

Воронин Алексей Александрович

«1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды, аннелированные

1,2,3-триазольным кольцом: синтез и свойства»

Шифр специальности 02.00.03

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.01

Федеральное государственное учреждение науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии
наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
aid.ioc.ac.ru 8 апреля 2014 года

Дата приема к защите 11 апреля 2014 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru
14 апреля 2014 года

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

на правах рукописи



**ВОРОНИН
АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДЫ, АННЕЛИРОВАННЫЕ
1,2,3-ТРИАЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Лаборатории химии нитросоединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Чураков Александр Михайлович** –
доктор химических наук, профессор

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Бабаев Евгений Вениаминович** –
доктор химических наук, профессор
кафедры органической химии
Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова, вед.н.с.

Зюзин Игорь Николаевич – кандидат
химических наук, Лаборатория
термодинамики высокотемпературных
процессов ИПХФ РАН, с.н.с.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
профессионального образования
«Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева»

Защита состоится 17 июня 2014 года, в 11 часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.222.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47,
конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической
химии им. Н. Д. Зелинского РАН и на сайте aid.ioc.ac.ru.

Автореферат разослан 12 мая 2014 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим
направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому
секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.01 при ИОХ РАН

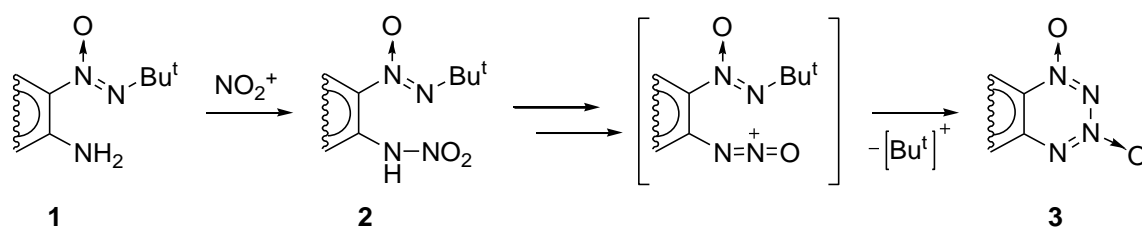
доктор химических наук



Л. А. Родиновская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из актуальных проблем современной химии энергоемких веществ является конструирование соединений с высоким содержанием азота и оптимальным кислородным балансом. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды (ТДО) – новый перспективный "строительный блок" для создания полиазот-кислородных высокоэнергетических соединений. В нашей лаборатории был разработан общий синтетический подход к аннелированным ТДО **3**, включающий нитрование ароматических соединений **1**, содержащих в соседних положениях амино- и *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппы, и циклизацию образовавшихся нитраминов **2** с помощью различных (например, нитрующих или ацетилирующих) реагентов. Предполагается, что механизм замыкания ТДО-цикла включает образование промежуточного иона оксодиазония $[R-N=N=O]^+$. Используя этот подход, ранее был получен ряд ТДО, аннелированных шестичленными циклами.



ТДО, аннелированные пятичленными гетероциклами, на сегодняшний день практически не изучены (известен лишь [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксид). В то же время ТДО, сконденсированные с фуроксановым, 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами, могут представлять значительный интерес как мощные энергоемкие вещества. В связи с этим разработка способов синтеза этих ТДО является актуальной задачей.

Исходными соединениями для получения ТДО являются фуроксаны, 1,2,3-триазолы и 1,2,3-триазол-1-оксиды, содержащие амино- и *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппы в соседних положениях. Разработка методов синтеза этих гетероциклов представляет собой самостоятельную сложную задачу.

Также составной частью работы является исследование реакционной способности иона оксодиазония на гетероциклах, содержащих экзоциклический *N*-оксидный атом кислорода, т.к. *a priori* не было уверенности в том, что ион оксодиазония сохранит свою способность к участию во внутримолекулярной циклизации в соединениях такого типа.

Актуальным и важным является вопрос взаимосвязи термической стабильности и химической структуры сопряженных полиазотных циклов.

В соответствии с вышесказанным, основными целями настоящей работы являются:

- поиск подходов к синтезу ТДО, аннелированных фуроксановым, 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидными циклами
- исследование химических свойств полученных аннелированных ТДО, изучение их термической стабильности, а также взаимосвязи стабильности с их структурой
- разработка методов синтеза исходных соединений, а именно, фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов, содержащих в соседних положениях amino- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы
- исследование возможности генерации иона оксодиазония на гетероциклах, содержащих экзоциклический *N*-оксидный атом кислорода.

Научная новизна и практическая ценность диссертации. Разработаны методы синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами с различным положением алкильных и арильных заместителей в 1,2,3-триазольных циклах, которые являются представителями новых гетероциклических систем.

Изучены реакции алкилирования 1-гидрокси-1*H*-[1,2,3]триазоло-[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-5,7-диоксида **4**. Установлено, что алкилирование диазосоединениями, а также алкилирование Ag-соли ТДО **4** алкилгалогенидами приводят преимущественно к образованию *O*-алкилированных продуктов. Напротив, реакция ТДО **4** с метилвинилкетонem или с системой реагентов Bu^tOH/CF₃CO₂H/H₂SO₄ приводит к *N*(1)-алкилированным соединениям.

Разработан новый двухстадийный метод дезоксигенирования ТДО **4**, приводящий к образованию 1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксида **5**.

Показано, что реакции ТДО **5** с диазосоединениями, а также его Ag-соли с алкилгалогенидами протекает не избирательно с образованием всех трёх возможных *N*-изомеров с алкильными заместителями в 1,2,3-триазольном цикле.

Разработан новый подход к синтезу различных *N*-гетероциклов (фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов), содержащих amino- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы в соседних положениях. Этот подход заключается в “передаче по принципу эстафетной палочки” уже сформированной *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы от доступного amino(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразана к целевым *N*-гетероциклам.

Разработан метод синтеза 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана, изучена его изомеризация в 4-амино-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксан. На примере 4-ацетамидо-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана впервые показана возможность участия азоксигруппы в перегруппировке Боултона-Катрицкого с последовательным образованием 3-[(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)(нитро)метил]-5-метил-1,2,4-оксадиазола и 4-ацетамидо-2-(*трет*-бутил)-5-нитро-2*H*-1,2,3-триазола.

Разработан метод синтеза 2-алкил-4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-1-оксидов реакцией амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана с алкиламинами. Восстановлением этих продуктов получены 2-алкил-4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазолам.

Разработаны методы синтеза 1-арил-5-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)- и 4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2-фенил-2*H*-1,2,3-триазолов из (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила.

Впервые получены фуроксаны с первичной нитраминной группой. Данные нитраminy охарактеризованы в виде *O*- и *N*-метильных производных, а также Na- и NH₄-солей. На примере циклизации 4-(нитрамино)-3-фенилфураксана в фуроксано [3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксид подтверждено образование иона оксодиазония [R–N=N=O]⁺ на фуроксановом цикле с дистальным (относительно нитраминной группы) расположением экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода. В то же время показано, что в случае, когда нитраминная группа и экзоциклический *N*-оксидный атома кислорода фуроксанового кольца находятся в соседних положениях, ион оксодиазония теряет способность к внутримолекулярной циклизации.

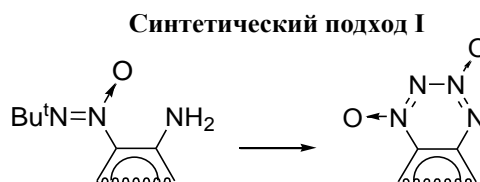
Публикации и апробация работы. По результатам работы опубликовано 6 научных статей и 4 тезиса докладов на Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (Москва, 2009 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии» (Москва, 2010 г.), Всероссийской конференции, посвященной памяти В.В. Бахирева, «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений» (Бийск, 2011 г.) и 9 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2013 г.).

Структура и объем диссертации. Материал диссертации изложен на 166 страницах и включает 133 схемы, 28 таблиц, 15 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список включает 144 наименований. Литературный обзор посвящен известным способам синтеза 4(5)-амино-1,2,3-триазолов и 4(5)-амино-1,2,3-триазол-1-оксидов.

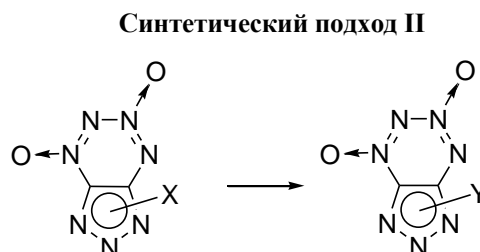
Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Ю. А. Стреленко и к.х.н. М. И. Стручковой за съёмку спектров ЯМР, к.х.н. Ю. В. Ивановой и к.х.н. В. А. Королеву за съёмку масс-спектров, сотрудникам Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН д.х.н. К. А. Лысенко и к.х.н. И. В. Федянину за выполнение рентгеноструктурных анализов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обсуждение результатов работы состоит из четырёх частей. Первая часть посвящена синтезу аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов (ТДО) с помощью синтетического подхода **I**, который заключается в формировании ТДО цикла на триазолах, содержащих в соседних положениях амино- и *tert*-бутил-*NNO*-азоксигруппы.



Во второй части описан синтез аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов с использованием синтетического подхода **II**, который включает трансформацию заместителей в уже сформированной триазоло-тетразиновой системе.



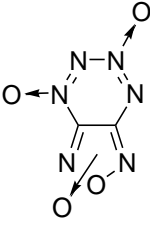
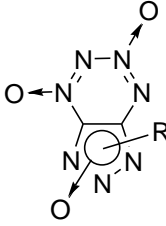
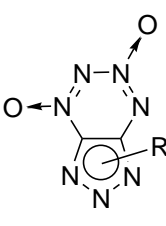
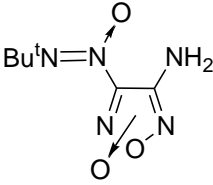
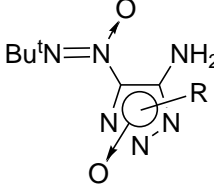
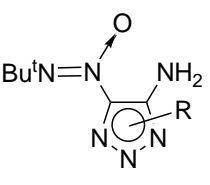
В третьей части обсуждается термическая стабильность и её связь со структурой новых триазолотетразинов (ТТ). В четвёртой части рассматриваются спектральные характеристики синтезированных продуктов.

