чувствительность к удару (копер К-44-II, 10 кг, 25 см) – 24%; нижний предел чувствительности к трению на копке К-44-III – 380 МПа.

Таблица 1. Энергетические характеристики динитрометил-1,3,5-триазинов

Характеристики	Соединение			
	82 (N ⁺ R ² R ³ = N ⁺ H ₂)	87	90	ТАТБ
$\rho_{м.к.}$, кг·м ⁻³	1910	1880	2020	1938
$T_{НИР}$, °С (ДТА)	253	265	170	350
ΔH_f° , кДж·моль ⁻¹	-291.3	-86.9	-446.4	-164.7
$\sigma_{пр.}$, * МПа	86.3	91.2	94.2	96.1
$P_{кр.}$, ** МПа	1400	1500	1500	1300
$\Delta_{кр.}$, *** мм	1.6	2.2	2.5	1.6
D , м·с ⁻¹ (при ρ , кг·м ⁻³)	7200 (1760)	7350 (1730)	7320 (1830)	7860 (1895) ⁴⁴
D_{max} (расч.), м·с ⁻¹	7680	7760	7950	8319 ⁴⁵

* $\sigma_{пр.}$ – предел прочности ВВ.** $P_{кр.}$ – среднее критическое напряжение, приводящее к взрыву.*** $\Delta_{кр.}$ – критическая толщина детонационноспособного слоя, для соединений **82**, **87**, **90** определена для частиц размером 2 мкм, для ТАТБ значения получены экстраполяцией к размеру частиц 2 мкм.

Необходимо отметить, что функциональные динитрометил-1,3,5-триазины являются перспективными соединениями для поиска противоопухолевых веществ,^{13а} антимагистатиков,⁴¹ NO-доноров^{37с,42} и антибактериальных веществ.⁴³

Таким образом, к настоящему времени динитрометильные производные получены для таких азинов, как пиридин, пиримидин, 1,2,4-триазин и 1,3,5-триазин, 1,2,4-триазоло-1,3,5-триазин, пиразино[2,3-*e*]изохинолин. Однако для большинства этих азинов данные о синтезе и свойствах динитрометильных производных носят фрагментарный характер. Наиболее подробно изучены лишь синтез и химические превращения динитрометил-1,3,5-триазинов.

Список литературы

- (a) Shastin, A. V.; Godovikova, T.; Korsunskii, B. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 279. [*Vcnexu химии* **2003**, 311.] (b) Bellamy, A. J.; Latypov, N. V.; Goede, P. *J. Chem. Res., Synop.* **2003**, 529. (c) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Kukushkin, I. K. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 2154. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 2089.] (d) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Golova, S. P.; Kuz'min, V. S.; Khmel'nitskii, L. I.; Korsunskii, B. L. *Mendeleev Commun.* **1995**, *5*, 17. (e) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Korsunskii, B. L. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 1220. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2011**, 1194.] (f) Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А.; Переседова, Е. В. *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Техн. науки* **2006**, 154. (g) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Kachanovskaya, E. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 454. [*Журн. орган химии* **2007**, *43*, 455.] (h) Gidaspov, A. A. In *Proceedings of the 10th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2007, p. 602. (i) Gidaspov, A. A. In *Proceedings of the 10th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2007, p. 600. (j) Гидаспов, А. А.; Бурков, П. С.; Кулешова, И. А.; Бахарев, В. В. *Вестн. СамГУ* **2012**, 159. (k) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A. In *Proceedings of the 11th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2008, p. 461. (l) Gidaspov, A. A. In *Proceedings of the 11th Seminar*

