

Синтез amino- и нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)тетразолов

Игорь Л. Далингер^{1*}, Александр В. Корманов¹, Ирина А. Вацадзе¹,
Ольга В. Серушкина¹, Татьяна К. Шкинева¹, Кирилл Ю. Супоницкий²,
Алла Н. Пивкина^{3,4}, Алексей Б. Шереметев¹

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: dalinger@ioc.ac.ru

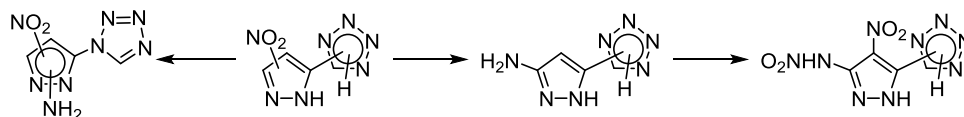
² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия; e-mail: kirshik@yahoo.com

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва 119991, Россия; e-mail: alla_pivkina@mail.ru

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",
Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Россия

Поступило 29.09.2016

Принято 27.10.2016



Изучено региоселективное введение нитрогрупп в структуру пиразола, содержащего в положении 3(5) 1- или 5-тетразольный заместитель. Синтезированы все возможные изомерные *C*-мононитропиразолы. Их восстановление дало соответствующие 3(5)-амино-5(3)-тетразолилпиразолы, нитрованием которых получены 3(5)-нитрамино-4-нитро-5(3)-тетразолилпиразолы. Взаимодействием 1-(нитропиразол-3(5)-ил)тетразолов с гидроксиламином-*O*-сульфокислотой получены соответствующие *N*-аминопроизводные.

Ключевые слова: нитропиразол, тетразол, *N*-аминирование, восстановление, нитрование, мультиядерный ЯМР, региоселективность, рентгеноструктурное исследование.

Пиразольный цикл широко используется для создания различных биологически активных соединений, компонентов красителей и люминофоров,¹ энергоемких материалов.² В современной химии пиразола все чаще в качестве эффективных строительных блоков выступают нитропиразолы.³ Мощное активирующее и направляющее влияние нитрогруппы в реакциях нуклеофильного замещения по атомам углерода пиразола, а также в электрофильных реакциях по незамещенному атому азота этого цикла существенно расширяет синтетические возможности *C*- и *N*-функционализации в ряду пиразолов.^{4–6}

Концепция создания гибридных⁷ молекул, являющихся комбинацией нескольких гетероциклов, широко используется в химии азотно-кислородных систем⁸ для придания целевым соединениям определенного комплекса свойств. При этом в ряде случаев удается не только оптимизировать определенное свойство, но и получить соединения с новыми свойствами, расширяющими их области применения.

В рамках этого подхода в последнее время наши исследования направлены на разработку методов синтеза и изучение реакционной способности гибридных гетероядерных пиразолсодержащих соединений, состоящих из полиазотистого ароматического гетероцикла и связанного с ним нитропиразольного цикла.^{9–12}

Учитывая многогранность областей использования производных тетразола,¹³ недавно нами разработан метод синтеза 1-(*N*-нитропиразолил)-1*H*-тетразолов – нового типа гетероядерных *N*-нитропиразолов.⁹ В развитие этих исследований представлялось целесообразным синтезировать и изучить соединения, являющиеся комбинацией тетразольного и *N*-незамещенного пиразольного циклов с нитрогруппами при атомах углерода последнего. Цель настоящей работы – разработка эффективных методов синтеза таких соединений (рис. 1), где указанные циклы соединены связью *C*–*N* (тип **A**) или *C*–*C* (тип **B**), и изучение их свойств.

Следует отметить, что в литературе описано всего два таких соединения, а именно 1- и 5-(4-нитро-1*H*-

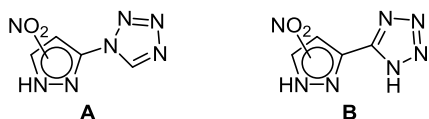
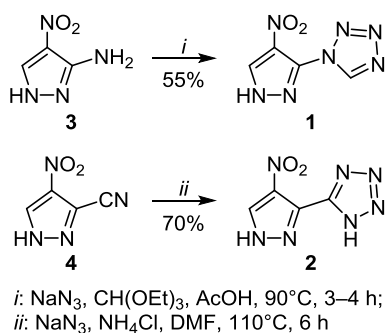


Рисунок 1. Типы целевых пиразолилтетразолов А и В.

пиразол-3(5)-ил)тетразолы (1)⁹ и (2).¹⁴ Как демонстрирует схема 1, ключевой стадией литературных методов формирования гетероядерной системы является образование тетразольного цикла из соответствующих амино- и цианопиразолов **3** и **4**, уже содержащих нитрогруппу. Альтернативным методом синтеза нитропроизводных 1- и 5-(пиразолил)тетразолов типа **A** и **B** может служить широко используемая для получения нитропиразолов реакция нитрования.³

Схема 1



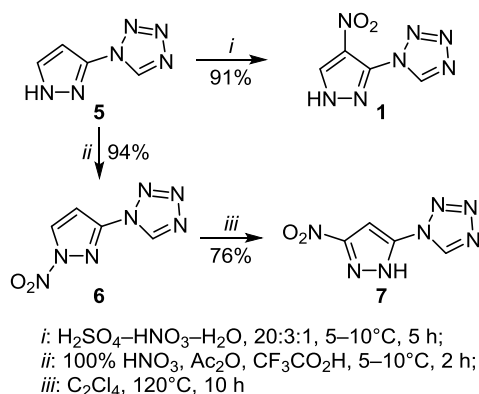
Известно, что прямое кислотное нитрование позволяет эффективно вводить нитрогруппу в положение 4 пиразольного цикла, тогда как *N*-нитрование ацилнитратами с последующей термоизомеризацией *N*-нитропиразолов является универсальным методом синтеза 3(5)-нитропиразолов.^{3,15} Комбинация этих двух методов позволяет получать динитропиразолы. Возможность использования аналогичных подходов для получения изомерных пиразолилтетразолов изучена в настоящей работе.

Мы начали свое исследование с нитрования 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразола (**5**).⁹ Тетразол как заместитель обладает сильным электроноакцепторным эффектом,¹⁶ дезактивируя связанный с ним пиразольный цикл к электрофильной атаке. Учитывая это, мы попытались применить для нитрования пиразола **5** условия, аналогичные тем, что использовались при нитровании 3(5)-нитропиразола до 3(5),4-динитропиразола¹⁷ (конц. H₂SO₄ и HNO₃, 100 °C, 4 ч). Однако в этих условиях происходит полная деструкция исходного соединения, которая сопровождается интенсивным газовыделением и выбросом реакционной смеси. Использование чистой конц. HNO₃ (20–25 °C, 8 ч) приводит лишь к медленному разложению пиразола **5**, образование нитропроизводного **1** не фиксируется (контроль спектроскопией ЯМР ¹H).

Нами впервые показано, что нитрование пиразолов, содержащих сильный электроноакцепторный заместитель, может успешно протекать в мягких условиях. Оказалось, что нитропиразол **1** может быть получен с

высоким выходом из соединения **5** при обработке нитрующей смесью, состоящей из H₂SO₄, HNO₃ и H₂O в соотношении 20:3:1, не при нагревании, а, наоборот, при охлаждении до 5–10 °C и выдерживании в течение 5 ч (схема 2). В то же время увеличение продолжительности реакции до 48 ч приводит к полной деструкции соединения **1**. Известно, что пиразольный цикл исключительно устойчив в реакциях нитрования,^{3,15} поэтому наблюдаемая деструкция соединений **1** и **5**, очевидно, обусловлена лабильностью тетразольного фрагмента этих молекул. Тем не менее в найденном нами узком интервале условий процесс образования продукта **1** превалирует над деструктивными реакциями.

