

ПРОПЕЛЛАНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СОЗДАНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.А. Минакова, С.Г. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г.Бийск

Важной задачей современной органической химии является открытие новых, ранее не известных науке веществ, которые могли бы расширить область наших знаний и пополнить номенклатуру высокоэнергетических или биологически активных продуктов. 3,7,10-Триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан и его нитропроизводные являются новейшими продуктами класса гетероциклов, их азотсодержащая полициклическая структура предполагает наличие интересных и полезных свойств, что обуславливает проявленный интерес к данной работе. Химия 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана малоизучена и представлена лишь двумя алкилпроизводными и теоретическими расчетами энергетических характеристик нитропроизводных. В статье представлены результаты исследования нитрования 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана (ТНАР) концентрированной азотной кислотой. Установлено, что в процессе нитрования наблюдается протекание двух конкурирующих реакций – лактам-лактимной перегруппировки и нитрования. Было показано, что продукты реакции сильно зависят от температуры реакционной массы. Установлено, что температуре -40 °С протекает образование лактимной формы ТНАР, тогда как при постепенном увеличении температуры сначала образуется моонитропроизводное пропеллана, а при температуре 40 °С идёт селективное образование 3,7,10-триоксо-2,6-динитро-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана с выходом 30%.

Ключевые слова: Пропеллан, азапропеллан, нитрование

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время циклические нитрамы до сих пор являются лидерами как высокоэнергетические соединения, превосходящие по некоторым свойствам другие взрывчатые вещества [1]. Среди них широкое распространение получили:

циклотриметилентринитрамин (гексоген, RDX) – массово выпускаемое взрывчатое вещество (ВВ) повышенной мощности для военных целей и циклотетраметилентетранитрамин (октоген, HNX) – самое мощное среди массово выпускаемых ВВ.

На данный момент наибольший интерес представляют полициклические нитрамы из-за высокой плотности молекулы, которая может превышать 2,0 г/см³. Так активно изучается полициклический нитрамин 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (CL-20, ГАВ) [2]. Превосходные энергетические характеристики позволяют использовать этот материал в качестве компонента для изготовления уникальных по своим свойствам взрывчатых составов и ракетных топлив. Высокие параметры CL-20 достигаются благодаря его напряженной каркасной полициклической структуре с шестью нитрогруппами.

Однако CL-20 обладает рядом недостатков, которые существенно ограничивают его применение в сфере высокоэнергетических материалов [3] – высокая растворимость в различных органических средах [1,4], приводящая к фазовой неустойчивости композиций на его основе [5], а также высокая

стоимость продукта, связанная с необходимостью использования и регенерации палладиевого катализатора вместе с генератором водорода [2]

На сегодняшний момент рассматривается возможность использования производных гексааза[3.3.3]пропеллана (рис. 1) в качестве основы скелета для новых взрывчатых веществ [6].

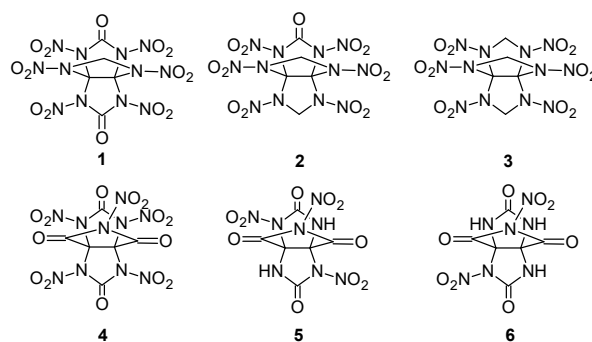


Рис. 1. Теоретические каркасы нитропроизводных азапропелланов

В работе [7] представлены теоретические расчеты свойств нитропроизводных [3.3.3]азапропелланов (табл.1) в сравнении с известными ВВ.

Табл. 1. Результаты вычислений взрывчатых характеристик некоторых аза[3.3.3]пропелланов и сравнение с известными ВВ

Соединение	Кислородный баланс, %	Плотность, (г/см ³)	Скорость детонации, (м/с)
1	-	2,04	9014
2	-	1,99	9349
3, HNHAP	-3,75	1,99	9596
4	-	2,04	8981
5	-13,9	1,99	8723
6	-29,2	1,97	8128
Гексоген	-21,6	1,81	8748
Октоген	-21,6	1,90	9320
TNGU	5	1,94	9073
CL-20	-11,0	2,04	9455

Примечание: «-» нет литературных данных

В 2014 году Shin с коллегами удалось синтезировать [3.3.3]пропеллан с пятью атомами азота в структуре, через производное гликольурила (рис. 2) [8].