А. СИНТЕЗ АННЕЛИРОВАННЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ. ПЕРВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Нашей изначальной задачей был поиск путей синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных фуросановым, 1,2,3-триазольным или 1,2,3-триазол-1-оксидными кольцами. Все возможные комбинации аннелирования 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидного (ТДО) цикла представлены в таблице 1. В таблице также представлены предшественники этих соединений.

Для успешного выполнения намеченных целей было необходимо предварительно решить следующие задачи: 1) изучить реакционную способность иона оксодиазония на модельных гетероциклах с экзоциклическим *N*-оксидным атомом кислорода; 2) разработать методы получения исходных амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуросанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов, что является сложной самостоятельной задачей.

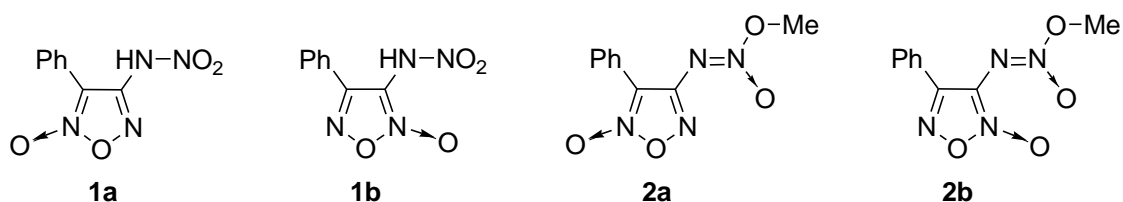
Таблица 1. Аннелированные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды и соответствующие им исходные соединения

<p>Аннелированные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды</p>			
<p>Исходные соединения</p>			

А.1. Синтез гетероциклов, содержащих амино- и (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)группы в соседних положениях

А.1.1. Генерация иона оксодиазония на модельных фуроксанах

В качестве модельных соединений для исследования реакционной способности иона оксодиазония на гетероциклах с экзоциклическим *N*-оксидным атомом кислорода были выбраны 3-(нитрамино)-4-фенилфуроксан **1a**, 4-(нитрамино)-3-фенилфуроксан **1b** и соответствующие *O*-метилированные нитрамины **2a** и **2b**. Соединения ряда фенилфуроксана удобны как модели для исследования, поскольку мы можем получить оба изомера с различным положением *N*-оксидных атомов кислорода.

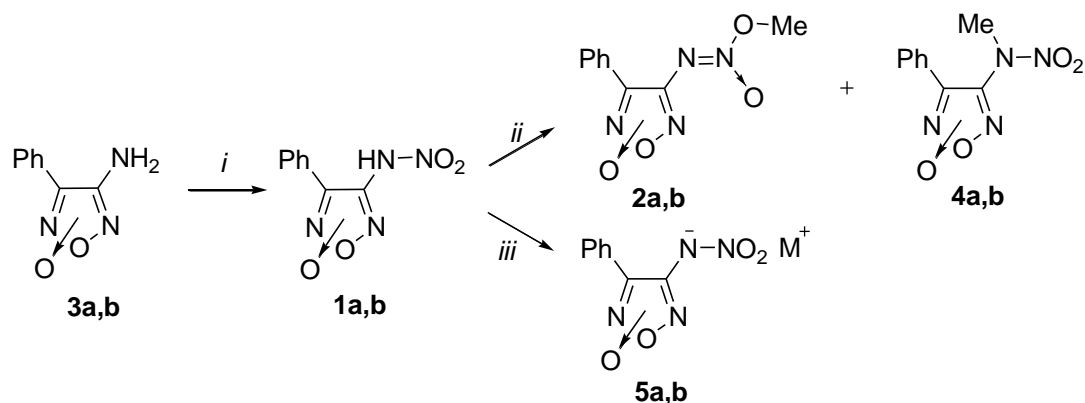


А.1.1.1. Синтез модельных соединений

Нитрование 4-амино-3-фенилфуроксана **3a** нитрующей системой $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ приводит к 4-нитрамино-3-фенилфуроксану **1a** с выходом 76%. Ранее нитрамины фуроксанового ряда не были известны. В твердом виде при комнатной температуре, а также в эфирном растворе нитрамин **1a** нестабилен. Взаимодействие эфирных растворов нитрамина **1a** и диазометана приводит к смеси соответствующих *O*- и *N*-метильных соединений **2a** и **4a** в соотношении 6 : 4 (ЯМР ^1H). Реакция эфирного раствора **1a** с метанольным раствором NaOH дает стабильную Na -соль **5a**.

3-Нитрамино-4-фенилфуроксан **1b** получали аналогичным способом – нитрованием 3-амино-4-фенилфуроксана **3b**. Соотношение *O*- и *N*-метильных соединений **2b** и **4b**,

полученных при взаимодействии нитрамина **1b** с диазометаном, равно 6 : 5 (ЯМР ^1H).
Обработка метанольного раствора **1b** $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ даёт стабильную NH_4 -соль **5b**.

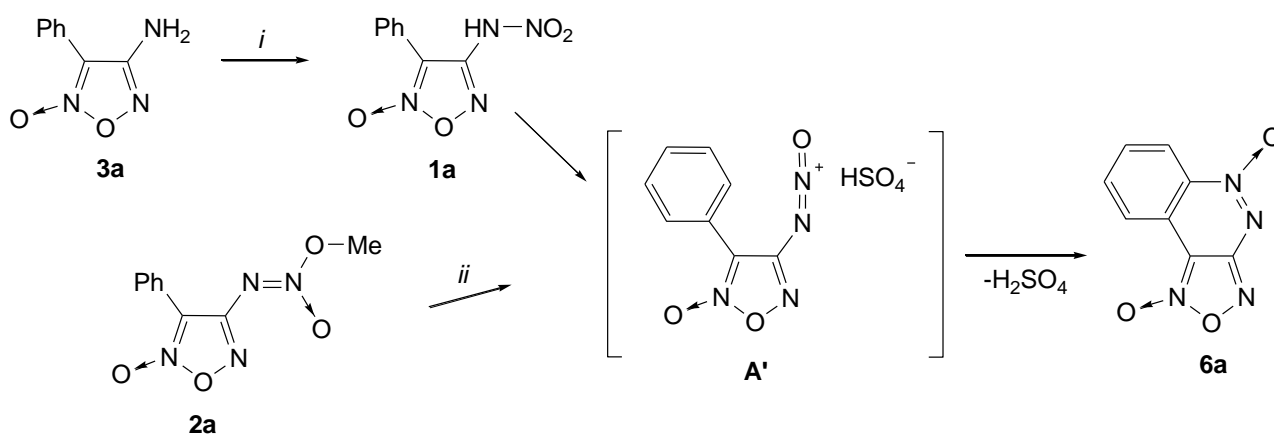


i: **1a**, $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O} = 7 : 2 : 1$, 10°C , 1 ч; **1b**, $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O} = 75 : 18 : 7$, $-5\text{—}0^\circ\text{C}$, 3ч; *ii*: CH_2N_2 в Et_2O , Et_2O ; *iii*: **5a**, NaOH в MeOH , Et_2O , -10°C ; **5b**, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, MeOH , 0°C .

A.1.1.2. Генерация иона оксидазония из *N*-нитроамина **1a**. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолин-1,5-диоксида

Механизмы генерации иона оксидазония из нитрамина с помощью, например, нитрующих или ацетилирующих реагентов, а также из *O*-алкильных нитраминах при реакции с кислотами Бренстеда или Льюиса подробно описаны в работах, выполненных ранее в нашей лаборатории.

На примере нитрамина **1a**, получаемого *in situ* нитрованием аминифуроксана **3a** системой реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$, нами показано, что ион оксидазония успешно генерируется на фуроксановом ядре с дистальным (относительно аминной группы) расположением экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода и вступает во внутримолекулярную реакцию электрофильного ароматического замещения с образованием [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]циннолин-1,5-диоксида **6a**. К образованию циннолин-*N*-оксида **6a** также приводит взаимодействие *O*-метилированного нитрамина **2a** с 93%-ной H_2SO_4 .

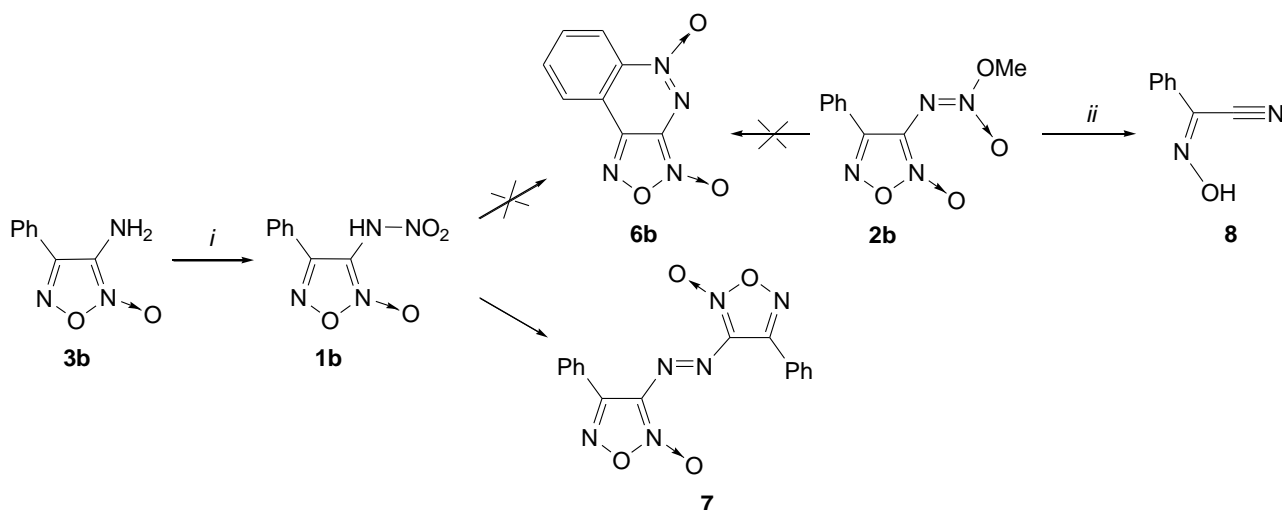


i: $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, $5\text{—}10^\circ\text{C}$, 10 мин, 72%; *ii*: 93%-ная H_2SO_4 , 25°C , 10 мин, 75%.