Схема 2

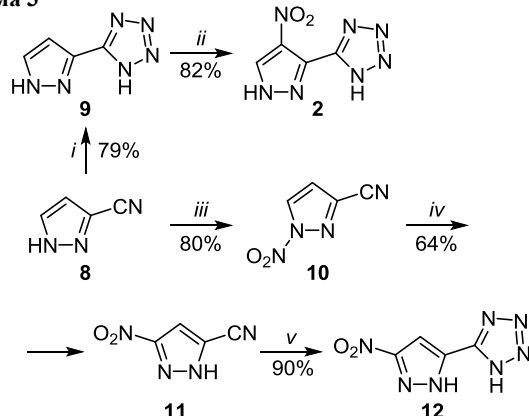


Значительный интерес для химии нитропиразолов представляют незамещенные по положению С-4 3(5)-нитропиразолы из-за высокой реакционной способности атома С-4 в реакциях электрофильного замещения и, в частности, нитрования.^{3,15} Как уже упоминалось выше, хорошо известным методом получения 3(5)-нитропиразолов является перегруппировка *N*-нитропиразолов при термолизе их разбавленных растворов в высококипящих растворителях. Необходимый для осуществления этой реакции *N*-нитропиразол **6** с выходом 94% получен нами ранее *N*-нитрованием пиразола **5** ацетилнитратом.⁹ При изучении термолиза 5–10% растворов нитропиразола **6** оказалось, что использование в качестве растворителя бензонитрила, анизола, *o*-дихлорбензола при температуре 160–180 °C, то есть условий изомеризации 1,3-динитропиразола в 3,5-динитропиразол,¹⁷ приводит к полному разложению нитропиразола **6**. Однако использование тетрахлорэтилена в качестве растворителя при температуре 120 °C не только позволило получить целевой 3(5)-нитропиразол **7** с высоким выходом (схема 2), но и выделить это соединение из реакционной смеси простым фильтрованием.

Такие же подходы к синтезу изомерных мононитропроизводных использованы для получения 4- и 3(5)-нитропроизводных гетероядерной системы типа **B**. Ключевым соединением для их осуществления является *C,N*-незамещенный 5-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)тетразол (**9**) (в 1*H*- или 2*H*-форме). В работе¹⁸ описан его синтез из 3(5)-цианопиразола (**8**) в ДМФА действием NaN₃–ZnBr₂ при 170 °C в условиях микроволнового излучения.

Однако кроме спектра ЯМР ^1H других характеристик пиразолилтетразола **9** не приведено. Проведенное нами исследование показало, что для синтеза соединения **9** из цианопиразола **8** возможно использование более мягких условий. Так, обработка нитрила **8** системой $[\text{Et}_3\text{NH}^+\text{N}_3^-]$ в кипящем толуоле¹⁹ (то есть при 110 °С) позволила получить соединение **9** с выходом 79% (схема 3).

Схема 3



- i*: NaN_3 , $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$, PhH, 110 °С, 10 h;
ii: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, 20:3:1, rt, 24 h;
iii: 100% HNO_3 , Ac_2O , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 5–10 °С, 2 h;
iv: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 120 °С, 4 h; 140 °С, 10 h;
v: NaN_3 , $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$, PhH, 110 °С, 8 h

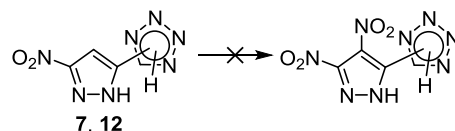
При изучении нитрования пиразола **9** оказалось, что применение условий, найденных нами для синтеза соединения **1**, столь же эффективно и в этом случае. При комнатной температуре реакция заканчивается за 1 сут с образованием 4-нитропроизводного **2** с выходом 82% (схема 3). В то же время попытка *N*-нитрования ацетилнитратом в различных условиях⁹ пиразола **9** для получения соответствующего *N*-нитропиразола неожиданно закончилась неудачей – произошло полное разложение реакционной смеси с интенсивным газо-выделением. Возможной причиной этого является наличие в тетразольном цикле соединения **9** незамещенного атома азота, что в условиях *N*-нитрования могло привести к образованию нестабильного "*N*-нитротетразола".

Поэтому для получения 3(5)-нитропроизводного типа **B** нами использован подход, ранее описанный для синтеза его 4-нитроизомера (схема 1),¹⁴ где ключевой стадией формирования 5-(пиразолил)тетразольной системы является (3+2)-циклоприсоединение HN_3 к цианопиразолу, уже содержащему группу NO_2 . Необходимый для этого 3(5)-нитро-5(3)-цианопиразол (**11**) получен нами *N*-нитрованием нитрила **8** с последующей термоизомеризацией 1-нитро-3-цианопиразола (**10**) (схема 3) с суммарным выходом продукта ~ 50%. Синтез целевого 5-(3(5)-нитро-1*H*-пиразол-5(3)-ил)-тетразола (**12**) осуществлен так же, как и получение его аналога – пиразола **9**, не содержащего нитрогруппы (схема 3). Таким образом на основании нитрования пиразольного цикла в сочетании с перегруппировкой

N-нитропроизводных нами разработаны эффективные методы синтеза всех возможных *C*-мононитропроизводных 1- и 5-(пиразол-3(5)-ил)тетразолов типа **A** и **B**.

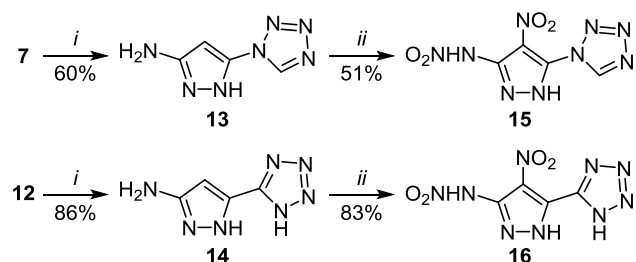
Как уже указывалось выше, наличие незамещенного атома углерода *C*-4 в 3(5)-нитропроизводных **7**, **12** теоретически позволяет ввести еще одну нитрогруппу с помощью кислотного нитрования. Однако наличие двух сильных электроакцепторных заместителей (нитрогруппы и тетразольного цикла) при пиразольном цикле приводит к его значительной дезактивации по отношению к нитрующим реагентам. Наши попытки ввести в положение 4 вторую нитрогруппу (схема 4) оказались безуспешными. В мягких условиях (HNO_3 , $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$, 20–50 °С) соединения остаются в реакционной смеси в неизменном виде, тогда как в жестких условиях ($\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, 90–110 °С) они разлагаются.

Схема 4



В поисках других путей получения динитропроизводных гетеросистем **A** и **B** было решено уменьшить электроакцепторность пиразольного цикла за счет восстановления 3(5)-нитрогруппы. Обработка нитропроизводных **7** и **12** гидразином в присутствии солей железа²⁰ позволила получить желаемые амины **13** и **14** (схема 5). Введение аминогруппы в пиразольный цикл коренным образом изменило его реакционную способность. Нитрование соединений **13** и **14** в мягких условиях ($\text{HNO}_3\text{-CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 5–10 °С) позволило одновременно ввести две нитрогруппы: одну – в положение 4 пиразольного цикла, другую – в аминогруппу (схема 5). Причем выход продуктов нитрования зависит от того, как связаны гетероциклы в молекуле. В случае, когда тетразольный цикл присоединен к пиразолу связью *C*-*N*, то есть является более электроакцепторным заместителем, выход нитронитраммина **15** составляет 51%. В то же время нитрование соединения **14**, где тетразольный цикл присоединен связью *C*-*C*, то есть оказывает меньшее электроакцепторное влияние, происходит более эффективно, приводя к динитропродукту **16** с выходом 83%.

