

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ХИМИИ, ТЕХНОЛОГИИ И ПРИМЕНЕНИЮ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

СБОРНИК ТРУДОВ

ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ АЗОТ-КИСЛОРОДНЫХ СИСТЕМ» (АКС-2019)

*посвящается 110-летию со дня рождения выдающегося химика-органика,
член-корреспондента АН СССР Новикова Сергея Сергеевича*

23-25 октября 2019 года
г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

ПАМЯТИ НОВИКОВА СЕРГЕЯ СЕРГЕЕВИЧА	9
ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ	11
О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ, СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДОЛОВ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ Ю.М. Михайлов, Л.Б. Романова, М.А. Рахимова, А.В. Даровских	15
ЭКОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ УСТОЙЧИВЫХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ С.Г. Злотин, И.В. Кучуров, М.Н. Жарков, И.В. Фоменков, Н.В. Муравьев, А.Н. Пивкина	19
СИНТЕЗ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ ПРОТИВОРАКОВОЙ И ПРОТИВОПАЗИТАРНОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ НОВОГО ТИПА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ А.В. Аксенов, Н.А. Аксенов, Д.А. Аксенов, М.А. Рубина	22
МНОГОСПИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, НАСЫЩЕННЫЕ АЗОТ-КИСЛОРОДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В.И. Овчаренко	24
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И ТРАНСФОРМАЦИЯМ АМИНО- И НИТРОФУРОКСАНОВ Н.Н. Махова, Л.Л. Ферштат, А.А. Ларин, Е.С. Жилин, Д.М. Быстров, М.А. Епишина	27
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С.В. Сысолятин, А.И. Калашников, В.В. Малыхин, А.Э. Паромов, И.А. Щурова	34
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ АЗОТ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ДИСПЕРГАТОРОВ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ РПД Д.Б. Лемперт, В.В. Разносчиков, И.С. Аверьков, Л.С. Яновский	35
АЗАСИДНОН – НОВАЯ ЭКСПЛОЗОФОРНАЯ ГРУППА ДЛЯ СИНТЕЗА ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕРМОЛИЗ И ГОРЕНИЕ В.П. Синдицкий, В.В. Серушкин, С.А. Филатов, И.А. Вацадзе, А.Б. Шереметев, И.Л. Далингер	42
НИТРОСИНОНЫ В СИНТЕЗЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛО[1,5-α]ПИРИМИДИНОВ И АЗОЛО[5,1-c]-1,2,4-ТРИАЗИНОВ В.Л. Русинов, В.Н. Чарушин, О.Н. Чупахин	47
НОВЫЕ МЕТОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И УГЛЕРОД- ГЕТЕРОАТОМ С УЧАСТИЕМ НИТРО-ПРОИЗВОДНЫХ А.Ю. Сухоруков, П.Ю. Ушаков, Я.А. Наумович, С.Л. Иоффе	53
ПЕРВИЧНАЯ ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ОСОБЕННОСТИ ДЛЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.С. Смирнов, Т.С.Пивина, Д.Б. Лемперт, М.М. Кукля	56
ТРЕТ-БУТИЛ-<i>NNO</i>-АЗОКСИГРУППА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПОЛИАЗОТ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. А. Тартаковский	63
ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И ИХ ГИДРИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ЗЕЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ» И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Л.М. Кустов	66

РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ДИАГНОСТИКИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ Н.В. Муравьев, В.Г. Киселев, К.А. Моногаров, Д.Б. Мееров, И.Н. Мельников, Л.Л. Ферштат, Н.Н. Махова, А.Н. Пивкина	73
СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2,4-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)-6-ТРИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА Б.Л. Корсунский, В.В. Захаров, Н.В. Чуканов, Г.В. Шилов, Г.В. Малков, А.В. Шастин, Т.С. Ларикова, В.В. Неделько	79
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 6-АЗИДО-2,4-БИС(2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛАМИНО)-1,3,5-ТРИАЗИНА И ЕГО N-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ В.В. Захаров, Н. В. Чуканов, Г.В. Шилов, А.Г. Корепин, А.Н. Пивкина, Б.Л. Корсунский, С.М. Алдошин	86
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНЫ: СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА О.А. Лукьянов, Н.И. Шлыкова, В.В. Парахин, Г.В. Похвиснева, Т.В. Терникова, С.В. Никитин, Г.А. Смирнов	93
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНТРАЦЕНОВ В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов	97
НИТРОФУРАЗАНЫ: ДОСТИЖЕНИЯ XXI ВЕКА А. Б. Шереметев	100
НОВАЯ РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ β-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ. СИНТЕЗ 4-НИТРОИЗОКСАЗОЛОВ И π-СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ С ЦЕННЫМИ ФОТОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ Д.А. Василенко, К.С. Садовников, А.Р. Тухбатуллина, Е.Б. Аверина	102
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ И ИХ НАГРЕВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ Н.В. Юдин, А.Н. Коновалов, В.И. Колесов, В.А. Ульянов, С.И. Федорченко, С.И. Пролубщикова	105
1-АМИНО-2-НИТРОГУАНИДИН В СИНТЕЗЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ Т.П. Ефимова, О.Ю. Озерова, М.П. Иванова, Т.А. Новикова	112
ХЛОРДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ НИТРОАЗОЛОПИРИМИДИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ПОЛЕЗНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ К.В. Саватеев, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов	119
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ α-ФТОРНИТРОАЛКЕНОВ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.А. Таболин, В.А. Моторнов, В.Г. Ненайденко, С.Л. Иоффе	123
МЕЗОИОННЫЕ 1,2,3,4-ОКСАТРИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА И.Л. Далингер	126
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА 4,10-ДИБЕНЗИЛ 2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА С.О. Миронов, Ю.Т. Лапина, И.И. Компаниец, И.И. Золотухина	129
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ Л.С. Яновский, В.А. Струнин, А.В. Байков, Г.Е. Заславский, А.С. Суровежко	133
N-2-НИТРОКСИЭТИЛЬНЫЕ И N-2-АЗИДОЭТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТИЛЕН-БИС-(1-ОКСИ-1-ТРИАЗЕН-2-ОКСИДОВ) Г.А. Смирнов, П.Б. Гордеев, С.В. Никитин, Г.В. Похвиснева, Т.В. Терникова, О.А. Лукьянов	141

4-НИТРОПИРАЗОЛИН-5-ОНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ	
И.Б. Крылов, А.С. Будников, Е.Р. Лопатьева, А.О. Терентьев	146
АЛКОКСИ-NNO-АЗОКСИ-ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОПИРАЗОЛОВ И НИТРАМИНОВ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	
И.Н. Зюзин, А.И. Казаков, Д.Б. Лемперт, А.В. Набатова	149
АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОРАСПАДА НИТРОБЕНЗОЛА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛ-, ГИДРОКСИ- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	
Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамоу, Г.М. Храпковский	156
ТРИФТОРАЦЕТИЛНИТРАТ И ЕГО ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ И СИНТЕЗА СОЛЕЙ НИТРОНИЯ	
В.П. Зеленов, С.С. Букалов, И.А. Троян	164
РЕАКЦИИ НИТРОПИРИДИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ: ЗАМЕЩЕНИЕ, ПРИСОЕДИНЕНИЕ, ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ	
М.А. Бастраков, А.М. Старосотников, А.К. Федоренко, В.В. Никольский	168
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОАЛКАНОВ И НИТРОЭФИРОВ В БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ	
С.И. Федорченко, С.И. Капустина, Н.В. Юдин	173
ПОВЕДЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ИНДОЛАМИ В ПФК В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА	
Д.А. Аксенов, Н.А. Аксенов, М. Рубин, К.А. Горобец, А.В. Аксенов	178
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И ФУРАЗАНА ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТОЧНЫХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	
М.В. Горн, В.Г. Киселев	180
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 1-ПИРРОЛИНА, СОДЕРЖАЩИХ В ТРЕТЬЕМ ПОЛОЖЕНИИ ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКУЮ КРАТНУЮ СВЯЗЬ	
А. С. Меляшова, А. В. Смолочкин, А. С. Газизов, А. Р. Бурилов	185
КАЛИЕВЫЕ СОЛИ НИТРОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Р.А. Дрокин, Д.А. Газизов, Д.В. Тюфяков, Е.К. Воинков, Е.Б. Горбунов, Е.Н. Уломский, Г.Л. Русинов, В.Л. Русинов	187
АЛКИЛ-3-НИТРО- И 3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ – ОРИГИНАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ	
В.В. Пелипко, С.В. Макаренко	190
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4-ДИЭТОКСИБУТАН-1-АМИНА С С-НУКЛЕОФИЛАМИ. СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ	
Т.С. Ризбаева, А.В. Смолочкин, А.С. Газизов, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик	197
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ 4,6-ДИГИДРОКСИПИРИМИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ	
Ву Куанг Туан, Нгуен Суан Тхань, Н.В. Юдин, А.А. Куштаев	199
1-НИТРО- И 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНЫ В РЕАКЦИИ С ДИАЗОМЕТАНОМ	
Н.А. Анисимова, А.А. Кужаева	209

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРВИЧНЫХ N-НИТРАМИНОВ В СРЕДЕ СЖИЖЕННОГО 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА С.С. Арабаджи, М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, С.Г. Злотин	212
СИНТЕЗ БЕНЗИЛНИТРОИМИНОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ S,S'-ДИМЕТИЛ-N- НИТРОИМИДОДИТИОКАРБОНАТА А.М. Астахов, Д.В. Антишин, С.Н. Капаева, Е.А. Мурашкина	215
СИНТЕЗ 4-МЕТИЛ-3-НИТРО-2-СТИРИЛ-2,3-ДИГИДРОБЕНЗО[b][1,4]ТИАЗЕПИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 1-АЦЕТИЛ-1-НИТРО-4-ФЕНИЛ-1,3-БУТАДИЕНА С 2- АМИНОТИОФЕНОЛОМ Р.И. Байчурин, В.Д. Сергеев, С.В. Макаренко	218
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИНТЕЗЕ 2-N-БУТИЛ-3- НИТРОПИРИМИДО[1,2-A]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ-4-ОНОВ В.В. Федотов, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов	220
СИНТЕЗ 5-(4'-НИТРОФЕНИЛ)-3-АРИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ А.С. Форостянко, Е.А. Васильева, И.К. Проскурина	222
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИНИТРАТА ПЕНТАЭРИТРИТА А.Н. Гафаров, Л.Н. Садыков	227
ОБОСНОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРЕБОВАНИЙ К ПОЛИАЗОТИСТЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В.Ю. Мелешко, А.А. Грек	229
N-ХЛОРМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРАМИНОВ П. С. Грибов, А. Б. Шереметев	235
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТОРПА С УЧАСТИЕМ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ А.И. Григорьева, А.Д. Котов, А.А. Шетнев	237
НЕКОТОРЫЕ ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАЗОЛА КАК КОМПОНЕНТЫ СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И.Ю. Гудкова, Д.Б. Лемперт	241
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПРИГОДНОСТИ ТРИС(ОКСАДИАЗОЛО)АЗЕПИНАМИНОКСИДА КАК КОМПОНЕНТА ТОПЛИВА ДЛЯ РПД А.И. Казаков, А.В. Набатова, Д.В. Дашко, В.В. Разносчиков, Д.Б. Лемперт, М.Б. Кислов, Л.С. Яновский, С.М. Алдошин	246
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2,2,2- ТРИНИТРОЭТИЛАМИНО- И 2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛНИТРОАМИНО ПРОИЗВОДНЫХ АЗИДОТРИАЗИНОВ Д.Б. Лемперт, А.И. Казаков, А.В. Набатова, А.Г. Корепин	252
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3,4-БИС(АМИНОМЕТИЛ)ФУРАЗАНА А.В. Хахалев, А.Б. Шереметев	257
МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАК ОСНОВА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Д.В. Хакимов, Т.С. Пивина, С.А. Дегтярев	259
ТЕРМОРАСПАД НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИНИТРОМЕТАНА Л.А. Круглякова, Р.С. Степанов, К.В. Пехотин, О.А. Голубцова	265
МЕТОДЫ СИНТЕЗА 2,1-БЕНЗИЗОКСАЗОЛОВ ИЗ НИТРОАРЕНОВ А.С. Куничкина, И.К. Проскурина, А.Д. Котов, А.А. Шетнев	271

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНЫХ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ БИЦИКЛООКТОГЕНА ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТОЧНЫХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	
И.Н. Мельников, Н.В. Муравьев, И.В. Кучуров, А.Н. Пивкина, В.Г. Киселев	275
НЕПРИРОДНЫЕ НУКЛЕОЗИДЫ НА ОСНОВЕ АЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ	
Е.М. Мухин, В.В. Федотов, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов	279
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИММЕТРИЧНЫХ НИТРО- И АЗИДО-ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗЕН-ТЕР-ФУРАЗАНОВ	
Д.Б. Лемперт, А.В. Набатова, А.И. Казаков, В.С. Санников, Д.В. Дашко, А.И. Степанов	281
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DN₂TF, DN₂FF, DAz₂FF И Az₂N₂TF	
Д.Б. Лемперт, А.В. Набатова, А.И. Казаков, В.С. Санников, Д.В. Дашко, А.И. Степанов	287
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОИМИДАЗОЛОВ	
О.А. Нагорнова, З.Г. Ахтямова, Р.З. Гильманов, Г.К. Микрюков	293
ЗАМЕЩЕНИЕ <i>t</i>-Bu-ГРУППЫ НА NO₂-ГРУППУ В НИТРОКСИЛЬНОМ РАДИКАЛЕ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ	
С.Е. Толстиков, И.В. Обшарова, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко	296
БЕЗОПАСНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 5- НИТРОТЕТРАЗОЛА. ТЕКУЩИЙ СТАТУС И ПЕРСПЕКТИВЫ	
В.А. Островский, Ю.Н. Павлюкова, О.М. Нестерова, М.А. Илюшин, С.Д. Светлов, Р.Ш. Абиев	298
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛО[1,5-А]ХИНОКСАЛИН-4-ОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
В.А. Панова, А.А. Шетнев, М.К. Корсаков, С.И. Филимонов	300
СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ 4-ГО ТИПА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНАТОВ	
Е.В. Поспелов, А.Ю. Сухоруков, С.Л. Иоффе	303
4,5-ДИОКСО-4,5-ДИГИДРО-4λ⁴,5λ⁴-БИС([1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО)[3,4-<i>c</i>:3',4'-<i>e</i>]ПИРИДАЗИН В КАЧЕСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА 4,4'-ДИНТРОЗО-3,3'-БИ(1,2,5- ОКСАДИАЗОЛА)	
Н.А. Троицкая-Маркова, О.Г. Власова, О.А. Ракитин	305
НИТРОСУЛЬФОДИЕНЫ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА В РЕАКЦИЯХ С <i>N,N</i>- и <i>N,O</i>-БИНУКЛЕОФИЛАМИ	
А.Е. Рябинин, И.Е. Ефремова	308
ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИНИТРОПАРАФИНОВ И ПОЛИНИТРАМИНОВ	
А.Н. Гафаров, Л.Н. Садыков	311
5-АМИНО-3,4-ДИНИТРОПИРАЗОЛ – КЛЮЧЕВОЙ СИНТОН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛО [1,5-<i>a</i>]ПИРИМИДИНОВ	
Т.К. Шкинева, И.А. Вацадзе, И.Л. Далингер	313
СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ЭНЕРГОЁМКИХ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ	
В.А. Тартаковский, П.В. Булатов, Д.Б. Виноградов, Е.Ю. Петров	316
СТАБИЛЬНАЯ КАЛИЕВАЯ СОЛЬ НИТРОАЦЕТОНИТРИЛА В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ	
Е.К. Воинков, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов	319

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-АЦЕТИЛ-1-НИТРО-4-ФЕНИЛ-1,3-БУТАДИЕНА С 4-МЕТИЛ(ХЛОР)ТИОФЕНОЛАМИ В.С. Зеленская, Р.И. Байчурин, В.Д. Сергеев, С.В. Макаренко	322
СИНТЕЗ 2,2-БИС(МЕТОКСИ-<i>N</i>НО-АЗОКСИ)ЭТИЛНИТРАМИНОВ ЧЕРЕЗ ТРИФТОРАЦЕТАТ 2,2-БИС(МЕТОКСИ-<i>N</i>НО-АЗОКСИ)ЭТАНОЛА И.Н. Зюзин	325
СИНТЕЗ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДИЛНИТРАТОВ Ю.М. Михайлов, Л.Б. Романова, А.В. Даровских, Л.С. Барина	329
БОРАТЫ НИТРОНИЯ В.П. Зеленов, М.И. Заваруев, Е.Ю. Горшков, Н.В. Муравьев, И.А. Троян, М.И. Стручкова	336
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ <i>HNiW-NiMX</i> П.И. Калмыков, Ю.Т. Лапина, Е.В. Артёмова, К.А. Сидоров, Г.В. Романенко, С.Н. Апонякина	341
СВЯЗЬ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РАСПАДА ЛИГАНДОВ АММИН ТЕТРАЗОЛАТОВ КОБАЛЬТА (III) С ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ КОМПЛЕКСОВ М.А. Илюшин, И.В. Шугалей, А.С. Тверьянович, Ю.Н. Павлюкова, З.В. Капитоненко, А.В. Смирнов, И.В. Целинский	347
ГЕМИНАЛЬНО АКТИВИРОВАННЫЕ 4-ФЕНИЛ-1-НИТРО-1,3-БУТАДИЕНЫ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ О.В. Комарова, Р.И. Байчурин, Н.И. Абоскалова	352
ПОЛУЧЕНИЕ 2-МЕТИЛАМИНО-5-ХЛОРБЕНЗОФЕНОНА Н.И. Люкшенко, Б.В. Певченко, Р.Г. Никитин, В.Н. Беляев, Ю.В. Мороженко, А.П. Вандель	356
ИНГИБИТОРЫ АДФ-ИНДУЦИРОВАННОЙ АГРЕГАЦИИ ТРОМБОЦИТОВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗО[4,5-<i>E</i>]БЕНЗО[1,2-<i>C</i>;3,4-<i>C'</i>]ДИФУРОКСАНА В.Л. Королев, А.А. Алексеев, Н.Л. Меркулова, М.И. Брылев, Д.С. Лоторев, П.Е. Кузнецов, В.А. Максимов, Т.С. Пивина	361
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ 5-ФТОР-5,5-ДИНИТРО-1-ХЛОРПЕНТАНОНА-2 В.Г. Никитин, Н.М. Ляпин, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, Н.С. Хайруллина, З.Г. Ахтямова	366
НОВЫЙ МЕТОД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГНИВ С.М. Путис, А.Ю. Мершин, С.А. Душенок, А.И. Краснов, Т.И. Видяева	375
СИНТЕЗ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НИТРОВАНИЯ В НИТРАТАХ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ Ю.М. Михайлов, Л.Б. Романова, А.В. Черняк, М.А. Рахимова, А.В. Даровских, Л.С. Барина	378
НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ НИТРОХИНОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ И.И. Устинов, Н.В. Хлытин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян	383
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРАЗИДА 2-((5,7-ДИНИТРОХИНОЛИН-8-ИЛ)ТИО)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И.И. Устинов, Н.В. Хлытин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян	385
СИНТЕЗ ТРИНИТРОЭТОКСИ-1,3,5-ТРИАЗИНОВ В.А. Заломленков, А.А. Гидаспов, З.С. Гудкова, К.В. Ли, Я.С. Михайловская, А.В. Персиянцева	387

Памяти Новикова Сергея Сергеевича

(07.10.1909-26.08.1979)



7 Октября 2019 г. исполнилось 110 лет со дня рождения Сергея Сергеевича Новикова, выдающегося русского ученого, одного из основоположников химии высокоэнергетических соединений в нашей стране.

Сергей Сергеевич Новиков родился в поселке Пушкино Московской губернии в семье служащего. После окончания школы он вначале работал столяром-инструктором. С 1930 по 1935 г.г С.С. Новиков – студент, а с 1935 по 1940 г.г. – аспирант химического факультета МГУ. Его научным руководителем был академик Н.Д. Зелинский. В январе 1941 года после защиты кандидатской диссертации С.С. Новиков был зачислен в ИОХ АН СССР в лабораторию Н.И. Шуйкина на должность старшего научного сотрудника. С этого момента вся научная и организационная деятельность С.С. Новикова была связана с этим институтом

– д.х.н. (1951), профессор (1957 г.), член-корр. АН ССР (1974 г.), зав. лабораторией (1953-1962 г.г.), зав. Отделом органического синтеза (1962-1979 г.г.).

Работы лаборатории Н.И. Шуйкина имели важное государственное значение и были направлены на разработку методов каталитического синтеза ароматических углеводородов из нефти и создание высокоэффективных авиационных топлив. За разработку оригинального метода получения ароматических углеводородов из нефти С.С. Новикову, профессору Н.И. Шуйкину и академику Н.Д. Зелинскому в 1947 г. была присуждена Сталинская (Государственная) премия.

В 1953 г Президиумом АН СССР и ЦК КПСС С.С.Новикову было поручено организовать исследование к тому времени мало изученной в мире, но очень важной области химии - химии энергоемких соединений, в первую очередь, нитросоединений. С.С. Новиков блестяще справился с поставленной задачей. К 1962 г в ИОХ РАН на базе возглавляемой им лаборатории был создан Отдел органического синтеза (ООС), состоящий из трех лабораторий и насчитывающий в годы наиболее активных работ более 120 сотрудников. Несколько десятилетий этот коллектив был лидером у нас в стране и за рубежом в области синтеза энергоемких соединений. Воспитанниками ООС являются академик В.А. Тартаковский, профессора А.А. Файнзильберг, Л. И. Хмельницкий, С.А. Шевелев, О.А. Лукьянов, Н.Н. Махова, другие известные специалисты в области химии высокоэнергетических азот-кислородных систем.

Главной целью работ ООС являлся синтез энергоёмких веществ и материалов для использования в качестве ключевых компонентов высокоимпульсных твердых и жидких ракетных топлив, мощных взрывчатых составов и артиллерийских порохов. Поиск таких веществ проводился, главным образом, среди полинитропроизводных различных классов соединений (алифатических, ароматических, гетероциклических, в том числе полициклических и каркасных). Он базировался на оригинальных и систематических фундаментальных исследованиях реакционной способности и строения нитросоединений.

В ходе этих исследований была открыта новая, характерная для *аци*-формы нитросоединений, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения, которая позволила значительно расширить использование нитросоединений в органическом синтезе и создать новые методы получения гетероциклических систем, в том числе и ранее неизвестных типов, а также полифункциональных азотсодержащих структур. За этот цикл работ С.С. Новикову и В.А. Тартаковскому в 1967 г. Президиумом АН СССР была присуждена премия им. А.М. Бутлерова.

Выдающимся результатом явилась разработка методов синтеза (в том числе, пригодных для промышленного использования) динитрамида и его солей, что можно считать крупнейшим достижением в химии энергоемких веществ за послевоенный период. Соли динитрамида послужили основой для опережающего развития и лидерства СССР в разработке высокоимпульсных твердых ракетных топлив. Работы в этом направлении в СССР почти на 20 лет опередили аналогичные исследования в США. Получение солей динитрамида было признано научным открытием, за которое сотрудникам ООС – С.С. Новикову и В.А. Тартаковскому была присуждена Ленинская премия, а О.А. Лукьянову – Государственная премия СССР.

С.С.Новиков обладал широкой эрудицией, энергией и блестящими организаторскими способностями. В известной степени по инициативе С.С. Новикова работы по синтезу и исследованию свойств энергоемких соединений проводились в ряде институтов Академии наук, в ВУЗах и специализированных отраслевых предприятиях. За свою научную и организационную деятельность С.С. Новиков был награжден двумя орденами «Знак почета» (1946, 1947 г.г.), и двумя орденами «Трудового Красного Знамени» (1969, 1975 г.г.).

Наряду с интенсивной научно-исследовательской работой он выполнял большую работу по подготовке и воспитанию научных кадров. При его непосредственном и консультативном участии выполнено и защищено более 90 кандидатских и около 20 докторских диссертаций. В течение многих лет С.С. Новиков вел педагогическую работу в Московском инженерно-физическом институте, являясь сначала профессором, а затем и заведующим кафедрой физики и химии горения и взрыва.

Он являлся членом и принимал активное участие в работе проблемных научных советов Президиума АН СССР, межведомственных советов, Ученых Советов ИОХ и ИХФ АН СССР, НПО «Союз», Министерства Машиностроения. Более 10 лет он был сначала членом, а затем и председателем Экспертного совета ВАК по спецхимии.

Умер Сергей Сергеевич Новиков 26 августа 1979 г., но инициированные им направления исследований продолжают развиваться под руководством его многочисленных учеников и в настоящее время.

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Тартаковский В.А., сопредседатель, акад. РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Егоров М.П., сопредседатель, акад. РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Михайлов Ю.М., сопредседатель, акад. РАН, Российская академия наук, г. Москва

Алдошин С.М., акад. РАН, Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Злотин С.Г., д.х.н., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Лукьянов О.А., д.х.н., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Махова Н.Н., д.х.н., Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва

Милехин Ю.М., акад. РАН, ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз», г. Дзержинский

Минцев В.Б., чл.-корр. РАН, Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Сакович Г.В., акад. РАН, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

Синдицкий В.П., д.х.н., Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва

Стороженко П.А., чл.-корр. РАН, Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва

Сысолятин С.В., д.х.н., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

Чупахин О.Н., акад. РАН, Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Егоров М.П., председатель, акад. РАН

Злотин С.Г., зам. председателя, д.х.н.

Кучуров И.В., секретарь, к.х.н.

Газиева Г.А., д.х.н.

Махова Н.Н., д.х.н.

Смирнов Г.А., д.х.н.

Старосотников А.М., д.х.н.

Сухоруков А.Ю., д.х.н.

Ферштат Л.Л., к.х.н.

Шереметев А.Б., д.х.н.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ, СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДОЛОВ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.М. Михайлов,* Л.Б. Романова, М.А. Рахимова, А.В. Даровских

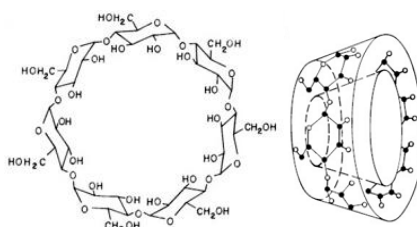
Институт проблем химической физики РАН, 142432, Россия, г. Черноголовка,
пр-т. акад. Семенова Н.Н., д.1.
nma@icp.ac.ru

Подробно рассмотрено получение и свойства нитратов циклодекстринов, сверхразветвленных полиглицидолов и некоторых других гидроксилсодержащих соединений.

Ключевые слова: циклодекстрины, полиглицидол, многоатомные спирты, нитрование

Получением нитратов гидроксил содержащих органических соединений, занимаются с начала 19 века. Они могут применяться и как энергоемкие соединения, и как лекарственные вещества. Среди них практический интерес представляют нитраты целлюлозы, нитраты глицерина, гликолей и ряда других многоатомных спиртов.

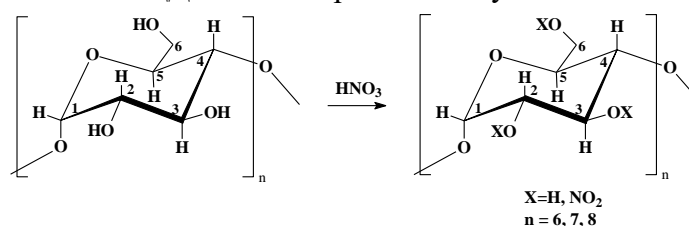
Среди обширной литературы по нитратам целлюлозы, данных по нитратам циклодекстринов (НЦД), соединений сходных по своему составу с нитроцеллюлозой, относительно немного. НЦД и исходные циклодекстрины (ЦД) являются макроциклическими олигомерами α -D-глюкозы, содержащими в молекуле 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев (α -, β - и γ -ЦД, соответственно).



Структурная формула β -циклодекстрина

Форма молекул, представляющая собой тор, напоминающий полый усеченный конус, стабилизирована α -гликозидными связями, а также водородными связями между гидроксильными или нитратными группами, расположенными на узком и широком концах тора. Водородные атомы и гликозидные атомы кислорода находятся во внутренней гидрофобной поверхности.

Процесс образования НЦД можно выразить следующим общим уравнением:



Получение нитратов ЦД является сложным и многопараметрическим процессом. Это связано в первую очередь с наличием в ЦД большого количества пространственно сближенных гидроксильных групп, что приводит к существенному влиянию так

называемого «стерического» фактора (увеличению пространственных затруднений при их последовательном замещении), а также с наличием трех типов гидроксильных групп, различных по реакционной способности. В каждом глюкопиранозном кольце ЦД содержится одна первичная [при С(6)] и две вторичные гидроксильные группы [при С(2) и С(3)], склонные к образованию сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей. Молекула α -ЦД содержит в своем составе 18 гидроксильных групп (6 – первичных и 12 – вторичных), β -ЦД – 21 гидроксильную группу (7 – первичных и 14 – вторичных), γ -ЦД – 24 гидроксильные группы (8 – первичных и 16 – вторичных).

Азотная кислота, обладая высокой реакционной способностью, реагирует с гидроксильными группами ЦД, образуя замещенные случайным образом продукты. Нитратные группы в макромолекуле НЦД в силу неодинаковой доступности и неодинаковой легкости замещения гидроксильных групп в ЦД распределены неравномерно, т.е. для НЦД, как и для нитроцеллюлозы, характерна химическая и физическая неоднородность. Но, в отличие от нитроцеллюлозы, получающиеся в результате нитрования в одних и тех же условиях НЦД являются структурно-однородными продуктами с определенной топологией замещения.

Решение задачи по получению НЦД с определенной топологией замещения основывалось на различиях в реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп макроцикла. Анализ полученных продуктов проводился с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения.

Установлено, что процесс нитрования не зависит от количества глюкопиранозных колец в ЦД, т.е. реакция нитрования для всех трех исследованных ЦД (α -, β - и γ -) идет практически одинаково. Были найдены условия, позволяющие целенаправленно получать нитраты циклодекстринов с заданной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные.