- on *New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2008, p. 539. (m) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Ul'yankina, I. V. In *Proceedings of the 13th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2010, p. 404. (n) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Kukushkin, I. K.; Zalomlenkov, V. A.; Burkov, P. S. In *Proceedings of the 13th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2010, p. 492. (o) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V. In *Proceedings of the 15th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2012, p. 589. (p) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Zalomlenkov, V. A.; Burkov, P. S.; Artemyeva, I. I.; Kuleshova, I. A. In *Proceedings of the 16th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2013, p. 605. (q) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Zalomlenkov, V. A.; Burkov, P. S.; Shaposhnikov, M. N.; Bayzarov, D. A. In *Proceedings of the 16th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2013, p. 609.
- Rubtsov, M. V.; Nikitskaya, E. S.; Usovskaya, V. S. *Russ. J. Gen. Chem.* **1955**, *25*, 2453. [*Журн. общ. химии* **1955**, 2453.]
- Rubinstein, H.; Hazen, G.; Zerfing, R. C. *J. Chem. Eng. Data* **1967**, *12*, 149.
- Luk'yanov, O. A.; Zhiguleva, T. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1982**, *31*, 1270. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1982**, 1423.]
- (a) Astrat'ev, A. A.; Dashko, D. V.; Mershin, A. Y.; Stepanov, A. I.; Urazgil'deev, N. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 729. [*Журн. орган. химии* **2001**, *37*, 766.] (b) Chung, K.-H.; Goh, E. M.; Cho, J. R. In *36th International Annual Conference ICT*; Karlsruhe, 2005, p. 52(1). (c) Chylek, Z.; Cudzilo, S.; Bladek, J.; Pietrzyk, S. In *Proceedings of the 8th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2005, p. 211. (d) Bellamy, A. J.; Latypov, N. V.; Goede, P. In *Proceedings of the 7th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2004, p. 74.
- (a) Shastin, A.; Godovikova, T.; Golova, S.; Khmel'nitskii, L.; Korsunskii, B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1997**, *33*, 1095. [*Химия гетероцикл. соединений* **1997**, 1254.] (b) Shastin, A.; Godovikova, T.; Korsunskii, B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 72. [*Химия гетероцикл. соединений* **1999**, 76.]
- (a) Astrat'ev, A. A.; Dashko, D. V.; Stepanov, A. I. In *Proceedings of the 14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2011, p. 468. (b) Gao, H.; Shreeve, J. n. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6335.
- Golovina, O. V.; Bakharev, V. V.; Golovin, E. V.; Parfenov, V. E.; Slepukhin, P. A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3858.
- Fokin, A. V.; Studnev, Y. N.; Kuznetsova, L. D. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 1952. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1996**, 2056.]
- Koppes, W. M.; Adolph, H. G. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 406.
- (a) Onishchenko, A. A.; Ternikova, T. V.; Luk'yanov, O. A.; Tartakovskii, V. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1975**, *24*, 2227. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1975**, 2342.] (b) Onishchenko, A. A.; Ternikova, T. V.; Luk'yanov, O. A.; Tartakovskii, V. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1976**, *25*, 2356. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1976**, 2530.]
- Гидаспов, А. А.; Бахарев, В. В. В кн. *III Всероссийская конференция "Энергетические конденсированные системы"*; Янус-К: Черноголовка, 2006, p. 27.
- (a) Бахарев, В. В. Дис. докт. хим. наук; Самара, 2008. (b) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Golova, S. P.; Khmel'nitskii, L. I.; Korsunskii, B. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, *31*, 596. [*Химия гетероцикл. соединений* **1995**, 674.] (c) Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А. *Изв. СНИИ РАН. Химия и хим. технология* **2004**, 190. (d) Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А.; Переседова, Е. В. *Изв. вузов. Химия и хим.*