Схема 5



- i*: N_2H_4 , $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C, EtOH, H_2O , 70 °С, 9 h;
ii: 100% HNO_3 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 5–10 °С, 2 h

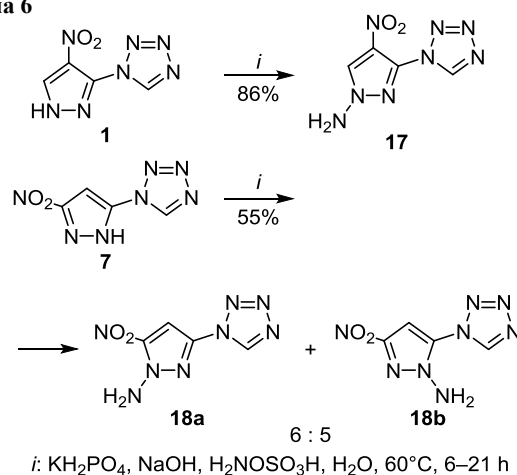
Наличие незамещенного эндоциклического атома азота в пиразольном цикле создает дополнительные возможности его функционализации под действием электрофильных реагентов. Одним из важных направлений *N*-функционализации нитропиразольного цикла является *N*-аминирование, позволяющее получать соединения с дополнительной высокореакционно-способной *N*-аминогруппой, что широко используется в органическом синтезе^{4,21,22} и, в частности, для получения высокоэнергетических соединений.^{23–26} Эти реакции обычно проводят в щелочной среде, где из соответствующего NH-пиразола генерируется высоко-нуклеофильный анион. Однако такие анионы являются амбидентными, что может приводить к получению смеси региоизомерных продуктов. Изучение регио-селективности таких реакций важно для планирования целенаправленного синтеза соединений с различным комплексом свойств. В большинстве описанных до настоящего времени примерах *N*-аминирование моно- и динитропиразолов приводило к преимущественному образованию одного изомера.^{4,22,26,27} При этом направление реакции определяется нитрогруппой – атаке подвергается наиболее удаленный от нее атом азота цикла.

Недавно нами показано, что при наличии в 4- и 3(5)-нитропиразолах в положении 5(3) такого электроноакцепторного заместителя, как фуразанильный фрагмент, доминирующее ориентирующее влияние нитрогруппы на *N*-аминирование сохраняется. Однако при этом в реакциях все же образуется значительное количество минорного региоизомера, появление которого обусловлено ориентирующим влиянием фуразанильного заместителя.¹² В продолжение этой работы нами изучено *N*-аминирование 4-нитро- и 3(5)-нитропроизводных 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразолов **1** и **7**. Реакцию проводили в условиях, аналогичных использованным ранее для *N*-аминирования (1*H*-пиразол-3(5)-ил)-фуразанов,¹² что удобно для сравнения результатов.

Оказалось, что при *N*-аминировании 4-нитропиразола **1** гидросиламин-*O*-сульфо кислотой в водном фосфатном буферном растворе на основе NaOH и KH₂PO₄ в течение 6 ч в качестве единственного продукта реакции с высоким выходом образуется только амин **17** (схема 6). В этом случае 4-нитрогруппа и 3(5)-тетразольный заместитель в пиразольном цикле оказывают согласованное влияние на реакцию: образуется единственный изомер с *N*-заместителем, наиболее удаленным как от нитрогруппы, так и от тетразольного цикла. Сила направляющего влияния *N*-тетразольного цикла существенно превосходит таковую фуразанильного заместителя, в случае которого образуется 20% изомера с близкорасположенной к ядру фуразана аминогруппой. Судя по результату, *N*-тетразольный заместитель по ориентирующему эффекту сравним с 3(5)-нитрогруппой в 3(5),4-динитропиразоле, *N*-аминирование которого также приводит к единственному изомеру.^{22,26}

Действительно, рассчитанный (подробности ниже) заряд на нитропиразольном цикле, характеризующий степень электроноакцепторного влияния заместителя R

Схема 6

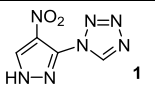
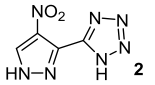
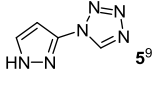
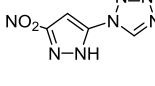
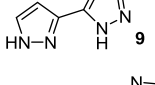
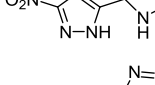
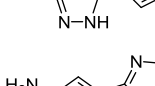
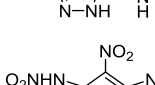
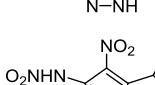
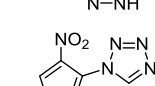
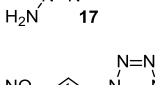
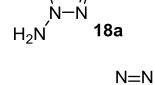
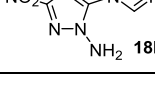


в 3(5)-*R*-4-нитропиразолах (где R = H, NO₂, CN, 4-фуразанил, 1-тетразолил), указывает на то, что влияние *N*-тетразольного заместителя практически равно влиянию нитрогруппы и существенно выше эффекта фуразанильного заместителя. Получен следующий ряд в порядке увеличения электроноакцепторного влияния заместителя (в скобках – заряд): H (–0.102) < 4-фуразанил (–0.022) < CN (+0.146) < NO₂ (+0.433) < 1-тетразолил (+0.467).

Иначе проходит *N*-аминирование 3(5)-нитропиразола **7** (схема 6). Наличие двух сильных электроноакцепторных заместителей рядом с атомами азота цикла приводит к снижению нуклеофильности соответствующего аниона, что отражается в уменьшении выхода продукта аминирования **18** до 55% в сравнении с выходами соответствующего продукта **17** (86%) даже при увеличении времени реакции до 21 ч. Более того, конкурентное сравнимое по силе ориентирующее влияние нитрогруппы и тетразольного цикла приводит к образованию смеси региоизомеров **18a**/**18b** с преобладанием 5-нитроизомера **18a**, что находится в согласии с вышеприведенным расчетом. Такое направление *N*-аминирования в ряду нитропиразолов с образованием в продуктах реакции более 50% 5-нитроизомера установлено нами впервые. Отметим, что в случае 3(5)-фуразанильного заместителя в продуктах реакции фиксировалось менее 25% 5-нитроизомера.¹²

Строение всех пиразолилтетразолов подтверждено спектральными методами (табл. 1). При отнесении сигналов в спектрах ЯМР ¹H использовалась известная в ряду пиразолов закономерность, согласно которой сигналы атомов водорода пиразольного цикла обычно располагаются в последовательности δ(H-5) > δ(H-3) > δ(H-4).³ Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹³C осуществлялось на основании того, что атом углерода, связанный с нитрогруппой, сильно уширен из-за квадрупольной релаксации ¹³C–¹⁴N, а наибольшая интенсивность среди сигналов ароматических атомов углерода у сигнала третичного атома. В ряду *N*-незамещенных производных **1**, **2**, **7**, **12–16**, способных к таутомеризации, для отнесения химических сдвигов атомов углерода использовалось правило δ(C-3) > δ(C-5) > δ(C-4).³