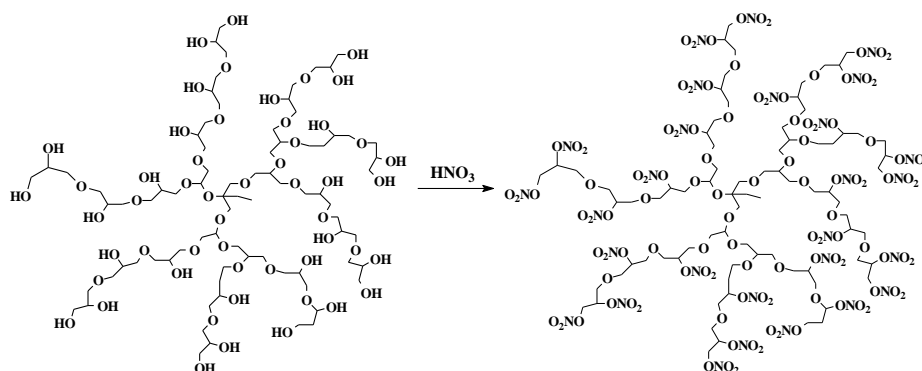
Частично нитрованные ЦД могут быть использованы как реагенты для дальнейших химических превращений, например, в реакциях уретанообразования при получении полимеров нитратов циклодекстринов и их сополимеров с олигодидолами различного строения, в том числе и энергетическими, а также и в фармацевтической области, как органический донор оксида азота.

Наиболее интересным и практически значимым свойством НЦД, как и исходных ЦД, является их способность образовывать так называемые комплексы включения с органическими и неорганическими соединениями типа «гость – хозяин». «Хозяин» – это молекулы НЦД с внутренней гидрофобной полостью, а «гость» – молекула, которая входит в эту полость и удерживается там за счёт межмолекулярных сил. Необходимым условием взаимодействия НЦД и встраиваемого в его структуру вещества, которое привело бы к образованию комплекса, является соответствие геометрических размеров встраиваемых молекул «гостя» и размеров внутренней полости НЦД. Важную роль при образовании КВ будет иметь не только размеры молекулы «гостя», но и её асимметрия, а также уровень термодинамического сродства компонентов. Образование такого комплекса типа «хозяин-гость» влияет на свойства того и другого и используется для их изменения в нужном для практических применений направлении.

Не менее интересными объектами для исследования и практического применения являются продукты О-нитрования соединений из класса гидроксилсодержащих дендримеров, в частности сверхразветвленные полиглицидолы (СПГ). В качестве исходных соединений для нитрования были использованы образцы СПГ с различными молекулярными массами (ММ), полученные анионной и катионной полимеризацией. Сложности, возникающие при нитровании СПГ, обусловлены их молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и разветвленностью структуры. Нитрование СПГ необходимо проводить с использованием относительно «мягкой» нитрующей системы, состоящей из азотной и уксусной кислот в присутствии инертного растворителя

(хлористого метилена), в которой, в отличие от серно-азотных смесей, не протекает деструкции полимерной цепи. Применение инертного растворителя не только обеспечивает безопасность процесса нитрования, но и способствует ускорению процесса, т.к. образующийся в результате реакции полиглицидилнитрат (СПГН) хорошо в нем растворим.

Структуры исследуемых соединений были определены с использованием ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. На основании данных, полученных при обработке $2D^1H/^{13}CHSQC$ и количественных ^{13}C ЯМР-спектров, были рассчитаны структурные параметры макромолекул. Анализ полученных данных показывает, что макромолекулы состоят из 5 типов звеньев и имеют следующий вид.



Были найдены условия, позволяющие осуществлять синтез СПГН с заданной степенью замещения в относительно мягких условиях, при которых отсутствует протекание возможных побочных процессов.

Для полученных СПГН был определен комплекс физико-химических свойств и исследована зависимость этих свойств от ММ и строения продукта. Найдено, что СПГН имеют более низкую температуру стеклования, чем линейный аналог (ПГН-л) с близкими значениями ММ. С повышением ММ образцов температура стеклования повышается.

Важной характеристикой соединений является их чувствительность к механическим воздействиям. Размер макромолекулы ПГН-л при сопоставимых ММ меньше, чем размер макромолекулы СПГН, поэтому линейный образец более чувствителен. При увеличении ММ чувствительность к удару снижается. Это объясняется, вероятно, тем, что при ударном воздействии энергия, сообщенная системе, распределяется по всей макромолекуле.

Были также исследованы реологические характеристики полученных соединений. Найдено, что ПГН-л характеризуется более высоким значением вязкости по сравнению с СПГН. С увеличением ММ вязкость образцов СПГН возрастает.

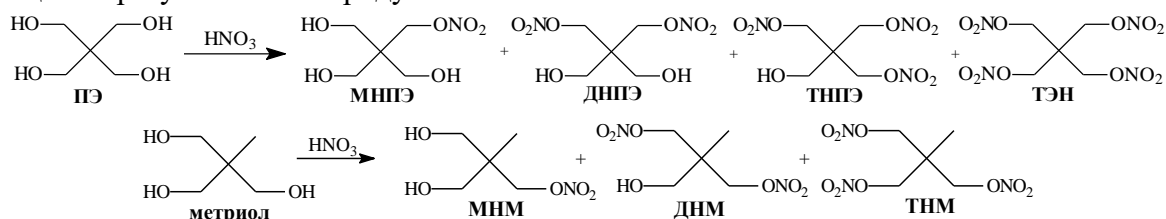
Было найдено, что заметные скорости термической деструкции СПГН обнаруживаются при температурах выше $150^{\circ}C$, однако, несмотря на различия в ММ и строении, все полученные образцы показывают относительно высокую термическую устойчивость при температурах хранения и технологической переработки.

Невысокие значения вязкости, низкая температура стеклования, малая чувствительность и высокая термическая стабильность при сохранении энергетического уровня указывают на возможность использования СПГН в качестве пластификаторов для ЭКС.

Еще одним примером перспективных органических нитратов являются неполные нитраты многоатомных спиртов, в частности пентаэритрита и метриола, в связи с возможностью получения на их основе путем циклизации производных оксетанов, содержащих нитратные группы: (3-нитроксид-метил-3-метилоксетан (НММО) и 3,3-бис-(нитроксидметил)оксетан (БНМО)).

Нитрование многоатомных спиртов является сложным процессом. Сложность заключается в том, что реакция этерификации протекает с высокой скоростью и большим

количеством многостадийных последовательно-параллельных реакций. В результате реакции образуется смесь продуктов.



Исследования показали, что путем варьирования условий нитрования (температура, время, концентрация азотной кислоты, применение инертного растворителя) можно получить тринитрат пентаэритрита (ТНПЭ) и динитрат метриола (ДНМ) с хорошими выходами. При этом большое значение имеет процесс разделения и выделения целевого продукта, который основан на различной растворимости продуктов реакции в воде и органических растворителях. В результате ТНПЭ и ДНМ были получены с выходами порядка 60–65% и чистотой 97–99%.

THE PREPARATION AND PROPERTIES OF NITRATES OF CYCLODEXTRINS, HYPERBRANCHED POLYGLYCIDOLS AND SOME OTHER HYDROXYL-CONTAINING COMPAUNDS

Yu.M. Mikhailov,* L.B. Romanova, M. A. Rakhimova, A.V. Darovskikh

Institute of Problems of Chemical Physics, RAS
nma@icp.ac.ru

The preparation and properties of nitrates of cyclodextrins, hyperbranched polyglycidols and some other hydroxyl-containing compounds are discussed in detail.

Key words: cyclodextrins, polyglycidol, polyols, nitration

ЭКОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ УСТОЙЧИВЫХ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

С.Г. Злотин,^{a*} И.В. Кучуров,^a М.Н. Жарков,^a И.В. Фоменков,^a Н.В. Муравьев,^b
А.Н. Пивкина^b

^a *Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.*

^b *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4
*zlotin@ioc.ac.ru*

Разработаны экологичные методы синтеза высокоэнергетических *N*- и *O*-нитросоединений и материалов на их основе в среде диоксида углерода и несимметричного тетрафторэтана в жидком и сверхкритическом состоянии. В результате уменьшены взрыво- и пожароопасность процессов и улучшены эксплуатационные свойства материалов.

Ключевые слова: нитросоединения, высокоэнергетические материалы, диоксид углерода, 1,1,1,2-тетрафторэтан, пятиокись азота

Большинство базовых компонентов высокоэнергетических материалов (ВЭМ) содержат в своем составе нитрогруппы. В промышленности их обычно получают нитрованием соответствующих углеводородов, спиртов и производных аминов под действием значительного (5-10-кратного) избытка смеси азотной и серной кислот, которая одновременно играет роль нитрующего агента и реакционной среды. Процессы нитрования взрывоопасны и чрезвычайно неблагоприятны для окружающей среды, так как они сопровождаются образованием огромного количества кислотных отходов, которые трудно утилизировать. Требуются принципиально новые химические производства – более экологичные и безопасные.

Мы предлагаем перспективный подход к созданию таких технологий, основанный на использовании в качестве нитрующего агента пятиокиси азота и проведении процессов нитрования в среде устойчивых сжиженных газов в жидком и сверхкритическом (ск) состоянии.

Взаимодействием *N*-защищенных диалкиламинов с нитроолеумом в среде жидкого CO₂ или 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ) получена серия линейных и циклических нитраминов, содержащих одну или две нитраминные группы. В частности, таким путем синтезирован 1,4-динитропиперазин – компонент смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) с пониженной скоростью горения [1].

Замещенные оксамиды и карбаматы превращены в среде сжиженных газов в *N*-нитрооксамиды и *N*-нитрокарбаматы под действием пятиокиси азота. Продукты нитрования дают при обработке щелочью или аммиаком первичные нитрамины – ценные полупродукты для получения ВЭМ. Используя резистентность фреона как к нитрующему агенту (N₂O₅), так и к аммиаку, нам удалось провести обе стадии в одном реакторе без выделения взрывоопасных промежуточных нитрамидов. В результате резко уменьшилась взрывоопасность процесса, а суммарный выход первичных нитраминов достиг 93%. Метод экологически чист. Побочными продуктами являются нитрат аммония и этилкарбамат или оксамид, которые можно использовать как азотные удобрения [2].

Метод применим для получения солей динитразовой кислоты (ДНА), в том числе аммонийной соли – экологически чистого окислителя СТРТ. Продукты получают в одну стадию из доступных исходных соединений в мягких условиях при низком давлении (до 8 атм). Процесс не требует дорогостоящего оборудования, что упрощает его практическую реализацию.

В среде сжиженных газов (СО₂ или ТФЭ) получены другие важнейшие компоненты ВЭМ, в частности, нитроглицерин, ТЭН, маннит, нитроцеллюлоза (НЦ) и др. В этих реакциях образуется значительно меньше кислотных отходов, чем при использовании традиционных технологий. При этом максимально упрощается процедура выделения продуктов (декомпрессия и промывка водой). Некоторые из продуктов (нитроглицерин, изосорбид и др.) являются лекарствами для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, поэтому метод можно рассматривать как основу перспективных «зеленых» технологий получения продуктов двойного назначения [3,4].

Создана уникальная установка проточного нитрования в среде сжиженного газа, значительно превосходящая по производительности соответствующие периодические процессы. Время пребывания реагентов в активной зоне этой установки не превышает одной минуты, а их концентрация минимальна, что делает процесс значительно менее опасным, чем соответствующие реакции в аппаратах периодического действия. Рециркуляция флюида, исключая его попадание в атмосферу, делает проточный метод еще более экологичным и экономичным [5].

Флюидный метод полезен не только в процессах синтеза, но и для модификации ВЭМ. С помощью ск-СО₂, нам удалось нанести на частицы некоторых базовых ВЭМ полимерные покрытия, используя лишь 1-2 масс.% полимера. После декомпрессии этот флюид, в отличие от органических растворителей, легко удалялся, при этом покрытая полимером поверхность кристаллов стала более однородной, без присутствовавших в исходных образцах полостей, острых углов и других дефектов. Практическим результатом стало существенное уменьшение чувствительности к удару и трению и значительное повышение сыпучести ультрадисперсных образцов, облегчающее и делающее менее опасным формирование составов на их основе [6].

Методом SAS с использованием ск-СО₂ в качестве анти-растворителя получены наноразмерная НЦ и композиты на ее основе, содержащие углеродные нанотрубки (1 %), наноразмерный Fe₂O₃ (5 %), или оба этих компонента. Двухкомпонентный композит, содержащий углеродные нанотрубки, имеет значительно меньшую чувствительность к механическим воздействиям, а трехкомпонентный композит характеризуется большей скоростью горения (на 20 % при 12 Мпа), по сравнению с наноразмерной НЦ [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (*проект № 18-73-10207*) и Российского фонда фундаментальных исследований (*проект № 18-29-06023*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuchurov I. V., Fomenkov I. V., Zlotin S. G. *Russ. Chem. Bull.*, **2010**, 59, 2147-2150.
2. Zharkov M. N., Kuchurov I. V., Fomenkov I. V., Tartakovsky V. A., Fedyanin I. V., Zlotin S. G. *Synthesis*, **2017**, 49, 1103-1108.
3. Гуськов А. А., Кучуров И. В., Злотин С. Г. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. **2014**, 9, 42-52.
4. Kuchurov I. V., Arabadzhi S. S., Zharkov M. N., Fershtat L. L., Zlotin S. G. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6, 2535-2540.
5. Zharkov M. N., Arabadzhi S. S., Kuchurov I. V., Zlotin S. G. *React. Chem. Eng.*, **2019**, 4, 1303–1308.

6. Кучуров И. В., Жарков М. Н., Добрынин О. С., Фоменков И. В., Злотин С. Г., Тартаковский В. А., Меркин А. А., Муравьев Н. В., Мееров Д. Б., Никифорова А. С., Пивкина А. Н. *Боеприпасы*, **2018**, №1, 5-14.
7. Dobrynin O. S., Zharkov M. N., Kuchurov I. V., Fomenkov I. V., Zlotin S. G., Monogarov K. A., Meerov D. B., Pivkina A. N., Muravyev N. V. *Nanomaterials*, **2019**, 9, 1386-1395.

ENVIRONMENT-FRIENDLY SYNTHESIS OF ENERGETIC COMPOUNDS AND MATERIALS IN SUSTAINABLE LIQUID GAS MEDIA

Sergei G. Zlotin,^{a*} Ilya V. Kuchurov,^a Mikhail N. Zharkov,^a Igor V. Fomenkov,^a
Nikita V. Muravyev,^b Alla N. Pivkina^b

^a *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS*

^b *N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS*

*zlotin@ioc.ac.ru

Environment-friendly syntheses of energetic N- and O-nitrocompounds and materials based thereon in carbon dioxide or unsymmetrical tetrafluoroethane media in liquid or supercritical state have been developed. The methods are characterized by reduced fire and explosion risks to afford energetic materials with better performance.

Key words: *nitrocompounds, energetic materials, carbon dioxide, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, dinitrogen pentoxide*

СИНТЕЗ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ ПРОТИВОРАКОВОЙ И ПРОТИВОПАРАЗИТАРНОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ НОВОГО ТИПА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

А.В. Аксенов,^{a*} Н.А. Аксенов,^a Д.А. Аксенов,^a М.А. Рубин^{a,b}

^a Северо-Кавказский Федеральный университет, 355009, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1.

^b Канзасский университет, Лоренс, США, 66045, United States, Lawrence, Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive
*aaksenov@ncfu.ru

Разработаны новые методологии функционализации аренов и построения гетероциклических соединений с использованием процессов электрофильной активации нитроалканов под действием сильных фосфорилирующих реагентов. Указанные подходы позволят конструировать гетеросистемы с необходимым сочетанием функциональных заместителей и фармакофорных группировок. Ряд полученных соединений обладают высокой биологической активностью.

Ключевые слова: нитроалканы, полифосфорная кислота, индолы, антираковая активность

Создание новых классов лекарственных препаратов является актуальной задачей, в решение которой вовлечено значительное число научных коллективов. Особое место занимает поиск новых молекулярных каркасов для поиска противоопухолевых препаратов и более эффективных путей синтеза уже известных структур с противораковой активностью.

В последнее время среди новых синтетических методов большое значение приобретают: metal-free C-H -функционализация, трансаннелирование, ring economy - процессы. Именно развитию таких методологий в сочетании с методологией, включающей дизайн “умных реакционных сред”, которая успешно развивается в нашей лаборатории, посвящен этот доклад. Он включает разработку методов синтеза на основе реакций индолов с непредельными нитросоединениями и нитроалканами. Основываясь на этой методологии, удалось получить большое количество соединений с высокой противораковой активностью, причем ряд веществ проявляют редкое свойство – обратную дифференциацию. Некоторые соединения обладают противопаразитарной активностью в отношении лейшманиоза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 18-13-00238, РФФИ грант 19-03-00308а.

**SYNTHESIS OF SUBSTANCES WITH HIGH ANTI-CANCER AND ANTI-PARASITIC
ACTIVITY BASED ON THE NEW TYPE OF REACTIVITY OF ALIPHATIC NITRO-
COMPOUNDS**

Alexander V. Aksenov,^{a*} Nicolai A. Aksenov,^a Dmitrii A. Aksenov,^a Michael Rubin^{a,b}

^a *North Caucasus Federal University*

^b *University of Kansas*

*aaksenov@ncfu.ru

New methodologies have been developed for the functionalization of arenes and the construction of heterocyclic compounds using the electrophilic activation of nitroalkanes under the action of strong phosphorylating reagents. The above approaches will allow the construction of heterosystems with the necessary combination of functional substituents and pharmacophore groups. A number of compounds obtained have high biological activity.

Key words: *nitroalkanes, polyphosphoric acid, indoles, anti-cancer activity*

МНОГОСПИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, НАСЫЩЕННЫЕ АЗОТ-КИСЛОРОДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

В.И. Овчаренко

*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а.
Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru*

Рассмотрены избранные разделы химии нитроксильных радикалов – кинетически устойчивых органических парамагнетиков, активно используемых при решении фундаментальных и прикладных задач [1,2]. При этом основное внимание уделено их использованию в дизайне молекулярных магнетиков. Представлены примеры реализации одной из интригующих идей молекулярного магнетизма заключающейся в том, чтобы, основываясь на подходах синтетической химии, создать новые типы магнитноактивных соединений, насыщенных компонентами органической природы, обладающих низкой плотностью, эластичностью, прозрачностью в широком диапазоне электромагнитного спектра, высоким сопротивлением электрическому току и биосовместимостью. Характерной особенностью, присущей природе нитроксильных радикалов служит то, что для них возможно существование нескольких кинетически устойчивых форм: оксаммониевого катиона, незаряженного радикального фрагмента и соответствующего гидроксилламинного аниона. Показано, каким образом способность нитроксильных радикалов к redox трансформациям может быть целенаправленно использована в химическом дизайне многоспиновых соединений.

Ключевые слова: нитроксилы, молекулярные магнетики, redox реакции

Высокая эффективность нитроксильных радикалов в дизайне молекулярных магнетиков продемонстрирована на примере синтеза и исследования физико-химических свойств механически активных многоспиновых соединений. При этом особое внимание уделено целенаправленному управлению магнитными аномалиями и обсуждению специфических сенсорных свойств, присущих природе данных соединений [3,4].

Обсуждается также новый метод синтеза многоспиновых координационных соединений, заключающийся в одновременном введении в реакцию с ионом металла двух органических парамагнетиков – нитронилнитроксильного и иминонитроксильного радикалов. Установлено, что образование разнорадикальных комплексов может быть зарегистрировано и при введении в реакцию с металлом только нитронилнитроксильного радикала; при этом иминонитроксил образуется в ходе redox реакции. Возможно также образование разнолигандных комплексов при введении в реакцию только иминонитроксильного радикала; в этом случае разнолигандный комплекс возникает в результате одновременной координации ионом металла как исходного иминонитроксила, так и продукта его одноэлектронного восстановления. Такой же продукт можно получить при взаимодействии металла с иминогидроксилламинном; разнолигандный комплекс образуется за счёт одновременной координации исходного диамагнитного иминогидроксилламина (или его прототропного аналога – соответствующего оксида амидина) и продукта его одноэлектронного окисления. В этом случае проведение реакции требует присутствия кислорода и переходного металла, способного достаточно легко

изменять степень окисления в обычных условиях. Показано, как использование заведомых смесей нитронилнитроксила–иминонитроксила в реакции с переходными металлами, не меняющими степень окисления в обычных условиях, позволяет получать уникальные многоспиновые комплексы, которые невозможно синтезировать каким-либо другим методом. Еще одной важной особенностью предлагаемого метода служит то, что вводимые в реакцию с металлом нитронилнитроксила и иминонитроксила могут быть продуктами разных рядов. Это означает, что молекула нитронилнитроксила может отличаться от молекулы иминонитроксила не только тем, что последняя имеет на одну молекулу кислорода меньше, но и быть модифицированной по другому фрагменту, например, содержать дополнительный заместитель в боковой цепи органического парамагнетика, что существенно расширяет возможности предлагаемого синтетического подхода [5-7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volodarsky L.B., Reznikov V.A., Ovcharenko V.I. *Synthetic chemistry of stable nitroxides*. CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**.
2. Tretyakov E. V., Ovcharenko V. I. Успехи химии, **2009**, 78, 1051-1093.
3. Ovcharenko V., Bagryanskaya E., Breathing crystals from copper nitroxyl complexes, in: M.A. Halcrow (Ed.), *Spin-Crossover Materials - Properties and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2013**, pp. 239–280.
4. Ovcharenko V., Romanenko G., Polushkin A., Letyagin G., Bogomyakov A., Fedin M., Maryunina K., Nishihara S., Inoue K., Petrova M., Morozov V., Zueva E. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9187–9194.
5. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E., Romanenko G., Polushkin A., Sagdeev R. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 10033–10035.
6. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E., Romanenko G., Bogomyakov A. *Crystals*, **2015**, 5, 634-649.
7. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E., Letyagin G., Romanenko G., Bogomyakov A., Zueva E. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 14567–14576.

MULTISPIN COMPOUNDS CONTAINING NITROGEN-OXYGEN FRAGMENTS

Victor I. Ovcharenko

International Tomography Center SB RAS, 3A Institutskaya Str., Novosibirsk 630090, Russia
Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

Nitroxides, kinetically stable organic paramagnets, are widely used in solving fundamental and applied problems. Their use in the design of molecular magnets is under discussion. Examples of the implementation of one of the intriguing ideas of molecular magnetism are presented, which, based on the approaches of synthetic chemistry, create new types of magnetically active compounds with components of an organic nature, possessing low density, elasticity, transparency in a wide range of the electromagnetic spectrum, high resistance to electric current and biocompatibility. A characteristic feature inherent in the nature of nitroxides is that it is possible for them to exist several kinetically stable forms: an oxammonium cation, an uncharged radical fragment, and the corresponding hydroxylamine anion. It is shown how the ability of nitroxides to redox transformations can be purposefully used in the chemical design of multispin compounds.

Key words: *nitroxides, molecular magnets, redox reactions*

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ И ТРАНСФОРМАЦИЯМ АМИНО- И НИТРОФУРОКСАНОВ

Н.Н. Махова, Л.Л. Ферштат, А.А. Ларин, Е.С. Жилин, Д.М. Быстров, М.А. Епишина

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

mnn@ioc.ac.ru

В результате исследований, направленных на поиск новых, более эффективных подходов к синтезу высокоэнергетических производных фуроксана, разработаны простые, однокрепительные, региоселективные методы синтеза 3- и 4-нитрофуроксанов, включая высокоэнергетические структуры - 3-нитробифуроксанилы и изомерные динитрофуразанилфуроксаны. На основе восстановления изомерных 4- и 3-нитрофуроксанов действием SnCl_2 в соляной кислоте разработаны простые хемоселективные методы синтеза 4-аминофуроксанов и аминифуразанов. В результате их нитрозирования действием NOBF_4 в трифторуксусной кислоте получены ранее недоступные фуразанил- и фуроксанилдиазониевые соли, которые впервые удалось ввести в азосочетание с широким набором СН-кислот, включая нитроалканы, причем азосочетание с калиевой солью тринитрометана привело к получению неизвестных ранее редких бициклических структур - фуроксанил(фуразанил)азосиднонов. Разработаны способы получения энергоемких солей азидо- и азотетразолилфуроксанов с высокоазотными катионами, среди которых выявлены структуры с приемлемыми физико-химическими характеристиками.

Ключевые слова: нитрофуроксаны, аминифуроксаны, аминифуразаны, азосочетание, азосидноны

В последние 20-30 лет создание новых высокоэнергетических материалов во всем мире базируется на основе производных азотсодержащих гетероциклов различного строения, поскольку они обладают высокой энтальпией образования, повышенной плотностью и содержат в своем составе много азота, который не нужно окислять. Из большого числа азотсодержащих гетероциклов этим требованиям особенно удовлетворяет 1,2,5-оксадиазол-2-оксид (фуроксан), который, кроме того, содержит в молекуле два активных атома кислорода. Поэтому сочетание этого гетероцикла и различных эксплозифорных группировок позволяет получать на его основе высокоэффективные энергоемкие структуры (Рис 1).

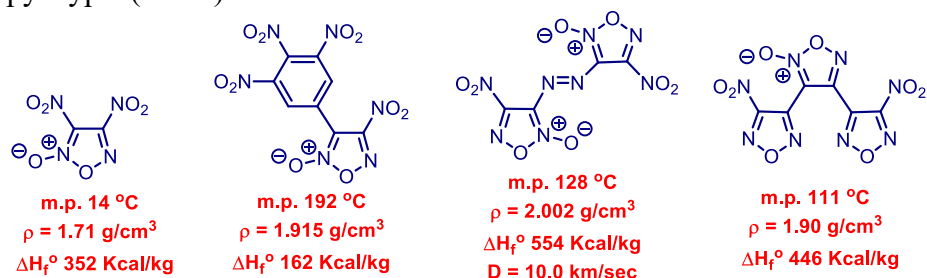


Рисунок 1. Примеры известных энергоемких производных фуроксана.

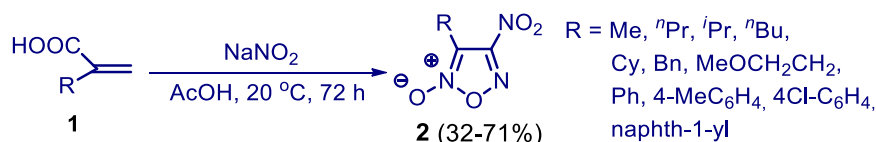
Кроме того, производные фуроксана представляют интерес в качестве фармакологически активных соединений, поскольку они генерируют оксид азота (универсальный регулятор клеточного метаболизма) при действии тиол-кофакторов. В связи с этим исследование химии фуроксана является подходящей основой для разработки так называемых «двойных технологий». Именно эти направления исследований в течение последних двух десятилетий являются одними из ключевых направлений исследования лаборатории азотсодержащих соединений ИОХ РАН.

Настоящее сообщение посвящено только одной стороне химии фуроксанов – поиску новых, более эффективных подходов к синтезу высокоэнергетических производных и их предшественников и включает разработку методов синтеза amino- и нитрофуроксанов и исследование их трансформации друг в друга и в различные энергоемкие структуры. В процессе исследования основное внимание уделялось разработке one-pot методологий, не требующих выделения промежуточных продуктов и основанных на доступных исходных соединениях и реагентах.

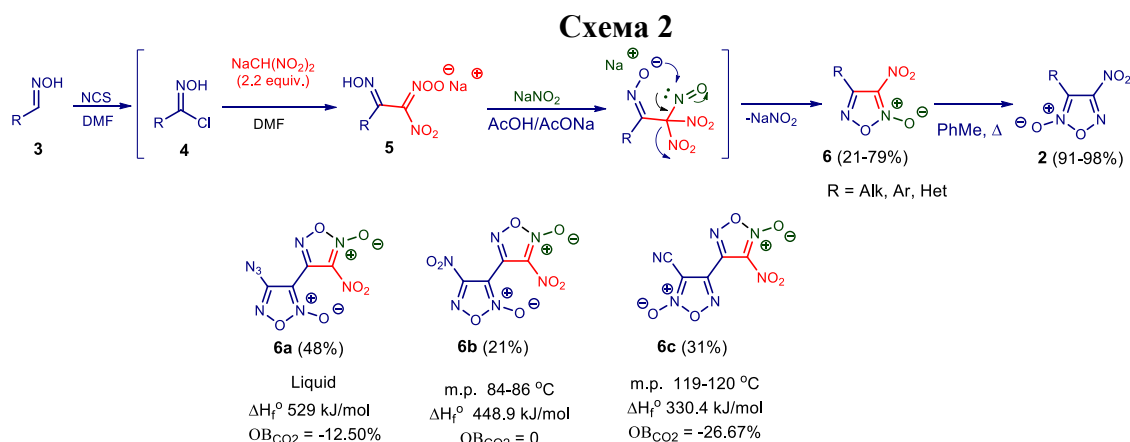
Для введения нитрогруппы в ароматические и гетероароматические структуры используют два основных подхода – С-нитрование самого цикла и окисление аминопроизводных. Поскольку незамещенные фуроксаны практически недоступны, то синтезированные ранее нитрофуроксаны получали окислением аминифуроксанов, которые, в свою очередь получали, либо окислением аминглиоксимов, либо секстетными перегруппировками - Курциуса азидокарбонилфуроксанов или Шмидта ацетилфуроксанов. К сожалению, количество синтезированных по этим методикам аминифуроксанов довольно ограничено из-за недостаточной доступности исходных соединений. Поэтому мы разработали альтернативные методы синтеза нитрофуроксанов.

Первый метод основан на взаимодействии коммерчески доступных 2-замещенных акриловых кислот **1** с простыми реагентами - нитритом натрия в уксусной кислоте, и приводит к полностью региоселективному образованию 4-нитрофуроксанов **2** с алифатическими и ароматическими заместителями¹ (схема 1).