A.1.1.3. Генерация иона оксодиазония из *N*-нитроамина **1b**

При нитровании аминифуроксана **3b** системой реагентов HNO₃/H₂SO₄/Ac₂O наблюдается образование нитрамина (контроль ТСХ), однако в дальнейшем вместо ожидаемого циннолина **6b** образуется азосоединение **7** (выход 31%), строение которого доказано встречным синтезом.

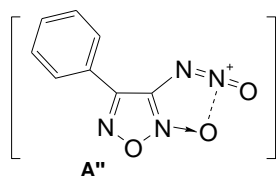
Реакция *O*-метилированного нитрамина **2b** с H₂SO₄ (25 °С, 10 мин) вместо ожидаемого циннолина **6b** даёт 2-(гидроксиимино)-2-фенилацетонитрил **8** с выходом 64%.



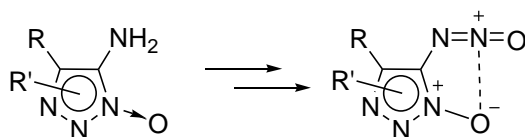
i: HNO₃ (1 экв.) / Ac₂O, 93%-ная H₂SO₄ (2 экв.) / Ac₂O, 5–10 °С, 10 мин;

ii: 93%-ная H₂SO₄, 25 °С, 10 мин.

Поскольку образование азосоединения **7** из нитрамина **1b** происходит в тех же условиях, в которых из нитрамина **1a** генерируется ион оксодиазония **A'**, можно предположить, что соответствующий катион **A''** генерируется и из нитрамина **1b**. Резкое отличие в реакционной способности этих катионов можно объяснить тем, что катион **A''** находится в конформации, стабилизированной внутримолекулярным ионным взаимодействием. Эта конформация затрудняет внутримолекулярную реакцию катиона с фенильным кольцом, которая приводила бы к циннолин-*N*-оксиду, и в то же время не мешает межмолекулярным реакциям.



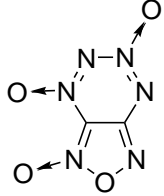
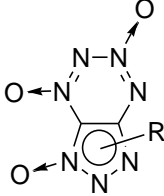
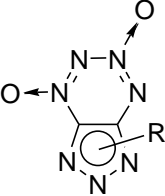
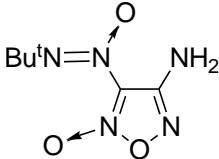
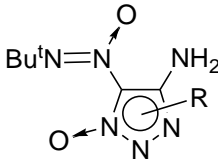
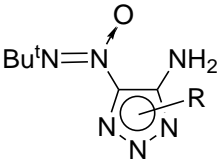
С большой долей вероятности аналогичная ситуация будет наблюдаться и в случае 1,2,3-триазол-1-оксидов с соседним расположением аминогруппы и экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода.



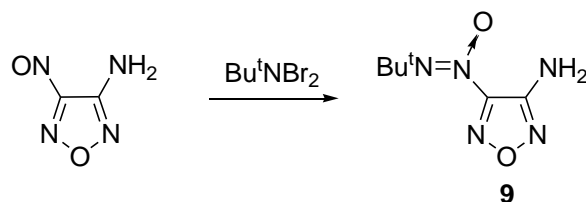
А.1.2. Синтез исходных фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов

Результатом исследований, рассмотренных в предыдущей главе, стало сокращение количества соединений, которые можно рассматривать как исходные для получения аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов. Оставшиеся соединения представлены в таблице 2, которые и стали нашими целевыми структурами.

Таблица 2. 1,2,3,4-Тетразин-1,3-диоксиды и соответствующие им исходные амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)гетероциклы

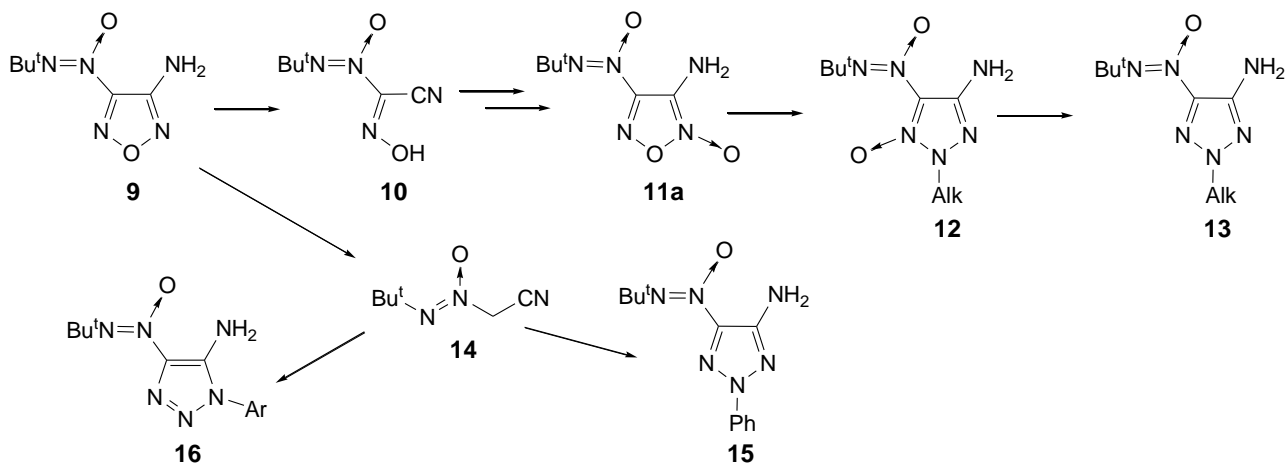
Целевые аннелированные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды			
Исходные соединения			

Метод введения *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы группы, который нашёл наибольшее практическое применение в нашей лаборатории – метод Ковачича – заключается в реакции нитрозосоединений с *N,N*-дибром(*трет*-бутил)амином. Ранее этот метод был успешно использован для синтеза 3-амино-4-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуразана **9**.



Однако применить данный метод непосредственно в ряду фуроксана, 1,2,3-триазола или 1,2,3-триазол-1-оксида не представлялось возможным, поскольку соответствующие нитрозофуроксан и нитрозо-1,2,3-триазол-1-оксиды не известны, а нитрозо-1,2,3-триазолы труднодоступны.

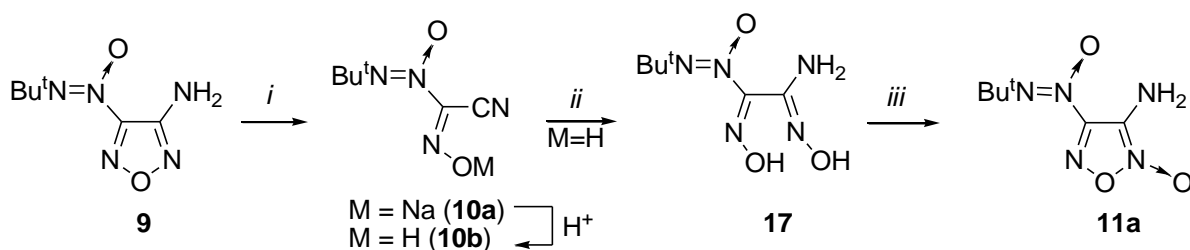
Учитывая вышесказанное, перед нами стояла необходимость разработать новые подходы к синтезу исходных соединений. Для решения этой задачи нами найдено решение, суть которого заключается в “передаче по принципу эстафетной палочки” уже сформированной *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы от фуразана **9** к соответствующим фуроксану **11а**, 1,2,3-триазол-1-оксидам **12** и 1,2,3-триазолам **13**, **15** и **16**. Данный подход позволил получать целевые продукты из доступного фуразана **9**, а также избавил нас от необходимости синтеза нитрозосоединений, предшественников соединений **10–16**, в каждом конкретном случае. Общий план получения этих продуктов показан на схеме.



A.1.2.1. Синтез амино(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксанов и их ацетильных производных. Перегруппировка Боултона-Катрицкого

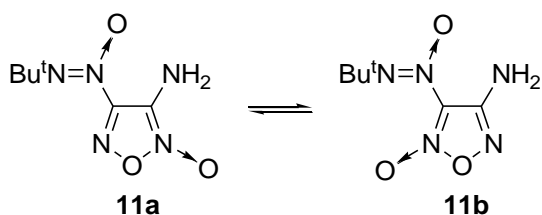
Синтез 3-амино-4-(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана **11a** осуществлён в три стадии. На первой стадии проведено диазотирование соединения **9** избытком NaNO_2 в смеси $\text{AcOH}/\text{Et}_2\text{O}$, при этом образуется *Na*-соль оксима **10a**, подкисление которой даёт оксим **10b**.

Кипячение раствора оксима **10b** в MeOH с 4-х кратным избытком $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в присутствии экв. количества NaHCO_3 приводит к глиоксиму **17** с выходом 85%. Окисление этого глиоксима бромом в водной HCl даёт практически чистый 3-аминофуроксан **11a**.



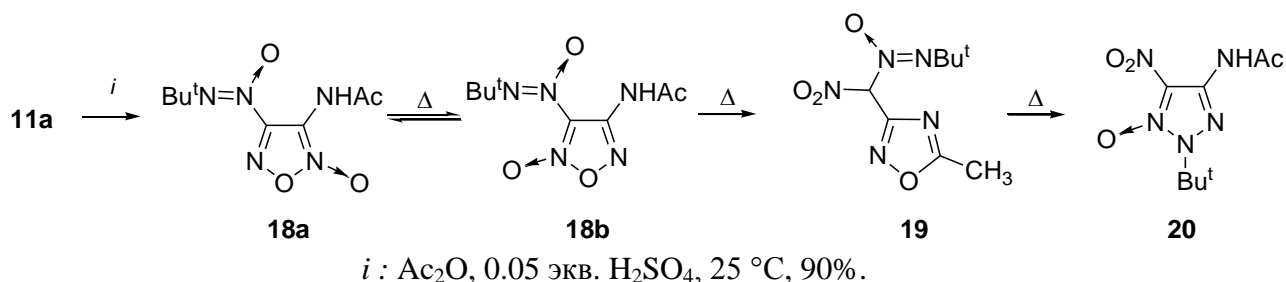
i: NaNO_2 (2.3 экв.), $\text{AcOH}/\text{Et}_2\text{O}$ 2:1, 71%; *ii*: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (4 экв.), NaHCO_3 (4 экв.), MeOH , 85%; *iii*: Br_2 (1 экв.), HCl (водн.), 66%.