Таблица 1. Спектральные характеристики производных 1-[1H-пиразол-3(5)-ил]- и 5-[1H-пиразол-3(5)-ил]-1H-тетразолов (ДМСО-*d*₆)

Соединение	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Спектр ЯМР ¹³ C, δ, м. д.				Спектр ЯМР ¹⁴ N, δ, м. д. (NO ₂)
		C-3	C-4	C-5	C тетразол	
 1	9.25 (1H, с, H-5); 10.05 (1H, с, H тетразол); 14.80 (1H, уш. с, NH)	135.6	128.0 (уш. с)	132.5	145.4	-22.6
 2	9.15 (1H, с, H-5); 14.69 (1H, уш. с, NH)	132.3	133.5 (уш. с)	132.0	148.0	-20.8
 5 ⁹	6.79 (1H, с, H-4); 8.05 (1H, с, H-5); 9.98 (1H, с, H тетразол)	142.8	97.8	131.6	142.2	-
 7	7.70 (1H, с, H-4); 10.10 (1H, с, H тетразол)	152.0 (уш. с)	96.6	139.6	143.4	-27.4
 9	6.89 (1H, с, H-4); 8.01 (1H, с, H-5); 13.58 (1H, уш. с, NH); 16.82 (1H, уш. с, NH)	137.1	104.9	130.9	150.2	-
 12	7.50 (1H, с, H-4); 13.28 (1H, уш. с, NH)	156.0 (уш. с)	101.9	131.8	149.1	-16.5
 13	5.55 (2H, с, NH ₂); 5.70 (1H, с, H-4); 9.85 (1H, с, H тетразол); 12.00 (1H, уш. с, NH)	150.0	80.0	142.5	141.6	-
 14	5.50 (2H, уш. с, NH ₂); 5.87 (1H, с, H-4); 12.20 (1H, уш. с, NH)	150.5	87.3	136.3	150.1	-
 15	10.00 (с, H тетразол)	143.4	116.8 (уш. с)	136.1	145.8	-20.2
 16	-	140.0	125.5 (уш. с)	130.4	147.4	-28.2
 17	7.30 (2H, с, NH ₂); 9.04 (1H, с, H-5); 10.02 (1H, с, H тетразол)	131.9	126.0 (уш. с)	131.2	145.4	-24.6
 18a	7.44 (2H, с, NH ₂); 7.74 (1H, с, H-4); 10.07 (1H, с, H тетразол)	135.9	97.3	142.4 (уш. с)	142.8	-30.1
 18b	7.13 (2H, с, NH ₂); 7.71 (1H, с, H-4); 9.98 (1H, с, H тетразол)	149.8 (уш. с)	99.2	131.6	145.3	-24.8

Полученные данные позволяют выявить ряд закономерностей в спектрах ЯМР ¹³C 1-(пиразолил)- и 5-(пиразолил)тетразолов, полезных для установления строения новых соединений этого типа. Так, наличие 1-тетразольного заместителя в положении 3(5) пиразольного цикла приводит к слабому сдвигу сигнала пиразольного атома углерода, несущего этот заместитель, на 3–8 м. д. более сильному, чем наличие 5-тетразольного заместителя, что говорит о более выраженном электроноакцепторном влиянии C–N-свя-

занного тетразольного фрагмента на распределение электронной плотности в пиразоле.

Введение нитрогруппы в пиразольный цикл вызывает слабый сдвиг сигнала атома углерода, несущего эту нитрогруппу. Для атома C-4 пиразола этот сдвиг составляет ~ 28–30 м. д., тогда как для атома C-3 это значение несколько ниже – 19–20 м. д., что соответствует закономерностям, типичным для моноциклических нитропиразолов.³ Замена 3(5)-нитрогруппы на аминогруппу практически не сказывается на хими-

ческом сдвиге связанного с ней атома углерода, однако приводит к сильнопольному сдвигу сигнала соседнего с ним атома углерода C-4 на 14–16 м. д.

Введение нитрогруппы в 3(5)-аминопиразолы **13**, **14** по атому C-4 углерода и группе NH₂ вызывает сильный слабопольный сдвиг сигнала атома углерода C-4 на 36–38 м. д. в спектрах соответствующих продуктов **15**, **16** с одновременным сильнопольным сдвигом сигнала атома углерода, несущего группу NHNO₂ на 6–11 м. д. Аналогичное явление наблюдалось нами в ряду моноциклических нитропиразолов: $|\Delta\delta(\underline{\text{CNH}}_2) - \delta(\underline{\text{CNHNO}}_2)| = 9\text{--}13$ м. д.²⁸

Для *N*-аминопроизводных **17**, **18a,b** при отнесении сигналов и установлении строения использовалась закономерность, установленная нами на примере аналогичных *N*-аминопроизводных 3(5)-фуразанил-нитропиразолов,¹² согласно которой для 4-нитро-региоизомеров с удаленными друг от друга C- и N-заместителями $|\Delta\delta(\text{C-3}) - \delta(\text{C-5})|$ составляет ~ 1 м. д. А в случае 3(5)-нитрорегиоизомеров эта разность на 10–12 м. д. меньше, чем у *N*-аминопроизводных со сближенными C- и N-заместителями. Применимость этого правила для соединения **18b** подтверждена с помощью 2D корреляционной спектроскопии ¹H–¹H NOESY, где наблюдается корреляция атома водорода H-5 тетразольного цикла (δ 9.98 м. д.) с атомами водорода *N*-аминогруппы, что указывает на их пространственную сближенность (рис. 2). У другого изомера этой пары, соединения **18a**, такая корреляция отсутствует.

Строение соединений **1** и **17** также однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Симметрично независимая часть элементарной ячейки обоих соединений содержит по одной молекуле, общий вид которых приведен на рис. 3. В молекуле соединения **1** нитрогруппа копланарна пиразольному циклу, а тетразольный фрагмент развернут на 49°. Распределение длин связей внутри пиразольного цикла свидетельствует о преимущественной делокализации распределения электронной плотности между атомом N(1) и нитрогруппой (табл. 2). При переходе от соединения **1** к его аминопроводному **17** ориентация нитрогруппы не изменяется. Аминогруппа развернута перпендикулярно циклу, как и в ранее исследованных *N*-аминогетероциклах.^{12,21,25,26,29} Распределение длин связей пиразольного цикла в соединениях **1** и **17** меняется незначительно: несколько уменьшается делокализация между атомом N(1) и нитрогруппой и укорачивается связь C(2)–C(3). Последнее может быть связано с различной ориентацией тетразольного фрагмента, который в соединении **17** развернут перпендикулярно пиразольному циклу. Такой разворот обусловлен, по-

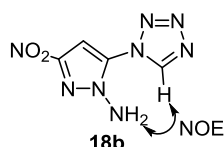


Рисунок 2. Схема корреляций в спектре ¹H–¹H NOESY соединения **18b**.