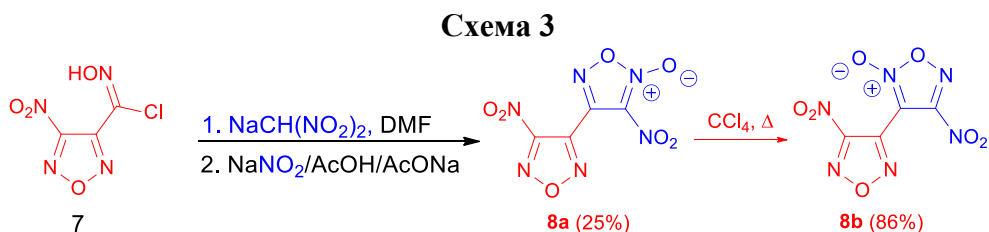
Схема 1



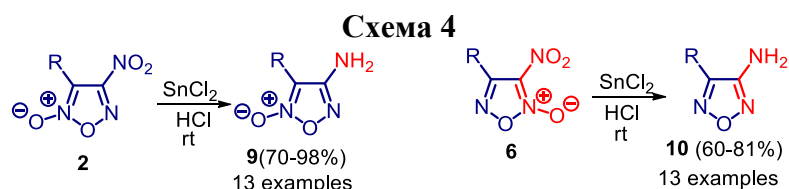
Второй разработанный нами метод синтеза нитрофуроксанов основан на трансформации легко доступных ариладоксимов **3** путем проведения его в one-pot варианте. Исходные оксими хлорируются в мягких условиях под действием NCS. Полученные хлороксимы **4** не выделяются а используются как ацилирующие агенты в реакции с натриевой солью динитрометана. Полученные интермедиаты **5** также in situ нитрозируются нитритом натрия в уксусной кислоте в присутствии AcONa с последующей внутримолекулярной циклизацией образовавшегося интермедиата, приводя к 3-нитрофуроксанам **6**. Реакция проходит полностью региоселективно, а образовавшиеся 3-нитроизомеры **6** при кипячении в толуоле количественно изомеризуются в термодинамически более стабильные 4-нитроизомеры **2**. Среди синтезированных соединений получены безводородные структуры (**6a-c**) с высокой энтальпией образования и хорошим кислородным балансом^{2,3} (схема 2).



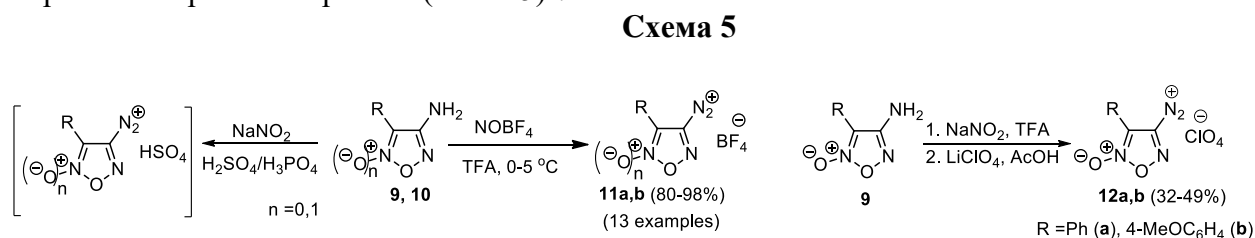
К сожалению, термическая стабильность структур **6a-c** оказалась недостаточно высокой. Поэтому были синтезированы близкие структуры, в которых один из нитрофуроксановых фрагментов был заменен на более стабильный нитрофуразановый фрагмент, что привело к синтезу соединений, в которых нитрофуроксановый и нитрофуразановый фрагменты связаны С-С связью. Для выхода к этим структурам был выбран аналогичный подход с использованием в качестве исходного соединения хлорангидрида нитрофуразаннитроловой кислоты **7**, причем образовавшийся 3-нитрофуроксановый изомер **8a** (ΔH_f° 417,5 kJ/mol, ρ 1,92 г/см³, $T_{\text{разл.}}$ 146 °C) с высоким выходом был термически изомеризован в 4-нитрофуроксановый изомер **8b** (ρ 1,934 г/см³, $T_{\text{разл.}}$ 140 °C) (схема 3)⁴. Исследование их свойств показало, что по чувствительности к механическим воздействиям и термической стабильности эти соединения сравнимы с нитроэфирами. А на основе высоких значений плотности, энтальпии образования, кислородного баланса и детонационных параметров, расчетными методами было показано, что эти соединения являются перспективными компонентами различных топливных составов.



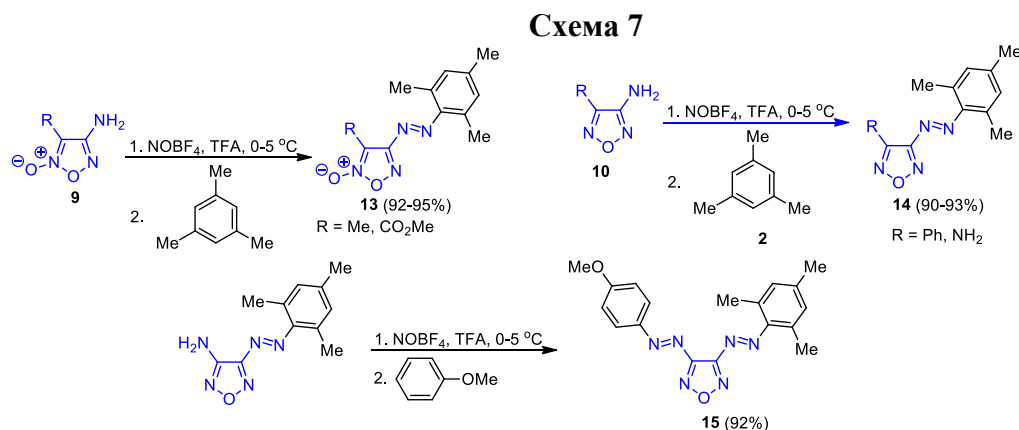
Разработка эффективных методов синтеза изомерных нитрофуроксанов **2** и **6** позволила нам исследовать их химические свойства. В частности, была исследована возможность восстановления 4-нитрофуроксанов **2** для получения недостаточно доступных 4-аминофуроксанов. Из исследованных восстановителей (дитионит натрия, цинковая пыль и двухлористое олово) наиболее эффективным оказалось двухлористое олово в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре. 4-Аминофуроксаны **9** были получены с высокими выходами, причем реакция проходила хемоселективно с сохранением *N*-оксидного атома кислорода. Однако восстановление 3-нитрофуроксанов **6** привело к соответствующим 3-аминофуразанам **10** – продуктам одновременного восстановления и нитрогруппы и *N*-оксидного атома кислорода. Таким образом, был разработан простой, хемоселективный и мягкий метод восстановления региоизомерных 3- и 4-нитрофуроксанов до 4-аминофуроксанов и 3-аминофуразанов с высокими выходами при действии SnCl₂/HCl (схема 4)⁵.



Одной из важнейших реакций ароматических аминов является получение диазониевых солей. Способность аминогетероциклов к реакциям диазотирования зависит от их основности. Поскольку аминифуразаны и аминифуроксаны относятся к очень слабоосновным аминам, то ранее было показано, что они вступают в диазотирование только в очень сильноокислых средах (действие нитрита натрия в смеси конц. серной и фосфорной кислот), а образующиеся диазониевые соли выделить не удавалось, и в реакцию азосочетания их вводили в *one-pot* варианте только с активированными ароматическими соединениями, причем вначале необходимо было добавить 7 молей пиридина. Продукты азосочетания с различными СН-кислотами получить в этих средах не удавалось. С целью разработки более препаративных вариантов получения диазониевых солей фуразанов и фуроксанов мы исследовали различные нитрозирующие реагенты и нашли, что при действии NOBF_4 в CF_3COOH образуются стабильные тетрафторбораты фуразанил- (**11a**) и фуроксанилдиазония **11b** с высокими выходами. Эти соли были выделены и могли храниться при $-18-20^\circ\text{C}$. достаточно долго. Более того, были также получены перхлораты фуроксанилдиазониевых солей **12a,b**, причем удалось доказать их строение с помощью порошковой рентгенограммы (схема 5)⁶.

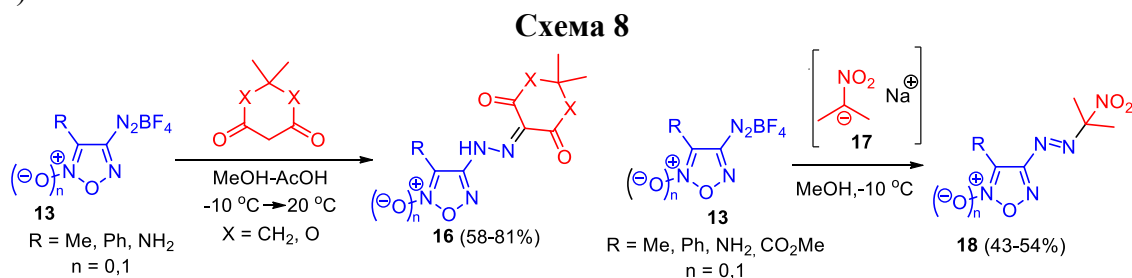


В найденных условиях диазотирование проходит количественно, что было подтверждено азосочетанием полученных солей с мезитилом (соединения **13**, **14**) в *one-pot* варианте, причем диаминофуразан можно продиазотировать постадийно с образованием смешанного продукта азосочетания с различными СН-кислотами **15** (схема 7).



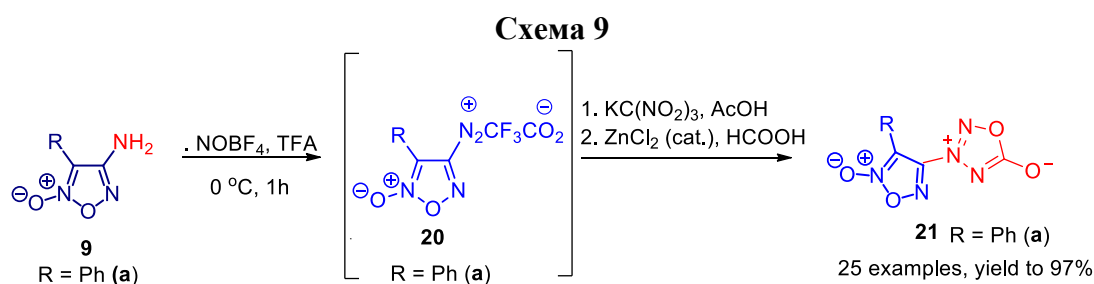
Однако для получения продуктов азосочетания с другими СН-кислотами реакция в *one-pot* варианте оказалась неэффективной и для этой цели использовали заведомо полученные диазониевые соли, причем в эту реакцию впервые удалось ввести разные СН-кислоты, в частности димедон и кислоту Мельдрума (соединения **16**). Реакционная способность солей аминифуразана и аминифуроксанов существенно не отличалась. Что

особенно важно, в реакцию азосочетания с солями диазония удалось ввести натриевую соль 2-нитропропана **17** с образованием продукта азосочетания **18**, причем было найдено, что в эту реакцию можно вводить даже нестабильные диазониевые соли в one-pot варианте (схема 8).



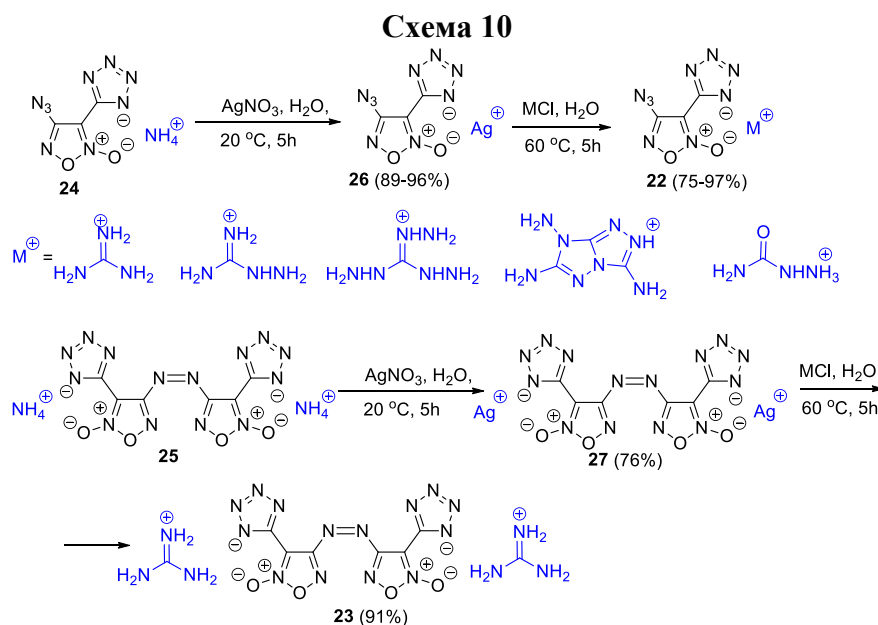
Таким образом, был разработан простой и эффективный способ получения ранее недоступных фуразанил- и фуроксанилдиазониевых солей и впервые получены продукты их азосочетания с серией структурно независимых СН-кислот, включая 2-нитропропан.⁶ Этот результат открывает возможность осуществления этой реакции с другими нитроалканами и другими СН-кислотами с электроноакцепторными заместителями.

В качестве объекта исследования была выбрана калиевая соль тринитрометана **19**. С самого начала предполагалось, что весь процесс должен осуществляться в one-pot варианте без выделения опасных интермедиатов. В качестве модельного аминифуроксана был выбран 4-амино-3-фенилфуроксан **9a**. Из всех исследованных условий нитрозирования наиболее эффективными оказались найденные ранее условия – терафторборат нитрозония в трифторуксусной кислоте (TFA) при 0 °С. Соль **19** вводили в полученную реакционную смесь при температуре 0→20 °С. Ожидаемый продукт азосочетания **20a** фиксировался методом ТСХ, однако он быстро (через 10 минут) трансформировался в другое соединение, которое оказалось фуроксанилазасидноном **21a**. Это соединение было выделено простым выливанием в воду с выходом 33%. Скрининг условий (растворители, катализаторы) показал, что выход азасиднона **21a** увеличивается до 86% при добавлении AcOH в раствор диазониевой соли и при использовании в качестве катализатора ZnCl₂ в смеси с HCOOH. Разработанная методика была распространена на серию 4-аминофуроксанов, аминифуразанов и нескольких анилинов с образованием фуроксанил(фуразанил, арил)азасиднонов **21** с хорошими и высокими выходами. Соединения **21** и их аналоги могут найти применение в создании материалов и лекарственных средств (схема 9).⁷



Еще один тип высокоэнергетических соединений, которые были нами недавно синтезированы, были энергоемкие соли азидо- и азотетразолилфуроксанов с высокоазотными катионами **22** и **23**, соответственно. Поскольку сам фуроксан не содержит кислых протонов, способных к образованию солей, то в качестве исходных соединений были взяты синтезированные нами ранее⁸ аммониевые соли азидо- и азотетразолилфуроксанов **24** и **25**, содержащие дополнительные эксплозофорные группы – азидную и азогруппу, которые увеличивали энтальпию образования и так высокоэнтальпийной базовой структуры. Аммониевые соли азидо- и

азототразолилфуроксанов в результате реакции метатезиса трансформировали в серебряные соли **26** и **27**, а из серебряных солей в результате еще одной реакции метатезиса с гидрохлоридами соответствующих высокоазотных оснований получали целевые соли **23** и **24** с высокими выходами (схема 10).⁹ Оценка физико-химических и прикладных свойств синтезированных солей показала, что особенный интерес представляют гуанидиниевые соли, которые по комплексу свойств могут быть рекомендованы для дальнейших исследований.



Таким образом, в результате проведенных исследований найдены новые подходы к синтезу и трансформациям amino- и нитрофуроксанов, которые позволили синтезировать ранее неизвестные структуры, причем разработанные методы открывают возможность для дальнейшего поиска новых высокоэнергетических соединений на основе фуроксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20074).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L.L. Fershtat, M.I. Struchkova, A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, N.N. Makhova.
2. *Heteroat. Chem.*, **2014**, 25, 226-237.
3. L.L. Fershtat, A.A. Larin, M.A. Epishina, A.S. Kulikov, I.V. Ovchinnikov, I.V. Ananyev, N.N. Makhova, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 4268-4272.
4. L.L. Fershtat, M.A. Epishina, I.V. Ovchinnikov, M.I. Struchkova, A.A. Romanova, I.V. Ananyev, N.N. Makhova, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 5685-5689.
5. L.L. Fershtat, I.V. Ovchinnikov, M.A. Epishina, A.A. Romanova, D.B. Lempert, N.V. Muravyev, N.N. Makhova, *ChemPlusChem*, **2017**, 82, 1315-1319.
6. L.L. Fershtat, D.M. Bystrov, E.S. Zhilin, N.N. Makhova, *Synthesis*, **2019**, 51, 747-756.
7. E.S. Zhilin, L.L. Fershtat, D.M. Bystrov, A.S. Kulikov, A.O. Dmitrienko, I.V. Ananyev, N.N. Makhova, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4248-4259.
8. E.S. Zhilin, D.M. Bystrov, I.V. Ananyev, L.L. Fershtat, N.N. Makhova, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, DOI 10.1002/chem.201903526.
9. L.L. Fershtat, M.A. Epishina, A.S. Kulikov, I. V. Ovchinnikov, I.V. Ananyev, N.N. Makhova, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 6764-6775.
10. A.A. Larin, N.V. Muravyev, A.N. Pivkina, K.Yu. Suponitsky, I.V. Ananyev, D.V. Khakimov, L.L. Fershtat, N.N. Makhova, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 4225-4233.

NEW APPROACHES TO THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF AMINO- AND NITROFUOXANS

N.N. Makhova, L.L. Fershtat, A.A. Larin, E.S. Zhilin, L.M. Bystrov, M.A. Epishina

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation
mnn@ioc.ac.ru

The investigations, directed to a search of new, more effective approaches to the synthesis of high energy furoxan derivatives, resulted in the development of new, common, regioselective one-pot methods for the synthesis of 3- and 4-nitrofuroxans, including high energy nitroderivatives of bifuroxans and isomeric furazanylfuroxans. Simple, chemoselective methods for the synthesis of 4-aminofuroxans and aminofurazans were developed on the basis of a reduction of isomeric 4- and 3-nitrofuroxan, accordingly under the action of SnCl₂ in hydrochloric acid. Previously inaccessible furoxanyl- and furazanyl diazonium salts were obtained by nitrozylation of synthesized amines with NOBF₄ in TFA. These salts were for the first time introduced into azo-coupling reaction with wide set of CH-acids, including nitro alkanes. And their azo-coupling with trinitromethane potassium salt resulted in a preparation of rare mesoionic bicyclic frameworks – furoxanyl- and furazanylazasydnones. The methods for the synthesis of azido- and azotetrazolylfuroxans salts with high nitrogen cations were developed, among which the structures with acceptable physico-chemical characteristics were revealed.

Key words: *nitrofuroxans, aminofuroxans, aminofurazans, azo coupling, azasydnones*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.В. Сысолятин,* А.И. Калашников, В.В. Малыхин, А.Э. Паромов, И.А. Щурова

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322, Россия,
г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.
dir@ipcet.ru*

Нитрамины различного строения, как высокоэнергетические соединения, являются основой современных порохов, мощных взрывчатых веществ и ракетных топлив. Наиболее активно развивающаяся область высокоэнергетических соединений – полициклические нитрамины. Установлены основные закономерности образования полициклических нитраминов прямой конденсацией производных сульфонамидов с глиоксалем и методы замещения сульфогрупп на нитрогруппы кислотными нитрующими агентами.

В докладе обсуждаются способы получения БЦО (бициклооктогена) и его аналогов, «Эррор» (ТЕХ), ГАВ (CL-20) и их оксааналогов.

Рассмотрены вопросы диверсификации производств высокоэнергетических соединений с выпуском лекарственных веществ на основе промежуточных соединений.

Ключевые слова: *высокоэнергетические соединения, полициклические нитрамины, технологии двойного назначения*

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF HIGH-ENERGY COMPOUNDS

S.V. Sysolyatin,* A.I. Kalashnikov, V.V. Malykhin, A.E. Paromov, I.A. Shchurova

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the
Russian Academy of Sciences
dir@ipcet.ru*

High-energy nitramines of different structure are used as components of modern gunpowders, powerful explosives and rocket propellants. The most actively developing field of high-energy compounds is polycyclic nitramines. The basic protocols for the formation of polycyclic nitramines by direct condensation of sulfonamide derivatives with glyoxal and methods for replacing of sulfo groups with nitro those by acidic nitrating agents are established.

In this report, methods for the synthesis of BCO (bicyclooctogen) and its analogues, TEX, CL-20 and their oxa analogues are presented.

Issues arised from the application of high-energy compounds in the production of pharmaceuticals based on intermediate compounds are considered.

Key words: *high-energy compounds, polycyclic nitramines, dual-use technologies*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ АЗОТ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ДИСПЕРГАТОРОВ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ РПД

Д. Б. Лемперт,^{a*} В. В. Разносчиков,^{a,b} И. С. Аверьков,^{a,b} Л. С. Яновский^{b,c}

^a Институт проблем химической физики РАН, 142432, г. Черноголовка, пр. Семенова, 1

^b Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова». 111116, Москва, ул. Авиамоторная, 2

^c Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова.119991, Москва, Ленинские горы,1.

*lemper@icp.ac.ru

Показано, что можно существенно повысить дальность полета летательных аппаратов с ракетно-прямоточным двигателем, если в качестве диспергатора твердого топлива применять вместо ПХА органические высокоэнтальпийные (более $2 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$) соединения с пониженным относительно большинства ВВ содержанием азота и кислорода. Проведена оценка эффективности трехкомпонентных топлив, содержащих углеводородное связующее, бор и 50 различных диспергаторов в оптимизационной постановке по критерию дальности полета летательного аппарата с учетом полноты сгорания топлива в камере дожигания. Ряд наиболее эффективных диспергаторов рекомендован для дальнейшего изучения.

Ключевые слова: твердое топливо, ракетно-прямоточный двигатель, диспергатор, высокоэнтальпийные азотсодержащее соединение, дальность полета

Введение

Перспективным направлением развития летательных аппаратов (ЛА) с внутриатмосферной зоной эксплуатации является создание ЛА с ракетно-прямоточным двигателем (РПД) на твердых топливах (ТТ), использующих заборный воздух в качестве основного окислителя. ТТ для РПД превосходят жидкие топлива по эксплуатационным показателям, и, в ряде случаев, по летно-техническим характеристикам. Но при этом для надежной эксплуатации таких топлив необходимо включение в их состав определенного количества окислителя для обеспечения газификации ТТ в газогенераторе (ГГ) и выноса продуктов газификации в камеру дожигания РПД. Т.е. введенный окислитель должен исполнять роль диспергатора топлива. Однако, любой практически применяемый окислитель в составе ТТ для РПД, снижает массовую теплоту сгорания топлива, а именно она является основной составляющей создания ракетной тяги. Тем самым снижаются удельный импульс РПД и, следовательно, дальность полета ЛА.

В настоящей работе исследован вопрос о возможности замены ПХА на высокоэнтальпийные соединения, содержащие минимальное или даже нулевое количество атомов-окислителей (Cl, O) и атомов азота. Такие вещества по существу являются горючими и обладают собственной теплотой сгорания в воздухе, существенно более высокой, чем теплота сгорания ПХА. За счет высокой энтальпии образования при наличии изначального теплового импульса они способны к быстрым химическим превращениям (горение) с выделением газов даже в отсутствие окислителя, достигая в адиабатических условиях высоких температур (T_{ad}). Таким образом, они могут служить диспергаторами для других компонентов ТТ, обеспечивая газификацию и вынос из газификатора образовавшихся газов вместе с диспергированными твердыми частицами горючего. А уже будучи вынесенными из газификатора в камеру дожигания, эта смесь попадает в поток горячего воздуха и

происходит полное окисление С и Н до воды и CO_2 . Если топливо содержит бор, то он полностью не сгорает, о чем будет оговорено ниже. Оценка эффективности ТТ с новыми диспергаторами производится по критерию дальности полета ЛА с РПД. Рассматривается горизонтальный прямолинейный полет ЛА с аэродинамической конфигурацией, подобной ракете "Метеор" [1-3] в диапазоне высот от 5 до 12 км и чисел Маха полета от 2 до 3.5. Для данной аэродинамической конфигурации использованы известные аэродинамические характеристики ЛА и дроссельные характеристики воздухозаборного устройства.

Рассмотрены композиции ТТ, содержащие три компонента: горючее - бор, горючее связующее и 49 различных потенциальных диспергаторов (в настоящей работе приведены полученные данные по около 15 лучших из нами исследованных). В качестве связующего выбран изопреновый каучук (брутто-формула C_5H_8 , плотность $920 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, энтальпия образования $-922 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$). В качестве диспергатора выбирается по одному представителю из широкого набора: ПХА (базовый окислитель-диспергатор), октоген, органические соединения с положительной энтальпией образования, соединения на основе различных N-гетероциклов. Свойства диспергаторов, включенных в данную работу, представлены в таблице 1, а их структуры – в на рис. 1.

Таблица 1. Основные данные по диспергаторам: ρ – плотность, ΔH_f° – энтальпия образования; H_v – объемная (термодинамическая) теплота сгорания вещества в кислороде); L_0 – коэффициент стехиометрического соотношения диспергатора с воздухом.

Полное название	Условн. название	Брутто-формула	ρ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	ΔH_f° , $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	H_v , $\text{МДж}\cdot\text{л}^{-1}$	L_0
7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин	Lp-40	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_3$	1960	3080.8	27.838	2.953
7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин	Lp-41	$\text{C}_6\text{HN}_7\text{O}_3$	1960	2736.5	27.574	2.998
4Н,8Н-бис(фуразано)-(3,4-b:3',4'-e)пирозин	Lp-32	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_2$	2000	2353.0	26.581	2.914
7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин-1-оксид	Lp-43	$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$	1970	2805.3	26.034	2.488
оксепино [2,3-с:4,5-с':6,7-с'']трис ([1,2,5]оксадиазол)	Lp-45	$\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_4$	1960	2302.1	25.544	2.513
циклододекатетрафуразанотетразадиен	Lp-24	$\text{C}_8\text{N}_{12}\text{O}_4$	1800	4581.0	25.520	2.528
7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-1-оксид	Lp-42	$\text{C}_6\text{HN}_7\text{O}_4$	1970	2287.8	25.310	2.499
оксепино [2,3-с:4,5-с':6,7-с'']трис ([1,2,5]оксадиазол)-1-оксид	Lp-44	$\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_5$	1960	2805.3	25.103	2.050
циклооктадекагексафуразаногексаазатриен	Lp-27	$\text{C}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_6$	1770	4376.0	24.732	2.528
бензотрифуразан	Lp-38	$\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$	1902	2390.0	22.362	1.645
Октоген	Октоген	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_{16}\text{O}_{16}$	1920	295.3	17.048	0.934
гексанитрогексаазазивюрцитан (CL-20)	CL-20	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	2040	920.0	16.244	0.473
Перхлорат аммония	ПХА	NH_4ClO_4	1950	-2516.7	3.120	-1.471

Для каждого топлива выполняется расчет по формированию оптимального состава топлива и оптимальной проточной части двигателя с учетом характеристик ЛА и траектории полета. Критерием оптимизации является максимально возможная дальность полета S . В рамках рассматриваемого ЛА масса его сухой конструкции, объем топлива, геометрические параметры ГГ и камеры дожигания принимаются неизменными для всех топлив. Таким образом, масса топлива на борту ЛА определяется только его плотностью. В качестве варьируемых переменных выбраны: площадь входа воздухозаборного устройства, площадь критического сечения сопла и массовые доли компонентов ТТ.

В качестве ограничивающих параметров рассматриваются массовая доля связки и равновесная адиабатическая температура в ГГ (T_{ad}). При этом массовая доля связки должна быть не менее 30 % (как у существующих топлив [1]) для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик топлива, а T_{ad} - не менее 2000 К, что для

борсодержащих топлив является необходимым для обеспечения приемлемого уровня полноты сгорания бора в воздушном потоке [2, 4-6].

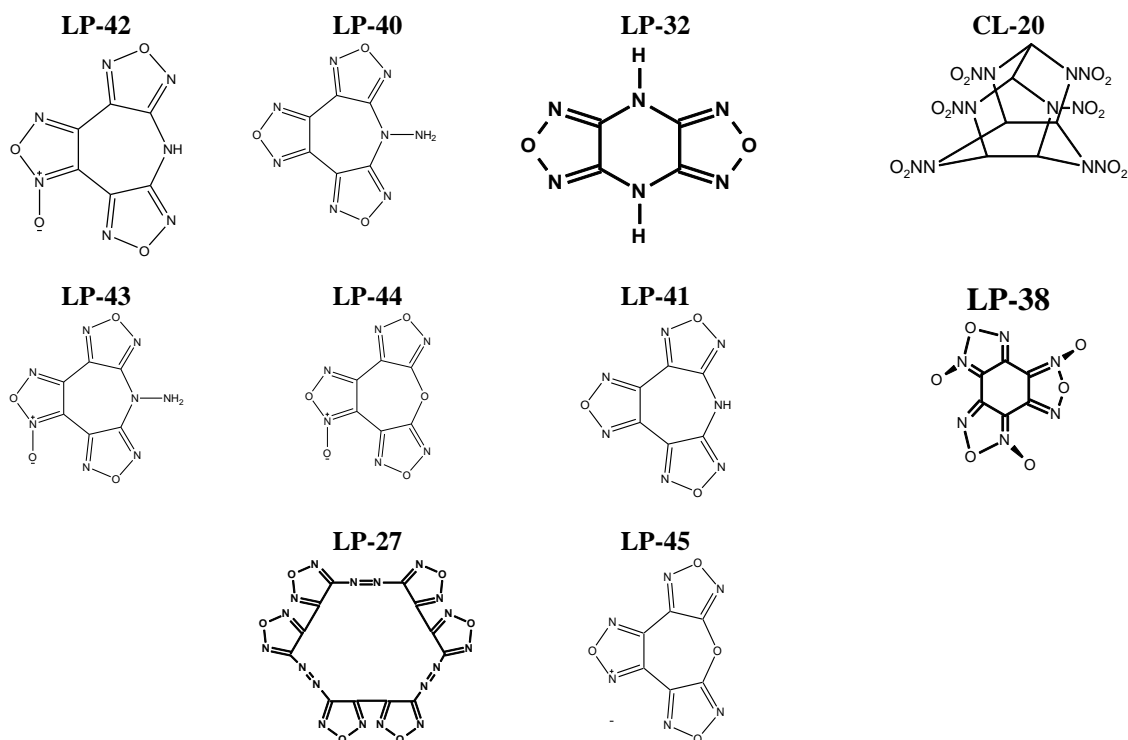


Рисунок 1. Структуры некоторых из исследуемых соединений

Расчет дальности полета осуществляется путем численного интегрирования уравнений динамики полета [7]. Расход топлива в каждой точке траектории выбирается из условия обеспечения постоянной скорости полета.