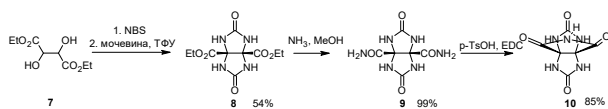


Рис. 2. Получение пентааза[3.3.3]пропеллана

После чего соединение **10** подвергли нитрованию. В результате большинства реакций были получены ди- и тризамещенные нитросоединения **7** и **8** (рис.3, табл. 2). Пентанитрозамещенное **9** не было получено [9].

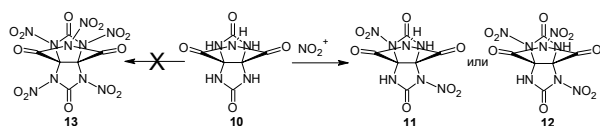


Рис. 3. Нитрование пентааза[3.3.3]пропеллана

Табл. 2. Условия нитрования пентааза[3.3.3]пропеллана

Нитрующие агенты	Продукт (выход)
HNO ₃ / P ₂ O ₅	11 (32 %)
HNO ₃ / CF ₃ COOH	11 (61 %)
HNO ₃ / Ac ₂ O	11 (38 %)
HNO ₃ / NO ₂ BF ₄	12 (53 %)

Группой корейских ученых разработан способ получения [3.3.3]гексаазапропелланового каркаса с шестью NH-группами [10] (рис.4). После чего нами был оптимизирован метод получения и выделения соединения **17** [11].

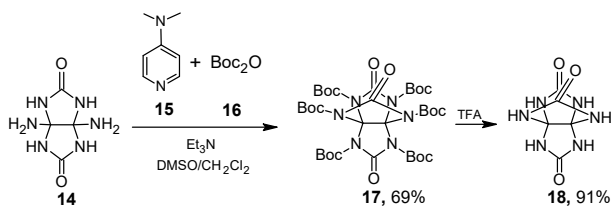


Рис.4. Схема синтеза 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана

Однако, несмотря на теоретические расчеты нитропроизводных [3.3.3]пропелланов, в литературе отсутствуют сведения о нитровании **18**, поэтому целью нашего исследования стало проведение исследования нитрования 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена по базовой тематике № 0308-2021-0003 и при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)

10-гидрокси-2,4,6,8,9,11-гексааза трицикло[3.3.3.01,5]ундек-9-ен-3,7-дион. К 7 мл концентрированной азотной кислоты, охлажденной до минус 40 °С добавляют 0,5 г ТНАР. Затем реакционную массу выдерживают при этой температуре и перемешивают в течение 1 ч. После чего выливают в лед. Выпавшие белые кристаллы фильтруют и сушат. Выход 86 %. ИК, см⁻¹: 3226, 1815, 1755, 1697, 1496, 1462, 1389, 1190, 1162, 1090, 998, 777. ¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.79 (s, 2H, 4,9-NH), 9.03 (s, 2H, 6,7-NH), 10.17 (s, 1H, 3-NH). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ 80.40 (6a-C), 86.50 (3a-C), 146.61 (2-C=O), 158.20 (5,8-C=O). ¹⁵N NMR (51 MHz, HCONH₂) δ 106 (6,7-N, ¹J_{NH} = 97 Гц), 111 (4,9-N, ¹J_{NH} = 95 Гц). Вычислено C₅H₆N₆O₃ [M]⁺ 199.0572; найдено m/z 199.0513.