Изомеризация фуроксанов **11a** \rightleftharpoons **11b** начинается уже при комнатной температуре. Равновесие достигается при кипячении фуроксанов в полярном растворителе (MeCN , EtOAc) за 10—15 мин. Содержание изомера **11a** в равновесной смеси ~80%. Изомеризация при 25 °C в диоксане- d_8 протекает ~ за 13 ч, равновесная смесь содержит 75% 4-аминоизомера **11a**.

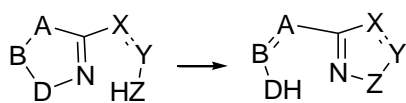


Ацетильное производное аминифуроксана **18b**, также как и сам аминифуроксан **11b**, представляет интерес как исходное соединение для получения 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов. Ацетилирование аминифуроксана **11a** легко проходит в среде Ac_2O в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 . Равновесие **18a** \rightleftharpoons **18b** устанавливается через 1—2 ч кипячения в растворителе (EtOAc , MeCN). Индивидуальные изомеры **18a** и **18b** были выделены хроматографически. При комнатной температуре изомеризация не происходит.

В процессе изучения изомеризации **18a** \rightleftharpoons **18b** было обнаружено, что при длительном нагревании в реакционной массе накапливался оксадиазол **19**. Дальнейшее нагревание приводило к трансформации оксадиазола **19** в 1,2,3-триазол-1-оксид **20**.



Перегруппировка оксадиазола **19** в 1,2,3-триазол-1-оксид **20** также протекает в



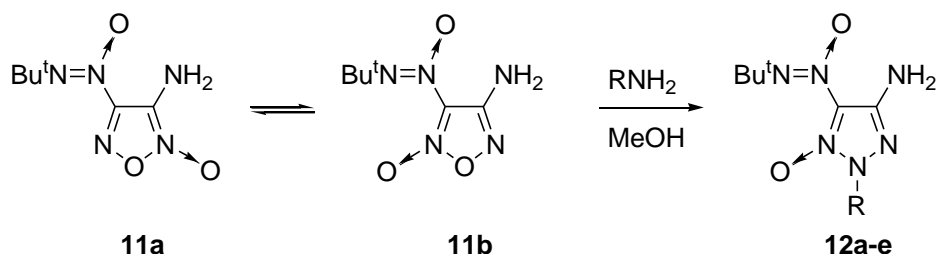
водной щелочи при 20 °C. Превращения **18b** \rightarrow **19** и **19** \rightarrow **20** можно отнести к перегруппировкам Боултона-Катрицкого. Это первый пример перегруппировок такого

типа с участием азоксигруппы.

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

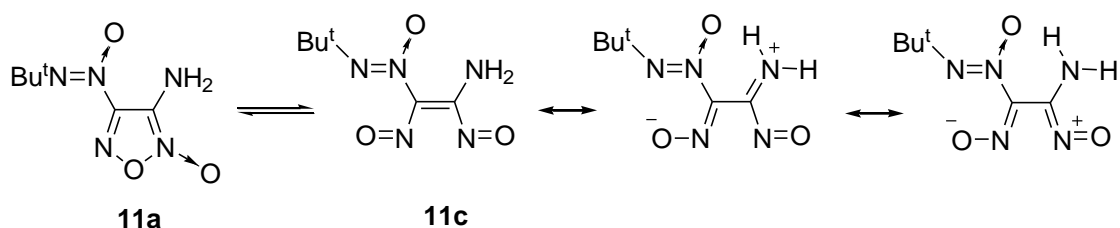
А.1.2.2.1. Синтез 2-алкил-1,2,3-триазол-1-оксидов **12**

2-Алкил-4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-1-оксиды **12a-e** получены реакцией фуроксана **11** с первичными аминами в растворе MeOH . Лучше всего реакция протекает с Bu^tNH_2 (выход **11d** ~70%). В случае MeNH_2 , EtNH_2 , Pr^iNH_2 и BuNH_2 выходы 1,2,3-триазол-1-оксидов **12a-c,e** составляют 30%, 34%, 35% и 12% соответственно. Метод имеет ограничения – нам не удалось получить данным способом 1,2,3-триазол-1-оксиды с арильными, бензильными заместителями в N(2) положении, а также незамещенный 1,2,3-триазол-1-оксид.



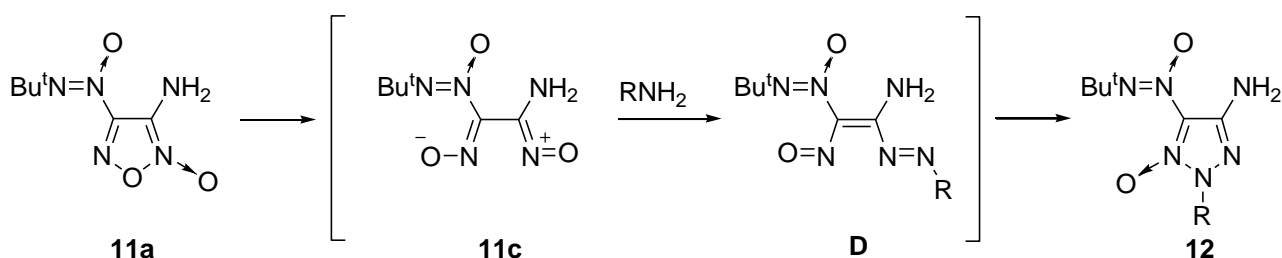
R = Me (a), Et (b), Prⁱ (c), Bu^t (d), Bu (e)

Изомеризация фуросана **11** проходит сравнительно быстро, что, видимо, обусловлено повышенной устойчивостью промежуточной динитрозоэтиленовой структуры **11c**, стабилизированной сопряжением вицинальных амино- и нитрозогрупп.



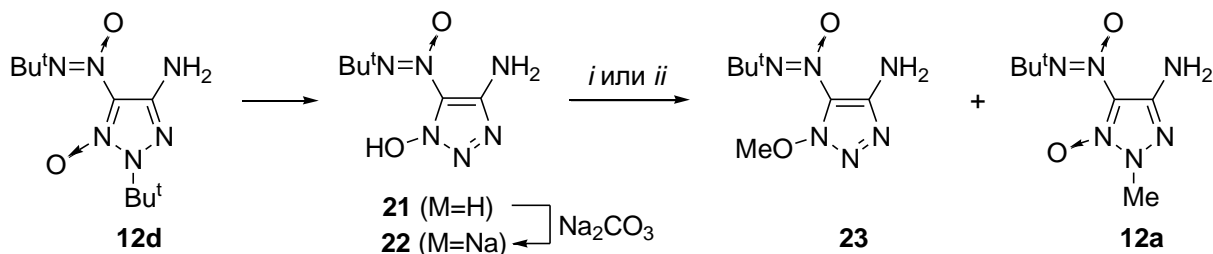
В процессе реакции первичных аминов с фуросаном **11** формально амин мог бы вступать во взаимодействие как с одним из циклических изомеров **11a** или **11b**, так и с открытой формой **11c**, которая присутствует в растворе в некотором количестве. Последний вариант реакции представляется нам более вероятным.

На схеме показано, что характер сопряжения в открытой форме **11c** обуславливает различную электрофильность нитрозогрупп. Нитрозогруппа, которая находится у того же атома углерода, что и аминогруппа, обладает большей электрофильностью, чем соседняя. Соответственно, амин реагирует именно с этой нитрозогруппой, образуя азосоединение **D**, которое циклизуется в 1,2,3-триазол-1-оксид **12**. Такое предположение объясняет, почему в реакции образуется только один изомер 1,2,3-триазол-1-оксида.



Триазолоксид **12d** в соляной кислоте или CF₃CO₂H легко элиминирует *tert*-бутильную группу с образованием 1-гидрокси-1,2,3-триазола **21**.

Реакция 1-гидрокси-1,2,3-триазола **21** с диазометаном приводит к *O*-метилированному продукту **23**. Этот же продукт является основным в реакции Na-соли триазолоксида **22** с диметилсульфатом, а *N*-алкилирование по атому N(2) наблюдается лишь в незначительной степени.

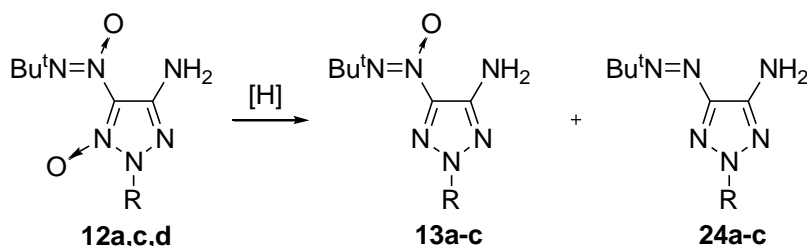


i: **21**, CH₂N₂ в Et₂O, MeCN, 5–10 °С, 5 мин, (85% **23**);

ii: **22**, Me₂SO₄, ацетон, 25 °С, 4 ч, (48% **23**, 5% **12a**).

А.1.2.2.2. Синтез 2-R-1,2,3-триазолов **13** и **15**

Восстановлением 1,2,3-триазол-1-оксидов **12a,c,d** гранулированным цинком в среде EtOH/AcOH получены 4-амино-2-алкил-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-1,2,3-триазолы **13a-c**. В качестве побочных продуктов образуются азосоединения **24a-c**. Вследствие этого, 1,2,3-триазол **13c** получается с выходом 48%, а 1,2,3-триазолы **13a,b** удалось выделить лишь с выходами 30 и 23% соответственно.