Оценка эффективности новых топлив проводилась с помощью усовершенствованного программного комплекса, в основе которого положена концепция анализа системы "ЛА-Двигатель-Топливо" [8]. Используемый программный комплекс позволяет учесть эффекты, связанные с влиянием элементного состава топлива на удельный импульс РПД и на оптимальный коэффициент избытка воздуха в камеру дожигания, а также с влиянием плотности топлива на угол атаки ЛА и на оптимальные значения площадей воздухозаборного устройства и критического сечения реактивного сопла.

Изучая множество работ, в том числе, работ авторов данной статьи, было показано, что степень недогорания всех компонентов кроме бора можно принять за 5%, но недогорание бора достигает 50%.

Большинство из приведенных в табл. 1 диспергаторов в индивидуальном виде являются взрывчатыми веществами с разной степенью чувствительности к механическим воздействиям. Однако, будучи растворенными или даже диспергированными в горючем-связующем, они могут стать вполне пригодными для практического применения.

Изучаемые диспергаторы, в отличие от ПХА, обладают относительно большими значениями собственной теплоты сгорания в кислороде H_V . Наибольшим значением H_V обладает диспергатор LP-40. Однако высокой величины H_V отнюдь недостаточно, чтобы вещество могло служить диспергатором (иначе применяли бы для этого полиэтилен), в топливе диспергатор должен обеспечить достижение высоких адиабатических температур в газогенераторе (T_{ad}) и тем самым газифицировать горючее-связующее, выносить диспергированное металлическое горючее из ГГ **при отсутствии внешнего воздуха**. Т.е. диспергатор должен быть способным гореть с участием связующего (случай с ПХА) или за счет внутримолекулярных экзотермических превращений (случай с октогеном) или за счет

своей высокой энтальпии образования (производные ацетиленов, циклопропана и им подобным).

Обсуждение результатов.

В результате проведенных расчетов для каждой из топливных композиций сформированы оптимальные сечения проточной части РПД и оптимальный состав топлива, обеспечивающие максимальную дальность полета. Основные результаты расчетов сведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики оптимизированных по величине \bar{S} композиций связка+бор+диспергатор: H_v – объемная теплота сгорания, МДж·л⁻¹; ηH_v – эффективная объемная теплота сгорания, МДж·л⁻¹; L_0 – коэффициент стехиометрического соотношения топлива с воздухом; ρ – плотность топлива, кг·м⁻³; g_1 – массовая доля диспергатора; g_2 – массовая доля связующего; g_3 – массовая доля бора; η – полнота сгорания топлива в камере дожигания; J_y – эффективный удельный импульс; \bar{S} – относительная дальность полета, если для состава с ПХА ее принять за единицу.

Диспергатор	H_v	ηH_v	L_0	ρ	g_1	g_2	g_3	η	J_y	\bar{S}
LP-44	68.88	45.85	9.16	1549	0.241	0.300	0.459	0.666	1100	1.161
LP-40	67.96	45.84	9.24	1546	0.262	0.300	0.438	0.675	1101	1.159
LP-43	68.28	45.76	9.18	1549	0.253	0.300	0.447	0.670	1097	1.157
LP-41	67.33	45.54	9.21	1544	0.268	0.300	0.432	0.676	1099	1.156
LP-45	67.41	45.31	9.14	1546	0.260	0.300	0.439	0.672	1097	1.154
LP-42	67.40	45.31	9.12	1547	0.262	0.300	0.438	0.672	1094	1.152
LP-32	66.99	45.36	9.15	1549	0.273	0.301	0.426	0.677	1091	1.151
LP-38	68.43	45.34	9.09	1542	0.237	0.300	0.463	0.663	1096	1.151
LP-24	69.11	45.91	9.36	1527	0.230	0.300	0.470	0.664	1106	1.150
LP-27	68.63	45.62	9.34	1521	0.233	0.300	0.467	0.665	1104	1.144
CL-20	68.54	44.91	8.86	1563	0.232	0.300	0.467	0.655	1074	1.143
Октоген	66.66	44.14	8.80	1541	0.252	0.300	0.448	0.662	1073	1.127
ПХА	57.26	37.89	7.46	1533	0.318	0.300	0.382	0.662	958	1.000

Как видно из таблицы 2, все оптимизированные рецептуры содержат 30 % связки. Это потому, что при оптимизации поставлено условие, что связки не ниже 30%. Т.е. если бы поставили иное более низкое ограничение по содержанию связки, то дальность полета была бы выше в композициях как с органическими диспергаторами, так и с ПХА. В настоящей работе при оптимизации мы не варьировали граничное условие по минимальному содержанию связки, т.к. примерно именно такое содержание связки гарантирует требуемые физико-химические свойства топливной массы. Расчетные величины T_{ad} у всех составов из табл.2 равны 2000 К, именно эта величина была заложена как нижний предел.

Оптимальное массовое содержание органических диспергаторов лежит в диапазоне 0.232-0.273, тогда как для ПХА эта величина составляет 0.318. Что касается плотности оптимизированных композиций, то она лежит в узком диапазоне от 1.549 до 1.563 кг м⁻³ при средней величине 1.547 кг м⁻³.

Наибольшую относительную дальность полета \bar{S} по сравнению с ТТ на базе ПХА обеспечивают LP-40 и LP-44 ($\bar{S} \sim 1.16$), у октогена $\bar{S} \sim 1.16$.

Наибольший эффективный удельный импульс (1100 с) и полнота сгорания (0.675) топлива достигается на топливе с LP-40. Резко отличается от остальных ПХА (958 с). Очевидно, что полнота сгорания зависит от содержания бора в топливе. Чем оно больше, тем меньше полнота сгорания. Наибольшей объемной теплотой сгорания

$H_v = 68.88 \text{ МДж}\cdot\text{л}^{-1}$ обладает топливо на основе LP-44. Данное топливо также имеет максимальное значение эффективной теплоты сгорания, определяемой как произведение полноты сгорания топлива на его объемную теплоту сгорания: $\eta H_v = 45.85 \text{ МДж}\cdot\text{л}^{-1}$. Разница между H_v и ηH_v определяет нереализованную часть энергии топлив.

Для целенаправленного поиска новых эффективных диспергаторов из очень широкого круга различных высокоэнтальпийных органических соединений следует оценить роль различных характеристик диспергатора в повышении дальности полета ЛА.

Дальность полета ЛА с топливными композициями на базе горючего-связующего, бора и диспергатора зависит от многих параметров диспергатора: от его энтальпии образования, плотности, собственной калорийности, массового соотношения С/Н/О. Это требует большого объема вычислений и математического анализа больших массивов расчетных данных.

В настоящей работе был проведен анализ вклада энтальпии образования и плотности на дальность полета на примере одного из диспергаторов. В результате оптимизации РПД и состава для соответствующих "модификаций" (различные заданные величины плотности энтальпии образования и плотности) этого компонента показано, что повышение плотности диспергатора на каждые $100 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ повышает дальность полета (относительно к составам с ПХА) на 2%, а повышение величины $\Delta_f H_{298}$ на каждые $100 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ - на 1.3%. Эти количественные данные по относительной "цене" плотности и энтальпии образования должны помочь при поиске других возможных компонентов, способных служить диспергаторами. С другой стороны, роль высокой энтальпии образования является решающим фактором в снижении содержания окислительных элементов в диспергаторе и повышении содержания горючих элементов в нем при сохранении способности диспергатора газифицировать твердое топливо и вынести его из ГГ. В этом и заключается основное преимущество высокоэнтальпийных диспергаторов: по условиям оптимизации достигаемая температура в ГГ (T_{ad}) должна быть не ниже 2000 К, а это условие может быть выполнено либо при высокой энтальпии образования диспергатора или при высоком содержании диспергатора, или при высоком содержании кислорода в нем, а последнее (например, для смеси с ПХА) резко понизит величину H_v , что негативно отразится на дальности полета.

Нужно отметить, что описанный выше результат "повышение величины энтальпии образования диспергатора на каждые $100 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ повышает относительную дальность полета на 1.3%", на первый взгляд, может привести неверному выводу, например, о том, что, существенно снизив энтальпию образования, например, на $1000 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ потеря в дальности составит лишь 13%. Это не так потому, что при таком резком снижении величины энтальпии образования диспергатора рецептура может ни при каком соотношении компонентов не удовлетворить граничному условию $T_{ad} > 2000 \text{ К}$ и, следовательно, такая оценка прироста дальности полета не имеет физического смысла.

Выводы

Анализ эффективности топлива для ракетно-прямоточного двигателя и формирование его состава целесообразно производить в оптимизационной постановке по критерию дальности полета с учетом влияния состава топлива на полноту сгорания, плотность и теплоту сгорания. Данные расчеты целесообразно проводить с помощью программных инструментов на базе инженерных моделей с организацией численного интегрирования уравнений динамики полета для учета влияния плотности топлива на угол атаки и аэродинамическое качество, а также эффективность работы воздухозаборного устройства.

Сравнительный анализ 49 диспергаторов в составе трехкомпонентного твердого топлива (бор + горючее-связующее + диспергатор) по критерию системы "Летательный аппарат-Двигатель-Топливо" показал, что ряд из них (LP-44, LP-40, LP-2, LP-43, LP-41, LP-

45, LP-42, LP-32, LP-38) позволяет увеличить дальность полета более чем на 15% по сравнению с перхлоратом аммония.

Величина энтальпии образования диспергатора является решающим фактором в снижении содержания окислительных элементов в твердом топливе при сохранении способности диспергатора газифицировать твердое топливо и вынести его из газогенератора. В этом заключается основное преимущество высокоэнтальпийных диспергаторов. - они позволяют достигать высоких величин адиабатической температуры в процессе газификации в газогенераторе и не требуют включения в состав топлива дополнительного окислителя, который привел бы к снижению теплоты сгорания твердого топлива.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по темам 008920140019 "Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем" и 008920150221 "Исследования рабочих процессов при горении твердых топлив в камере сгорания высокоскоростного прямоточного воздушно-реактивного двигателя" при финансовой поддержке программой Президиума РАН "Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности" (тема "Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов прямоточных....")

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А. Суриков Е.В., Шаров М.С., Фельдман В.Д., Францкевич В.П., Животов Н.П., Абашев В.М., Черваков В.В. *Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки.* М.: ФИЗМАТЛИТ, **2010**
2. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Ягодников Д.А. Францкевич В.П., Суриков Е.В., Разносчиков В.В., Захаров Н.Н., Тихомиров М.А., Шаров М.С. *Проектирование и отработка ракетно-прямоточных двигателей на твердом топливе: учебное пособие* М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, **2016**, 317
3. Обносков Б.В., Сорокин В.А., Яновский Л.С., Ягодников Д.А., Францкевич В.П., Животов Н.П., Суриков Е.В., Кобко Г.Г., Тихомиров М.А., Шаров М.С. *Конструкция и проектирование комбинированных ракетных двигателей на твердом топливе.* Издание 2-е. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, **2012**. 303.
4. Athawale B. K., Asthana S.N., Singh H. *Defence Science Journal.* **1994**, 44, 269-278.
5. Mitsuno M., Kuwahara T., Kosaka K., Kubota N. Combustion of metallized propellants for ducted rockets // *23rd Joint Propulsion Conference.* **1987**.
6. Chen B., Xia Z., Huang L., Ma L. *Aerospace Science and Technology.* **2018**, 82–83, 210–219.
7. Лебедев А.А., Чернобровкин Л.С. *Динамика полета беспилотных летательных аппаратов. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, переработанное и доп.* М.: Машиностроение, **1973**.
8. Разносчиков В.В. *Полет.* **2008**, 4, 28-32.

USE OF HIGH-ENTHALPY NITROGEN-OXYGEN COMPOUNDS AS SOLID FUEL DISPERSANTS FOR ROCKET-RAMJET ENGINES

David B. Lempert,^{a*} Vladimir V. Raznoschikov,^{a,b} Igor S. Averkov,^{a,b} Leonid S. Yanovsky^{b,c}

^a *Institute of Problems of Chemical Physics of RAS*

^b *Central Institute of Aviation Motors*

^c *Lomonosov Moscow State University*

*lempert@icp.ac.ru

The possibility of replacing the currently widely used ammonium perchlorate as dispersant in the composition of solid boron-containing fuels for aircraft with a direct-flow rocket engine with organic dispersants having low nitrogen and oxygen content relative to most explosives, but a high enthalpy of formation (more than $2 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). The efficiency of fuels with high-enthalpy dispersants in an optimization statement was estimated by the criterion of the flight range of the aircraft, taking into account the completeness of fuel combustion in the afterburner. A number of the most effective dispersants are recommended for further study.

Key words: *solid fuel, ramjet engine, dispersant, high-enthalpy nitrogen-containing compound, flight range*

АЗАСИДНОН – НОВАЯ ЭКСПЛОЗОФОРНАЯ ГРУППА ДЛЯ СИНТЕЗА ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕРМОЛИЗ И ГОРЕНИЕ

В.П. Синдицкий,^{a*} В.В. Серушкин,^a С.А. Филатов,^a
И.А. Вацадзе,^b А.Б. Шереметев,^b И.Л. Далингер^b

^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9.

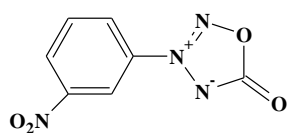
^b Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

*vps@muctr.ru

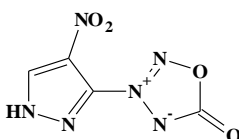
Проведено сравнительное исследование термостабильности и особенностей горения 3-(3-нитрофенил)азасиднона и ряда нитропроизводных (пиразолил)азасиднона.

Ключевые слова: мезоионный гетероцикл, азасиднон, термическая стабильность, характеристики горения, механизм разложения

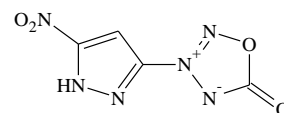
Производные мезоионного пятичленного гетероцикла, 1,2,3,4-оксатриазол-5-она (азасиднона), известны уже более 120 лет [1], но практически не изучены. Азасидноны проявляют широкий спектр биологической активности, в основном благодаря их способности выступать в качестве доноров NO в биологических системах [2,3]. С формальной точки зрения, азасидноновый цикл представляет собой стабильный гибрид высокоэнергетической азидогруппы и CO₂. Этот цикл имеет соотношение горючее/окислитель равное 1 и, следовательно, не требует дополнительного кислорода для окисления, а энтальпия его образования составляет 16–24 ккал/моль (в зависимости от заместителя) [4]. Такие характеристики и единственное положение для введения заместителя позволяют рассматривать азасиднон как эксплозифорную группу, подобно N₃ или NO₂ группам. Мезоионная структура азасиднона может влиять на такие физико-химические параметры соединений, как плотность, термическая стабильность и летучесть. Азасидноны, будучи аналогами азидов и тетразолов [5] могут обладать высокими скоростями горения. Целью настоящей работы было исследование кинетики и механизма термического разложения синтезированных нами [6] производных азасиднона, а также исследование их горения.



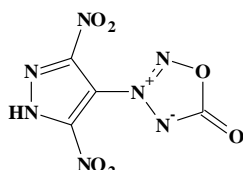
NPhAs



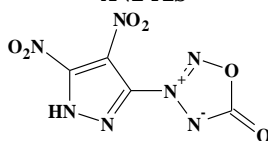
4NPAs



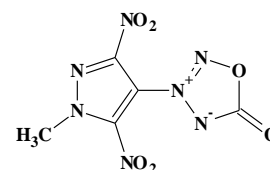
5NPAs



DNP4As



DNP3As



MDNP4As

Термическую стабильность веществ изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в неизотермических условиях и манометрическим

методом в стеклянных манометрах Бурдона в изотермических условиях. Горение прессованных образцов исследовали в бомбе постоянного давления в широком интервале давлений, а структуру пламени - с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар [7].

Исследование термолита производных азасиднонов показало, что они обладают удовлетворительной стабильностью. Разложение молекул начинается с разложения азасиднонового цикла. При этом выявлена сильная зависимость термостабильности азасиднонов от природы заместителя. Тепловой эффект разложения азасиднонового цикла складывается из энтальпии образования и теплоты окисления атома углерода, примыкающего к циклу. Показано, что комбинация мезоионного гетероцикла с нитропиразольным фрагментом приводит к уменьшению показателя степени в законе горения. Исследование показало, что реакция разложения азасиднонового фрагмента молекулы (энергия активации ≤ 30 ккал/моль) контролирует скорость горения этих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-29-01094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fraser W. Oxatriazoles, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. Amsterdam: Elsevier, **2008**, 6, 425–439.
2. Граник В.Г., Григорьев Н.Б. *Изв. Акад. Наук, сер. хим.*, **2002**, 51 (8), 1375–1422.
3. Khmelshchikov Y.V., Noskov D.S. U.S. Patent No. 9,795,593, 24 Oct. 2017.
4. Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.В., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Serushkina O.B., Далингер И.Л. *Горение и взрыв*, **2018**, 11 (3), 125–129.
5. Sinditskii V.P., Fogelzang A.E., Egorshv V.Y., Serushkin V.V., Kolesov V.I. Effect of Molecular Structure on Combustion of Polynitrogen Energetic Materials, in *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, Progress in Astronautics and Aeronautics. T.B. Brill, W.-Z. Ren, V. Yang, Eds., Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, **2000**, 185, 99–128.
6. Shevelev S.A., Dalinger I.L., Gulevskaya V.I., Cherkasova T.I., Vinogradov V.M., Ugrak B.I., Starosotnikov A.M. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1999**, 35 (3), 363–373.
7. Serushkin V., Sinditskii V., Filatov S., Kulagina P., Nguyen T., Vatsadze I., Dalinger I., Sheremetev A. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.*, **2018**, 17 (2), 147–170.

AZASIDNON EXPLOSIFOR GROUP - BEHAVIOR AT THERMOLYSIS AND COMBUSTION

Valery P. Sinditskii,^{a*} Valery V. Serushkin,^a Sergey A. Filatov,^a Irina A. Vatsadze,^b
Igor L. Dalinger,^b Aleksei B. Sheremetev^b

^a*Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow*

^b*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS*

*vps@muctr.ru

A comparative study of the thermal stability and combustion peculiarities of 3-(3-nitrophenyl)azasydnone and derivatives of (pyrazolyl)azasydnones was carried out.

Key words: *mesoionic heterocycle azasydnone, thermal stability, combustion behaviors, decomposition mechanism*

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

НИТРОСИНТОНЫ В СИНТЕЗЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ И АЗОЛО[5,1-*c*]-1,2,4-ТРИАЗИНОВ

В.Л. Русинов,^{a,b} В.Н.Чарушин,^{a,b} О.Н. Чупахин^{a,b}

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

^b Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20
v.l.rusinov@urfu.ru

В работе сообщается о разработке методов синтеза биологически активных 3-нитроазоло[1,5-*a*]пиримидинов и 3-нитроазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазинов по схеме достройки нитроазинового фрагмента к азольному с использованием в качестве синтонов нитрокарбонильных соединений.

Ключевые слова: нитросинтоны, 3-нитроазоло[1,5-*a*]-пиримидины, 3-нитроазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазины, противовирусное действие

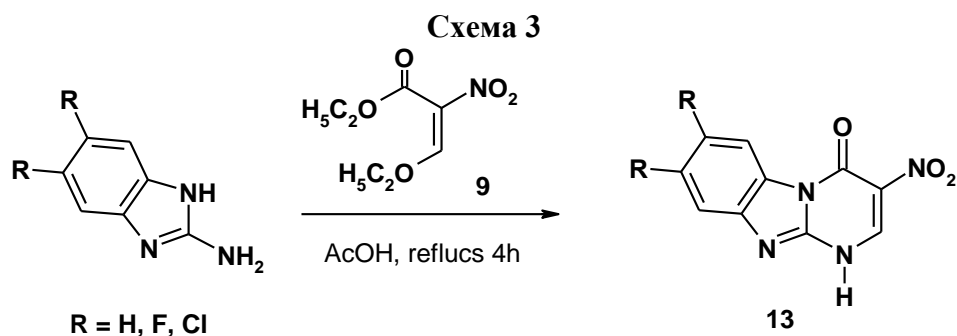
Устойчивый интерес к азолааннелированным пиримидинам и 1,2,4-триазинам связан, прежде всего, с их структурным сходством с гетероциклическими основаниями ДНК и РНК. Благодаря этой особенности они могут выступать в роли антиметаболитов, оказываясь эффективными биологически активными соединениями. Особый интерес в этом плане представляют соединения, содержащие нитрогруппу в азиновом фрагменте молекулы, обладающие широким спектром противовирусного действия [1,2]. Первый препарат из этого класса соединений - Триазавирин (натриевая соль 3-нитро-6-метилти-1,2,4-триазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазин-4-она, дигидрат) зарегистрирован в 2014 году в качестве лекарственного средства и разрешен к медицинскому применению для лечения гриппа, ОРВИ, клещевого энцефалита [3-7]

Для построения азолаазинового системы используются два принципиально различных подхода: аннелирование азольного цикла к нитроазиновому остову или достройка азинового цикла на азольной основе с использованием нитросинтонов, что представляет особый интерес для синтеза 3-нитроазолоазинов [1, 8]. В связи с этим поиск новых нитросинтонов и разработка методов синтеза содержащих нитрогруппу азолааннелированных азинов представляется актуальной задачей.

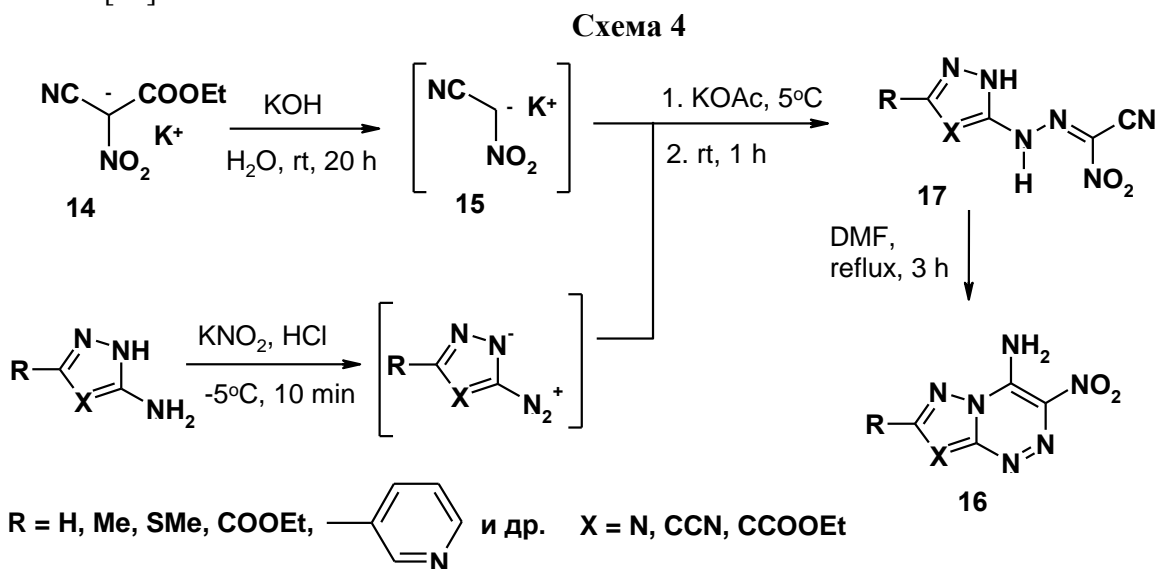
Нитроэтилацетат, нитроэтилмалонат. Для синтеза 3-нитропроизводных азоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазин-4-онов, представляющих наибольший интерес в качестве соединений с противовирусным действием, используется метод, включающий взаимодействие диазоазолов **2**, полученных диазотированием соответствующих аминоазолов **1**, с нитросинтоном - этиловым эфиром нитроуксусной кислоты **3** в щелочной среде. В этих условиях 3-нитроазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазин-7-оны **4** выделены в виде натриевых солей [1,2,8,9] (схема 1). Образование натриевых солей объясняется тем, что сами 6-нитроазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазин-7(4Н)-оны **6** являются достаточно сильными NH-кислотами, способными образовывать соли **7** с различными, в том числе биогенными катионами.

Поскольку реакция идет через образование гидразона **4**, возможно использование приемов реакции Яппа-Клингемана и нитромалонового эфира **8** в качестве нитросинтона.

Этил-3-нитроэтоксикакрилат. Этил-2-нитро3-этоксикакрилат **9**, получаемый конденсацией этилнитроацета с ортомуравьиным эфиром (схема 2), является удобным нитросинтоном для аннелирования нитропиримидинового фрагмента к азольному при

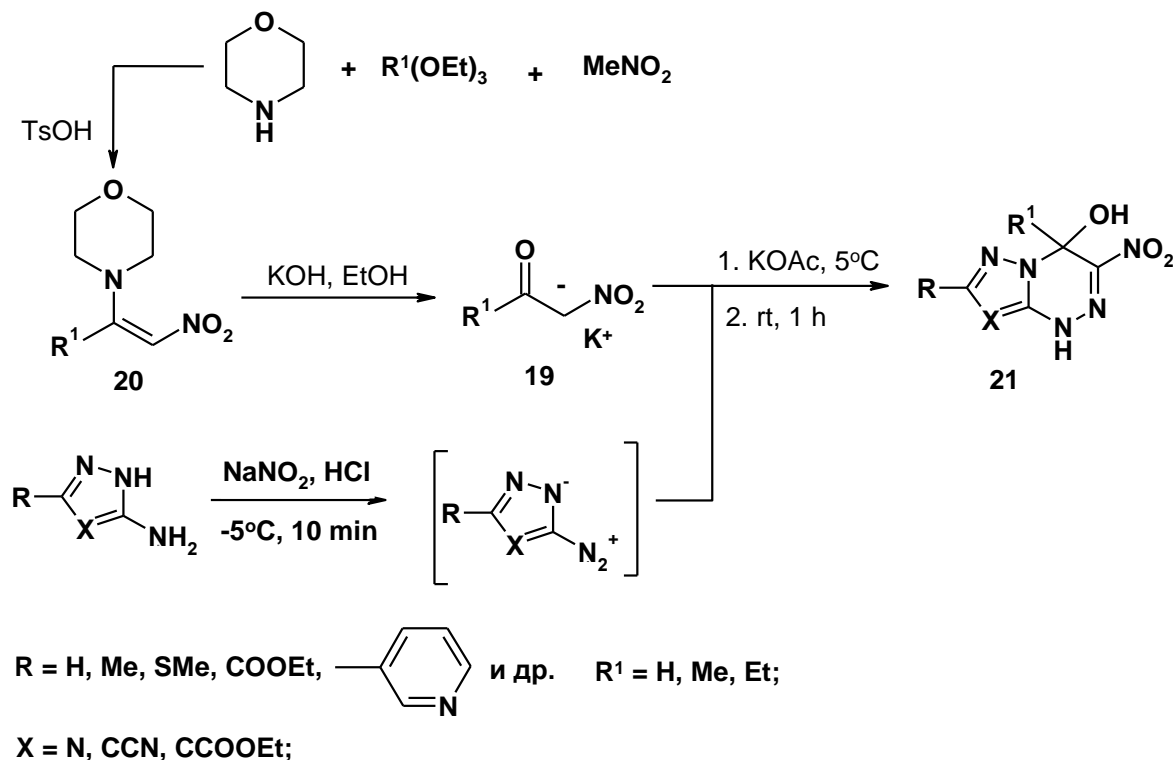


Нитроацетонитрил. Недавно показано [11], что при выдерживании калиевой соли нитроциануксусного эфира **14** в 5-10%-ном растворе гидроксида калия происходит образование калиевой соли нитроацетонитрила **15**, что сделало доступным использование последней для синтеза 6-нитро-7-аминоазоло[5,1-с]-1,2,4-триазинов **16** (схема 4). Полученные сочетанием диазоазолов с нитросинтоном **15** азолгидразоны цианонитрометанала **17** в результате термической циклизации дают с хорошими выходами целевые нитрогетероциклы. Очевидным преимуществом нитросинтона **15** в реакциях азосочетания с солями диазоазолов является возможность его использования без выделения и очистки [11].



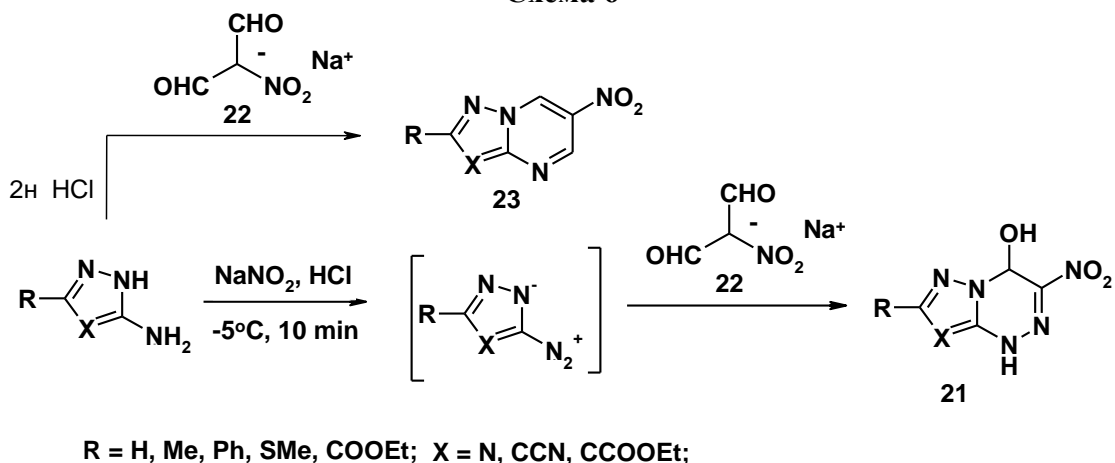
Нитроацетальдегид, α -нитрокетоны. Предложен новый эффективный способ получения и синтетического применения калиевой соли нитроацетальдегида и α -нитрокетонов **19**. С этой целью в качестве удобных реагентов использованы доступные нитроенамины **20**, получаемые one-pot конденсацией морфолина, соответствующего триэтилортоэфира и нитрометана. Выдержка нитроенаминов **20** в спиртовой или водной щелочи NaOH приводит к стабильным солям нитроацетальдегида или нитрокетонов **19** с практически количественными выходами [12]. Конденсация полученных таким образом калиевых соли нитроацетальдегида, нитроацетона и 1-нитро-бутан-2-она с диазоазолами дает 3-нитро-4-гидрокси-1,4-дигидроазоло[5,1-с]-1,2,4-триазины **21** (схема 5). Преимущество разработанного подхода к получению таких нитрокарбонильных соединений состоит в том, что эти синтоны можно использовать в синтезе азотистых гетероциклов *in situ*.