3,7,10-триоксо-2-нитро-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан. К 5 мл концентрированной азотной кислоты, охлажденной до 0 °С добавляют 0,3 г ТНАР. Затем реакционную массу выдерживают при температуре 0-10 °С и перемешивают 1 ч. После чего реакционную массу выливают в лед. Выпавшие белые кристаллы фильтруют и сушат. Выход 79%. Т.пл. обугливается выше 300 °С. ИК, см⁻¹: 3403, 3230, 1809, 1746, 1701, 1556, 1489, 1335, 1261, 1186, 1093, 961. ¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ 8.80 (br. s, 2H, 6,9-N), 9.03 (br. s, 2H, 8,11-N), 10.17 (s, 1H, 4-N). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ 80.39 (octet, J_{CH} = 2.6 Hz, 1-C), 86.50 (octet, J_{CH} = 2.6 Hz, 5-C), 146.60 (d, J_{CH} = 4.7 Hz, 3-C), 158.19 (t, ²J_{CH} = 3.4 Hz, NH-CO-NH). ¹⁵N NMR (51 MHz, HCONH₂) δ 105.8 (¹J_{NH} = 96.7 Hz, 8,11-N), 110.5 (¹J_{NH} = 94.4 Hz, 6,9-N), 114.8 (¹J_{NH} = 95.2 Hz, 4-N), 219.2 (2-N). Вычислено C₅H₅N₇O₅ [M]⁺ 243.0691; найдено m/z 243.0532.

3,7,10-триоксо-2,8-динитро-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан. К 5 мл концентрированной азотной кислоты, охлажденной до 0 °С добавляют 0,3 г ТНАР. Затем реакционную массу выдерживают при температуре 40 °С и перемешивают 1 ч. После чего выливали в лед. Выпавший белый осадок отфильтровывали, сушили. Выход 0.26 г (60 % от теор.). Т.пл. 207-209 °С. ИК, см⁻¹: 3350, 3096, 2827, 1804, 1777, 1752, 1583, 1456, 1332,

1264, 1182, 1085. ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ 9.66 (s, 2H, NH-CO-NH), 10.87 (s, 2H, NH-CO-N-NO₂). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 81.27 (t, $^2J_{\text{CH}} = 3.9$ Hz, C(N)₃), 145.89 (s, CO(N-NO₂)), 157.27 (t, $^2J_{\text{CH}} = 3.4$ Hz, NH-CO-NH). ^{15}N NMR (51 MHz, HCONH₂) δ 105.1 (NH-CO-NH, $^1J_{\text{NH}} = 48$ Hz). HR-MS: Вычислено C₅H₄N₈O₇ [M]⁺ 288.0198; найдено m/z 288.0196.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В классическом варианте реакцию нитрования проводят азотной кислотой, поэтому первым этапом исследования являлось изучение процесса нитрования

концентрированной азотной кислотой. В таблице 3 приведены данные о полученных продуктах, на рисунке 5 представлены продукты нитрования.

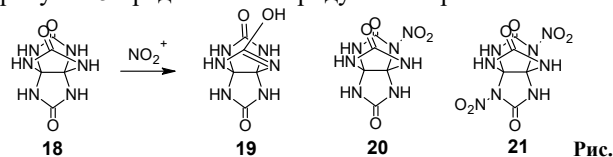


Рис. 5. Продукты взаимодействия 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана с концентрированной азотной кислотой

Табл. 3. Нитрование 13 концентрированной азотной кислотой

Номер опыта	Условия нитрования		Состав продуктов реакции, % (выход от теоретического, %)			
	Температура, °C	Время реакции, ч	18	19	20	21
1	-40	1	2,6	97,3 (57%)	–	–
2	-30	1	6,6	89,7	3,6	–
3	-25	1	10,5	84,9	4,5	–
4	-18(-15)	1	5,0	69,2	25,75	–
5	-10	1	12,9	55,6	31,4	–
6	-5	1	14,5	14,3	70,3	–
7	-5	2	11,1	13,1	73,4	–
8	+10	1	10,0	6,73	83,2	–
9	+10	2	–	1,7	82,2	2,3
10	+15-18	1	–	–	95,6	4,3
11	+15-18	2	–	–	93,2	3,1
12	+21-24	1	–	–	92,4	7,6
13	+21-24	2	–	–	90,2	9,8
14	+40	1	–	–	–	99 (30,1)
15	+40	2	–	–	–	99 (16,3)

Из таблицы 3 видно, что состав продуктов реакции меняется от температуры.