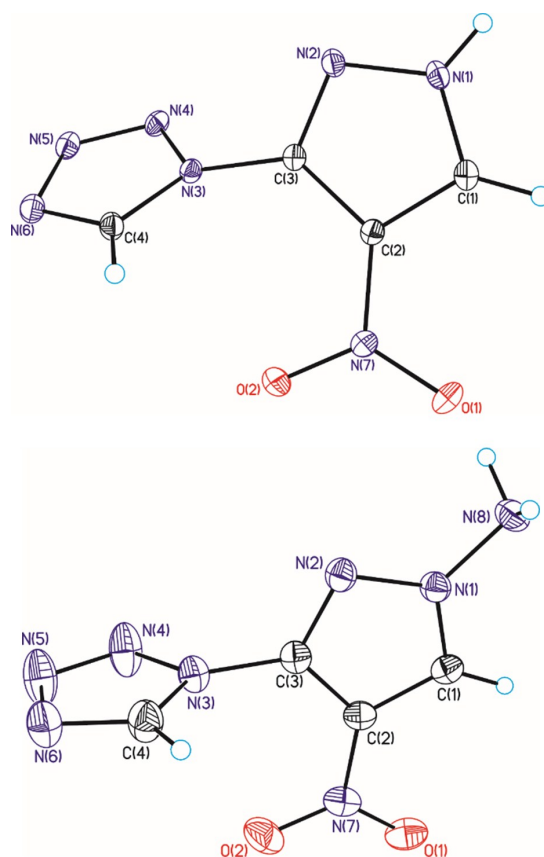


Рисунок 3. Молекулярные структуры соединений **1** (вверху) и **17** (внизу) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

видимому, влиянием кристаллической упаковки и, очевидно, не может быть связан со стерическим эффектом аминогруппы.

Для объяснения наблюдаемой ориентации тетразольного цикла мы провели конформационный анализ молекулы **1**, вращая торсионный угол C(2)–C(3)–N(3)–C(4) в диапазоне 0–180° (симметрично независимая область угла) с шагом 10°. Эти и последующие расчеты проводили в приближение M052X/aug-cc-pvdz, успешно использованном нами ранее для расчета пространственного строения азотсодержащих гетероциклов и полинитросоединений.³⁰ Анализ внутримолекулярных контактов, их энергетики и зарядового распределения проводили в рамках топологической теории Р. Бейдера.³¹

Таблица 2. Длины связей (Å) в пиразольном фрагменте и относительная ориентация циклов (град.) в молекулах **1** и **17**

Связь или угол	Соединение 1	Соединение 17
C(3)–N(3)	1.410(2)	1.412(2)
N(1)–C(1)	1.333(2)	1.336(2)
C(1)–C(2)	1.383(2)	1.377(2)
C(2)–C(3)	1.411(2)	1.405(2)
C(3)–N(2)	1.323(2)	1.324(2)
N(1)–N(2)	1.359(2)	1.359(2)
C(2)–C(3)–N(3)–C(4)	49.0(2)	–91.1(2)

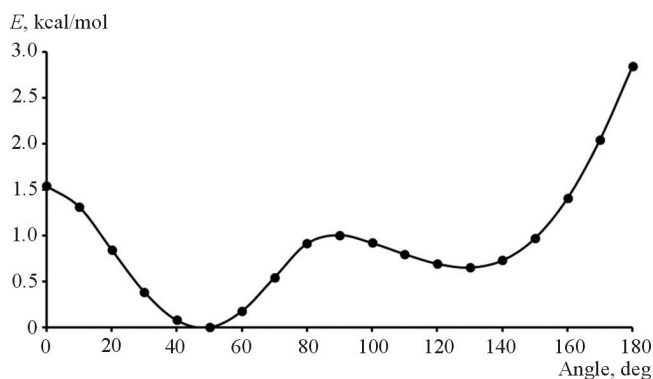


Рисунок 4. Зависимость относительной конформационной энергии (E) от значения торсионного угла $C(2)–C(3)–N(3)–C(4)$ для соединения **1**.

Зависимость конформационной энергии от значения угла $C(2)–C(3)–N(3)–C(4)$ приведена на рис. 4. Лишь при приближении угла к значению 180° конформационная энергия несколько возрастает (вследствие стерических эффектов), в то время как в диапазоне $0–160^\circ$ ($0 \div -160^\circ$) различие в энергии не превышает 1.5 ккал/моль, что соизмеримо с энергией межмолекулярных взаимодействий. Для объяснения предпочтительности неплоской конформации как в кристаллической структуре, так и для изолированной молекулы проводили полную оптимизацию без ограничения по варьируемому торсионному углу. Топологический анализ показал, что неплоское строение стабилизируется невалентным взаимодействием $n–\pi^*$ между нитрогруппой и тетразольным циклом (сопроводительные материалы). Можно заключить, что в случае соединения **1** его кристаллическая структура определяется в основном внутримолекулярными силами, в то время как кристаллическое строение соединения **17** в значительной степени зависит от влияния кристаллической упаковки.

В заключение следует отметить, что в результате проведения исследования разработаны новые эффективные методы синтеза N -незамещенных изомерных 1-(нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразолов и 5-(нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)тетразолов, основанные на C - и N -нитровании пиразольного цикла. В результате изучения N -аминирования 4- и 3(5)-нитропроизводных впервые установлено сильное ориентирующее влияние электрооакцепторного 3(5)-заместителя в пиразольном цикле, сравнимое с влиянием нитрогруппы. Выявлены спектральные закономерности, характерные для региоизомерных нитропроизводных, что может быть использовано при установлении строения более сложных соединений.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker ALPHA в таблетках КВг. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **15** зарегистрирован на приборе Bruker AV-600 с частотой 150 МГц, 2D спектры $^1\text{H}–^1\text{H}$ NOESY соединений **18a,b** зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500 МГц). Остальные спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N – на приборе Bruker AM-300 (300, 75 и 21 МГц

соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$ при 25°C . Химические сдвиги атомов ^1H и ^{13}C приведены относительно ТМС, атомов ^{14}N – относительно MeNO_2 (δ 0.0 м. д.). Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MATINCOS 50 (прямой ввод, ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электро-распылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroOTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer Series II 2400. Температуры плавления и начала разложения соединений **1**, **2**, **7**, **12**, **15** и **16** определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Netzsch Jupiter 449 F3, скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$ (сопроводительные материалы). Температуры плавления остальных соединений определены по Кофлеру на столике Voetius (скорость нагрева $4^\circ/\text{мин}$) и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silicagel 60 F_{254} . Исходные 1-(1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (**5**), 1-(1-нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (**6**) получены по разработанной нами методике,⁹ 3(5)-циано-пиразол (**8**) – по литературной методике.¹⁸

Синтез соединений 1 и 2 нитрованием соответствующих пиразолилтетразолов 5 и 9 (общая методика). К смеси 10 мл 92% H_2SO_4 , 1.5 мл конц. HNO_3 и 0.6 мл H_2O при $5–10^\circ\text{C}$ добавляют 2.00 г (15 ммоль) пиразолилтетразола **5** или **9**. В случае соединения **1** перемешивают при $5–10^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, в случае соединения **2** перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную смесь выливают в 50 мл ледяной воды, отфильтровывают выпавший осадок, промывают холодной водой, сушат на воздухе.