Схема 5



Нитромалоновый альдегид, устойчивый в виде натриевой соли **22**, использован как нитросинтон для получения 3-нитроазоло[1,5-а]пиримидинов **23** [13] и 3-нитро-4-гидрокси-1,4-дигидроазоло[5,1-с]-1,2,4-триазинов **21** (схема 6) [14].

Схема 6



1-Метилтио-2-нитроенамин. Разработан метод построения азолопиримидиновой системы с помощью мультикомпонентной реакции с использованием в качестве нитросинтонов 1-метилтио-2-нитроенаминов. При конденсации 2-аминобензимидазола, 1-бутиламино-1-метилтио-2-нитроэтилена **24** и этилхлорформиата образуются целевые 2-N-бутил-3-нитропиримидо[1,2-а]бензимидазо-4-оны **25** (схема 7).

1-Морфолино-2-нитроэтилены. Установлено, что 3-нитроазоло[1,5-а]пиримидины **26** образуются в результате мультикомпонентной реакции аминоазолов, морфолинонитроалкенов и ароматических альдегидов при катализе эфиром трехфтористого бора (схема 8). Определены оптимальные условия реакции и доказано образование целевого региоизомера. Предположен оригинальный механизм реакции.

Схема 7

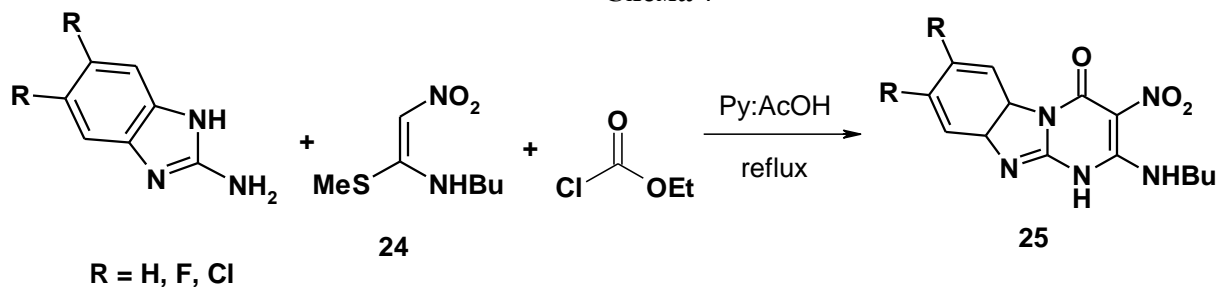
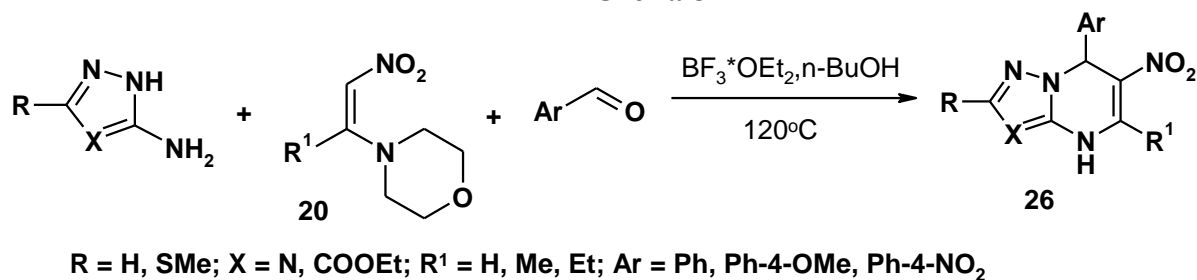


Схема 8



Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01096.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusinov V. L., Charushin V. N., Chupakhin O. N., *Russ. Chem. Bull.* **2018**, 67, 573-599.
2. Chupakhin O. N., Charushin V. N., Rusinov V. L., *Herald Russian Academy Sciences*, **2016**, 86, 206-212.
3. *Триазавирин - противовирусный препарат нового поколения*, под ред. Чупахина О.Н., Киселева О.И., Екатеринбург, **2016**.
4. Сологуб Т.В., Токин И.И., Мидикари А.С., Цветков В.В. *Инфекционные болезни*, **2017**, 15, 25-32.
5. Верещиков В.К., Шемякина Е.К., Сабитов А.У., Бацкевич Н.А., *Антибиотики и химиотерапия*, **2018**, 63, 3-6.
6. Тихонова Е.П., Кузьмина Ю.Т., Анисимова А.А., Кузьмин А.Е., *Казанский медицинский журнал*, **2018**, 99, 177-223.
7. Тихонова Е.П., Кузьмина Ю.Т., Анисимова А.А., Калинина Ю.С.. *Экспериментальная и клиническая фармакология*, **2018**, 350, 25-32.
8. Rusinov V.L., Ulomsky E.N., Chupakhin O.N., Charushin V.N., *Russ. Chem. Bull.*, **2008**, 57, 967-985.
9. Charushin V., Rusinov V. and Chupakhin O. *1,2,4-Triazines and benzo derivatives "Comprehensive Heterocyclic Chemistry III"*, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N-Y: «Elsevier», **2008**, 96-194.
10. Саватеев К.В., Уломский Е.Н., Федотов В.В., Русинов В.Л., Сивак К.В., Любшин М.М., Кузьмич Н.Н., Александров В.В. 6-Нитротриазоло[1,5-а]пиримидины в качестве перспективных структур для фармакотерапии септических состояний *Биоорганическая химия*, **2017**, 43, 402-410.
11. Voinkov E. K., Ulomskiy E. N., Rusinov V. L., Savateev K. V., Fedotov V. V., Gorbunov E. B., Isenov M. L., Eltsov O. S. *Mendeleev Communications*, **2016**, 26, 172-173.
12. Voinkov E.K., Ulomskiy E.N., Rusinov V.L., Drokin R.A., Fedotov V.V., Gorbunov E.B., *Mendeleev Communications*, **2017**, 27, 285-286.
13. Русинов В.Л., Петров А.Ю., Постовский И.Я. Синтез нитропроизводных азоло[5,1-с][1,2,4]триазины. *Химия гетероциклических соединений* **1980**, 1283-1285.

14. Русинов В.Л., Пиличева Т.Л., Чупахин О.Н., Ключев Н.А., Аллахвердиева Д.А. *Химия гетероциклических соединений* **1986**, 662-665.

NITRO SYNTHONS IN THE SYNTHESIS OF NITRO DERIVATIVES OF AZOLO[1,5-*a*]PYRIMIDINES AND AZOLO[5,1-*c*]-1,2,4-TRIAZINES

V.L. Rusinov,^{a,b} V.N.Charushin,^{a,b} O.N. Chupakhin^{a,b}

^a *Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Russia, Ekaterinburg, Mira st., 19*

^b *Institute of organic synthesis named after I.Ya. Postovskiy, 620990, Russia, Ekaterinburg, S.Kovalevskoy st., 22 / Akademicheskaya st., 20
v.l.rusinov@urfu.ru*

The paper describes the development of new methods for the synthesis of biologically active 3-nitroazolo[1,5-*a*]pyrimidines and 3-nitroazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazines by exploiting nitrocarbonyl compounds, as nitro-containing synthones, to fuse nitroazine and azole fragments.

Key words: *nitro synthons, 3-nitroazolo[1,5-*a*]pyrimidines, 3-nitroazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazines, antiviral activity*

НОВЫЕ МЕТОДЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД И УГЛЕРОД-ГЕТЕРОАТОМ С УЧАСТИЕМ НИТРО-ПРОИЗВОДНЫХ

А.Ю. Сухоруков,^{a,b,c*} П.Ю. Ушаков,^{a,d} Я.А. Наумович,^a С.Л. Иоффе^a

^a *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.*

^b *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*

^c *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 115093, Москва, Стремянный пер., 36.*

^d *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

* sukhorukov@ioc.ac.ru

В докладе обсуждаются новые синтетические методы создания С–С и С–Х связей с участием алифатических нитросоединений и их производных – эфиров нитроновых кислот (нитронатов). Будут продемонстрированы примеры использования этих методов в направленном синтезе биоактивных азот-содержащих соединений.

Ключевые слова: алифатические нитросоединения, енамины, нитрозоалкены, биоактивные молекулы, направленный синтез

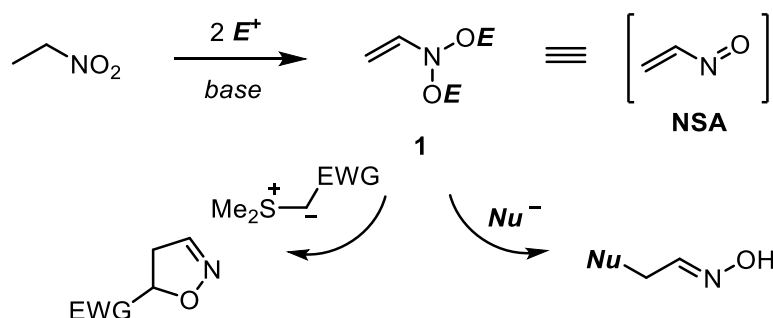
Роль нитросоединений как стартовых реагентов в органическом синтезе трудно переоценить. Бурное развитие химии нитроалканов и нитроалкенов в XX веке привели к созданию целого ряда методов, прочно вошедших в арсенал современного органического синтеза, среди которых реакция Анри, реакция Нефа, нитро-альдольная реакция, нитро-реакции Михаэля и Манниха и многие другие [1]. Интерес химиков к нитросоединениям обусловлен легкостью их дериватизации по α -углеродному атому и возможностью трансформации нитро-фрагмента в другие функции, в частности амино- и карбонильные группы. Благодаря своей доступности, стабильности и разносторонней реакционной способности, нитросоединения стали одними из наиболее удобных и универсальных реагентов в органическом синтезе. Кроме того, классические реакции нитросоединений оказались удачно совместимы с современными методами асимметрического металло- и органокатализа, открыв новые горизонты для использования нитросоединений в синтезе энантиомерно чистых биоактивных молекул [2].

В то же время, синтетический потенциал нитро-группы далеко не исчерпываются описанными выше трансформациями. Расширение понимания реакционной способности нитро-фрагмента, в первую очередь, благодаря изучению химии производных нитроновых кислот привело к созданию совершенно новых подходов к модификации углеродного скелета нитросоединений [3]. В частности, трансформация алифатического нитро-фрагмента в *N,N*-бис(окси)енамин **1** под действием сильных электрофильных реагентов открывает возможности по использованию нитросоединений как синтетических эквивалентов α -нитрозоалкенов **NSA** [4]. Последние, являясь сильными акцепторами Михаэля, могут быть вовлечены в реакции сопряженного присоединения, циклоприсоединения и аннелирования (Схема 1) [5].

В докладе обсуждаются примеры реализации данной стратегии для построения связей углерод-углерод и углерод-гетероатом с участием β -положения алифатических

нитросоединений [6, 7, 8]. Будет также продемонстрировано использование этих новых методов в направленном синтезе известных биоактивных азот-содержащих соединений.

Схема 1



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-01079_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ono N. *The Nitro Group in Organic Synthesis*. New York: Wiley, **2002**.
2. Sukhorukov A.Yu., Sukhanova A.A., Zlotin S.G. *Tetrahedron*, **2016**, 72, 6191-6281.
3. Ioffe S.L. in *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis*. New York: Wiley Interscience, **2007**.
4. Sukhorukov A.Yu. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, DOI: 10.1002/adsc.201900718.
5. Boyko Y. D., Dorokhov V. S., Sukhorukov A. Y., Ioffe S. L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 2214-2234.
6. Naumovich Y.A., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Y. *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 7244-7254.
7. Ushakov P.Y., Khatunseva E.A., Nelyubina Y.V., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Yu. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, DOI: adsc.201901000.
8. Ushakov P.Y., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Yu. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 9, 1888-1892.

NEW METHODS FOR THE CONSTRUCTION OF CARBON-CARBON AND CARBON-HETEROATOM BONDS UTILIZING NITRO-DERIVATIVES

Alexey Yu. Sukhorukov,^{a,b,c*} Pavel Yu. Ushakov,^{a,d} Yana A. Naumovich,^a Sema L. Ioffe^a

^a *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS*

^b *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

^c *Plekhanov Russian University of Economics*

^d *Moscow State University, Chemical Faculty*

*sukhorukov@ioc.ac.ru

In the presentation, novel methods for construction of C-C and C-X bonds utilizing aliphatic nitro compounds and their derivatives (nitronates) will be discussed. Examples of the use of these methods in the target-oriented synthesis of bioactive nitrogen-containing compounds will be demonstrated.

Key words: *aliphatic nitro compounds, enamines, nitrosoalkenes, bioactive molecules, target-oriented synthesis*

ПЕРВИЧНАЯ ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ОСОБЕННОСТИ ДЛЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Смирнов,^{a*} Т.С.Пивина,^b Д.Б. Лемперт,^c М.М. Кукля^d

^aГосударственный научно-исследовательский институт машиностроения им. В.В. Бахирева, 606002, Россия, г.Дзержинск, Нижегородская область, ул. Свердлова, 11а.

^bИнститут органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

^cИнститут проблем химической физики РАН, 142432, Россия, г.Черноголовка, Московская область, проспект Семенова, 1,

^dУниверситет Мериленда, Колледж-парк, Мэриленд, 20742, США;
* smirnoffas@mail.ru

С учетом экспериментальных данных по плотности монокристалла $\rho_{\text{МК}}$ для оксадиазолов и тетразинов скорректирован *Метод атомных вкладов* (МАС - Method of the Atomic Contributions), как для расчета $\rho_{\text{МК}}$, так и для расчета энтальпии образования ΔH^0_f . МАС был разработан ранее на основе данных для >1000 твердых органических веществ различных классов, содержащих углерод, водород, кислород, азот, серу, фтор. Продемонстрировано использование МАС для расчета плотности монокристалла производных оксадиазола и тетразина, обсуждаемых в литературе в последние годы.

Ключевые слова: энтальпия образования, плотность монокристалла, вклады атомов, оксадиазол, тетразин

Введение

Достаточно долго применение энергоемких материалов (ЭМ), как в военных, так и в мирных целях опиралось на нитроароматические соединения такие как, тротил, пикриновую кислоту. Значительным шагом вперед, на долгие годы определившим уровень требований по энергонасыщенности и эксплуатационной безопасности, стало внедрение гетероциклических нитраминов: тринитротриазациклогексана (RDX) и затем тетранитротетразаациклооктана (HMX). В последние годы поиск новых ЭМ стал более осознанным. Общепринято, что повышение концентрации энергии возможно за счет $\rho_{\text{МК}}$, ΔH^0_f и оптимизации содержания окисляющих и окисляемых элементов в молекуле. В соответствие с этим продолжают исследования свойств гексанитрогексазаизовюрцитана (CL-20) – высокоплотного гетероциклического нитрамина, превосходящего RDX и HMX в первую очередь по $\rho_{\text{МК}}$, а также и по ΔH^0_f . В части поиска высокоэнтальпийных ЭМ рекордные значения получены для веществ в рядах оксадиазолов и тетразинов. Экспериментальные сведения по $\rho_{\text{МК}}$ и ΔH^0_f часто расходятся с прогнозом именно для производных оксадиазолов и тетразинов. Поэтому мы ставили своей целью провести оценку достоверности данных и уточнение методов прогнозирования для веществ этих классов.

Достаточно часто для начальной сравнительной оценки ЭМ используют параметры, комплексно характеризующие химический состав и строение вещества: коэффициент избытка окислителя α , (равный отношению числа г-эквивалентов окислителя, имеющихся в молекуле к числу грамм-эквивалентов окислителя, необходимых для полного окисления горючих элементов, таких, как водород и углерод); брутто-сумму \mathbf{B} , (которая определяется

как сумма числа атомов в молекуле, отнесённая к молекулярной массе); ΔH^0_f и $\rho_{\text{МК}}$. При этом достаточно редко рассматриваются все эти характеристики одновременно и совсем редко оценивается взаимодействие этих характеристик применительно к целевым структурам в сравнении с веществами близкими по химическому составу и строению. Важно отметить, что все характеристики вещества находятся во взаимосвязи и изменение какого-либо одного свойства в ряду веществ всегда приводит к изменению других свойств. Именно поэтому, даже при первичной оценке, необходимы совместное рассмотрение и анализ нескольких характеристик [1-3].

Отметим, что при одновременном использовании нескольких первичных характеристик возможна разработка интерполяционных уравнений, позволяющих достаточно точно прогнозировать взрывчатые и баллистические параметры ЭМ [1-3].

Круг первичных характеристик не ограничивается вышеупомянутыми четырьмя. При прогнозировании свойств ЭМ необходимо также учитывать содержание химических элементов в молекуле. Количество молей азота, кислорода, водорода и углерода также следует отнести к «первичным» характеристикам, хотя бы потому, что они определяют **В** и **α**. Кроме того, эти характеристики следует ранжировать по значимости и однозначности их влияния на целевые свойства. Так, например, существует распространенное заблуждение о прямой связи содержания азота с энергосодержанием и, в первую очередь, с ΔH^0_f , в то время как, повышение содержания азота в составе гетероциклов действительно повышает ΔH^0_f , однако увеличение количества азота с введением аминогрупп приводит к снижению ΔH^0_f .

По результатам статистического анализа большого числа экспериментальных данных по свойствам ЭМ [1-3] можно заключить, что наиболее значимое влияние на эти свойства имеет комплекс характеристик химического состава и строения: **α**, **В**, $\rho_{\text{МК}}$ и ΔH^0_f . Отметим, что остальные «первичные» характеристики либо не имеют однозначного влияния на энергосодержание вещества, либо сильно коррелируют с выше перечисленными.

Основы разработки расчетной схемы МАС оценки энтальпии образования и плотности монокристалла ЭМ

Как правило, на первых этапах исследований новых ЭМ синтезируется несколько грамм вещества, по которым можно определить лишь температуру плавления, $\rho_{\text{МК}}$, установить структуру соединения и, по возможности, оценить ΔH^0_f . Если полученные результаты свидетельствуют о потенциальной перспективности данного вещества, то далее оно синтезируется по описанной или же оригинальной методике. Достаточно часто опубликованные данные по физико-химическим характеристикам у разных авторов сильно отличаются (см., например, базу данных ICT [4]), поэтому для использования в качестве «первичных» параметров необходимо установить корректность экспериментальных данных, выполнив процедуру верификации.

В общем случае процедура верификации подразумевает поэтапную оценку методики определения выбранной характеристики с учетом особенностей исследуемого вещества. Сведения необходимые для такого рода оценок во всей своей полноте в литературных источниках, как правило, отсутствуют. В связи с этим была проведена верификация этих характеристик, путем их дифференцирования на вклады элементов, составляющих молекулу ЭМ, и последующего определения величины вкладов для веществ, содержащих одинаковые структурные элементы. Основой такого дифференцированного подхода для ΔH^0_f и $\rho_{\text{МК}}$ явились следующие положения:

1. Энтальпия образования одного моля вещества равна сумме вкладов атомов, его составляющих.

2. Удельный мольный объем является суммой объемов атомов, его составляющих.

Эти положения были использованы для разработки ряда расчетных схем [5-16] оценки ΔH^0_f и $\rho_{\text{МК}}$. Был проведен анализ относительной точности [17] этих схем и

продемонстрирована их применимость для комплексного расчета свойств ЭМ [1,2]. В настоящей работе рассматривается возможность использования этих схем для верификации экспериментальных данных по ΔH^0_f и $\rho_{МК}$ гетероциклических соединений. Применительно к величине основных характеристик ЭМ, нами рассмотрены причины и следствия взаимосвязи химического состава, ΔH^0_f и $\rho_{МК}$.

Следует отметить, что ЭМ не являются каким-то особенным, «изолированным» классом соединений. Закономерности взаимосвязей между физико-химическими и физическими свойствами с химическим составом и строением носят общий характер для всех видов соединений. Это позволяет существенно расширить опорный ряд веществ для разработки методов расчета, а также для верификации вновь получаемых экспериментальных данных.

Влияние видов атомов на энтальпию образования

Метод атомных вкладов (МАС - Method of the Atomic Contributions) [2], построен на массиве, содержащем сведения по ΔH^0_f , как взрывчатых и невзрывчатых веществ, но все же область его применения связана с веществами, содержащими С, Н, N, О, F, S, Cl в конкретном диапазоне изменения их содержания. Точность метода основана на том, что все ЭМ находятся в пределах некоторой замкнутой области и все вычисления свойств построены преимущественно на интерполяциях вблизи свойств уже известных соединений.

В работе [2] для МАС приведена аналитическая форма записи влияния видов атомов на ΔH^0_f и таблицы с величинами вкладов атомов. Чтобы не дублировать эти сведения мы приводим алгебраическую формулу (1), в связи с её необходимостью для пояснения сути последующего модифицирования МАС при расчете свойств оксадиолов и тетразинов:

$$\Delta H^0_f = -75.48 \cdot C_1 + 14.26 \cdot C_2 + 131.35 \cdot C_3 - 5.054 \cdot H + 8.72 \cdot N_1 + 77.05 \cdot N_2 + 115.44 \cdot N_3 + 81.7 \cdot N_4 + 311.06 \cdot N_5 + 201.8 \cdot N_6 + 4.64 \cdot N_7 + 81.81 \cdot N_8 + 170.04 \cdot N_9 - 40.5 \cdot N_{10} + 48.29 \cdot N_{11} - 180.59 \cdot O_1 + 15.75 \cdot O_2 - 105.4 \cdot O_3 - 112.69 \cdot O_4 - 73.32 \cdot O_5 + 28.4 \cdot O_6 + 2.57 \cdot O_8 - 216.98 \cdot O_9 - 181.31 \cdot O_{10} - 163 \cdot F + 21.58 \cdot Cl + 95.55 \cdot S \quad [\text{кДж/моль}] \quad (1),$$

где: C_i , H , N_i , O_i – количество молей i -тых видов атомов в одном моле вещества, множитель перед C_i , H , N_i , O_i – вклад атома i -того типа, величины поправки для циклов, для групп некоторых типов представлены в таблицах [2].

Влияние видов атомов на плотность монокристалла

Также, как и для ΔH^0_f в работе [2] приведена аналитическая форма записи влияния видов атомов на $\rho_{МК}$ и таблицы с соответствующими величинами вкладов атомов. Здесь мы приводим алгебраическую формулу (2), для пояснения сути последующего модифицирования МАС при расчете свойств оксадиолов и тетразинов:

Аналитическое выражение для расчета $\rho_{МК}$ позволяет сделать оценку вкладов видов атомов в целевой параметр – $\rho_{МК}$, которая равна отношению мольной массы (μ) к мольному объему (2) [2]:

$$\rho_{МК} = \mu / (1.31 \cdot C_1 + 5.61 \cdot C_2 + 10.35 \cdot C_3 + 6.56 \cdot H + 2 \cdot N_1 + 2.77 \cdot N_2 + 7.02 \cdot N_3 - 2.47 \cdot N_4 - 0.47 \cdot N_5 + 9.6 \cdot N_6 + 10.61 \cdot N_7 + 7.27 \cdot N_8 - 7.29 \cdot N_9 + 3.39 \cdot O_1 + 5.39 \cdot O_2 + 7.27 \cdot O_3 + 8.44 \cdot O_4 + 7.5 \cdot O_5 + 12 \cdot O_6 + 13.71 \cdot O_7 + 11.71 \cdot O_8 + 8.56 \cdot O_9 + 10.39 \cdot F + 18.11 \cdot Cl + 21.33 \cdot Br + 17.95 \cdot S) \quad [\text{г/см}^3] \quad (2),$$

где: C_i , H , N_i , O_i – количество молей i -тых видов атомов в одном моле вещества, множитель перед C_i , H , N_i , O_i – вклад атома i -того типа, величины поправки для циклов, для групп некоторых типов представлено в таблицах [2].

Как отмечалось в работе [2] виды атомов с большими вкладами в $\rho_{МК}$ имеют небольшой или даже отрицательный вклад в ΔH^0_f , однако $\rho_{МК}$ и ΔH^0_f , отнюдь, не являются взаимно альтернативными характеристиками: для каждого конкретного вещества

необходим анализ его строения и вкладов всех атомов. Только в этом случае результаты прогноза можно считать достоверными.

Общая практика применения метода *MAC* предполагает поиск веществ со сходным строением, анализ строения исследуемого и известного вещества и корректировку результатов расчета с учетом данных для известных веществ.

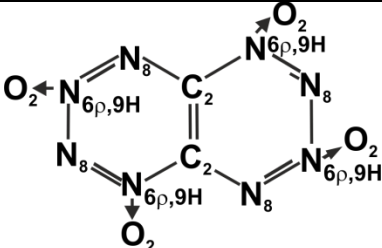
Таким образом, метод *MAC* позволяет проводить верификацию для ΔH_f^0 и $\rho_{МК}$ с использованием данных, как взрывчатых, так и невзрывчатых веществ. Использование единого набора видов атомов для обеих характеристик повышает достоверность оценки, а также позволяет проводить уточнение расчетных данных по ΔH_f^0 с учетом экспериментальных данных по $\rho_{МК}$, и наоборот.

Примеры анализа экспериментальных данных с использованием метода *MAC*

В таблице 1 рассмотрены некоторые оксадиазолы и тетразины. Для них в структурных формулах веществ приведены имена видов атомов, в соответствие с индексацией *MAC* (для веществ №№ 3,4 индексация азота **6p,9H** обозначает, что для плотности применяется вклад N_6 , а для энтальпии N_9). Вещества LLM-191 и LLM-200 (таблица 1) не входили в опорный ряд [2], но для них достигнуто хорошее согласование эксперимента и расчета в результате интерпретации гетероатома кислорода, как O_5 [2] (ранее для всех атомов кислорода в составе оксадиазольных колец был предложен вклад O_8). В соответствие с этим 1,2,4-оксадиазолы имеют бóльшую $\rho_{МК}$, чем 1,2,5-оксадиазолы при одинаковом химическом составе. Проведение расчета для веществ LLM-191 и LLM-200 повысило достоверность экспериментальных данных и одновременно обосновало применимость метода *MAC* для класса оксадиазолов. В работе [2] описан метод *MAC* применительно к основным классам энергетических материалов.

Таблица 1. Вычисление ΔH_f^0 и $\rho_{МК}$ для ЭМ из различных химических классов

№	Название вещества	Структурная формула	ΔH_f^0 , ккал/моль		$\rho_{МК}$, г/см ³	
			Эксп.	<i>MAC</i>	Эксп.	<i>MAC</i>
1	3,5-бис (4-нитрофуразан-3-ил)-1,2,4-оксадиазол (LLM-191)		130.2	121.8	1.90	1.91
2	бис-3,3'(3''-нитрофуразанил-4'')-бис(окса-диазол-1.2.4)-5,5' (LLM-200)		170.3	168.4	1.94	1.93
3	фуразанилтетразин-диоксид (FTDO)		160	164	1.85	1.89

4	тетразинометразин тетраоксид (ТТТО)		(206)	244	(1.98)	2.00
---	---	--	-------	-----	--------	------

Ранее [1] для ТТТО (см. табл. 1) прогнозировалась $\rho_{\text{МК}} - 2.22 \text{ г/см}^3$. Однако расчетное значение, приводимое в работах [18-20], для $\rho_{\text{МК}} - 1.98 \text{ г/см}^3$. Совместно с экспериментальными данными для FTDO [21-27] и диаминотетразина [4] результаты работ [18-20] свидетельствует о том, что полагать вклад всех гетероатомов азота, как N_8 ошибочно. Хорошее соответствие с экспериментальной $\rho_{\text{МК}}$ для FTDO достигается, если у симметричных и несимметричных тетразинов интерпретировать половину гетероатомов азота, как N_6 (выше показано что вклад N_6 предлагался ранее для азота нитрогрупп). Удовлетворительное согласование с экспериментальными данными для диаминотетразина и FTDO [21-27] при расчете ΔH^0_f достигается, если полагать половину гетероатомов азота, как N_9 . Эти изменения в общей схеме МАС имеют два следствия: $\rho_{\text{МК}}$ ТТТО меньше прогнозируемой [1], а ΔH^0_f , больше прогнозируемой [1], составляя 1220 ккал/кг (соответственно максимальная теплота взрыва $Q_{\text{max}} = 2160 \text{ ккал/кг}$). Такое высокое энергосодержание неизбежно вызывает экстремально высокую чувствительность к любым внешним воздействиям. Также отметим, что неоднородность гетероатомов азота обусловит снижение химической стабильности в сравнении с тем, как если бы все они имели одинаковое строение и цикл был бы ароматическим.

Остановимся на величине взрывчатых характеристик ТТТО, рассчитанных с использованием методов, описанных нами в ряде работ [1,2]. Прогноз свойств, основанный на интерпретации всех гетероатомов азота, как N_8 предполагал $\rho_{\text{МК}} = 2.22 \text{ г/см}^3$ и $\Delta H^0_f = 800 \text{ ккал/кг}$, и соответствующее этим параметрам метательное действие 120% относительно октогена (расчет по источникам [1,2]). Изменение в оценке $\rho_{\text{МК}}$ также приводит к изменению в оценке ΔH^0_f . При этом уменьшение $\rho_{\text{МК}}$ компенсируется увеличением ΔH^0_f . Таким образом, для ТТТО при $\rho_{\text{МК}} = 2.00 \text{ г/см}^3$ в соответствии с методами расчета [1,2] прогнозируется значение метательного действия 120% относительно октогена при уровне CL-20 106% относительно октогена.