Так, при минус 40 °C продуктом реакции становится одно соединение. В спектре ^1H образца наблюдается три сигнала от аминогрупп при 8.74, 8.87 и 10.42 м.д. с соотношением интенсивностей 2:2:1. В спектре ^{13}C -ЯМР исследуемое вещество дает два сигнала от неэквивалентных узловых атомов углерода при 82.50 и 82.97 м.д., а также два сигнала атомов углерода, принадлежащих фрагменту мочевины при 149.99 и 158.16 м.д.

Анализ данных двумерной спектроскопии дал следующую картину. Атом водорода при 10.42 м.д. проявляет взаимодействие с двумя атомами углерода (149.99 м.д. и 82.97 м.д.) и с двумя атомами азота (прямое взаимодействие N-H, $\delta = 118$ м.д., $^1J_{\text{NH}} = 95$ Гц, дальнее взаимодействие $\delta = 281$ м.д.). Атом водорода при 8.74 м.д. взаимодействует с четвертичным атомом углерода при 82.97 м.д. и атомом углерода карбонильной группы при 158.16 м.д. В спектре $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -НМВС он проявляет прямую константу $^1J_{\text{NH}} = 95$ Гц на азоте, расположенном при 110 м.д. и дает кросс-пик на другом атоме азота аминогруппы при 105 м.д. Похожая картина наблюдается и для последнего сигнала ^1H при 8.87 м.д.: собственная константа N-H взаимодействия $^1J_{\text{NH}} = 97$ Гц ($\delta = 105$ м.д.) и кросс-пик

с сигналом азота аминогруппы $\delta = 110$ м.д. Он также проявляет взаимодействие с сигналом углерода на 158.16 м.д., но дает кросс-пик со вторым узловым атомом углерода при 82.50 м.д.

В целом, на основании приведенных данных можно сказать, что в данном образце сохранился исходный трехчленный каркас ТНАР, однако в результате реакции один из циклов претерпел изменение, затрагивающее одну аминогруппу. Мы наблюдаем хорошо детектируемый сигнал при 281 м.д. Данное положение характерно для sp^2 -гибридных атомов азота, что свидетельствует об образовании связи $-\text{N}=\text{}$. Можно предполагать стабильность лактимной форме ТНАР **19** придает наличие водородной связи.

При постепенном повышении температуры наблюдается уменьшение доли лактимной формы и образование нитропроизводного ТНАР (соединение **20**). ИК-спектр соединения содержит широкую область валентных колебаний NH-группы. Полоса поглощения на 1556 cm^{-1} отвечает за валентные колебания нитрогруппы. В ЯМР ^1H спектре присутствие нитрогруппы подтверждается сильным сдвигом в область слабого поля атомов водорода 8.75 (br. s, 2H), 8.88 (br. s, 2H) и 10.44 (s, 1H) с соотношением 2:2:1. Наличие только одной нитрогруппы в **20** приводит к неэквивалентности всех

атомов водорода и четвертичных атомов углерода (^{13}C спектр). Следует также обратить внимание на характер изменения положения сигналов: атом водорода в замещенном имидазолидиноновом фрагменте смещается значительно в область слабого поля, а атом углерода карбонильной группы этого фрагмента и узловой атом углерода, прилежащий к месту замещения, наоборот, смещаются в область сильного поля.

Начиная с температуры $+10\text{ }^\circ\text{C}$ в ЯМР спектре детектируется введение второй нитрогруппы (соединение **21**). В спектре ^1H -ЯМР полученного соединения наблюдаются два равноинтенсивных уширенных синглета в области более 9,5 м.д., характерной для альдегидных или подвижных атомов водорода типа NH и OH. Сигнал при 10,87 м.д. более уширен, что свидетельствует о его большей вовлеченности в обменный процесс с водой, присутствующей в системе. В спектре ^{13}C -ЯМР присутствуют три сигнала: один в области 81 м.д. и два сигнала в области карбонильных атомов углерода. Из двумерной спектроскопии было обнаружено, что ни один из сигналов в спектре ^1H -ЯМР не имеет прямой константы с атомом углерода. При этом наблюдаются две спиновые системы, связанные между собой через атом углерода при 81 м.д. Таким образом, можно сделать вывод, что молекула включает в себя следующие фрагменты: первый фрагмент $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$. Два эквивалентных атома водорода и атом углерода при 157 м.д. Атом азота дает сигнал при 105 м.д. с константой $^1J_{\text{NH}} = 48\text{ Hz}$, что хорошо согласуется с информацией по подобным соединениям. Следующие два фрагмента $-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{NO}_2)-$. Так же суммарное количество атомов водорода равно интенсивности 2. С учетом того, что оба четвертичных атома углерода дают один сигнал, т.е. эквивалентны между собой, то единственным вариантом взаимного расположения является структура, где нитрогруппы располагаются с противоположной стороны от плоскости, проходящей через три карбонильных группы.