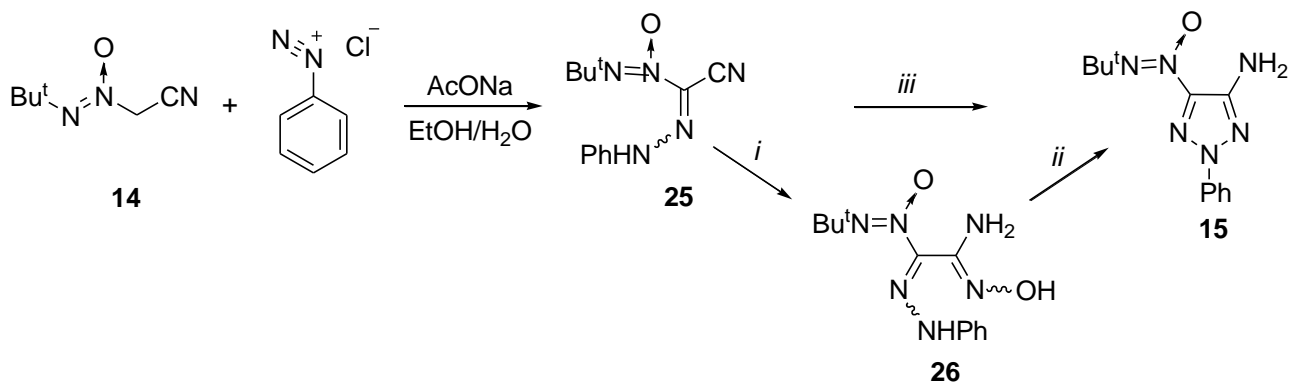


R = Me (**12a,13a,24a**), Prⁱ (**12c,13b,24b**), Bu^t (**12d,13c,24c**)

Для синтеза 2-фенил-1,2,3-триазола **15**, в качестве исходного соединения, использовался (*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрил **14**, метод получения которого был недавно разработан в нашей лаборатории.

Соединение **14** легко вступает в реакцию с фенилдиазоний хлоридом, давая с хорошим выходом (82%) гидразон **25**. Реакция этого гидразона с избытком NH₂OH·HCl в присутствии основания при 35 °С даёт аминокглиоксим **25** с выходом 88%.

Нагревание (150 °С) аминокглиоксима **26** с избытком AcONa в ДМФА даёт целевой 2-фенил-1,2,3-триазол **15** с выходом 25%. Соединение **15** можно получать с выходом 28% напрямую из гидразона **26**, перемешивая его при 150 °С в ДМФА в присутствии NH₂OH·HCl и AcONa.



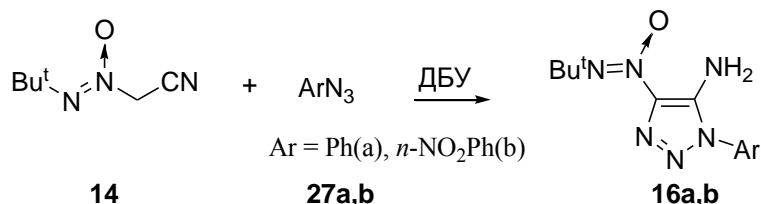
i: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (3 экв), NaHCO_3 (3 экв), MeOH , $35\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч, 88%;

ii: AcONa (3 экв), ДМФА, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин, 25%;

iii: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (3 экв), AcONa (6 экв), ДМФА, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин, 28%.

А.1.2.2.3. Синтез 1-арил-1,2,3-триазолов 16

5-Амино-1-арил-4-(*tert*-бутил-*NNO*-азокси)-1*H*-1,2,3-триазолы **16a,b** получены с хорошим выходом реакцией (*tert*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрила **14** с ариламидами **27a,b** в ацетонитриле в присутствии эквимольного количества ДБУ.

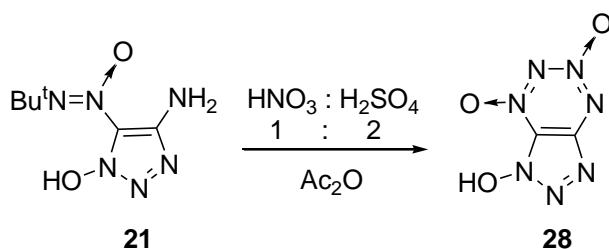


А.2. Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным, 1,2,3-триазол-1-оксидным и фуроксановым циклами

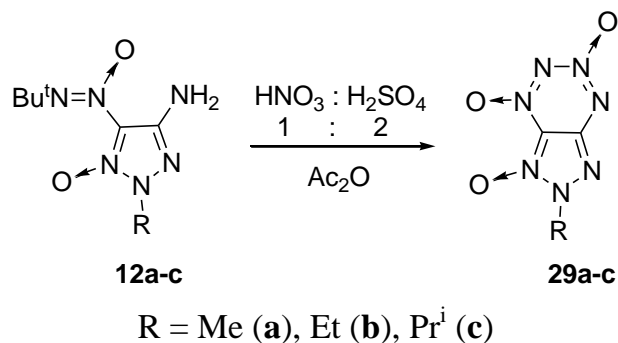
Нами найдено, что препаративно наиболее удобным способом для замыкания 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидного цикла (ТДО) в случае 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов оказалось использование системы реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$. Оптимально брать не менее 2 молей H_2SO_4 на моль HNO_3 . Время реакции обычно составляет 1 ÷ 2 ч, выходы продуктов ~60%.

А.2.1 Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазол-1-оксидным циклом

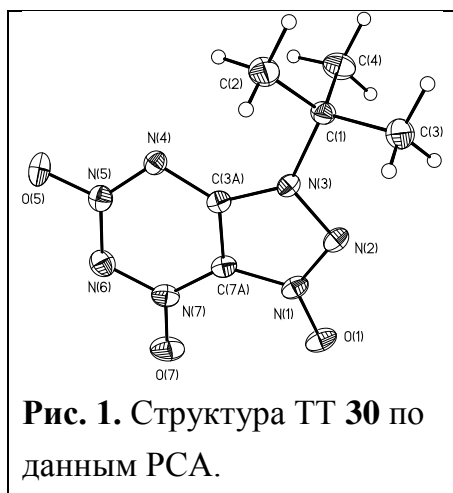
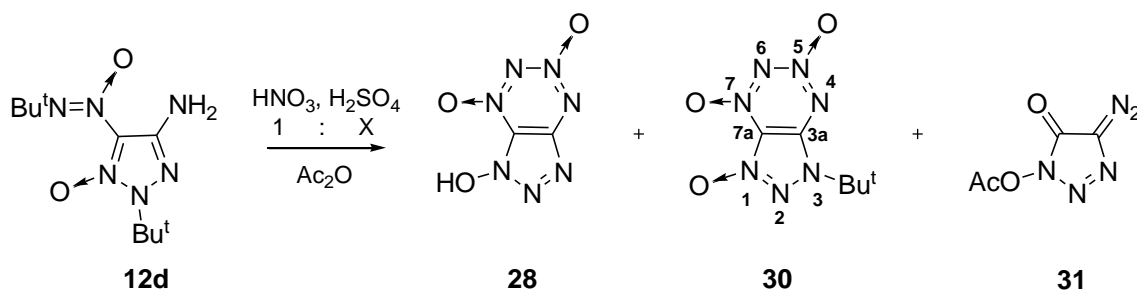
Циклизация 1-гидрокси-1,2,3-триазола **21** с помощью системы реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ даёт родоначальника гидрокси-триазолотетразинов (ТТ) – 1-гидрокси-1*H*-1,2,3-триазол-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид **28** с выходом 61%.



Аналогичным способом с хорошими выходами получены ТТ **29a–c** с первичной и вторичной алкильными группами.



При проведении циклизации аминотриазола **12d** ($R = \text{Bu}^t$) в этих условиях (Ac_2O , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 2$) в основном образуется ТТ **28**, не содержащий *трет*-бутильного заместителя (45%). Минорным продуктом реакции является ТТ **30**, содержащий *t*-Bu-группу в положении N(3) триазольного цикла. Структура этого соединения подтверждена рентгеноструктурными исследованиями (рис. 1).

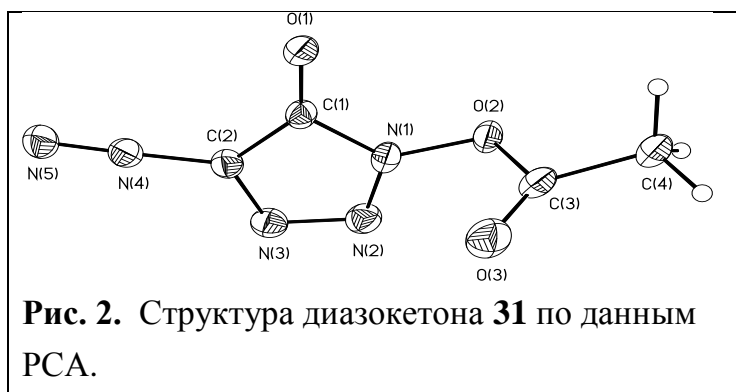
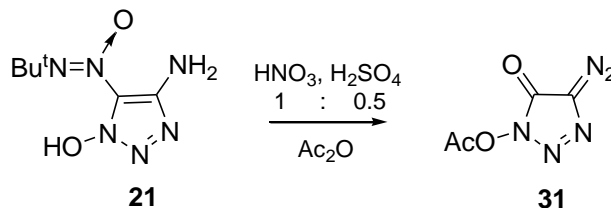


Изменение мольного отношения H_2SO_4 ($1 \div 10$ экв) практически не влияет ни на выход ТТ **28**, ни на выход ТТ **30** (табл. 3). Время реакции увеличивается незначительно. Ситуация драматически изменяется, когда для циклизации было взято 0.5 экв H_2SO_4 . В данном случае выход ТТ **28** уменьшается до 35%, ТТ **30** не образуется вовсе, и появляется диазокетон (ДК) **31**. Структура этого соединения подтверждена рентгеноструктурными исследованиями (рис. 2).