- технология **2007**, 50, 85. (e) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Korsunskii, B. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, 39, 354. [Химия гетероцикл. соединений **2003**, 400.] (f) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A. In *Proceedings of the 10th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2007, p. 517.
14. Meisenheimer, J.; Schwarz, M. *Chem. Ber.* **1906**, 39, 2543.
15. (a) Hantzsch, A.; Rinckenberger, A. *Chem. Ber.* **1899**, 32, 628. (b) Meisenheimer, J. *Chem. Ber.* **1903**, 36, 434.
16. Zeldin, L.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4708.
17. L'vova, M. S.; Slovetskii, V. I.; Fainzil'berg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1966**, 15, 615. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1966**, 649.]
18. Glover, D. J.; Kamlet, M. J. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4734.
19. (a) Glover, D. J. *Tetrahedron* **1963**, 19, 219. (b) Macbeth, A. K.; Pratt, D. D. *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, 119, 1356.
20. Glover, D. J. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 990.
21. Parker, C. O.; Emmons, W. D.; Rolewicz, H. A.; McCallum, K. S. *Tetrahedron* **1962**, 17, 79.
22. (a) Tartakovskii, V. A.; Chlenov, I. E.; Novikov, S. S. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1966**, 15, 1778. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1966**, 1842.] (b) Okhlobystina, L. V.; Legin, G. Y.; Fainzil'berg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1969**, 18, 2172. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1969**, 2318.]
23. (a) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Golova, S. P.; Povorin, M. V.; Dmitriev, D. E.; Dekaprilevich, M. O.; Strelenko, Y. A.; Struchkov, Y. T.; Khmel'nitskii, L. I.; Korsunskii, B. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, 31, 601. [Химия гетероцикл. соединений **1995**, 679.] (b) Fedorov, B. S.; Fadeev, M. A.; Gidaspov, A. A.; Kosareva, E. A.; Bakharev, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 228. [Химия гетероцикл. соединений **2005**, 259.]
24. Novikov, S. S.; Khmel'nitskii, L. I.; Novikova, T. S.; Lebedev, O. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, 6, 543. [Химия гетероцикл. соединений **1970**, 590.]
25. Deady, L. W.; Quazi, N. H. *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 2083.
26. (a) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Ekimova, E. V.; Galkina, M. V. In *International Science-Engineering and Technical Conference "Current Problems of the Technical Chemistry"*; Kasa, 2004, p. 273. (b) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Zalomlenkov, V. A.; Nazarova, I. S.; Palatova, Y. T. In *Proceedings of the 14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2011, p. 481.
27. (a) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Kachanovskaya, E. V.; Kosareva, E. A.; Galkina, M. V.; Ekimova, E. V.; Yakunina, N. G.; Bulychev, Y. N. *Pharm. Chem. J.* **2004**, 38, 411. [*Хим.-фарм. журн.* **2004**, 38(8), 9.] (b) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Velikanova, E. V.; Tselinsky, I. V. In *Proceedings of the 12th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2009, p. 539.
28. Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Bulychev, Y. N. *Pharm. Chem. J.* **2000**, 34, 342. [*Хим.-фарм. журн.* **2000**, 34(7), 6.]
29. (a) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Kachanovskaya, E. V.; Yakunina, N. G.; Bulychev, Y. N. *Pharm. Chem. J.* **2002**, 36, 366. [*Хим.-фарм. журн.* **2002**, 36(7), 26.] (b) Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А.; Косарева, Е. А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2004**, 47, 138. (c) Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2005**, 48, 146. (d) Бахарев, В. В.; Гидаспов, А. А.; Косарева, Е. А. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* **2006**, 49, 10.
30. Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Zueva, M. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, 76, 1846. [*Журн. общ. химии* **2006**, 1930.]
31. Srinivas, D.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. n. M. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7668.
32. Li, Y.; Huang, H.; Lin, X.; Pan, R.; Yang, J. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 15644.
33. Slovetskii, V. I.; Khisamutdinov, G. K.; Petrosyan, V. A.; Orlova, E. K.; Fainzil'berg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1972**, 21, 1670. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1972**, 1725.]
34. Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Golovina, O. V.; Selezneva, E. V. In *Proceedings of the 17th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2014, p. 653.
35. Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Kosareva, E. A. *J. Struct. Chem.* **2007**, 48, 181. [*Журн. структур. химии* **2007**, 178.]
36. (a) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Pepekin, V. I.; Afanasiev, G. T.; Matushin, Y. N. In *Proceedings of the 14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*; Pardubice, 2011, p. 668. (b) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 1238. [*Журн. орган. химии* **2007**, 1241.]
37. (a) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Peresedova, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 557. [Химия гетероцикл. соединений **2006**, 635.] (b) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Peresedova, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 1096. [Химия гетероцикл. соединений **2006**, 1263.] (c) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Peresedova, E. V.; Granik, V. G.; Grigor'ev, N. B.; Levina, V. I.; Severina, I. S.; Shchegolev, A. Y.; Dmitriev, D. E.; Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 1962. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 1900.]
38. (a) Makhova, N. N.; Ovchinnikov, I. V.; Dubonos, V. G.; Strelenko, Y. A.; Khmel'nitsky, L. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 131. [*Изв. АН, Сер. хим.* **1993**, 147.] (b) Rakitin, O. A.; Ogurtsov, V. A.; Godovikova, T. I.; Khmel'nitskii, L. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1990**, 39, 1469. [*Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1990**, 1620.]
39. (a) Bakharev, V.; Peresedova, E.; Krivolapov, D.; Mironova, E.; Litvinov, I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 587. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 743.] (b) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Peresedova, E. V.; Krivolapov, D. B.; Mironova, E. V.; Litvinov, I. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45, 1075. [Химия гетероцикл. соединений **2009**, 1345.] (c) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Selezneva, E. V.; Ul'yankina, I. V.; Krivolapov, D. B.; Litvinov, I. A.; El'tsov, O. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 46, 1386. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 1709.] (d) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Selezneva, E. V.; Parfenov, V. E.; Ul'yankina, I. V.; Nazarova, I. S.; Palatova, Y. T.; El'tsov, O. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 47, 1258. [Химия гетероцикл. соединений **2011**, 1521.] (e) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Selezneva, E. V.; El'tsov, O. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 912. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 982.]
40. (a) Smirnov, S. P.; Smirnov, A. S. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, 82, 1807. [*Журн. прикл. химии* **2009**, 1655.] (b) Smirnov, A. S.; Lempert, D. B.; Pivina, T. S.; Khakimov, D. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2011**, 8, 233.
41. Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Fedorov, B. S.; Fadeev, M. A.; Konovalova, N. P. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, 82, 1816. [*Журн. прикл. химии* **2009**, 1664.]
42. Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Kachanovskaya, E. V.; Bulychev, Y. N.; Levina, V. I.; Azizov, O. V.; Arzamastsev, A. P.; Grigor'ev, N. B.; Granik, V. G. *Pharm. Chem. J.* **2003**, 37, 463. [*Хим.-фарм. журн.* **2003**, 37(9), 12.]
43. Малышев, Б. С.; Евдокимов, А. А.; Нетесова, Н. А.; Малыгин, Э. Г.; Бормотов, Н. И.; Шишкина, Л. Н.; Гидаспов, А. А.; Бахарев, В. В.; Климович, Ю. Н. Патент РФ 2541525; *Бюл. изобрет.* **2015**, (5).
44. Keshavarz, M. H. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 536.
45. Bogdanova, Y.; Gubin, S.; Korsunskii, B.; Pepekin, V. *Combust., Explos. Shock Waves* **2009**, 45, 738.