Изучение хроматомасс-спектров синтезированных соединений **19-21** продемонстрировало наличие пиков молекулярных ионов $[\text{M}]^+$ с максимальной интенсивностью, значения m/z , которых соответствуют вычисленным молекулярным массам соединений с предполагаемой структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследован процесс нитрования 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана концентрированной азотной кислотой. Установлено, что в процессе нитрования протекает конкурирующая лактам-лактимная перегруппировка, которой способствуют низкие температуры систем. Показано, что с повышением температуры преобладают продукты моно- и динитрозамещения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сысолятин, С.В. Методы синтеза полинитроциклических нитраминов [Текст] / С.В. Сысолятин, Г.В. Сакович, В.Н. Сурмачев // Успехи химии. – 2007. – Т.76. – №7. – С.724-731
2. Сысолятин, С.В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазизовюрцитана [Текст] / С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – Т.74. – №8. – с. 830-838.
3. Теплов, Г.В. Синтез и изучение основных физико-химических свойств 2,6,8,12-тетранитро-4,10-динитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазизовюрцитана [Текст] / Г.В. Теплов, Н.И. Попок, О.А. Лукьянов. // Ползуновский вестник. – 2013. – №3. – С.50-52
4. Nair, U. R. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [Текст] / U.R. Nair, R. Sivabalan, G.M. Gore, M. Geetha, S.N. Asthana, H. Singh // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2005. – 41. – 2. – P.121-132.
5. Комаров, В.Ф. Проблемы использования гексанитрогексаазизовюрцитана в составах композиционных взрывчатых веществ [Текст] / В.Ф. Комаров, Н.И. Попок, П.И. Калмыков, Н.В. Бояринова, Н.В. Бычин, М.В. Казутин. // Вестник Казанского технического университета. – 2006. – №2. – С. 284–289
6. Zhang, J. Synthesis, structure characterizations, and theoretical studies of novel tricyclic multiple(urea) molecules [Текст] / J. Zhang, Y. Liu, F. Bi, J. Zhou, B. Wang // Journal of Molecular Structure. – 2017. – V. 1141. – P. 268-275.
7. Zhang, J.X. Synthesis and properties of the fused azapolynitrocyclic compounds [Текст] / J.X. Zhang, Z. Chuan, W. Lianjie // Bozhou Chinese Journal of Organic Chemistry. – 2016. – V. – 36. – P. 1197-1207.
8. Shin, M. Synthesis of novel 2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane derivatives [Текст] / Shin, M., M.H. Kim, T. Ha, J. Jeon, K.-H. Chung, J. S.Kim, Y. GyuKim // Tetrahedron. – 2014. – Т. 70. – №. 8. – P. 1617-1620.
9. Shin, M. Nitration of 3,7,9,11-Tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane [Текст] / M. Shin, T. Ha, K. Chung, J.S. Kim, Y.G. Kim // Appl. Chem. Eng. – 2014. – Т.25. – №2. – P.188-192.
10. Lee B. Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives [Текст] / B. Lee, M. Shin, Y. Seo, M.H. Kim // J. Tetrahedron. – 2018. – V.74. – P. 130-134.
11. Синицына А.А. Изучение некоторых стадий синтеза 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана [Текст] / А.А. Синицына, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 5. – с. 93-99

Минакова Анастасия Александровна (автор для связи) – младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия; e-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3850-3132>

Сергей Гаврилович Ильясов – доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия; электронная почта: ilysov@ipcet.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7853-6118>

PROPELLANS – PERSPECTIVE FRAME COMPOUNDS FOR THE CREATION OF HIGH-ENERGY SUBSTANCES

A.A. Minakova, S.G. Ilyasov

*Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Chemical and Energy Problems
Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk*