Расчетная величина Q_{max} ТТТО чрезвычайно велика (2160 ккал/кг, что на несколько сотен ккал/кг превышает показатели и FTDO, CL-20 и других соединений). Что касается потенциала ТТТО, как окислителя СТРТ, то если его величина ΔH^0_f действительно равна 244 ккал/моль (5740 кДж/кг), то это рекордсмен среди всех известных твердых окислителей СТРТ. При столь высокой величине ΔH^0_f он не нуждается в алюминии, как энергетической добавке, кроме того, имея величину α , равную 1, оптимальным связующим для него является обычное углеводородное связующее (например, $\text{H}_{119.21}\text{C}_{72.15}\text{O}_{0.68}$, $\Delta H^0_f = -393 \text{ кДж/кг}$, $\rho = 0.92 \text{ г/см}^3$, которое нужно будет ввести в количестве не ниже 14%, чтобы T_c не превысила допустимую величину 3800К. Такая композиция имеет рекордное значение I_{sp} , равное 280.4 с при $T_c = 3800 \text{ К}$ и при плотности 1.67 г/см^3 . Эта величина I_{sp} примерно на 10 с превышает энергетические возможности FTDO (275 с при T_c выше 4000 К или 270 с при T_c не выше 3800 К. В бинарной композиции ТТТО с 14% углеводородного связующего объемное содержание последнего **26%**, чего более, чем достаточно для создания композиций с приемлемыми физико-механическими свойствами.

Заключение

Метод МАС позволяет производить оперативную корректировку интерпретации видов атомов составляющих молекулу с учетом вновь получаемых данных. Использование

единого набора видов атомов для монокристалльной плотности и энтальпии образования позволяет проводить уточнение расчетных данных по монокристалльной плотности с учетом экспериментальных данных по энтальпии образования, и наоборот.

Проведена модификация *МАС* для оценки свойств перспективных энергоемких структур в рядах оксадиазолов. В соответствие с этим 1,2,4-оксадиазолы имеют бóльшую $\rho_{\text{мк}}$, чем 1,2,5-оксадиазолы при одинаковом химическом составе.

Модификация *МАС* в связи с вновь полученными экспериментальными данными для тетразинов позволила уточнить прогноз свойств тетразинотетразина тетраоксида. По уточненной оценке ТТТО имеет монокристаллическую плотность 2.0 г/см³ и энтальпию образования 1220 ккал/кг. При таких плотности и энтальпии ТТТО обладает рекордными прогнозными показателями, как в части взрывчатых, так и в части баллистических характеристик. Однако, не следует забывать о его экстремально высокой чувствительности к внешним воздействиям и низкой химической стабильности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов С.П., Смирнов А.С. *Журн. прикл. химии*, **2009**, 82, 87.
2. Смирнов А.С., Смирнов С.П., Пивина Т.С., Лемперт Д.Б., Маслова Л.К. *Известия АН, Серия химическая* **2016**, 10. 2315.
3. Kuklja M.M., *Advances in Quantum Chemistry: Energetic Materials*, **2014**, 68, 71.
4. Bathelt H., Volk F., Weidel M. *ICT-database of thermochemical values*. Version 7.0. Fraunhofer Institut fur Chem.Technologie. Pfintztal. Germany. **2004**.
5. Benson S.W. *Thermochemical Kinetics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1976**, 820.
6. Cady H.H., *Estimation of the Density of Organic Explosives from the Structural Formula Unit*, Report LA-7760, Los Alamos Lab., CA, **1979**, 44.
7. Stine J.R., *Prediction of Crystal Densities of Organic Explosives by Group Additivity*, NM: LANL, Report LA-8920, UC 45, **1981**, 102.
8. Stine J.R. and Kramer J. F., In *Proc 26 JANNAF Combustion Meeting*, Pasadena, California, USA, **1989**, 53.
9. Pivina T.S., In *Proc 24 Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe*, Germany, **1993**, 67.
10. Kotomin A.A., Kozlov A.S., *Russ. J. of Appl. Chem.*, **2006**, 79, 957.
11. Pepekin V.I., Korsunskii B.L., Matyushin Yu.N., *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **2008**, 44, 110.
12. Politser P., Murray J.S. *Energetic Materials: Decomposition, Crystal and Molecular Properties (Theoretical and Computational Chemistry)*. Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, 486.
13. B.M. Rice, D. C. Sorescu, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 17730.
14. Chen P.C., Wu J.C., Chen S.C., *Comput. and Chem.*, **2001**, 25, 439.
15. Dzyabchenko A.V., Pivina T.S., Arnautova E.A., *J. of Mol. Struct.*, **1996**, 378, 67.
16. Smirnov A., Lempert D., Pivina T., In: *Energetic Science & Technology in Central Europe*, Ed. R. Armstrong, J. Short, University of Maryland, College Park, Maryland, **2012**, p. 97.
17. Smirnov A., Smirnov S., Pivina T., Lempert D., Sheremetev A., , In *Proc. of the 15-th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*. Pardubice. Czech Republic. **2012**, 280.
18. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V., Churakov A.M., Strelenko Yu.A., Fedyanin I.V., Lyssenko K.A. and Tartakovskiy V.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1.
19. Mendoza-Cortes J.L., Qi An, Goddard III W.A., Ye C. and Zybin S. *Journal of Computational Chemistry* **2015**, DOI: 10.1002/jcc.23893, 1
20. Politzer P., Lane P., Murray J.S., *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2013**, 10, 37
21. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskii V.A. *Mend. Comm.* **1995**, 6. 227.
22. Лемперт Д.Б. *Третья Международная конференция "Новые направления в химии гетероциклических соединений"*, Пятигорск **2013**, С.51
23. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Губина Т. В. *Хим. физика*. **2011**, 30, 2. 42.

24. Киселев В. Г., Грицан Н. П., Зарко В. Е., Калмыков П. И., Шандаков В. А. *Физика горения и взрыва*. **2007**, 43, 5. 77.
25. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П. *Хим. физика*. **1998**, 17, 7. 87.
26. Резчикова К.И., Чураков А.М., Шляпочников В.А., Тартаковский В.А. *Изв. АН. Сер. хим.* **1995**, 11. 2187.
27. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И. *Хим. физика*. **2004**, 23, 5, 75.

PRIMARY EVALUATION OF THE PERSPECTIVES OF USING HIGH-ENERGY- MATERIALS AND ITS FEATURES FOR HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Aleksandr S. Smirnov,^{a*} Tatyana S. Pivina,^b David B. Lempert,^c Maya M. Kuklja^d

^a *Bakhirev State Scientific Research Institute of Mechanical Engineering, 606002, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region, Sverdlov st, 11a.*

^b *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospekt, 47.*

^c *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Russia, Chernogolovka, Moscow Region, Semenova Avenue, 1.*

^d *University of Maryland, College Park, Maryland, 20742, USA.*

**smirnoffas@mail.ru*

Based on the experimental data on the molecular crystal density and the enthalpy of formation for oxadiazoles and tetrazines, the Method of Atomic Contributions was adjusted to calculate these characteristics, which was previously developed on the basis of data for > 1000 solid organic substances of various classes containing carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur and fluorine. The efficiency of MAS for calculating the density of crystals and the enthalpy of formation of oxadiazole and tetrazine derivatives, discussed in the literature in recent years, is demonstrated.

Key words: *formation enthalpy, crystal density, atomic contributions, oxadiazole, tetrazine*

ТРЕТ-БУТИЛ-*NNO*-АЗОКСИГРУППА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПОЛИАЗОТ-КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. С. Кленов,* А. М. Чураков, В. А. Тартаковский

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

*klenov@ioc.ac.ru

Использование *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы позволяет синтезировать энергоёмкие соединения, содержащие в своём составе азоксигруппу: нитро-*NNO*-азоксисоединения и различные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды.

Ключевые слова: азоксисоединения, тетразины, нитросоединения

Полиазот-кислородные соединения с высокой энтальпией образования, высокой плотностью и оптимальным кислородным балансом представляют значительный интерес в качестве энергоёмких веществ [1]. Нами рассмотрены такие вещества, содержащие в своём составе азоксифрагмент. Для введения этого фрагмента в молекулу нами созданы новые синтетические методы, включающие использование *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы. Эти методы позволили получить новые классы энергоёмких соединений: аннелированные и неаннелированные 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксиды [2,3] и нитро-*NNO*-азоксисоединения [4] (Рис. 1).

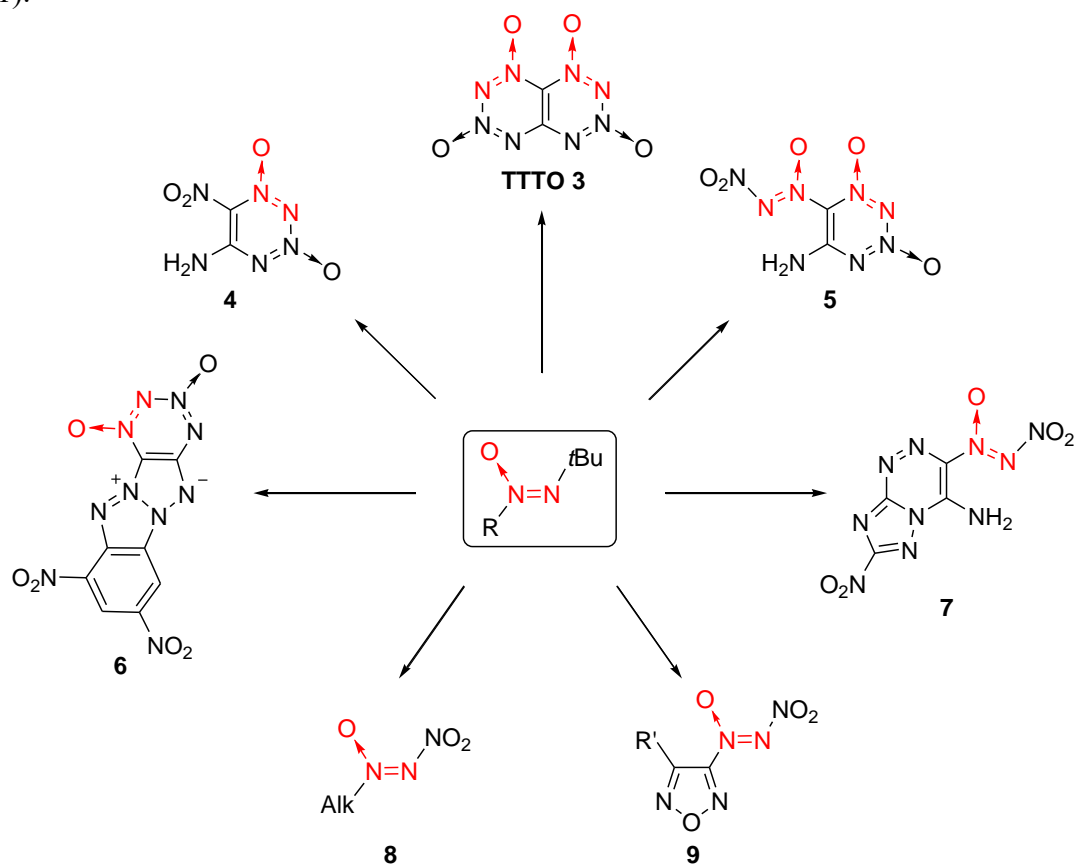


Рисунок 1. Трет-бутил-*NNO*-азоксигруппа в синтезе полиазот-кислородных соединений

Особую роль в их синтезе сыграли алифатические *трет*-бутил-*NNO*-азоксисоединения: моно- и бис-(*трет*-бутил-*NNO*-азокси)ацетонитрилы **1** и **2**, способы получения которых были недавно разработаны [3,5].

На основе нитрила **2** создан метод синтеза [1,2,3,4]тетразино[5,6-*e*][1,2,3,4]тетразин-1,3,6,8-тетраоксида (ТТТО, **3**) [6], обладающего рекордными расчетными энергетическими характеристиками. Также были получены энергоемкие 5-амино-6-нитро-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (**4**) [7] и 5-амино-6-(нитро-*NNO*-азокси)-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (**5**) [8].

На основе нитрила **1** разработан метод синтеза тетразин-1,3-диоксида **6**, аннелированного тетразапенталеновой системой [9], а также [1,2,4]триазоло[5,1-*c*][1,2,4]триазина **7** с нитро-*NNO*-азоксигруппой [10].

Нитрование алифатических *трет*-бутил-*NNO*-азоксисоединений привело к неизвестным ранее алифатическим нитро-*NNO*-азоксисоединениям **8** [11]. Ряд новых нитро-*NNO*-азоксифуразанов **9** был получен из соответствующих *трет*-бутил-*NNO*-азоксифуразанов.

Таким образом, использование *трет*-бутил-*NNO*-азоксигруппы позволило синтезировать новые классы высокоэнергетических полиазот-кислородных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00276).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chavez D. E. *Top. Heterocycl. Chem.*, **2017**, 53, 1–28.
2. Churakov A. M., Tartakovsky V. A. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2601–2616.
3. Klenov M. S., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Fedyanin I. V., Ananyev I. V., Tartakovsky V. A. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 6170–6179.
4. Чураков А. М., Семенов С. Е., Иоффе С. Л., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. *Изв. АН, Сер. хим.*, **1997**, 46, 1081–1082 (*Russ. Chem. Bull.*, **1997**, 46, 1042–1043).
5. Klenov M. S., Anikin O. V., Guskov A. A., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Ananyev I. V., Bushmarinov I. S., Dmitrienko A. O., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 3845–3855.
6. Klenov M. S., Guskov A. A., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11472–11475.
7. Гуськов А. А., Кленов М. С., Чураков А. М., Тартаковский В. А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2016**, 65, 2763–2765.
8. Кленов М. С., Леонов Н. Е., Гуськов А. А., Чураков А. М., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2019**, 68, 1798–1800.
9. Konnov A. A., Klenov M. S., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Dmitrienko A. O., Puntus L. N., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. *Asian J. Org. Chem.*, **2018**, 7, 2534–2543.
10. Anikin O. V., Leonov N. E., Klenov M. S., Churakov A. M., Voronin A. A., Guskov A. A., Muravyev N. V., Strelenko Y. A., Fedyanin I. V., Tartakovsky V. A. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 4189–4195.
11. Leonov N. E., Klenov M. S., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Y. A., Monogarov K. A., Tartakovsky V. A. *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 91–94.

**TERT-BUTYL-NNO-AZOXY GROUP IN THE SYNTHESIS OF NOVEL
POLYNITROGEN-OXYGEN COMPOUNDS**

Michael S. Klenov,* Aleksandr M. Churakov, Vladimir A. Tartakovsky

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS,
47 Leninsky prosp., 119991, Moscow, Russian Federation*

*klenov@ioc.ac.ru

The use of *tert*-butyl-*NNO*-azoxy group allows to synthesize high energy compounds containing azoxy group: nitro-*NNO*-azoxycompounds and various 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides.

Key words: *azoxycompounds, tetrazines, nitrocompounds*

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И ИХ ГИДРИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ЗЕЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ» И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.М. Кустов^{а*}

^а *Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.*

*lmk@ioc.ac.ru

Дан анализ известных и разработанных в Институте органической химии РАН каталитических методов получения нитросоединений и их конверсии в соответствующие amino-производные с использованием «зеленых» технологий и катализаторов, не содержащих благородных металлов.

Ключевые слова: нитросоединения; гидрирование; нитрование; катализ; амины; «зеленая» химия

Нитросоединения составляют основу взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов, лакокрасочных составов и служат исходными соединениями для получения аминов и полимеров на их основе. Каталитические методы в настоящее время широко используются как для нитрования ароматических и алифатических соединений, так и для гидрирования нитросоединений в соответствующие амины. Наибольший интерес представляют:

- суперкислотные системы для нитрования ароматических соединений без использования концентрированных азотной и серной кислот,
- катализаторы, не содержащие благородных металлов, для процессов селективного гидрирования нитросоединений в амины.

Так суперкислотные катализаторы на основе сульфатированных оксидов, вольфрамат- или молибдат-содержащих композиций, а также гетерогенных систем на основе гетерополикислот (или полиоксометаллатов), а также некоторых цеолитов, исключительно перспективны для практического применения в процессах нитрования, поскольку являются эффективными даже при использовании азотной кислоты умеренной концентрации (30-60%) и не требуют применения концентрированной серной кислоты в качестве сокатализатора.

Для процессов гидрирования нитросоединений широко используются палладиевые или платиновые катализаторы с довольно высоким содержанием благородных металлов (до 5 вес. %). При их использовании возможна потеря благородного металла за счет смыва активного компонента в раствор, дезактивация катализатора за счет образования высокомолекулярных продуктов конденсации. Кроме того, стоимость таких катализаторов несопоставима с положительным эффектом от их использования. Поэтому исключительно востребованы катализаторы на основе неблагородных металлов, которые могли бы быть сравнимы по активности с катализаторами, содержащими палладий и платину в процессах гидрирования нитроароматических соединений.

В лекции будут представлены результаты многолетних исследований катализаторов и процессов нитрования ароматических соединений на цеолитных и суперкислотных катализаторах и каталитических систем, в первую очередь, не содержащих благородных металлов, для процессов гидрирования нитроароматических соединений, проведенных

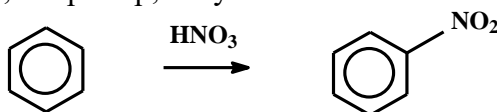
коллективом лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

1. Нитрование ароматических соединений на цеолитных и суперкислотных катализаторах

Проведение процесса в жидкой фазе традиционным способом поднимает ряд технических проблем. С одной стороны, для проведения нитрования по этой схеме требуются большие количества катализатора, а, с другой стороны, образующаяся в ходе реакции вода приводит к его быстрой дезактивации. Кроме того, следует учитывать, что для проведения жидкофазного нитрования необходимо использовать азотную кислоту с концентрацией не менее 90%, а сам катализатор, для его повторного использования, должен проходить обязательную стадию азеотропной дегидратации.

В последние десятилетия все большее значение начинает приобретать другой способ нитрования, заключающийся в том, что он проводится в паровой (или газовой) фазе, в присутствии гетерогенных катализаторов. В качестве нитрующих агентов в нем используют азотную кислоту (конц. 50-70%) или различные окислы азота, преимущественно NO₂. По сравнению с жидкофазным процессом, нитрование в паровой фазе на твердых катализаторах является более экологически чистым процессом, без каких-либо отходов серной кислоты. Уже исходя из этого, процесс парофазного нитрования мог бы представлять собой альтернативный способ получения нитроароматических соединений, при условии, что это более экономически выгодно.

Выбор состава катализатора для процессов нитрования ароматических соединений был проведен для наиболее простой и модельной реакции нитрования бензола, хотя следует признать, что нитрование бензола протекает труднее, чем алкил-замещенных ароматических соединений, например, толуола:



Большинство изученных каталитических систем с ярко выраженными кислотными свойствами, включая Н-формы высококремнистых цеолитов, оксиды циркония или титана, модифицированные вольфрамовой, молибденовой или серной кислотами, а также вольфрамофосфорной H₃PW₁₂O₄₀ или молибденофосфорной H₃PMo₁₂O₄₀ гетерополикислотами Кеггиновского типа, проявили достаточно высокую активность в нитровании ароматических соединений (бензол, толуол, нафталин и др.). В то же время, изученные каталитические системы отличаются стабильностью в проточном режиме и кислотной устойчивостью (в обоих режимах испытаний). Так, например, катализаторы на основе нанесенных гетерополикислот подвергаются необратимой перестройке Кеггиновской структуры, что обнаруживается методом рентгеновской дифракции, и частично теряют активность. В случае некоторых цеолитных катализаторов (Н-MOR, Н-BETA) также наблюдалась дезактивация, хотя и не столь значительная как в случае катализаторов на основе гетерополикислот, которая была объяснена частичным dealюминированием каркаса и снижением концентрации Бренстедовских кислотных центров (мостиковых ОН-групп).

Оптимизация условий процесса, в том числе режима осуществления процесса (периодический или проточный) была проведена для наиболее перспективных катализаторов, как в плане достижения высокой активности, так и высокой стабильности работы – H₂SO₄/TiO₂ и MoO₃/TiO₂. Кроме того, найденные оптимальные каталитические системы не содержат дорогостоящих металлов, таких как вольфрам, или компонентов, как гетерополикислоты. Данные испытаний катализатора MoO₃/TiO₂ в нитровании бензола в проточном реакторе представлены в Таблице 1, а сравнение двух наилучших катализаторов – H₂SO₄/TiO₂ и MoO₃/TiO₂ - на Рис. 1. Нитрование проводили в мягких условиях - 170°C,

$LHSV_{C_6H_6} = 3 \text{ ч}^{-1}$, $C_6H_6 : HNO_3 = 1 : 0.52$. В проточном режиме катализаторы работали стабильно в течение более 100 часов, причем активность даже несколько возростала в процессе испытаний в случае катализатора H_2SO_4/TiO_2 .

Таблица 1. Данные испытаний катализатора MoO_3/TiO_2 в нитровании бензола в проточном реакторе при $170^\circ C$, $LHSV_{C_6H_6} = 3 \text{ ч}^{-1}$.

Т, °С	Скорости подачи сырья, мл/ч			Выход нитробензола, %	Производительность, г/г ч
	C_6H_6	HNO_3	He		
170	1.15	0.50	800	82.7	0.69
170	1.15	0.50	360	86.5	0.72
170	1.20	0.50	600	87.8	0.80
185	1.20	0.50	600	87.1	0.80

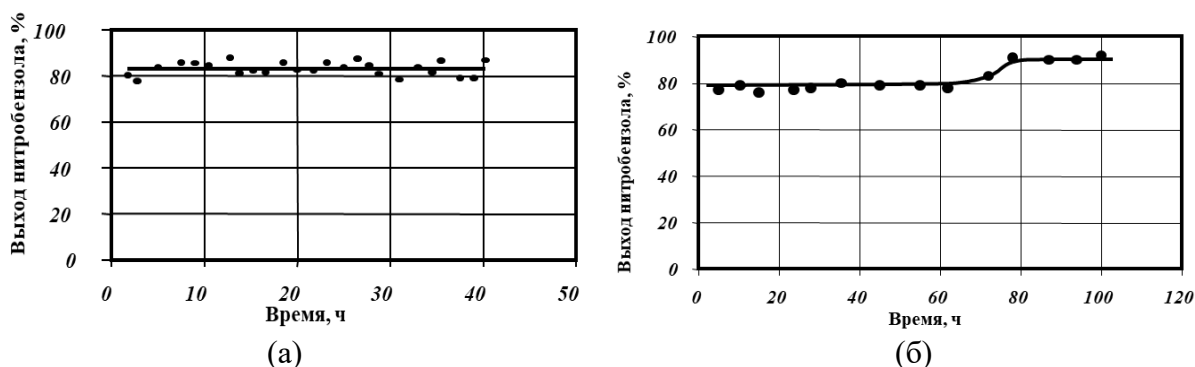
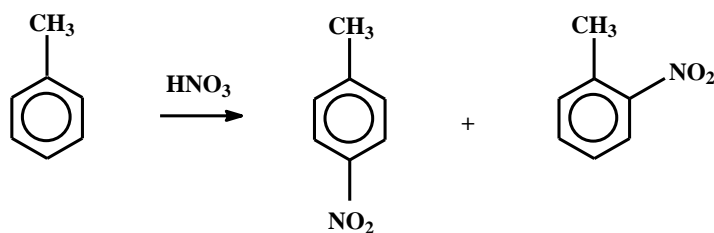
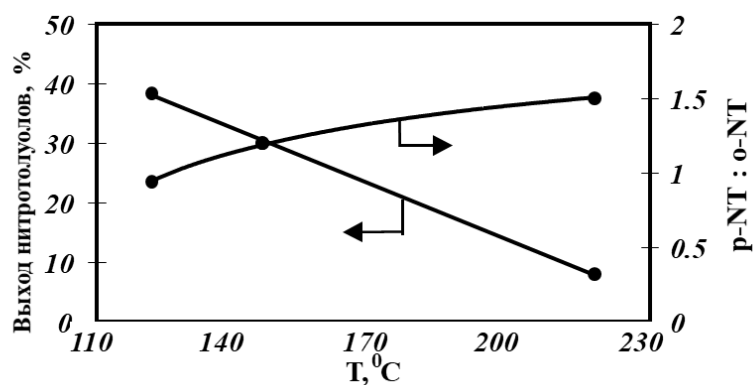


Рисунок 1. Зависимость выхода нитробензола от времени реакции для катализаторов: (а) MoO_3/TiO_2 , (б) H_2SO_4/TiO_2 . Условия процесса: $T = 170^\circ C$, $LHSV_{C_6H_6} = 3 \text{ ч}^{-1}$, $C_6H_6 : HNO_3 = 1 : 0.52$.

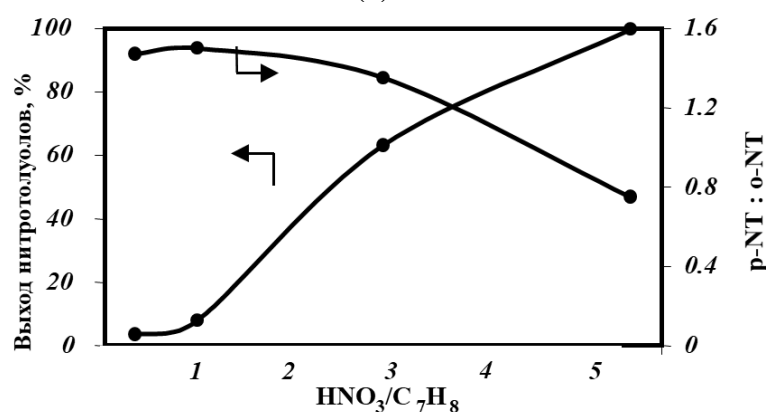
Аналогичные системы были испытаны в нитровании толуола и нафталина. В случае толуола на первой стадии образовывалась смесь о- и п-нитротолуолов, соотношение которых зависело от температуры процесса и соотношения нитрующего агента и субстрата (толуола):



На Рис. 2 приведены зависимости выхода нитротолуолов и соотношения изомеров от температуры реакции и соотношения реагентов для гетерогенного катализатора $20\% MoO_3/TiO_2$. Следует отметить, что введение небольших количеств платины в катализатор нитрования способствует повышению активности и селективности в образовании п-изомера (Рис. 3). В несколько более жестких условиях образуются динитротолуолы (ДНТ): $T = 130 - 230^\circ C$, $0.25 - 1.5 \text{ ч}^{-1}$, $65\% HNO_3 : \text{толуол} = 0.5 - 4$. Выход ДНТ достигает 50-55% при этом соотношение 2,4-ДНТ : 2,6-ДНТ составляет 3 : 1.



(а)



(б)

Рисунок 2. Зависимости выхода нитротолуолов и соотношения изомеров от температуры реакции и соотношения реагентов для гетерогенного катализатора 20%MoO₃/TiO₂.

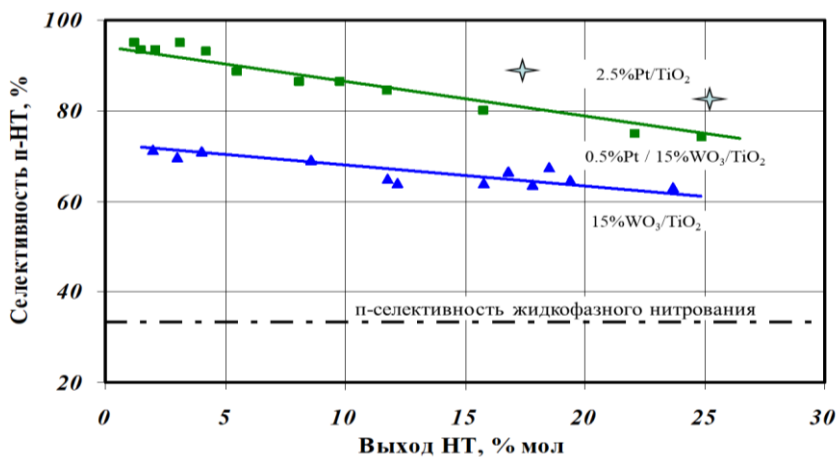
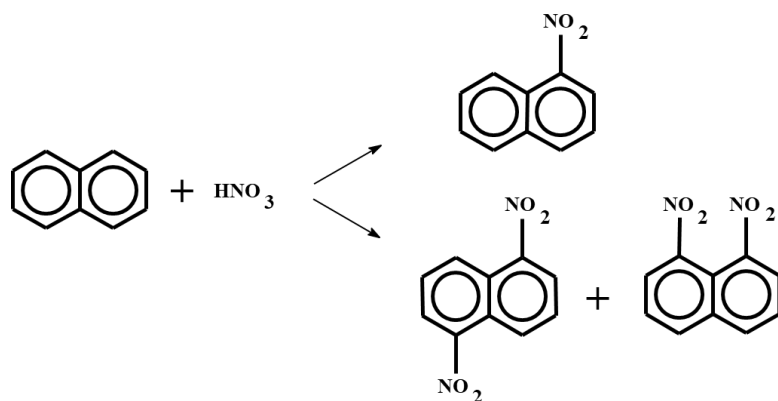


Рисунок 3. Влияние модифицирования платиной на селективность по п-изомеру НТ.