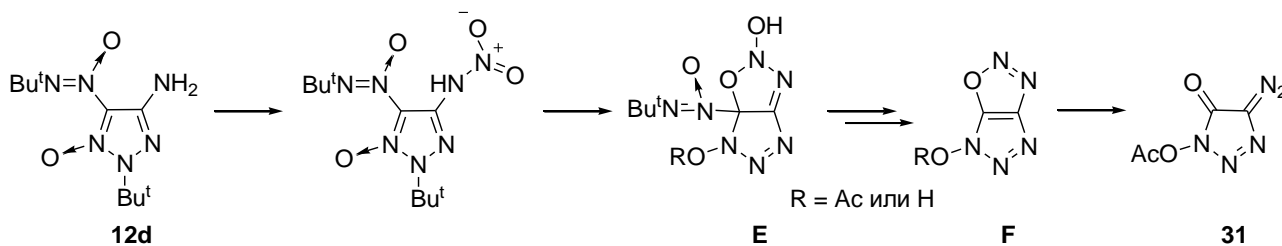
Таблица 3. Циклизация 1,2,3-триазол-1-оксида **15d**

Количество H_2SO_4 , экв	Время реакции, ч	Выход ТТ 28 , %	Выход ТТ 30 , %	Выход ДК 31 , %
0.5	3	35	0	30
1	2	45	7	0
2	1.5	45	8	0
10	0.5	45	10	0

Если для циклизации в данных условиях (Ac_2O , $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 0.5$) был взят 1-гидрокси-1,2,3-триазол **21**, то в качестве основного продукта образовывался диазокетон **31** (выход 60%), а соответствующий ТТ **28** был выделен лишь в следовых количествах.

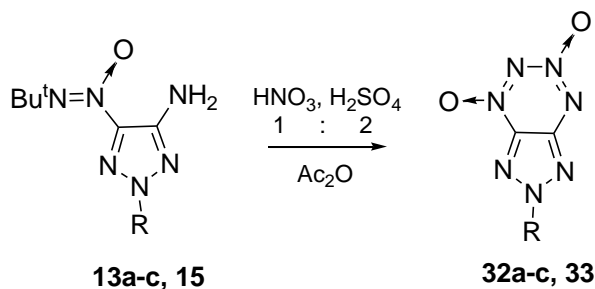


Предположительно, механизм образования диазокетона **31** включает стадию образования бицикла **Е**, дальнейшие превращения которого через интермедиат **Г** приводят к продукту **31**. Ранее реакции такого типа с участием *трет*-бутилазоксигруппы известны не были, а диазокетон **31** – это первый пример диазокетонов 1,2,3-триазольного ряда.



А.2.2 Синтез 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазолом циклом

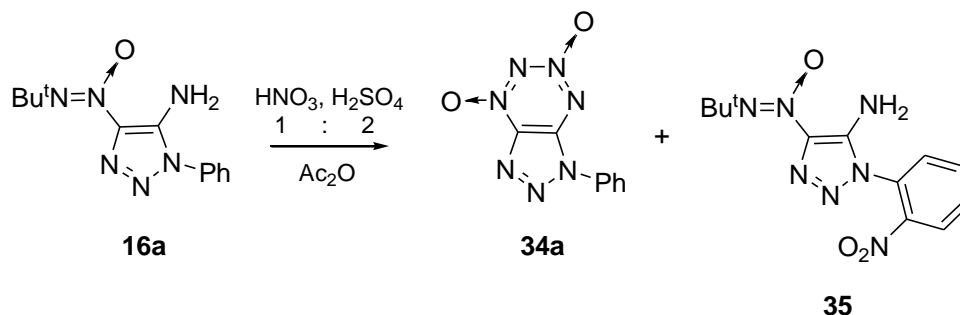
Циклизация 1,2,3-триазолов **13а-с** и **15** в стандартных условиях (Ac_2O , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 2$, 1 ч) с хорошими выходами даёт ТТ **32а-с** и **33**.



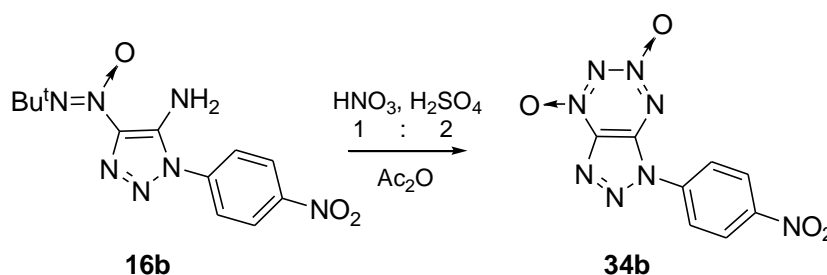
R = Me (**13а, 32а**), Prⁱ (**13b, 32b**), Bu^t (**13с, 32с**), Ph (**15, 33**)

В случае, когда циклизацию проводили в этих условиях с 1-фенил-1,2,3-триазолом **16а**, то помимо ТТ **34а** образовывался (~10%) *о*-нитрофенил-1,2,3-триазол **35**.

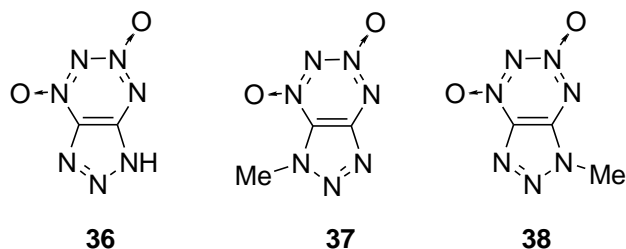
Поэтому целесообразным представляется проведение реакции в системе с меньшим количеством H_2SO_4 (Ac_2O , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$). В данном случае время реакции увеличивается до 3 ч, однако побочный продукт **35** практически не образуется.



ТТ **34b** образуется при циклизации 1-(*n*-нитрофенил)-1,2,3-триазола **16b** в стандартных условиях (Ac_2O , $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 2$, 1 ч) с выходом 49%.

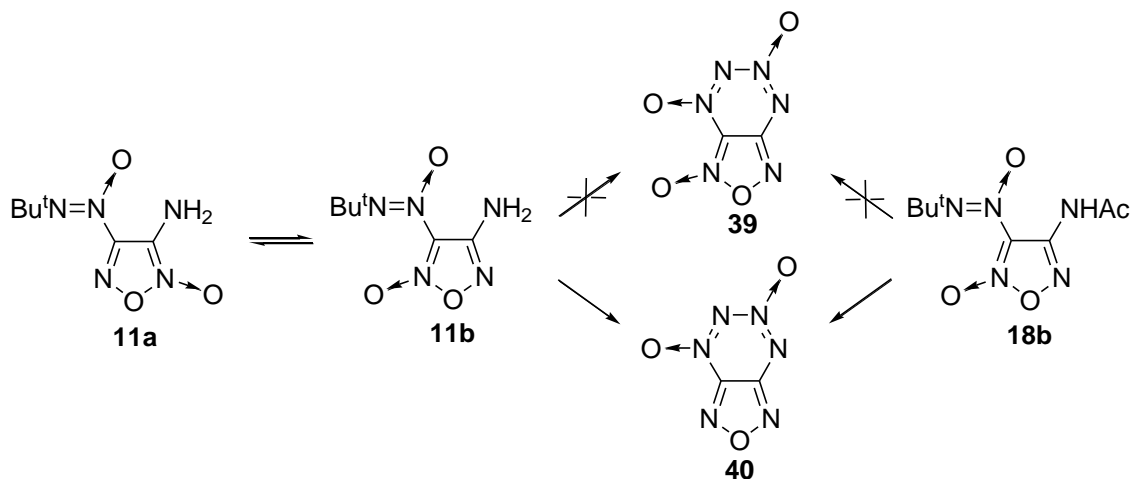


Синтез 1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида **36**, а также его метильных производных **37** и **38** рассмотрен в главе Б.3.

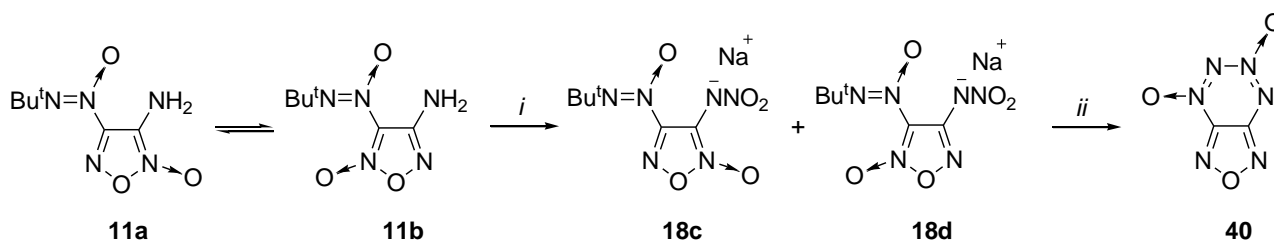


А.2.3. Изучение возможности синтеза 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида, аннелированного фуроксановым циклом

Замыкание равновесной смеси, содержащей ~25% фуроксана **11b**, системой реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ не приводит к ТДО, аннелированному фуроксановым циклом. При этом с выходом 8% образуется фуразантетразиндиоксид **40**. Попытка получить фуроксан **39** из соединения **18b** с системой реагентов $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ также не удалась.



Смесь натриевых солей нитраминофуроксанов **18c** и **18d**, при взаимодействии с системой $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ в течение 1.5 ч при 15–20 °С привела к ФТДО **40** с выходом 25%.

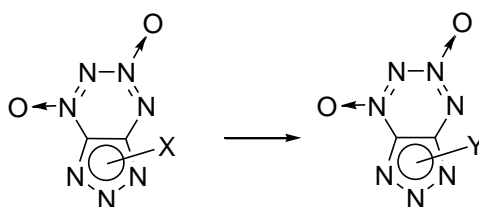


i: 1) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1)/MeCN, – 5 °С, 1 ч, 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$; *ii*: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$, 15–20 °С, 1.5 ч.

Б. СИНТЕЗ АННЕЛИРОВАННЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАЗИН-1,3-ДИОКСИДОВ. ВТОРОЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

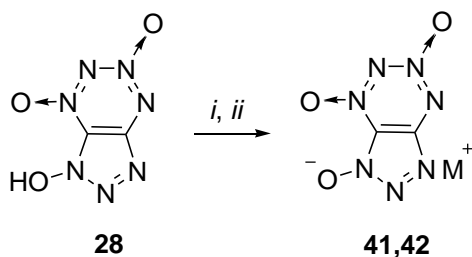
Поскольку прямым замыканием ТДО-цикла (синтетический подход **I**) нам удалось получить не все из намеченных целевых соединений (см. табл. 2), было разработано несколько методик, которые мы объединили в группу "синтетический подход **II**". Этот подход включает введение заместителей в уже сформированную триазоло-тетразиновую систему, а также замену одних заместителей на другие.

Синтетический подход II



Б.1. К- и Ag- соли 1-гидрокси-1,2,3-триазоло-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида

Реакцией ТТ **28** с MeOH раствором эквимольного количества KOH получена К-соль **41**, а с водным AgNO_3 – Ag-соль **42**.