An important task of modern organic chemistry is the discovery of new substances previously unknown to science, which could expand the area of our knowledge and replenish the range of high-energy or biologically active products. 3,7,10-Trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane and its nitro derivatives are the newest products of the class of heterocycles; interest in this work. The chemistry of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane is poorly understood and is represented by only two alkyl derivatives and theoretical calculations of the energy characteristics of nitro derivatives. The article presents the results of a study of the nitration of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane (THAP) with concentrated nitric acid. It was found that in the process of nitration, there are two competing reactions - lactam-lactam rearrangement and nitration. It was shown that the reaction products strongly depend on the temperature of the reaction mixture. It was found that at a temperature of -40 °C the formation of the lactimic form of THAP proceeds, whereas with a gradual increase in temperature, a mononitro derivative of propellane is first formed, and at a temperature of 40 °C, the selective formation of 3,7,10-trioxo-2,6-dinitro-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane in 30% yield.

Key words: Propellane, azapropellane, nitration

REFERENCES

1. Sysolyatin, S.V. Methods for the synthesis of polynitrocyclic nitramines [Text] / S.V. Sysolyatin, G.V. Sakovich, V.N. Surmachev // *Advances in chemistry*. - 2007. – Т.76. – №7. – P.724-731
2. Sysolyatin, S.V. Methods of synthesis and properties of hexanitrohexaazaisowurtzitane [Text] / S.V. Sysolyatin, A.A. Lobanova, Yu.T. Chernikova, G.V. Sakovich // *Uspekhi khimii*. – 2005. – Т.74. – №8. – p. 830-838. Теплов, Г.В. Синтез и изучение основных физико-химических свойств 2,6,8,12-тетранитро-4,10-динитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовурцитана [Текст] / Г.В.Теплов, Н.И. Попок, О.А. Лукьянов. // *Ползуновский вестник*. – 2013. – №3. – С.50-52
3. Nair, U. R. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [Текст] / U.R. Nair, R. Sivabalan, G.M. Gore, M. Geetha, S.N. Asthana, H. Singh // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2005. – 41. – 2. – P.121-132.
4. Komarov, V.F. Problems of using hexanitrohexaazaisowurtzitane in the compositions of composite explosives [Text] / V.F. Komarov, N.I. Popok, P.I. Kalmykov, N.V. Boyarinova, N.V. Bychin, M.V. Kazutin. // *Bulletin of Kazan Technical University*. - 2006. - No. 2. - P. 284–289
5. Zhang, J. Synthesis, structure characterizations, and theoretical studies of novel tricyclic multiple(urea) molecules [Текст] / J. Zhang, Y. Liu, F. Bi, J. Zhou, B. Wang // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – V. 1141. – P. 268-275.
6. Zhang, J.X. Synthesis and properties of the fused aza-polynitrocyclic compounds [Текст] / J.X. Zhang, Z. Chuan, W. Lianjie // *Bozhou Chinese Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – V. – 36. – P. 1197-1207.
7. Shin, M. Synthesis of novel 2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane derivatives [Текст] / Shin, M., M.H. Kim, T. Ha, J. Jeon, K.-H. Chung, J. S.Kim, Y. GyuKim // *Tetrahedron*. – 2014. – Т. 70. – №. 8. – P. 1617-1620.
8. Shin, M. Nitration of 3,7,9,11-Tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane [Текст] / M. Shin, T. Ha, K. Chung, J.S. Kim, Y.G. Kim // *Appl. Chem. Eng.* – 2014. – Т.25. – №2. – P.188-192.
9. Lee B. Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives [Текст] / B. Lee, M. Shin, Y. Seo, M.H. Kim // *J. Tetrahedron*. – 2018. – V.74. – P. 130-134.
10. Sinitsyna A.A. Study of some stages of synthesis of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaase [3.3.3] propellan [Text] / A.A. Sinitsyna, S.G. Ilyasov // *South Siberian Scientific Bulletin*. - 2020. - No. 5. - p. 93-99

Minakova Anastasia Aleksandrovna – Junior Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), nastya.sinitsyna.1994@mail.ru, st. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-19-80

Ilyasov Sergey Gavrilovich – Dr. (Chem.), Chief researcher, Head of the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), ilyasov@ipcet.ru, st. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-59-37