1-(4-Нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (1). Выход 2.42 г (91%), светло-желтые пластинчатые кристаллы, т. разл. 199°C ($\text{EtOH}–\text{H}_2\text{O}$, 1:1) (т. пл. $208–209^\circ\text{C}$).⁹

5-(4-Нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)тетразол (2). Выход 2.19 г (82%), белый порошок, т. разл. 240°C (EtOH) (т. пл. $239–240^\circ\text{C}^{14}$). Масс-спектр, m/z : 181 $[\text{M}]^+$, 153 $[\text{M}–\text{N}_2]^+$. Найдено, %: С 26.67; Н 1.63; N 54.09. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

1-(5(3)-Нитро-1*H*-пиразол-3(5)-ил)-1*H*-тетразол (7). К 600 мл тетрагидрофурана добавляют 10.8 г (59.7 ммоль) пиразола **6**, нагревают до 120°C и выдерживают при этой температуре в течение 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и растворяют в 100 мл воды, содержащей 10 г NaHCO_3 , отфильтровывают от нерастворившегося осадка пиразола **6**. Водный раствор подкисляют конц. HCl до pH 1, экстрагируют Et_2O (4×100 мл) и органический слой сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении до ~ 100 мл. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 8.2 г (76%), желтый порошок, т. разл. 179°C ($\text{EtOH}–\text{H}_2\text{O}$, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3126 (ср), 2799 (сл), 2748 (сл), 1551 (с), 1505 (с), 1493 (с), 1459 (ср), 1398 (с), 1369 (сл), 1350 (с), 1214 (ср), 1088 (ср), 946 (ср), 816 (ср). Масс-спектр, m/z : 182 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 26.62; Н 1.61; N 54.21. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_2$. Вычислено, %: С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

1-Нитро-1H-пиразол-3-карбонитрил (10). При 5–10 °С к раствору 0.93 г (0.01 моль) 3(5)-цианопиразола (**8**) в 10 мл TFA по каплям добавляют 1.68 мл HNO₃ (0.04 моль, ρ 1.50 г/см³) и 3.8 мл (0.04 моль) As₂O. Через 2 ч перемешивания при этой температуре реакционную смесь выливают в 100 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Фильтрат экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 50 мл) и органический слой сушат над Na₂SO₄. Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, перекристаллизовывают из CHCl₃. Выход 1.10 г (80%), белый порошок, т. пл. 107–109 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3167 (сл), 3154 (сл), 3138 (сп), 2251 (сл), 1639 (с), 1337 (сл), 1296 (с), 1263 (с), 1132 (с), 1045 (сп), 826 (сп), 775 (сп). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 9.01 (1H, с, H-5); 7.38 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 128.5 (С-3); 124.6 (С-5); 113.4 (С-4); 112.4 (CN). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -62.17 (NNO₂). Масс-спектр, m/z: 138 [M]⁺. Найдено, %: С 34.84; Н 1.30; N 40.55. C₄H₂N₄O₂. Вычислено, %: С 34.79; Н 1.46; N 40.57.

3(5)-Нитро-1H-пиразол-5(3)-карбонитрил (11). К 50 мл тетрахлорэтана добавляют 5.0 г (36 ммоль) пиразола **10**, нагревают до 120 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч, затем повышают температуру до 140 °С и кипятят в течение 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок, перекристаллизовывают из воды с активированным углем и сушат на воздухе. Выход 3.2 г (64%), т. пл. 151–153 °С (H₂O). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3244 (ос), 3165 (сп), 2255 (сл), 1571 (с), 1550 (с), 1467 (сл), 1401 (сп), 1340 (с), 1280 (сп), 992 (сп), 834 (сл), 758 (сп). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 8.01 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 154.4 (уш. с, С-3); 117.6 (С-5); 110.4 (CN); 109.8 (С-4). Спектр ЯМР ¹⁴N, δ, м. д.: -23.50 (NO₂). Масс-спектр, m/z: 138 [M]⁺. Найдено, %: С 34.78; Н 1.36; N 40.80. C₄H₂N₄O₂. Вычислено, %: С 34.79; Н 1.46; N 40.57.

Синтез соединений 9 и 12 из соответствующих цианопиразолов 8 и 11 (общая методика). Смесь 0.05 моль цианопиразола **8** или **11**, 4.23 г (0.065 моль) NaN₃, 8.94 г (0.065 моль) гидрохлорида триэтиламина и 150 мл толуола кипятят в течение 10 ч в случае соединения **9** или 8 ч в случае соединения **12**. Реакционную смесь охлаждают, перемешивают и приливают 200–500 мл H₂O до полного растворения осадка. Водный слой отделяют и подкисляют HCl до pH 1–2. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат на воздухе. В случае соединения **12** фильтрат дополнительно экстрагируют EtOAc (3 × 50 мл), органический слой сушат над Na₂SO₄. Растворитель удаляют в вакууме, что дает вторую часть продукта. Оба осадка объединяют, сушат на воздухе.

5-(1H-Пиразол-3(5)-ил)тетразол (9). Выход 5.37 г (79%), т. разл. 272–274 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3379 (с), 3222 (с), 3125 (с), 2975 (сп), 2870 (сп), 2757 (сп), 2637 (с), 2520 (сп), 1871 (ос), 1614 (с), 1456 (с), 1347 (сл), 1223 (сп), 1196 (сп), 1068 (с), 1034 (с), 942 (сп), 922 (сп), 782 (с), 750 (с), 709 (сп), 608 (сп). Масс-спектр, m/z: 136 [M]⁺. Найдено, %: С 35.24; Н 2.96; N 61.42. C₄H₄N₆. Вычислено, %: С 35.30; Н 2.96; N 61.74.

5-(3(5)-Нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)тетразол (12). Выход 9.05 г (90%), т. разл. 233 °С (EtOH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3613 (сп), 3475 (ос), 3135 (с), 3078 (с), 2879 (с), 2756 (сп), 2003 (сп), 1544 (с), 1477 (сл), 1378 (с), 1350 (с), 1209 (сл), 1024 (сп), 1000 (сп), 832 (сл). Масс-спектр, m/z: 181 [M]⁺. Найдено, %: С 26.64; Н 1.69; N 54.22. C₄H₃N₇O₂. Вычислено, %: С 26.53; Н 1.67; N 54.14.

Синтез соединений 13 и 14 восстановлением пиразолилтетразолов 7 и 12 (общая методика). Смесь 5.43 г (0.03 моль) нитропроизводного **7** или **12**, 5.8 мл (0.12 моль) гидразингидрата, 0.042 г FeCl₃·6H₂O и 0.53 г активированного угля в 190 мл смеси EtOH–H₂O, 1:1, кипятят в течение 9 ч. Реакционную смесь отфильтровывают от угля, фильтрат упаривают в вакууме. Полученный остаток растворяют в воде и подкисляют HCl до pH 3–4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

1-(3(5)-Амино-1H-пиразол-5(3)-ил)-1H-тетразол (13). Выход 2.72 г (60%), т. разл. 215–216 °С (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3387 (ос), 3349 (с), 3273 (с), 2302 (с), 2121 (с), 1661 (сп), 1638 (с), 1613 (ос), 1599 (ос), 1548 (с), 1527 (с), 1454 (сл), 1437 (сл), 1211 (сп), 1197 (сл), 1095 (сп), 1022 (сл), 968 (сл), 948 (сп), 730 (сп), 674 (сп), 570 (сл). Найдено, m/z: 152.0677 [M+H]⁺. C₄H₆N₇. Вычислено, m/z: 152.0679. Найдено, %: С 31.49; Н 3.21; N 64.64. C₄H₅N₇. Вычислено, %: С 31.79; Н 3.33; N 64.88.

5-(3(5)-Амино-1H-пиразол-5(3)-ил)тетразол (14). Выход 3.90 г (86%), т. разл. 286–288 °С (EtOH–H₂O). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3327 (ос), 3160 (ос), 2926 (ос), 2738 (ос), 1662 (с), 1611 (сп), 1514 (сл), 1450 (сп), 1401 (сл), 1365 (сп), 1212 (сл), 1003 (сл), 803 (сп), 677 (сп). Масс-спектр, m/z: 151 [M]⁺. Найдено, %: С 29.86; Н 3.77; N 60.00. C₄H₄N₇·2/3H₂O. Вычислено, %: С 29.45; Н 3.91, N 60.10.

Синтез соединений 15 и 16 нитрованием аминокпиразолов 13 и 14 (общая методика). К раствору 1.0 г (5.1 моль) амина **13** или **14** в 15 мл TFA при 5–10 °С по каплям добавляют 1.5 мл HNO₃ (ρ 1.50 г/см³). Выдерживают в течение 2 ч при 0–5 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 мл холодной TFA и сушат над P₂O₅ в вакууме.