Нитрование нафталина приводит к образованию смеси 1,5- и 1,8-динитронафталинов при конверсии нафталина 100%, при этом в зависимости от конверсии соотношение изомеров может изменяться от равновесного (0.4-0.5, при 100% конверсии нитронафталина) до сильно неравновесного (до 5.0 при 50% конверсии нитронафталина):



2. Гидрирование нитроароматических соединений в амины на катализаторах, не содержащих благородных металлов

Были разработаны Cu- и Fe-содержащие гетерогенные катализаторы, не уступающие палладиевым и платиновым системам как по активности, так и по селективности в полном гидрировании нитроароматических соединений в соответствующие амины (Рис. 4):

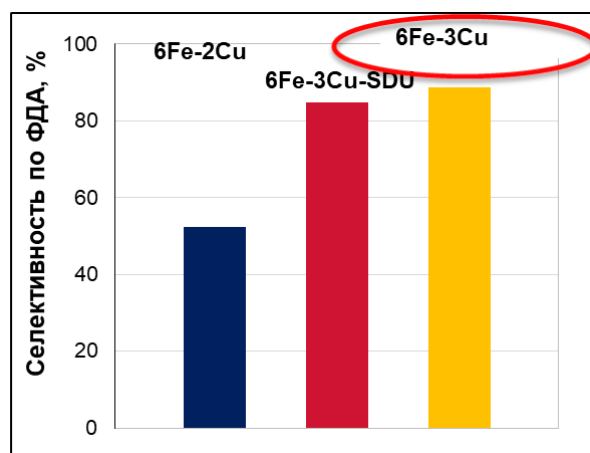
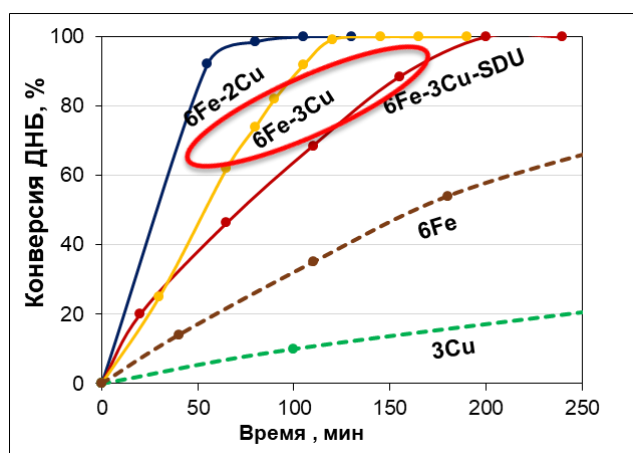
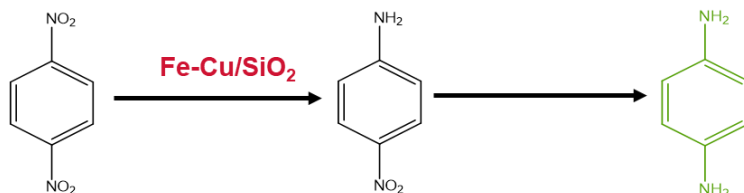
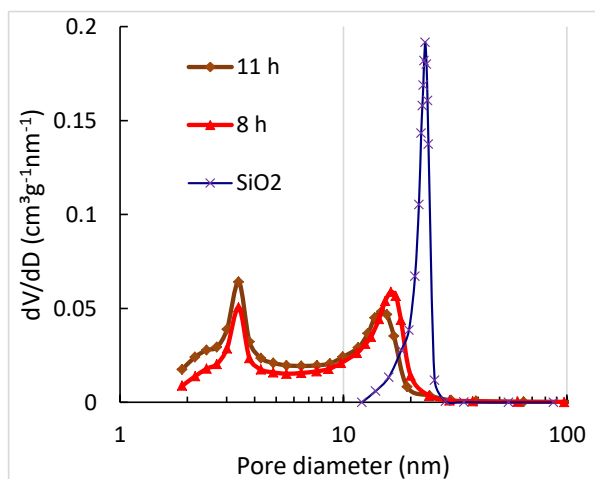


Рисунок 4. Влияние метода синтеза и состава на каталитические свойства Fe-Cu систем в гидрировании динитробензола, $P(\text{H}_2) = 1.3 \text{ МПа}$; 170°C ; 0.08 М ДНБ в ТГФ.

Конверсия тринитробензола была изучена на катализаторах, содержащих только медь, и было показано, что наилучшими свойствами обладает система, в которой медь образует структуру типа хризосола $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$. При этом удельная поверхность катализатора Cu/SiO_2 достигает $278 \text{ м}^2/\text{г}$, т.е. увеличивается почти в 3 раза по сравнению с исходным оксидом кремния ($100 \text{ м}^2/\text{г}$), и в нем преобладают мезопоры размером 3 и 15 нм (бимодальное распределение, Рис. 5).



Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г
SiO ₂ -110°C	100
8%Cu-110°C	252
8%Cu-300°C	251
11%Cu-110°C	272
11%Cu-300°C	278

Рисунок 5. Распределение пор по размерам для Cu/SiO₂ и SiO₂.

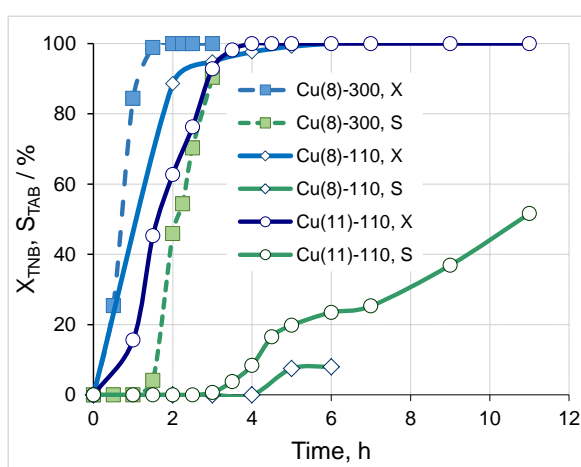


Рисунок 6. Зависимость конверсии ТНБ ($X_{\text{ТНБ}}$) и селективности по триаминобензолу ($S_{\text{ТАВ}}$) от времени реакции для образцов, высушенных при 110°C и прокаленных при 300°C (ТНБ:Cu=6).

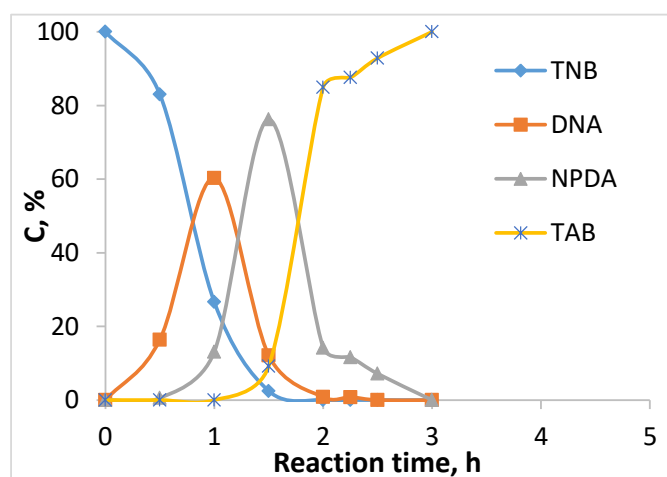


Рисунок 7. Зависимости концентрации компонентов реакционной ТНБ–ДНА–НДАБ–ТАБ от времени для катализатора 10Cu(8)–300 (ТНБ:Cu=6).

Таким образом, цикл работ завершен разработкой уникальных каталитических систем для нитрования различных ароматических соединений и гидрирования нитроароматических соединений в соответствующие амины. Катализаторы не содержат дорогих компонентов и демонстрируют исключительно высокую активность, селективность по целевым продуктам и стабильность.

PREPARATION OF NITRO COMPOUNDS AND THEIR HYDROGENATION USING “GREEN” TECHNOLOGIES AND CATALYTIC SYSTEMS CONTAINING NO NOBLE METALS

L.M. Kustov^{a*}

^a N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Leininsky props.47

**lmk@ioc.ac.ru*

Analysis of the known and new (developed at N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry) catalytic methods of preparation and conversion of nitro compounds into corresponding amino compounds using “green” technologies and catalysts containing no noble metals is presented.

Key words: *nitro compounds; hydrogenation; nitration; catalysis; amines; “green” chemistry*

РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ДИАГНОСТИКИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ

Н.В. Муравьев,^a В.Г. Киселев,^{a,b,c} К.А. Моногаров,^a Д.Б. Мееров,^a И.Н. Мельников,^a
Л.Л. Ферштат,^d Н.Н. Махова,^d А.Н. Пивкина^a

^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

^b Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

^c Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

^d Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

*n.v.muravyev@ya.ru

В работе представлена новая методика определения энтальпии образования высокоэнергетических веществ в твердой фазе, а также результаты ее апробации на широком наборе как хорошо изученных, так и новых соединений.

Ключевые слова: высокоэнергетические материалы, квантовохимические расчеты, термогравиметрия, энтальпия образования, термостабильность

Для практического применения требуются высокоэнергетические соединения, обладающие высокой энергоэффективностью и высокой термической стабильностью в сочетании с низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Поиск таких материалов осложнен тем, что, как правило, энергонасыщенные молекулы обладают повышенной чувствительностью к механическим и тепловым воздействиям, что делает опасными их хранение, транспортировку и обработку. В связи с этим для направленного синтеза наиболее эффективных структур необходимо комплексное исследование взаимосвязи между физико-химическими и энергетическими характеристиками ряда известных классов высокоэнергетических соединений. Для оценки эффективности соединений используются, как правило, гидродинамические оценки ключевых параметров, прежде всего, давления и скорости детонации. Важнейшими величинами, необходимыми для таких расчетов, являются плотность и энтальпия образования в твердой фазе конкретного высокоэнергетического материала. Для определения последнего параметра стандартно используется сложная и затратная методика бомбовой калориметрии сгорания.

В докладе представлен разработанный авторами метод определения энтальпии образования в твердой фазе и его широкая апробация как на уже используемых, так и на новых высокоэнергетических соединениях. Суть предлагаемого подхода заключается в комбинации газофазной энтальпии образования и экспериментальной энтальпии сублимации соединений. Первая величина рассчитывается с использованием высокоточных квантовохимических методов W1, W2, и их явно коррелированных модификаций. Второй параметр определяется с помощью усовершенствованной термогравиметрической методики, ключевой особенностью которой является использование низкого давления (менее 0.2 Па), что позволяет провести сублимацию и испарение высокоэнергетических соединений без их интенсивного разложения.

Исследовано около 50 представителей различных классов высокоэнергетических материалов, среди которых, в частности, нитроарены, нитрамины, нитроэферы, имидазолы, пиразолы, фуроксаны, а также вещества, представляющие особую сложность для прямых калориметрических измерений, такие как гидраты, сольваты, а также фторсодержащие соединения.

Как квантовохимические методы, так и экспериментальные термоаналитические процедуры предварительно протестированы на хорошо изученных соединениях. Сопоставление экспериментальных величин энтальпии сублимации с эталонными образцами в широком диапазоне от 59 кДж/моль (адамantan) до 163 кДж/моль (гипоксантин) показало достоверность получаемых значений. Квантовохимические расчеты энтальпий образования соединений, содержащих не более 15-20 неводородных атомов, проведены с использованием многоуровневых методов W1-F12 и W2-F12, а термодинамические расчеты изодесмических реакций более сложных молекул выполнены с применением локальных методов DLPNO-CCSD(T). В обоих случаях достигнута точность расчетов, соответствующая «химической» (~4 кДж/моль).

На Рисунке 1 приведены результаты сравнения с достоверными литературными данными результатов расчетов по предлагаемой методике и типичных результатов простых эмпирических процедур, а именно метода Трутона для определения значений энтальпии фазовых переходов и полуэмпирического квантовохимического расчета методом РМЗ для величин газофазной энтальпии образования. Получено, что метод Трутона систематически занижает энтальпию фазовых переходов (Рис. 1а), при этом занижение газофазной энтальпии образования в рамках метода РМЗ также значительно, в итоге величины энтальпии образования в твердой фазе остаются заниженными (Рис. 1б).

Кроме того, предложенный подход позволил уточнить величину энтальпии образования в твердой фазе для ряда исследованных соединений. Так, для 1,1-диамино-2,2-динитроэтена применение предложенного метода позволило уточнить величину его энтальпии образования $\Delta H_f^0(s) = -109$ кДж/моль. Также устранены существовавшие в литературе противоречия относительно стандартной энтальпии образования для ряда нитроэфиров, например, SMX.

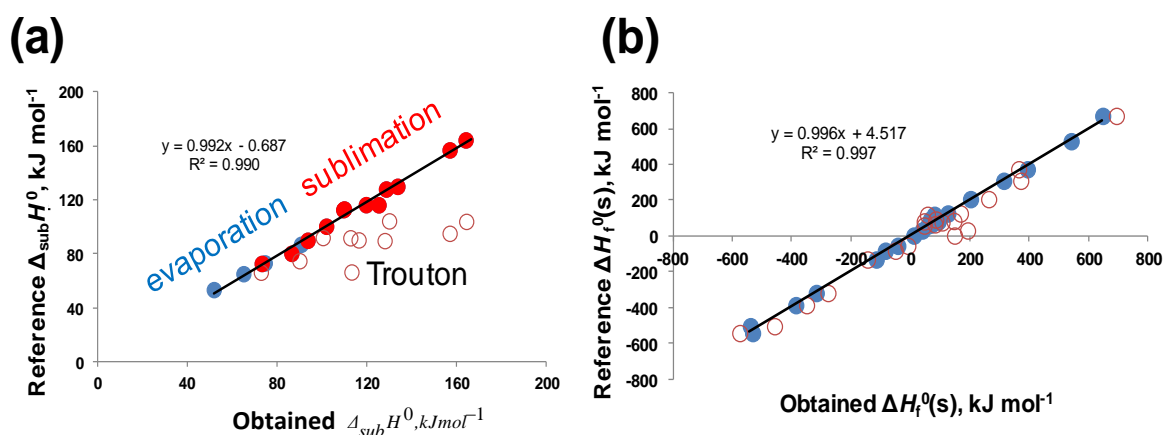


Рисунок 1. Сравнение значений энтальпии фазовых переходов и твердофазной энтальпии образования, полученных в рамках предложенного подхода (заполненные круги) и результатов простых эмпирических процедур (незаполненные круги) с литературными данными: (а) энтальпия фазовых переходов испарения (синий цвет) и сублимации (красный цвет) и результаты расчетов методом Трутона; (б) твердофазная энтальпия образования из настоящей работы (синий цвет) и результаты, полученные комбинацией газофазных расчетов РМЗ и метода Трутона.

Таким образом, предложенная методика позволяет уточнить величину энтальпии образования уже существующих высокоэнергетических материалов и определить направления синтеза перспективных соединений, а также является надежной альтернативой калориметрии сгорания.

Благодарность

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проект № 19-73-20217)

INTERPLAY OF THERMAL ANALYSIS AND PREDICTIVE ELECTRONIC STRUCTURE THEORY IN THE STUDY OF SOLID-STATE THERMOCHEMISTRY AND PHASE TRANSITIONS OF ENERGETIC MATERIALS

Nikita V. Muravyev,^{a*} Vitaly G. Kiselev,^{a,b,c} Konstantin A. Monogarov,^a Dmitry B. Meerov,^a Igor N. Melnikov,^a Leonid L. Fershtat,^d Nina N. Makhova,^d Alla N. Pivkina,^a

^a *N.N. Semenov Federal research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Science, 119991 Moscow, Russia*

^b *Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia*

^c *Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia*

^d *Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991 Moscow, Russia*

*n.v.muravyev@ya.ru

Standard state (typically solid-state) enthalpy of formation is a highly important thermochemical parameter determining the performance and application properties of energetic materials. Direct measurement of formation enthalpies by bomb calorimetry is a demanding experimental procedure. The present study reports a facile approach to determining solid-state formation enthalpies comprised of complementary high-level quantum chemical calculations of gas-phase values and advanced thermal analysis techniques yielding sublimation enthalpies. More generally, the proposed technique yields the reliable thermochemical values for thermodynamical calculations of the combustion and detonation performance for energetic materials.

Key words: *energetic materials, quantum chemical calculations, thermogravimetry, formation enthalpy, thermal stability*

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2,4-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО)-6-ТРИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА

Б.Л. Корсунский,^{a,b*} В. В. Захаров,^a Н. В. Чуканов,^a Г. В. Шилов,^a Г. В. Малков,^a
А. В. Шастин,^a Т.С. Ларикова,^a В.В. Неделько^a

^a Институт проблем химической физики РАН, 142421, Россия, г. Черноголовка
Московской обл., проспект академика Семенова, 1

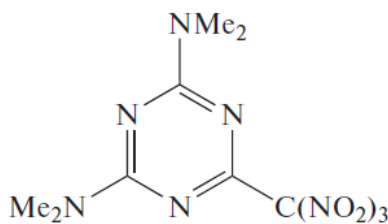
^b Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

* kors36@mail.ru

Термические превращения 2,4-бис(диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазина (**I**) в неизотермических условиях изучены методами термического анализа и в изотермических условиях – манометрическим и гравиметрическим методами в расплаве и в разбавленном растворе динонилфталата. Соединение **I** характеризуется сильной анизотропией теплового расширения и при 365 К подвергается полиморфному переходу α -**I** \rightarrow β -**I**, которому предшествует резкое падение плотности. Полиморфное превращение сопровождается частичным механохимическим разложением **I**. Определены теплоты полиморфного превращения и термического разложения. В изотермических условиях реакция протекает с самоускорением. Добавки N-фенилморфолина существенно ускоряют разложение. Сделан вывод, что диметиламиновый заместитель в молекуле исходного вещества принимает непосредственное участие в лимитирующих стадиях процесса. При переходе от расплава к разбавленному раствору реакция сильно замедляется (что не характерно для термического разложения нитросоединений). Этот результат объяснен тем, что некоторые из лимитирующих стадий процесса являются бимолекулярными. Сказанное подтверждается значениями активационных параметров на начальных стадиях разложения.

Ключевые слова: термолиз, полиморфизм, нитросоединения, триазины, кинетика

Вещества, содержащие тринитрометильную группу, принадлежат к числу перспективных энергоемких соединений, поскольку эта группа не только обуславливает значительное энерговыделение при термических превращениях, но и позволяет улучшить кислородный баланс во взрывчатых и топливных составах [1–6]. Среди веществ этого класса несомненный интерес представляют тринитрометильные производные 1,3,5-триазина [7–10]. Недавно был синтезирован и подробно охарактеризован еще один представитель этого класса веществ – 2,4-бис(N,N-диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазин (**I**) [11].



I

Это соединение представляет интерес как модель, позволяющая выяснить, в какой мере одновременное присутствие диалкиламиногрупп и тринитрометильных заместителей в производных 1,3,5-триамина влияет на их термическое поведение.

На рис. 1 приведены результаты, полученные методом термического анализа. Кривая ДСК на этом рисунке фиксирует наличие двух эндотермических пиков. Первый пик (при температуре 367 К) свидетельствует о том, что для **I** характерно явление полиморфизма. Второму пику (396.5 К) отвечает процесс плавления. Далее наблюдается сильный экзотермический пик, характеризующий термическое разложение. В ходе этого процесса теряется ~77% массы исходного вещества. Теплоты полиморфного перехода и термического разложения найдены равными соответственно -2.2 ± 0.2 и 139 ± 14 кДж/моль. Кривая потери массы на рис. 1 свидетельствует о весьма сложном характере термического разложения. Сначала процесс осуществляется довольно медленно, затем, выше температуры плавления, резко ускоряется, а при температуре ~420 К вновь замедляется. В температурной области 366 – 371 К низкотемпературная α -фаза **I** переходит в высокотемпературную β -фазу.

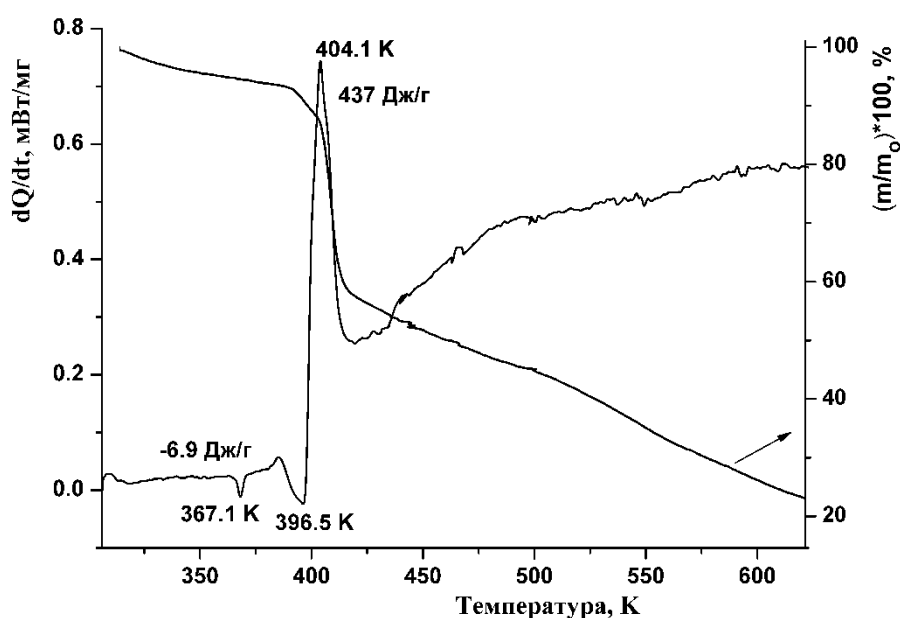


Рисунок 1. Результаты термического анализа **I**

Изменения, происходящие в **I** при варьировании температуры от 170 до 378 К, изучены с применением дифрактометрических методов. Полученные данные соответствуют моноклинной α -модификации **I**. Температурное расширение α -**I** характеризуется сильной анизотропией, причём кристаллографический параметр b с ростом температуры практически не изменяется. Ещё одной особенностью α -**I** является резкое возрастание кристаллографического параметра c и менее резкий скачок параметра a при 350 К. Возможно, резкое увеличение объёма элементарной ячейки связано с разгрузкой внутренних напряжений в кристалле. С ростом температуры плотность кристалла уменьшается, но может не достигать равновесного значения из-за внутренних напряжений, создаваемых структурными дефектами. Тем не менее, при достаточно высокой температуре (хотя все еще более низкой, чем температура фазового перехода) происходит мобилизация дефектов, что приводит к быстрому достижению равновесной при данной температуре плотности.

Анализ порошковых дифрактометрических данных показал, что при нагревании кристаллов **I** со 170 до 358 К большая часть рефлексов α -**I** сохраняется, но происходит

существенное перераспределение их интенсивностей (рис. 2). Это может быть следствием разгрузки микронапряжений в кристаллах и/или текстурирования поликристаллического образца. При 378 К рефлексы α -I уже не наблюдаются, и порошковая рентгенограмма соответствует новой, высокотемпературной модификации I (β -I) – см. рис. 3.

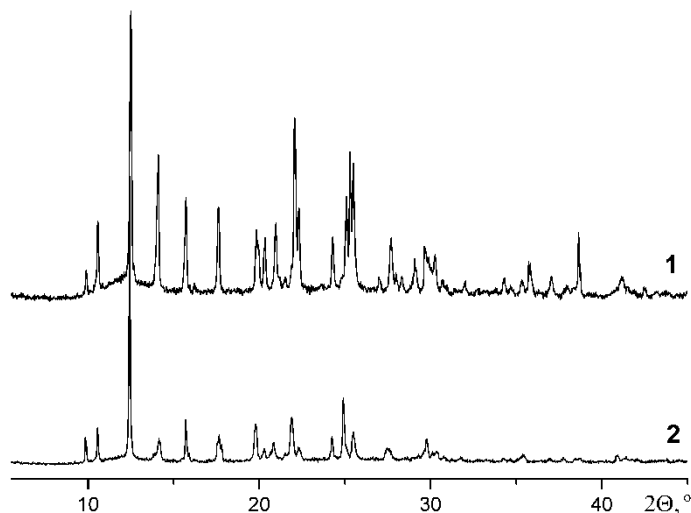


Рисунок 2. Порошковые дифрактограммы I, полученные при 298 К (1) и 358 К (2).

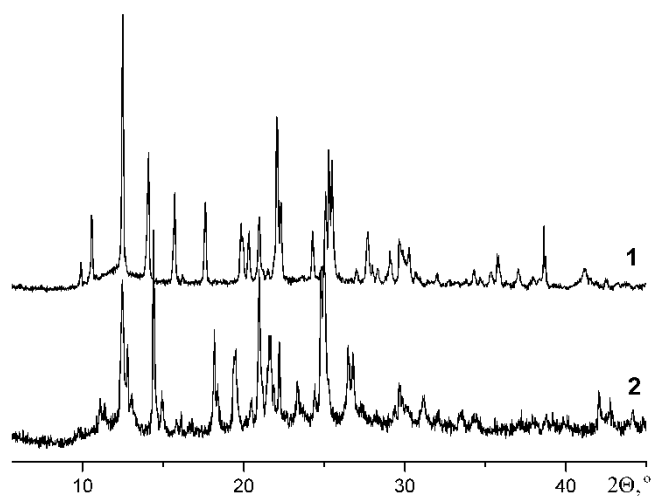


Рисунок 3. Порошковые дифрактограммы I, полученные при 298 К (1) и 378 К (2).

Полиморфный переход α -I \rightarrow β -I происходит с резким увеличением объёма и сопровождается выбросом части вещества из кюветы. Процессы, протекающие в кристалле при нагревании до 378 К, обратимы: после охлаждения до комнатной температуры порошковая дифрактограмма α -I практически полностью восстанавливается за 1 час.

Кинетика термического разложения I в изотермических условиях изучалась манометрическим и гравиметрическим методами при температурах 120 – 160°C. Опыты проводили в массе и в растворе динонилфталата.

При 120°C кинетические кривые термического разложения I в 5%-ном растворе динонилфталата S-образны. Подобные зависимости наблюдались и при более высоких температурах. При этом с ростом температуры S-образность постепенно скрадывается и становится малозаметной. Очень часто S-образность кинетических кривых свидетельствует

о наличии автокатализа. Однако в случае **I** уравнение автокатализа выполняется лишь до точки перегиба кинетической кривой.

При обсчете кинетических зависимостей в координатах уравнения первого порядка спрямление наблюдается лишь на самых ранних стадиях реакции, соответствующих нескольким процентам превращения, а затем полулогарифмическая анаморфоза отклоняется вниз, т.е. наблюдаемая константа скорости возрастает («скрытое самоускорение»). Константы скорости первого порядка, соответствующие начальным стадиям разложения, полученные в интервале температур 100 – 160°C, удовлетворяют уравнению Аррениуса с активационными параметрами $E = 16.0 \pm 2.3$ ккал/моль и $A = 10^{4.6 \pm 1.2} \text{ c}^{-1}$ ($r = 0.971$).

На рис. 4 сопоставлены кинетические кривые термического разложения **I** при 120°C в расплаве и в 5%-ном растворе динонилфталата. Как видно из рисунка, переход от расплава к разбавленному раствору сопровождается сильным замедлением процесса.

В термовесовых опытах было показано, что при полном разложении **I** потеря массы составляет ~35% (см., например, рис. 4). Это немного. По-видимому, при образовании газообразных продуктов триазиновый цикл не затрагивается, а газы дают лишь заместители – тринитрометильная и диметиламиновая группа. В то же время в описанных выше неизотермических опытах потеря массы была значительно выше: она достигала 77% (рис. 1). Это связано с тем, что в условиях термического анализа достигались значительно более высокие температуры, чем в изотермических экспериментах. При столь высоких температурах, помимо вышеупомянутых функциональных групп, могли уже разлагаться и триазиновые циклы. Именно этому процессу, по-видимому, соответствует правая ветвь кривой потери массы на рис. 1.

Манометрические данные показали, что при полном разложении 1 моля **I** выделяется 3.4 – 3.8 моля газообразных продуктов. Это вполне разумная величина, характерная для многих нитросоединений.

Совместное рассмотрение манометрических, гравиметрических и литературных масс-спектрометрических данных [12] позволило заключить, что газообразными продуктами разложения **I** являются H_2O , N_2 , NO , CO .

Кинетика термического разложения веществ, содержащих тринитрометильную группу, хорошо изучена [13]. В этих реакциях первой, лимитирующей стадией реакции является мономолекулярный гомолитический разрыв связи $\text{C}-\text{NO}_2$ с энергией активации 35 – 40 ккал/моль и предэкспоненциальным множителем $10^{15} - 10^{17} \text{ c}^{-1}$. Приведенные выше данные для активационных параметров распада **I** показывают, что это вещество разлагается по совершенно иному механизму. Логично предположить, что причиной такого расхождения может быть присутствие в молекуле **I** диметиламиногруппы. Обладая основными (нуклеофильными) свойствами, эта группа способна катализировать реакцию либо принимать непосредственное участие в лимитирующих стадиях разложения.

С целью проверки высказанного предположения было изучено термическое разложение **I** в присутствии добавки амина, N-фенилморфолина. Полученные результаты представлены на рис. 5. Как видно, добавка N-фенилморфолина (кривая 2) действительно ускоряет процесс. Примечательно, что добавление N-фенилморфолина не только ускоряет реакцию, но и сопровождается увеличением потери массы. Таким образом, можно сделать вывод, что N-фенилморфолин, быть может, и катализирует реакцию, но несомненно, что он вступает в прямое взаимодействие с субстратом. Какое это взаимодействие, в настоящее время ввиду сложности системы сказать трудно. Во всяком случае, с высокой степенью достоверности можно утверждать, что диметиламиновый заместитель в молекуле **I** принимает непосредственное участие в лимитирующих стадиях его разложения. Возможно, например, прямое окислительно-восстановительное взаимодействие между тринитрометильной группой одной молекулы субстрата и диметиламиновой группой – другой.

Весьма примечательны данные, показанные на рис. 4. Во-первых, при переходе в раствор S-образность кинетических кривых сохраняется. Для автокаталитических реакций это не характерно, поскольку разбавление уменьшает концентрацию автокатализатора и, тем самым, тормозит автокаталитический процесс. Во-вторых, что еще более удивительно, переход от расплава к раствору сопровождается существенным замедлением реакции. Поскольку термическое разложение нитросоединений обычно протекает гомолитически, свойства среды на скорость реакции, как правило, заметного влияния не оказывают. Полученный результат можно объяснить тем, что в лимитирующей стадии участвуют бимолекулярные процессы (например, окислительно-восстановительные реакции с участием аминогруппы **I**). В этом случае разбавление при переходе к раствору действительно может тормозить разложение.