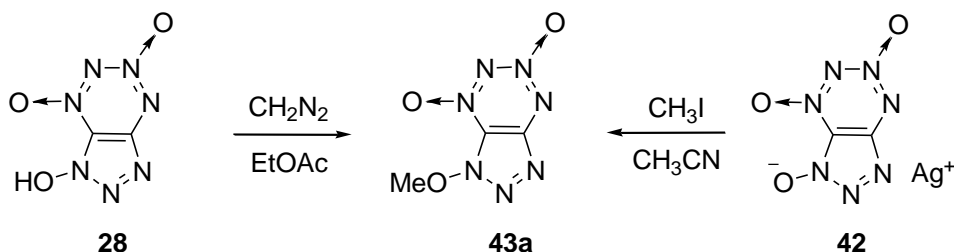


M = K (**41**), Ag (**42**)

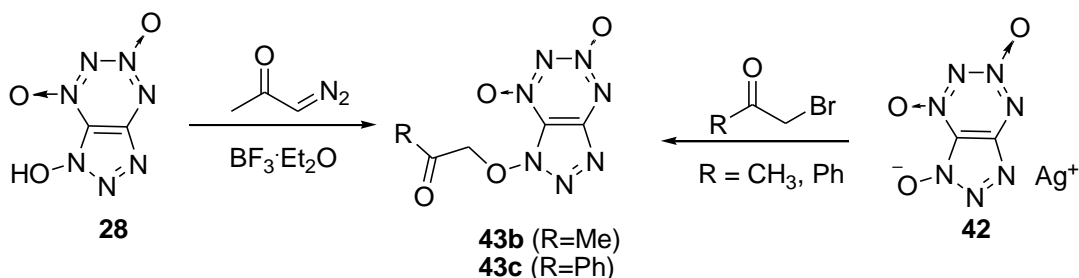
i: KOH (1 экв), MeOH ; *ii*: AgNO₃ (1 экв), H₂O

Б.2. Алкилирование 1-гидрокси-1,2,3-триазоло-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида

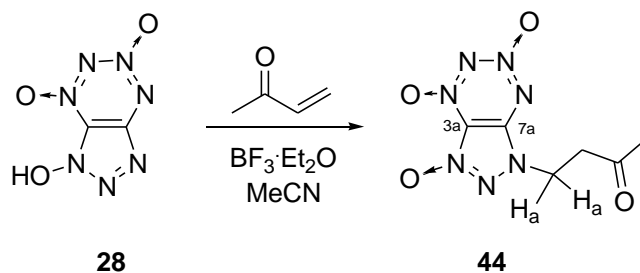
Метилирование ТТ **28** диазометаном приводит к получению *O*-метильного продукта **43a** (71%). Метилирование Ag-соли **42** иодистым метилом в ацетонитриле также даёт ТТ **43a** (85%). Положение метильной группы в ТТ **43a** подтверждено встречным синтезом.



Реакция ТТ **28** с диазоацетоном в сухом MeCN в присутствии BF₃·Et₂O также проходит по *O*-атому 1,2,3-триазол-1-оксидного цикла. ТТ **43b** получается с выходом 75%. В отсутствие BF₃·Et₂O реакция не идёт. Направление реакции Ag-соли **42** с бромацетоном или α-бромацетофеноном не изменяется — образуются *O*-продукты **43b** и **43c** с выходами 83% и 60%, соответственно.

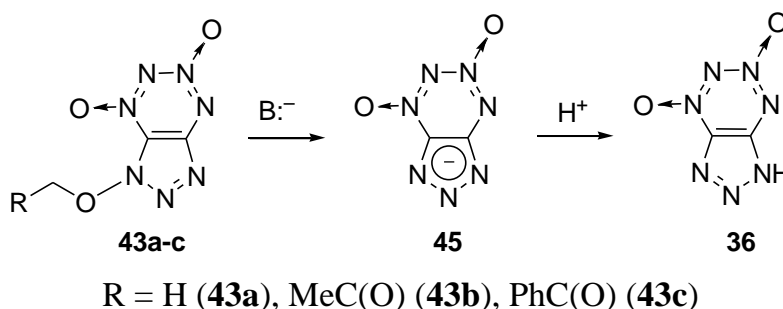


Реакция ТТ **28** с метилвинилкетонам в растворе MeCN приводит к *N*-замещенному ТТ **44**, однако при комнатной температуре реакция протекает очень медленно. Нами найдено, что добавление BF₃·Et₂O значительно ускоряет реакцию и ТТ **44** образуется с выходом 36%. Положение заместителя в ТТ **44** подтверждено спектрами ЯМР ¹H–¹³C НМВС, в которых наблюдается спин-спиновое взаимодействие протонов H_a заместителя с атомом C(7a) бицикла.

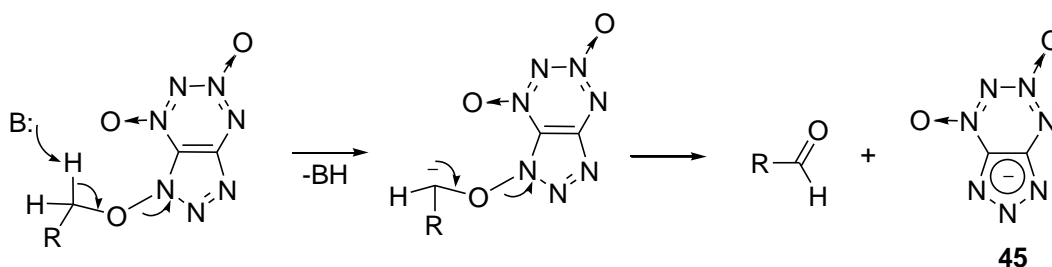


Б.3. Синтез 1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксида **36** из *O*-замещенных ТТ **43**

В процессе изучения химических свойств *O*-алкилированных ТТ **43a-c** нами был найден способ получения ТТ **45**, который заключается в обработке *O*-замещенных ТТ **43a-c** сильным основанием (Et_3N , MeONa) в растворе MeOH .

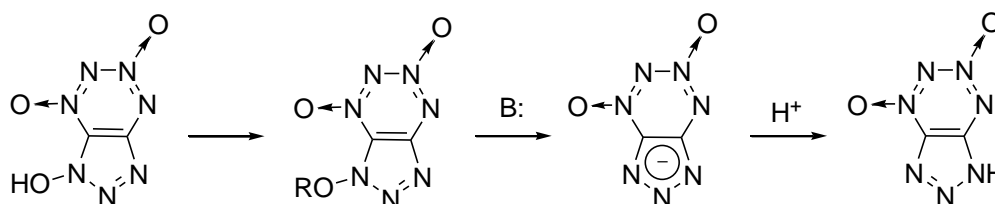


Механизм реакции, видимо, включает стадию отрыва протона с последующей ионной диссоциацией, приводящей к образованию аниона **45** и альдегида. Этот анион является настолько хорошо уходящей группой, что реакция легко проходит даже в случае *O*-метирированного ТТ **43a**.

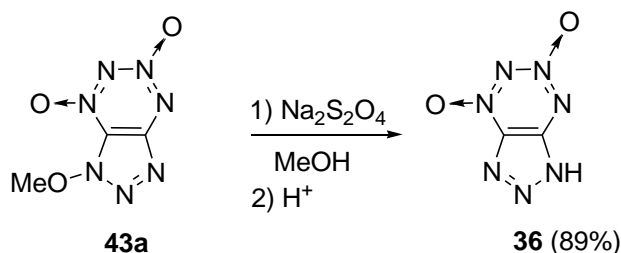


Отметим, что примеры реакций дезоксигенирования гетероциклов, протекающие по сходному механизму, описаны ранее в ряду 1-гидрокситетразола.

Таким образом, нами разработан метод дезоксигенирования гидрокситриазолотетразинов, протекающий по схеме:

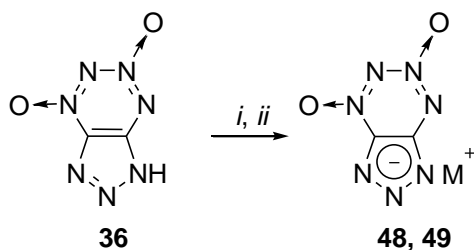


Также нами было найдено, что ТТ **36** образуется с выходом 89% при реакции *O*-метильного ТТ **43a** с Na₂S₂O₄ в 95% метиловом спирте при комнатной температуре. В препаративном отношении этот метод получения ТТ **36** наиболее удобный.



Б.4. К- и Ag- соли 1,2,3-триазоло-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида

Реакция ТТ **36** с MeOH раствором эквимольного количества КОН даёт К-соль **48**. Ag-Соль **49** получена при добавлении эквимольного количества AgNO₃ к водному раствору ТТ **36**.

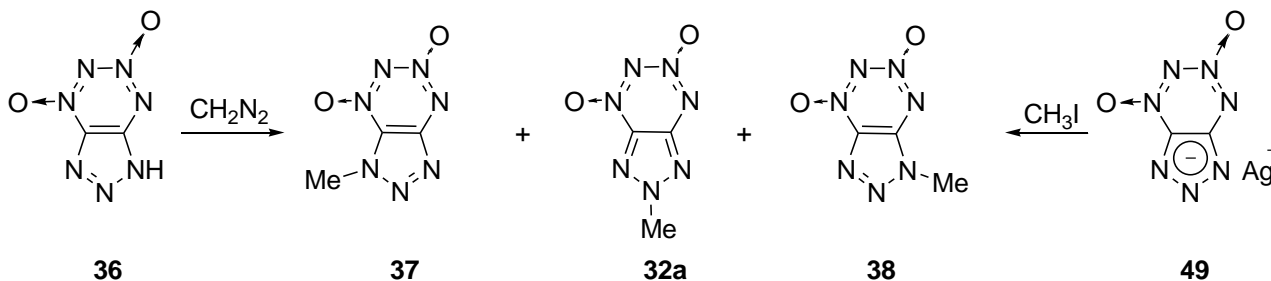


M = K (**48**), Ag (**49**)

i: KOH (1 экв), MeOH ; *ii*: AgNO₃ (1экв), H₂O

Б.5. Алкилирование 1,2,3-триазоло-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксида

Взаимодействие соединения **36** с диазометаном приводит к образованию смеси трёх изомеров с соотношением **37** : **32a** : **38** = 26 : 33 : 41 (ЯМР ¹H) с выходом 34%. Алкилирование Ag-соли **61** MeI в ацетонитриле также даёт смесь трёх изомеров в соотношении **37** : **32a** : **38** = 14 : 56 : 30 (ЯМР ¹H) с выходом 83%. Соединения разделяли с помощью хроматографии. Для доказательства строения ТДО **37** и **38** использовали двумерную ЯМР спектроскопию (HMBC ¹H-¹³C, HSQC ¹H-¹⁵N).



В. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Одной из задач данной работы было изучение термической стабильности полученных ТДО, а также выяснение взаимосвязи стабильности со структурой данных соединений. Термическая стабильность ТТ в основном оценивалась по поведению веществ при нагревании на столике Кофлера. Для ТТ **28** и **43а** термическая стабильность была также изучена в изотермических (манометр Бурдона) и неизотермических условиях (ДСК).

Полученные нами триазолотетразины (ТТ) оказались термически более стабильными соединениями, чем фуразано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид **40**, который начинает разлагаться при плавлении при 112 °С. Так наиболее близкие по строению хиноидные ТТ **32а-с** и **33** плавятся с разложением в диапазоне ~150—240 °С. Наиболее устойчивым оказался ТТ **33** с фенильным заместителем (т. разл. 236 °С).

Самым неустойчивым из полученных соединений оказался ТТ **32с** ($R = Bu^t$). Возможно, это связано с низкой температурой плавления этого соединения (т.пл. 151–152 °С, температура начала разложения – 154 °С) и лабильности продукта в расплаве.

Термическая стабильность ТТ **29а-с**, в которых ТДО цикл аннелирован 1,2,3-триазол-1-оксидным кольцом, выше, чем у бескислородных аналогов **32**. Эти соединения плавятся с разложением в диапазоне 208—231 °С. В то же время, как *O*-замещенные ТТ **43а-с**, так и *N*(1)-замещенные ТТ **30** (т. разл. 176—177 °С) и **44** (т. разл. 158—164 °С) несколько менее стабильны. Вероятно, первая стадия распада этих соединений предполагает не разрушение тетразин-1,3-диоксидного цикла как такового, а, например, реакции, включающие циклические переходные состояния с участием *H*-атомов алкильного заместителя или разрыв $N-OR$ связи в ТТ **30**, **43а-с** и **44**.

Неожиданным результатом оказалась относительно высокая стабильность незамещенных ТТ **28** (т.пл. 180–185 °С разл.) и ТТ **36** (т.пл. 163–173 °С разл.), содержащих кислый протон в своём составе. Обращает на себя внимание близкая стабильность *H*-форм и соответствующих *K*-солей **41** (т. нач. разл. 192 °С) и **48** (т. нач. разл. 203 °С) и *Ag*-солей **42** (т. нач. разл. 197 °С) и **49** (т. нач. разл. 192 °С). По-видимому, температура ~160–200 °С и характеризует устойчивость анионных гетероциклических систем соответствующих ТТ **28** и **36**, причём кислый атом водорода не ухудшает стабильность.

Г. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

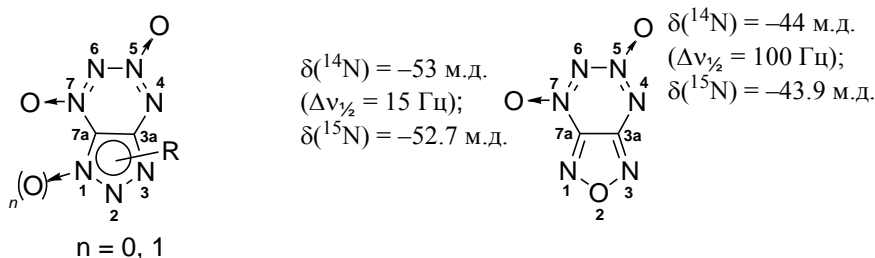
Для подтверждения структур новых соединений использовался комплекс физико-химических методов, включающий ЯМР 1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N и ИК спектроскопию,

масс-спектрометрию (электронный удар и масс-спектрометрию высокого разрешения (HRMS)), рентгеноструктурный анализ (РСА), а также элементный анализ.

Проведено полное отнесение сигналов полученных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и частичное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{14}N и ^{15}N . В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдается уширение сигнала углеродного атома C(7a), связанного с N-оксидным фрагментом ТДО-цикла, вызванное спин-спиновым взаимодействием ядер ^{13}C и ^{14}N . Для установления положения N-заместителя в 1,2,3-триазольных и 1,2,3-триазол-1-оксидных циклах применялись специальные методики (INEPT, ^1H - ^{15}N HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC).

В спектрах ЯМР ^{13}C всех триазол-1-оксидо-тетразинов сигнал атома C(7a), расположенного рядом с N→O фрагментом ТДО цикла, смещён в сильнополюную область, по сравнению с сигналом атома C(3a).

В спектрах ЯМР ^{14}N в ацетоне- d_6 или CDCl_3 наблюдаются два узких сигнала атомов азота N→O фрагментов ТДО кольца в области $\delta = -35 \div -60$ м.д. Сильнополюный сигнал, проявляется в области $\delta = -50 \div -61$ м.д., а слабополюный в области $\delta = -37 \div -43$ м.д., причём сильнополюный сигнал ($\Delta\nu_{1/2} = 45\text{—}120$ Гц), как правило в 2 раза шире, чем слабополюный ($\Delta\nu_{1/2} = 10\text{—}50$ Гц). Такая картина очень похожа на ту, что наблюдается в случае ФТДО, для которого было выполнено полное отнесение сигналов атомов азота ТДО кольца с использованием меченых атомов ^{15}N . В связи с этим мы отнесли более широкий сильнополюный сигнал атому N(5), а узкий сильнополюный сигнал атому N(7).



ВЫВОДЫ

1. Разработаны два подхода к синтезу 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов, аннелированных 1,2,3-триазольным и 1,2,3-триазол-1-оксидным ядрами. Первый подход заключается в формировании 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидного кольца на гетероциклах, содержащих амино- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы в соседних положениях, а второй включает трансформацию заместителей в уже сформированной триазоло-тетразиновой системе.
2. Разработаны методы дезоксигенирования 1-гидрокси-1*H*-[1,2,3]триазоло-[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-5,7-диоксида, приводящие к образованию 1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]-тетразин-4,6-диоксида.
3. Установлено, что алкилирование 1-гидрокси-1*H*-[1,2,3]триазоло-[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-5,7-диоксида приводит, в зависимости от реагентов, к образованию *O*- или *N*(1)-алкилированных продуктов.
4. Показано, что алкилирование 1*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-4,6-диоксидов протекает неселективно с образованием всех трёх возможных *N*-изомеров в 1,2,3-триазольном цикле.
5. Разработаны эффективные методы синтеза ряда гетероциклов, а именно фуроксанов, 1,2,3-триазолов и 1,2,3-триазол-1-оксидов, содержащих амино- и *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы в соседних положениях.
6. Получен первый диазокетон 1,2,3-триазольного ряда.
7. На примере превращений 4-ацетиамидо-3-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксана впервые показана возможность участия азоксигруппы в перегруппировке Боултона-Катрицкого.
8. Впервые получены фуроксаны с первичными нитраминными группами.
9. На примере циклизации 4-(нитрамино)-3-фенилфурксана в фуроксано-[3,4-*c*]циннолин-5-*N*-оксид подтверждено, что ион оксодиазония [R-N=N=O]⁺ на фуроксановом цикле с дистальным (относительно нитраминной группы) расположением экзоциклического *N*-оксидного атома кислорода, сохраняет способность к внутримолекулярным реакциям.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, М. С. Кленов, А. Ю. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 3. Синтез

- [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин-1,5-диоксидов // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, № 10, с. 2009–2013.
2. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, М. С. Кленов, А. Ю. Стреленко, В. А. Тартаковский. Генерация ионов оксодиазония. Сообщение 5. Синтез и реакционная способность 3-(*N*-нитроамино)-4-фенилфуроксана // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2012**, № 2, с. 349–352.
 3. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, М.И. Стручкова, В. А. Тартаковский. Амино(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)фуроксаны: синтез, изомеризация, перегруппировка *N*-ацетильных производных // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2013**, № 1, с. 118–123.
 4. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Синтез и восстановление 2-алкил-4-амино-5-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)-2*H*-1,2,3-триазол-1-оксидов // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2014**, № 1, с. 123–129.
 5. А. А. Воронин, В. П. Зеленов, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. Алкилирование 1-гидрокси-1*H*-[1,2,3]триазоло [4,5-*e*][1,2,3,4]тетразин-5,7-диоксида // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2014**, № 2, с. 475–479.
 6. А. А. Voronin, V. P. Zelenov, A. M. Churakov, Yu. A. Strelenko, I. V. Fedyanin, V. A. Tartakovsky. Synthesis of 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides annulated with 1,2,3-triazoles and 1,2,3-triazole 1-oxides // *Tetrahedron*, **2014**, № 18, p. 3018–3022.
 7. В. П. Зеленов, А. А. Лобанова, А. А. Воронин, А. М. Чураков. Синтез фуразано[3,4-с]циннолин-5-*N*-оксида и его нитропроизводных // *Тез. докл. Всеросс. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем»*, Москва, **2009**, с. 93.
 8. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский. Генерация оксодиазоний-катиона, связанного с фуроксановым циклом // *Труды Всеросс. научно-технической конф. «Успехи в специальной химии и химической технологии»*, Москва, **2010**, с. 54.
 9. В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский. Синтез [1,2,3]триазоло[4,5*e*][1,2,3,4]тетразинтриоксидов и их некоторые реакции // *Тез. докл. Всеросс. конф. посвященной памяти В.В. Бахирева, «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений»*, Бийск, **2011**, с. 22–23.
 10. А. В. Золиков, А. В. Буржава, С. П. Смирнов, В. П. Синдицкий, А. Б. Шереметев, В. П. Зеленов, А. А. Воронин, А. М. Чураков, "Термический распад производных 1,2,3,4-тетразин-4,6-ди-*N,N*-оксидов", *Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии" РХТУ*, **2013**, XXVII, № 2, с. 110–118.