1-(3(5)-Нитрамино-4-нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)-1H-тетразол (15). Выход 0.82 г (51%), порошок кремового цвета, т. разл. 169 °С (H₂O–TFA). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3230 (с), 3140 (с), 2665 (сл), 1625 (ос), 1587 (ос), 1495 (с), 1455 (сп), 1399 (сп), 1338 (ос), 1289 (сл), 1245 (ос), 1204 (сп), 1175 (сл), 1154 (сп), 1105 (с), 1004 (с), 978 (сл), 899 (сл), 848 (сп), 778 (сл), 761 (сп), 747 (сл), 642 (сл). Найдено, m/z: 242.0383 [M+H]⁺. C₄H₄N₉O₄. Вычислено, m/z: 242.0381. Найдено, %: С 19.43; Н 1.08; N 52.02. C₄H₃N₉O₄. Вычислено, %: С 19.92; Н 1.25; N 52.28.

5-(3(5)-Нитрамино-4-нитро-1H-пиразол-5(3)-ил)-тетразол (16). Выход 1.32 г (83%), порошок кремового цвета, т. разл. 170 °С (H₂O–TFA). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3291 (сп), 3119 (сл), 2678 (сл), 1602 (ос), 1520 (сп), 1495 (сп), 1448 (сл), 1383 (сп), 1347 (с), 1277 (с), 1159 (сп), 1079 (сп), 1019 (сл), 1008 (сл), 978 (сл), 869 (сл), 814 (сл), 764 (сл), 647 (сл), 569 (сп). Найдено, m/z: 240.0234 [M+H]⁺. C₄H₂N₉O₄. Вычислено, m/z: 240.0236.

Синтез соединений 17 и 18a,b N-аминированием пиразолилтетразолов 1 и 7 (общая методика). В смесь 0.82 г (0.02 моль) NaOH и 1.40 г (0.01 моль) K_2HPO_4 в 13 мл H_2O добавляют 0.46 г (2.56 ммоль) пиразола **1** или **7**. Полученную смесь перемешивают при 20 °С в течение 10 мин, затем добавляют 0.87 г (7.7 ммоль) гидроксилламин-*O*-сульфоновой кислоты. Нагревают до 60 °С и перемешивают в течение 6 ч в случае соединения **17** или в течение 21 ч в случае соединений **18**. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат экстрагируют $EtOAc$ (2 × 25 мл), органический слой сушат над $MgSO_4$. Растворитель удаляют при пониженном давлении до образования твердого остатка. Соединение **17** кристаллизуют из CH_2Cl_2 . В случае соединений **18** органический слой дополнительно промывают насыщенным раствором $NaHCO_3$ для удаления непрореагировавшего пиразола **7** и в результате получают 0.32 г (55%) продукта, содержащего два изомера *N*-аминопроизводных **18a** и **18b** (соотношение изомеров 6:5). Полученные изомеры разделяют на колонке SiO_2 (элюент $CHCl_3$).

1-(1-Амино-4-нитро-1*H*-пиразол-3-ил)-1*H*-тетразол (17). Выход 0.50 г (86%), светло-желтые призматические кристаллы, т. пл. 151–152 °С (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3318 (с), 3213 (ср), 3143 (сл), 3107 (ср), 1643 (сл), 1576 (с), 1531 (с), 1515 (с), 1480 (ср), 1454 (ср), 1394 (ср), 1337 (с), 1274 (ср), 1234 (ср), 1194 (ср), 1174 (ср), 1092 (ср), 1042 (сл), 1015 (ср), 882 (сл), 829 (ср), 757 (ср), 677 (сл), 620 (ср), 441 (сл). Найдено, m/z : 197.0532 $[M+H]^+$. $C_4H_5N_8O_2$. Вычислено, m/z : 197.0535. Найдено, %: С 24.38; Н 1.85; N 56.97. $C_4H_4N_8O_2$. Вычислено, %: С 24.50; Н 2.06; N 57.13.

1-(1-Амино-5-нитро-1*H*-пиразол-3-ил)-1*H*-тетразол (18a). Выход 0.17 г (29%), светло-желтые иголки, т. пл. 122–123 °С ($CHCl_3$ – $MeOH$, 10:1). R_f 0.43 ($CHCl_3$ – $MeOH$, 10:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3307 (с), 3144 (с), 2928 (ср), 1729 (сл), 1625 (сл), 1542 (с), 1505 (с), 1356 (с), 1329 (с), 1265 (ср), 1181 (сл), 1125 (ср), 1093 (ср), 1072 (ср), 1018 (сл), 971 (сл), 945 (сл), 870 (сл), 841 (ср), 817 (ср), 745 (сл). Найдено, m/z : 219.0351 $[M+Na]^+$. $C_4H_4N_8NaO_2$. Вычислено, m/z : 219.0350. Найдено, %: С 24.36; Н 1.93; N 56.37. $C_4H_4N_8O_2$. Вычислено, %: С 24.50; Н 2.06; N 57.13.

1-(1-Амино-3-нитро-1*H*-пиразол-5-ил)-1*H*-тетразол (18b). Выход 0.15 г (26%), желтые ромбы, т. пл. 131–132 °С ($CHCl_3$ – $MeOH$, 10:1). R_f 0.49 ($CHCl_3$ – $MeOH$, 10:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3314 (ср), 3216 (сл), 3153 (сл), 2924 (сл), 1647 (сл), 1589 (ср), 1543 (с), 1501 (ср), 1461 (сл), 1416 (ср), 1364 (с), 1320 (ср), 1199 (сл), 1117 (ср), 1088 (сл), 994 (ср), 869 (сл), 829 (ср), 810 (ср), 754 (сл), 735 (ср), 637 (сл). Найдено, m/z : 197.0535 $[M+H]^+$. $C_4H_5N_8O_2$. Вычислено, m/z : 197.0530. Найдено, %: С 24.71; Н 2.08; N 56.58. $C_4H_4N_8O_2$. Вычислено, %: С 24.50; Н 2.06; N 57.13.

Квантово-химические расчеты проведены по программе Gaussian,³² расчеты топологии электронной плотности проведены по программе AIMALL.³³

Рентгеноструктурный анализ соединений **1** и **17** проведен на дифрактометре Bruker Карра APEX II CCD

(λ (MoK α) 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К и 298 К. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Для обработки исходных массивов и расшифровки и уточнения структур использованы программные комплексы APEX2³⁴ и SHELXTL.³⁵ Основные кристаллоструктурные параметры приведены в табл. S11 (сопроводительные материалы).

Файл сопроводительной информации, содержащий кристаллографические данные соединений **1** и **17**, квантово-химические расчеты для соединений **1**, **17** и их аналогов, а также данные ДСК/ТГА соединений **1**, **2**, **7**, **12**, **15**, **16**, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 14-13-01153).

Список литературы

- (a) Roy, S.; Roy, S.; Gribble, G. W. *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, 29, 155. (b) Schmidt, A.; Dreger, A. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 1423. (c) Yoon, J.-Y.; Lee, S.; Shin, H. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 657. (d) Fustero, S.; Sánchez-Roselló, M.; Barrio, P.; Simón-Fuentes, A. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6984. (e) Janin, Y. L. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3924.
- (a) Pagoria, P. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 452. (b) Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 470. (c) Kumar, D.; He, C.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 9220. (d) Yin, P.; Zhang, Q.; Shreeve, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 4. (e) Muravyev, N. V.; Bragin, A. A.; Monogarov, K. A.; Nikiforova, A. S.; Korlyukov, A. A.; Fomenkov, I. V.; Shishov, N. I.; Pivkina, A. N. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 999.
- (a) Zaitsev, A. A.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 589. [*Успехи химии* **2009**, 643.] (b) Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 1071. [*Журн. орган. химии* **1998**, 1127.] (c) Kanishev, M. I.; Korneeva, N. V.; Shevelev, S. A.; Fainzilberg, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1988**, 24, 353. [*Химия гетероцикл. соединений* **1988**, 435.]
- Kormanov, A. V.; Shkineva, T. K.; Vatsadze, I. A.; Shevelev, S. A.; Dalinger, I. L. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, 63, 435 [*Изв. АН, Сер. хим.* **2014**, 435.]
- (a) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A.; Nelyubina, Y. V. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, 50, 911. (b) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Synthesis* **2012**, 44, 2058. (c) Vatsadze, I. A.; Dalinger, I. L.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 469. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2012**, 466.] (d) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 464. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2012**, 461.] (e) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2011**, 22, 43. (f) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kortusov, I. O.; Popova, G. P.; Kachala, V. V.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, 59, 1786. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2010**, 1739.]

6. (a) Tang, Y.; He, C.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 3879. (b) Twigg, D. G.; Kondo, N.; Mitchell, S. L.; Galloway, W. R. J. D.; Sore, H. F.; Madin, A.; Spring, D. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 12479. (c) Iaroshenko, V. O.; Gevorgyan, A.; Davydova, O.; Villinger, A.; Langer, P. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2906. (d) Thompson, A. M.; Blaser, A.; Anderson, R. F.; Shinde, S. S.; Franzblau, S. G.; Ma, Z.; Denny, W. A.; Palmer, B. D. *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 637. (e) Seeliger, F.; Błażej, S.; Bernhardt, S.; Małkosza, M.; Mayr, H. *Chem.–Eur. J.* **2008**, 14, 6108.
7. Ananikov, V. P.; Khokhlova, E. A.; Egorov, M. P.; Sakharov, A. M.; Zlotin, S. G.; Kucherov, A. V.; Kustov, L. M.; Gening, M. L.; Nifantiev, N. E. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 75.
8. Zlotin, S. G.; Churakov, A. M.; Lukyanov, O. A.; Makhova, N. N.; Sukhorukov, A. Yu.; Tartakovsky, V. A. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 399.
9. Vatsadze, I. A.; Serushkina, O. V.; Dutov, M. D.; Shkineva, T. K.; Suponitsky, K. Yu.; Ugrak, B. I.; Dalinger, I. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 695. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 695.]
10. Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 789.
11. (a) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Kozeev, A. M.; Averkiev, B. B.; Dalinger, A. I.; Beklemishev, M. K.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 545. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 545.] (b) Palysaeva, N. V.; Kumpan, K. P.; Struchkova, M. I.; Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Aleksandrova, N. S.; Chernyshev, V. M.; Pyreu, D. F.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Org. Lett.* **2014**, 16, 406.
12. Dalinger, I. L.; Kormanov, A. V.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kozeev, A. M.; Averkiev, B. B.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 51, 819 [Химия гетероцикл. соединений **2015**, 51, 819.]
13. (a) Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. *Compr. Heterocycl. Chem. III* **2008**, 6, 257. (b) Ostrovskii, V. A.; Trifonov, R. E.; Popova, E. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 768. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 766.]
14. Gavrilov, A. S.; Kachala, V. V.; Kuzmina, N. E.; Golod, E. L. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 752. [Журн. общ. химии **2004**, 74, 819.]
15. (a) Boyer, J. H. *Nitroazoles: The C-Nitro Derivatives of Five-Membered N- and N,O-Heterocycles (Organic Nitro Chemistry Series)*; VCH: Weinheim, 1986. (b) Larina, L.; Lopyrev, V. *Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications*; Springer: New York, 2009.
16. Верещагин, А. Н. *Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа*; Наука: Москва, 1988.
17. Janssen, J. W. A. M.; Koeners, H. J.; Kruse, C. G.; Habrakern, C. L. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1777.
18. Skinner, P. J.; Cherrier, M. C.; Webb, P. J.; Shin, Y.-J.; Gharbaoui, T.; Lidstrom, A.; Hong, V.; Tamura, S. Y.; Dang, H. T.; Pride, C. C.; Chen, R.; Richman, J. G.; Connolly, D. T.; Semple, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 5620.
19. Koguro, K.; Oga, T.; Mitsui, S.; Orita, R. *Synthesis* **1998**, 30, 910.
20. (a) Kokurkina, G. V.; Dutov, M. D.; Shevelev, S. A.; Popkov, S. V.; Zakharov, A. V.; Poroikov, V. V. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, 46, 4374. (b) Vorob'ev, S. S.; Dutov, M. D.; Vatsadze, I. A.; Kachala, V. V.; Strelenko, Yu. A.; Sedov, A. V.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 128. (c) Hirashima, T.; Manabe, O. *Chem. Lett.* **1975**, 4, 259.
21. (a) Vinogradov, V. M.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Pharm. Chem. J.* **1994**, 28, 51. [Хим.-фарм. журн. **1994**, 28 (1), 37.] (b) Kuzmenko, V. V.; Pozharskii, A. F. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1993**, 53, 85.
22. Shkineva, T. K.; Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Kormanov, A. V.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 467. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 464.]
23. Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Kormanov, A. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu.; Bragin, A. A.; Monogarov, K. A.; Sinditskii, V. P.; Sheremetev, A. B. *Chem.–Asian J.* **2015**, 10, 1987.
24. Yin, P.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, 20, 6707.
25. Zhao, X.; Qi, C.; Zhang, L.; Wang, Y.; Li, S.; Zhao, F.; Pang, S. *Molecules* **2014**, 19, 896.
26. Yin, P.; Zhang, J.; He, C.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3200.
27. Vinogradov, V. M.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **1993**, 3, 111.
28. (a) Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, 59, 1631. [Изв. АН, Сер. хим. **2010**, 1589.] (b) Shevelev, S. A.; Vinogradov, V. M.; Dalinger, I. L.; Cherkasova, T. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1861. [Изв. АН, Сер. хим. **1993**, 1945.]
29. Sheremetev, A. B.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *Mendeleev Commun.* **2012**, 22, 302.
30. (a) Sheremetev, A. B.; Korolev, V. L.; Potemkin, A. A.; Aleksandrova, N. S.; Palysaeva, N. V.; Hoang, T. H.; Sinditskii, V. P.; Suponitsky, K. Yu. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 1388. (b) Gidaspov, A. A.; Zalomlenkov, V. A.; Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Yurtaev, E. V.; Struchkova, M. I.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, 6, 34921. (c) Sheremetev, A. B.; Lyalin, B. V.; Kozeev, A. M.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *RSC Adv.* **2015**, 5, 37617. (d) Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Yu.; Aleksandrova, N. S.; Sheremetev, A. B.; Novikova, T. S. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 2129. [Изв. АН, Сер. хим. **2009**, 2065.]
31. (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990. (b) Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Ananyev, I. V.; Kozeev, A. M.; Sheremetev, A. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 4439. (c) Lyssenko, K. A. *Mendeleev Commun.* **2012**, 22, 1. (d) Sheremetev, A. B.; Yudin, I. L.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, 49, 394.
32. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2004.
33. Keith, T. A. *AIMAll, Version 14.11.23*. TK Gristmill Software, Overland Park KS. <http://aim.tkgristmill.com>
34. *APEX2*, Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, 2009.
35. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.