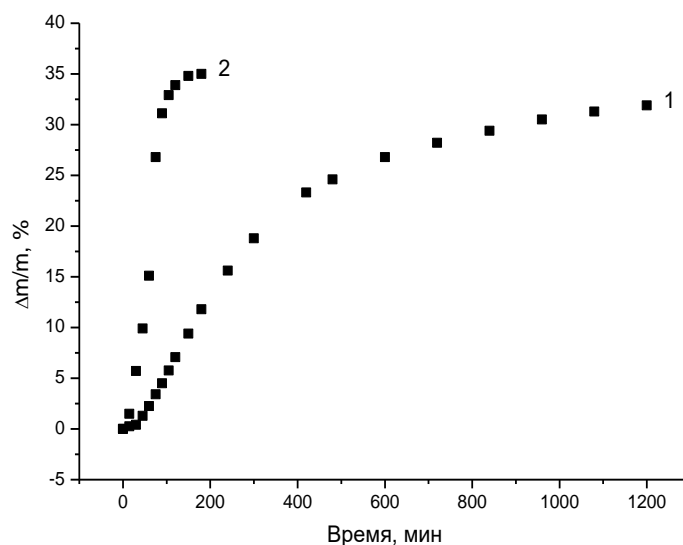


Рисунок 4. Кинетика потери массы при термическом разложении **I** в 5%-ном растворе динонилфталата (1) и в расплаве (2) при 120°C.

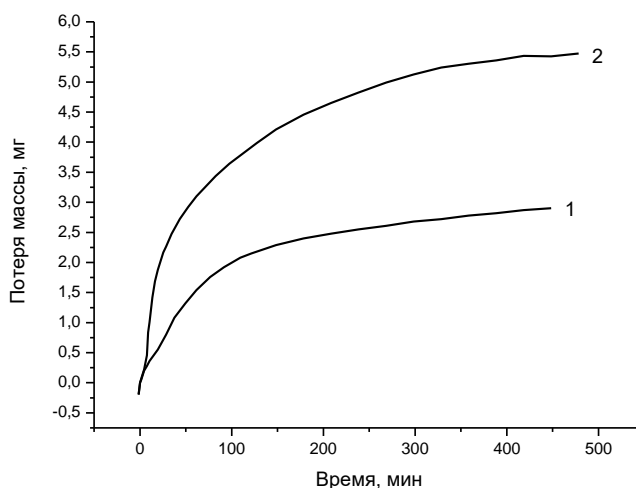


Рисунок 5. Кинетика потери массы при термическом разложении **I** в растворе динонилфталата (1) и в расплаве (2) при 140°C. 1 – система **I** – динонилфталат, 2 – система **I** – динонилфталат – N-фенилморфолин. Исходные навески: **I** – 8.1 мг, N-фенилморфолин – 16 мг, суммарная масса раствора – 160 мг.

Работа выполнена в соответствии с темами Государственного задания, №№ государственной регистрации 0082-2016-0011 и 0089-2014-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б., Согласнова С. И. *Хим. физика*, **2005**, 24(3), 69-75.
2. Shastin A. V., Godovikova T. I., Golova S. P., Kuz'min V. S., Korsunskit B. L. *Mendeleev Commun.*, **1995**, 5, 17-18.
3. Dharavath S., Zhang J., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve. *J. Materials Chem. A*, **2017**, 5(10), 4785-4790.
4. Yuangang Xu, Cheng Shen, Qiuhan Lin, Pengcheng Wang, Chao Jiang, Ming Lu. *J. Mater. Chem. A.*, **2016**, 4(45), 17791-17800.
5. R. Naiges, K. O. Christe., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52(12), 7249-7260.
6. Yuan Wang, Cai Qi, Jian-Wei Song, Xin-Qi Zhao. *J. Molec. Model.*, **2013**, 19(3), 1079-1087.
7. Неделько В. В., Шастин А. В., Захаров В. В., Корсунский Б. Л., Ларикова Т. С., Чуканов Н. В. *Хим. физика*, **2015**, 34(12), 39-43.
8. Неделько В. В., Шастин А. В., Конькова Т. С., Мирошниченко Е. А., Захаров В. В., Чуканов Н. В., Лемперт Д. Б., Матюшин Ю. Н., Корсунский Б. Л. *Горение и взрыв*, **2015**, 8(2), 160-169.
9. Шастин А. В., Годовикова Т. В., Корсунский Б. Л. *Успехи химии*, **2003**, 72(3), 311-320.
10. Kon'kova T. S., Miroshnochenko E. A., Nedel'ko V. V., Shastin A. V., Zakharov V. V., Chukanov N. V., Larikova T. S., Korsunskiy B. L., Matyushin Yu. N. *New Trends in Research of Energetic Materials (Proceeding of the 18th Seminar), Pardubice, Czech Republic*, **2015**, 638-645.
11. Бахарев В. В., Гидаспов А. А., Якунина Н. Г., Букичева Ю. Н. *Хим. фармацевтич. журнал*, **2008**, 45(5), 11-13.
12. Захаров В. В., Чуканов Н. В., Шилов Г. В., Малков Г. В., Шастин А. В., Корсунский Б. Л. *Хим. физика*, **2019**, 38(4), 45-52.
13. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. М.: Наука, **1996**

**STRUCTURAL AND KINETIC PECULIARITIES OF THE THERMAL
TRANSFORMATIONS OF 2,4-BIS(DIMETHYLAMINO)-6-TRINITROMETHYL-
1,3,5-TRIAZINE**

Boris L. Korsunskiy^{a,b*}, Victor V. Zakharov^a, Nikita V. Chukanov^a, Gennadiy V. Shilov^a,
Georgiy V. Malkov^a, Aleksey V. Shastin^a, Tatiana S. Larikova^a, Vadim V. Nedel'ko^a

^a*Institute of Problems of Chemical Physics, RAS*

^b*N. Semenov Institute of Chemical Physics. RAS*

*kors36@mail.ru

Thermal transformations of the high-energetic compound 2,4-bis(N,N-dimethylamino)-6-trinitromethyl-1,3,5-triazine were studied in the temperature range 170 – 623 K by means of DSC, mass spectrometry, IR spectroscopy, single-crystal and powder X-ray diffraction. The studied compound is characterized by a strong anisotropy of thermal expansion and at a temperature of about 365 K it undergoes a polymorphic transformation $\alpha \rightarrow \beta$, which is preceded by an abrupt drop in density. Melting of 2,4-bis(N,N-dimethylamino)-6-trinitromethyl-1,3,5-triazine (at a temperature of about 396 K) is accompanied by a sharp acceleration of thermal decomposition. The thermal effects of polymorphic transformation and decomposition were measured, and the kinetics of thermal decomposition of 2,4-bis(N,N-dimethylamino)-6-trinitromethyl-1,3,5-triazine was studied. The activation parameters of the reaction in the melt and in the solution are, respectively, 102.0 ± 4.1 and 87.9 ± 3.2 kJ/mol; $10^{7.31 \pm 0.6}$ and $10^{7.80 \pm 0.5}$ s⁻¹. An anomalous kinetic behavior was found for the investigated substance: the reaction slows down sharply when passing from the melt to the solution. This fact is explained by the contribution of bimolecular reactions to the total kinetics of the process. This also explains the anomalously low values of activation parameters.

Key words: *thermal decomposition, polymorphism, nitro compounds, triazines, kinetics*

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 6-АЗИДО-2,4-БИС(2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛАМИНО)-1,3,5-ТРИАЗИНА И ЕГО N-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ

В.В.Захаров,^{a*} Н. В.Чуканов,^a Г. В. Шилов,^a А. Г. Корепин,^a
А. Н. Пивкина,^b Б. Л. Корсунский,^{a,b} С. М. Алдошин^a

^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка Московской области

^b Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва

*vzakh@icp.ac.ru

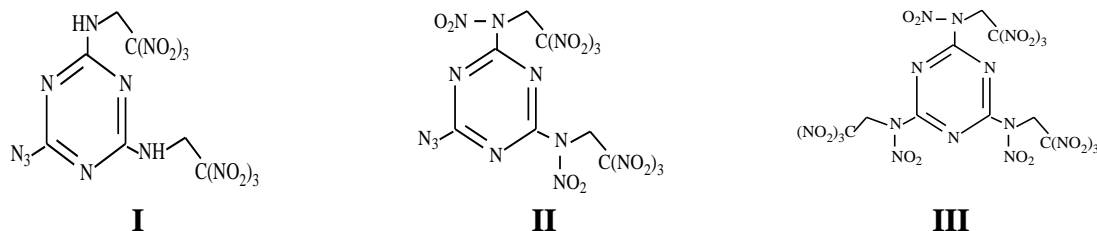
Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа исследованы кинетика и продукты термических превращений энергоёмких соединений 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (**I**), 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (**II**) и 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (**III**). Определены теплоты плавления и термического разложения этих соединений. Установлены газообразные продукты разложения соединений **I**, **II** и **III**. Зарегистрировано и исследовано полиморфное превращение α -**III** \rightarrow β -**III**. Показано, что кинетика твердофазного термического разложения β -**III** описывается той же аррениусовской зависимостью, что и кинетика разложения **III** в расплаве, т. е. тормозящий эффект кристаллической решетки отсутствует. Обсуждаются причины этой аномалии.

Ключевые слова: 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазин, 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазин, 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазин, кинетика, термическое разложение, полиморфные превращения, ДСК, термогравиметрия, ИК-спектроскопия

Нитропроизводные полиазотистых гетероциклических соединений являются потенциальными компонентами новых мощных энергоёмких композиций [1 – 6]. Одним из важнейших требований, предъявляемых к высокоэнергетическим соединениям при их практическом использовании, является требование стабильности. Последняя определяется как химическими факторами (кинетикой термического разложения и гидролиза, химической совместимостью с другими компонентами композиции), так и физическими (летучесть, растворимость в компонентах композиции, полиморфные превращения). Многие полиазотистые энергоёмкие соединения проявляют полиморфизм. Ранее нами была изучена кинетика полиморфных превращений 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана [7 – 12], 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразоцина (октогена) [13, 14], 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена [15] и 2,4-бис(N,N-диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазина [16] и изучено влияние полиморфных превращений (**III**) на кинетику термического разложения этих соединений.

В данном докладе представлены результаты исследований методами ДСК, ТГ/ДТГ, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа кинетики и продуктов термических превращений энергоёмких соединений 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (**I**), 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-

триазина (I) и 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (II). синтезированных по методике [17].



Данные ДСК и ТГ для I - III (рис. 1 – 6) получены с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 409 F3. Теплоты разложения этих соединений в исследованном диапазоне температур равны 1184, 1542 и 1606 кДж/моль, соответственно. Одновременно с ДСК/ТГА сигналами регистрировались ИК-спектры газообразных продуктов, на основании которых для каждого из изученных соединений были идентифицированы NO₂, CO₂, N₂O, CO, NO и HCN [18, 19].

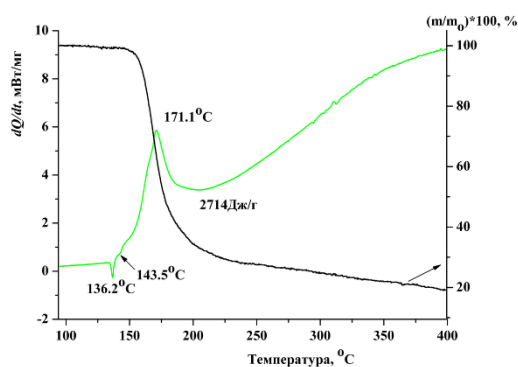


Рисунок 1. Кривые ДСК и ТГ для I при скорости нагрева 2 °C/мин.

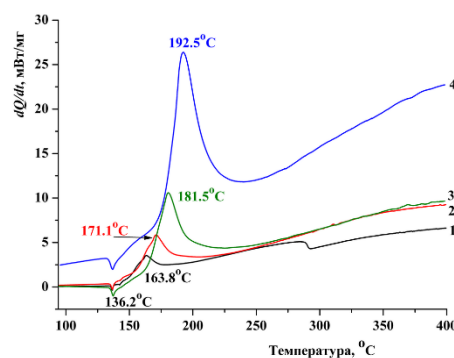


Рисунок 2. Кривые ДСК для I при скоростях нагрева (°C/мин): 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 10 (4).

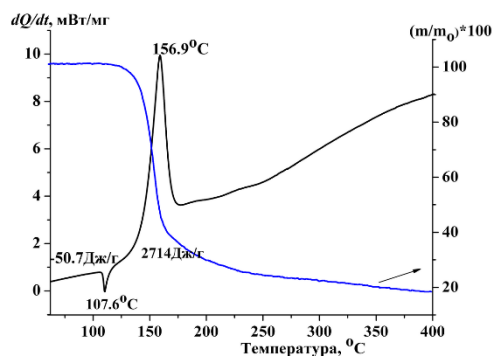


Рисунок 3. Кривые ДСК и ТГ для II при скорости нагрева 5 °C/мин.

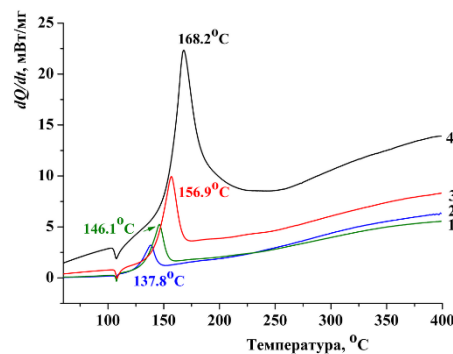


Рисунок 4. Кривые ДСК для II при скоростях нагрева (°C/мин): 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4).

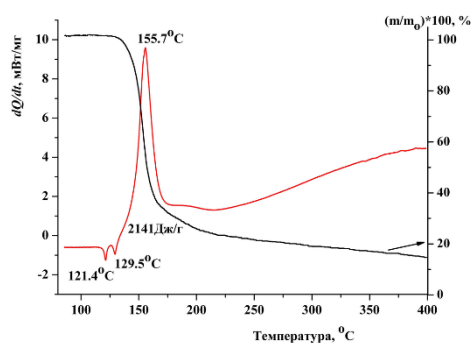


Рисунок 5. Кривые ДСК и ТГ для **III** при скорости нагрева 5 °С/мин.

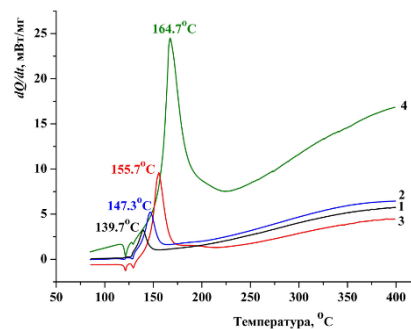


Рисунок 6. Кривые ДСК для **III** при скоростях нагрева (°С/мин): 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4).

Для оценки кинетических параметров термического разложения соединений **I** - **III** были использованы уравнения Киссинджера (1) [20] и Озавы (2) [21]:

$$\ln\left(\frac{v}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (1) \quad \lg v + \frac{0.4567E}{RT_{\max}} = C \quad (2)$$

где v – скорость нагрева образца, а T_{\max} – значения температур, при которых скорости тепловыделения имеют максимальное значение при различных скоростях нагрева образцов, A – предэкспоненциальный множитель; C – константа (приведены на рис. 2). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения энергии активации E_a (кДж/моль), предэкспоненциальных факторов k_0 (с^{-1}) и соответствующих корреляционных коэффициентов для термического разложения **I** – **III** (по данным ДСК).

Соединение	E_a^* r^*	E_a^{**} r^{**}	k_0^*
I	128.9±10.2 0.9939	129.3±6.7 0.9946	$10^{9.6±0.9}$
II	108.3±4.7 0.9965	109.5±4.4 0.9967	$10^{7.5±0.7}$
III	120.9±10.5 0.9905	121.3±11.3 0.9851	$10^{9.6±0.5}$

*По уравнению (1); **по уравнению (2).

Для соединения **III** кинетические параметры были определены также по данным ДТГ [18, 19]. Найденные по уравнениям (1) и (2) значения энергии активации составляют $121.3±11.3$ кДж/моль ($r = 0.9859$) и $121.7±10.5$ кДж/моль ($r = 0.9886$), соответственно; $k_0 = 10^{9.6±1.5}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что процессы, протекающие с тепловыделением, и процессы, приводящие к образованию газообразных продуктов, происходят синхронно.

Анализ результатов ДСК - и ТГ - исследований термического разложения **I**, **II** и **III** показывает, что для соединений данного класса замена вторичной аминогруппы нитраминогруппой, а также замена азидной группы тринитроэтилнитраминогруппой приводят к снижению термической стабильности.

Разложению соединений **I** и **III** предшествуют фазовые превращения. Для **I** наблюдаются два эндотермических эффекта, первый из которых связан с твердофазным полиморфным превращением (ПП), а второй, вызванный плавлением вещества, практически почти полностью маскируется последующим очень быстрым экзотермическим разложением его расплава. Теплота фазового перехода **I** составляет 24.0 кДж/моль. Потеря массы образца во

время основного пика энерговыделения (до 200°C) составляет около 65%. При дальнейшем нагреве до 400°C отмечается потеря еще около 15% массы образца.

Для **II** наблюдается лишь одно эндотермическое превращение, связанное с плавлением. Теплота плавления **II** составляет 28.8 кДж/моль. Потеря массы образца во время основного пика энерговыделения (до 200°C) составляет около 65%. При дальнейшем нагреве до 400°C отмечается потеря еще около 15% массы образца.

Для соединения **III** наблюдаются два эндотермических пика, первый из которых связан с необратимым ПП, а второй вызван плавлением. Основная стадия разложения заканчивается к 200°C, сопровождается значительным энерговыделением и потерей около 70% массы образца. Дальнейший нагрев до 400°C приводит к медленной потере массы, величина конденсированного остатка составляет около 10%. Тепловой эффект ПП α -**III** \rightarrow β -**III** равен 31.5 кДж/моль. Теплота плавления **III** составляет 33.8 кДж/моль.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, α -полиморф **III** ромбический, с параметрами элементарной ячейки (при температуре 100 К) $a = 10.9977$, $b = 12.1104$, $c = 18.9442$ Å; $Z = 4$. ПП α -**III** \rightarrow β -**III** происходит с разрушением монокристаллов. Поэтому параметры элементарной ячейки β -полиморфа **III** определены по порошковым рентгенографическим данным; их величины составляют $a = 11.345$, $b = 22.35$, $c = 20.62$ Å; $Z = 8$. Плотность β -**I**, вычисленная с использованием этих параметров, равна 1.907 г/см³.

На графике зависимости объема элементарной ячейки от температуры (рис. 7) можно выделить три линейных участка (в температурных интервалах 100 – 200, 200 – 320 и 320 – 370 К), в которых коэффициенты теплового расширения равны соответственно 0.24, 0.41 и 0.68 Å³/К. В ходе нагрева **III** на температурном интервале 370 – 393 К наблюдается постепенное ослабление рефлексов на порошковой рентгенограмме вплоть до их полного исчезновения, что связано с растормаживанием фрагментарных движений в молекуле **III**. Расчеты зависимостей энергии молекулы от величин углов внутреннего вращения показали [18], что наименьшие барьеры (до ~4 ккал/моль) имеют вращения тринитрометильной группы вокруг связи С–С и нитрогруппы вокруг связи С–N, тогда как для поворота 2,2,2-тринитроэтильной группы вокруг связи С–N барьер составляет 11.5 ккал/моль.

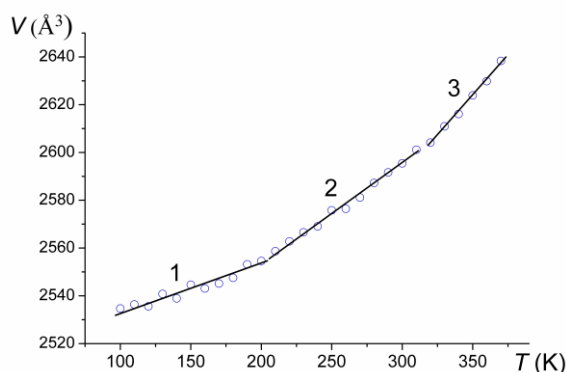


Рисунок 7. Зависимость объема элементарной ячейки **III** от температуры.

Плотность исходной α -модификации **III** при 100 К равна 1.975 г/см³ и падает до ~1.90 г/см³ вблизи точки ПП. Растормаживание фрагментарных движений в молекуле **III**, сопровождающееся резким падением плотности на участке 3 (рис. 7), приводит к снятию тормозящего влияния кристаллической решетки на кинетику термического разложения **III** (рис. 8, 9).

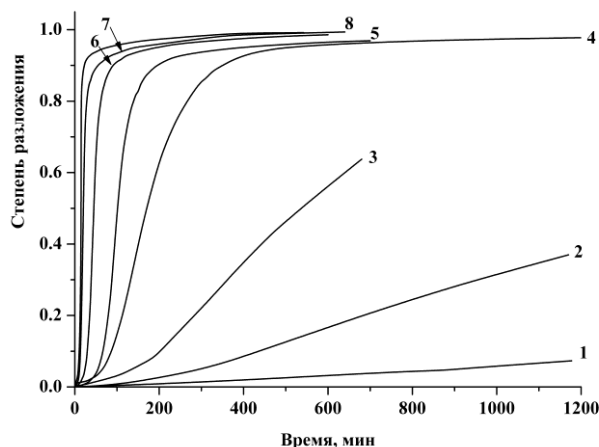


Рисунок 8. Кинетические кривые термического разложения **III** при различных температурах (°C): 1 – 88.5, 2 – 94.0, 3 – 100.0, 4 – 105.0, 5 – 110.0, 6 – 120.0, 7 – 130.0, 8 – 135.0. Кинетика описывается законом автокатализа 1 порядка.

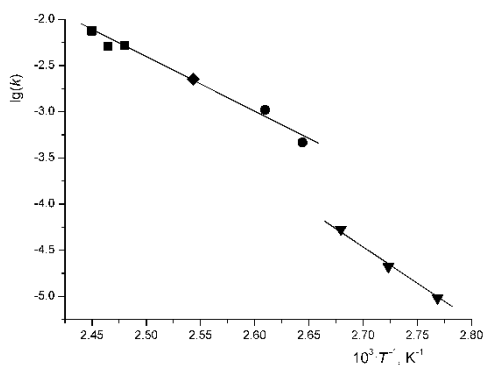


Рисунок 9. Температурная зависимость каталитической константы скорости разложения **III** в аррениусовских координатах. Кружки соответствуют неупорядоченной (с расторможенными фрагментарными движениями) α -модификации **III**, ромб - β -модификации **III**. Квадраты относятся к расплаву **III**.

Химическая природа самоускорения при термическом разложении вещества **III**, молекула которого содержит как тринитрометильные, так и нитраминные группы, скорее всего, обусловлена особенностями его строения. Тринитрометильная группа распадается значительно быстрее нитраминной [22]. По-видимому, реакция начинается с разрыва связи C–NO₂ этой группы с образованием диоксида азота, который, как было показано выше, является одним из продуктов разложения вещества **III**. Образующийся диоксид азота может окислять нитраминную группу исходного вещества с образованием NO также одного из продуктов термолитиза соединения **III**, и именно эта реакция обуславливает самоускорение процесса.

Работа выполнена по темам Государственного задания, №№ государственной регистрации 0089-2014-0019 и 0089-2019-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б., Согласнова С. И. *Хим. физика*, **2005**, 24, 69-75.
2. Shastin A. V., Godovikova T. I., Golova S. P. et al. *Mendeleev Commun.*, **1995**, 5, 17-18.
3. Dharavath S., Zhang J., Imler G.H. et al. *J. Materials Chem. A*, **2017**, 5, 4785-4790.

4. Yuangang Xu, Cheng Shen, Qiuhan Lin et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 17791-17800.
5. Haiges R., Christe K.O. *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 7249-7260.
6. Yuan Wang, Cai Qi, Jian-Wei Song et al. *J. Molec. Model*, **2013**, 19, 1079-1087.
7. Чуканов Н. В., Дубихин В. В., Раевский А. В., Головина Н. И., Корсунский Б. Л., Неделько В. В., С. М Алдошин С. М. *Журн. физ. химии*, **2006**, 80, 350-356.
8. Чуканов Н. В., Дубовицкий В. А., Захаров В. В., Головина Н. И., Корсунский Б. Л., Возчикова С. А., Неделько В. В., Ларикова Т. С., Раевский А. В., Алдошин С. М. *Хим. физика*, **2009**, 28, 99-107.
9. Chukanov N. V., Golovina N. I., Nedel'ko V. V., Dubikhin V. V., Vozchikova S. A., Ananyina O. V., Larikova T. S., Nazin G. M., Korsounskii B. L., Aldoshin S. M., Volk F. *Proc. 32th Int. Ann. Symp. of ICT, Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, July 3-6, 2001. Karlsruhe, ICT*, **2001**, 32, 101/1-101/9.
10. Chukanov N. V., Raevskii A. V., Golovina N. I., Aldoshin S. M., Korsounskii B. L., Nedel'ko V. V., Дубихин В. В., Volk F., Kushnarenko I. A. *Proc. 33rd Int. Ann. Symp. of ICT, Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, June 25-28, 2002. Karlsruhe, ICT*, **2002**, 33, 105/1-105/12.
11. Chukanov N. V., Korsounskii B. L., Nedel'ko V. V., Zakharov V. V., Golovina N. I., Raevskii A. V., Vozchikova S. A., Ananyina O. V., Larikova T. S., Aldoshin S. M. *Proc. 37th Int. Ann. Symp. of ICT, Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, July 3-6, 2001. Karlsruhe, ICT*, **2006**, 37, 29/1-29/12.
12. Chukanov N. V., Zakharov V. V., Korsounskii B. L., Chervonnyi A. D., Vozchikova S. A. *Central European J. Energetic Mater.*, **2016**, 13, 483-504.
13. Захаров В. В., Корсунский Б. Л. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, 7, 1413-1416.
14. Чуканов Н. В., Захаров В. В., Червонный А. Д., Возчикова С. А., Корсунский Б. Л. *Химическая физика*. **2014**, 33(10), 18-28.
15. Захаров В. В., Чуканов Н. В., Червонный А. Д., Возчикова С. А., Корсунский Б. Л. *Химическая физика*, **2014**, 33(11), 47-54.
16. Захаров В. В., Чуканов Н. В., Шилов Г. В., Малков Г. В., Шастин А. В., Корсунский Б. Л. *Хим. физика*, **2019**, 38(4), 45-52.
17. Корепин А.Г., Шастин А.В., Глушакова Н.М., В.П. Косилко В.П., Малыгина В.С., Лагодзинская Г.В., Лодыгина В.П. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2019**, 3, 610-613.
18. Захаров В. В., Чуканов Н. В., Ларикова Т. С., Шилов Г. В., Корепин А. Г., Пивкина А. Н., Моногаров К. А., Корсунский Б. Л., Корчагин Д. В., Алдошин С. М. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2019** (в печати).
19. Захаров В. В., Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Корепин А., Г., Чуканов Н. В., Корсунский Б. Л. XXXI Симпозиум "Современная химическая физика", 17-26 сентября 2019 г., Туансе, Сборник тезисов (в печати).
20. Kissinger H.E. *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 1702-1706.
21. Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1965**, 38, 1881-1886.
22. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва: Наука, **1996**.

**THERMAL CONVERSIONS OF
6-AZIDO-2,4-BIS(2,2,2-TRINITROETHYLAMINO)-1,3,5-TRIAZINE
AND ITS N-NITRO DERIVATIVES**

Viktor V. Zakharov,^{a*} Nikita V. Chukanov,^a Gennadiy V. Shilov,^a Anatoliy G. Korepin,^a
Alevtina N. Pivkina,^b Boris L. Korsunskiy,^{a,b} Sergey M. Aldoshin^a

^a *Institute of Problems of Chemical Physics of RAS*

^b *Semenov Institute of Chemical Physics of RAS*

*vzakh@icp.ac.ru

Using the methods of differential scanning calorimetry, thermogravimetry, IR spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray phase analysis, the kinetics and products of thermal transformations of high-energetic compounds 6-azido-2,4-bis(2,2,2-trinitroethylamino)-1,3,5-triazine (**I**), 2,4,6-tris(2,2,2-trinitroethylnitramino)-1,3,5-triazine (**II**) and 2,4,6-tris(2,2,2-trinitroethylnitramino)-1,3,5-triazine (**III**) have been investigated. The heats of melting and thermal decomposition of these compounds are determined. Gaseous decomposition products of the compounds **I**, **II**, and **III** have been determined. The polymorphic transformation α -**III** \rightarrow β -**III** was recorded and studied. It was shown that the kinetics of solid-phase thermal decomposition of β -**III** is described by the same Arrhenius dependence as the kinetics of decomposition of **III** in the melt, i.e. decelerating effect of the crystal lattice is absent. Possible causes of this anomaly are discussed.

Key words: 6-azido-2,4-bis(2,2,2-trinitroethylamino)-1,3,5-triazine (**I**), 2,4,6-tris(2,2,2-trinitroethylnitramino)-1,3,5-triazine (**II**) and 2,4,6-tris(2,2,2-trinitroethylnitramino)-1,3,5-triazine, kinetics, thermal decomposition, polymorphous transitions, DSC, thermogravimetry, IR spectroscopy

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИНИТРОГЕКСААЗАЗИЗОВЮРЦИТАНЫ: СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

О.А. Лукьянов,^a Н.И. Шлыкова,^a В.В. Парахин,^{a*} Г. В. Похвиснева,^a Т. В. Терникова,^a
С. В. Никитин,^a Г. А. Смирнов^a

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, 47.

*parakhin@ioc.ac.ru

Разработаны методы синтеза серии новых высокоэнергетических моно- и дизамещённых 2,2,2-тринитроэтильных, 2,2-динитропропильных, 2-фтор-2,2-диинитроэтильных и азидометильных производных полинитрогексаазаизовюрцитанов. Для этих соединений были проведены рентгенодифракционные и термохимические исследования, изучены термическая стабильность и чувствительность к механическим воздействиям, а также осуществлена оценка детонационных характеристик, которые свидетельствующих о высоком уровне энергетического потенциала полученных соединений.

Ключевые слова: *N*-2,2,2-тринитроэтильные, *N*-2-фтор-2,2-диинитроэтильные и *N*-азидометильные производные полинитрогексаазаизовюрцитанов, синтез, свойства

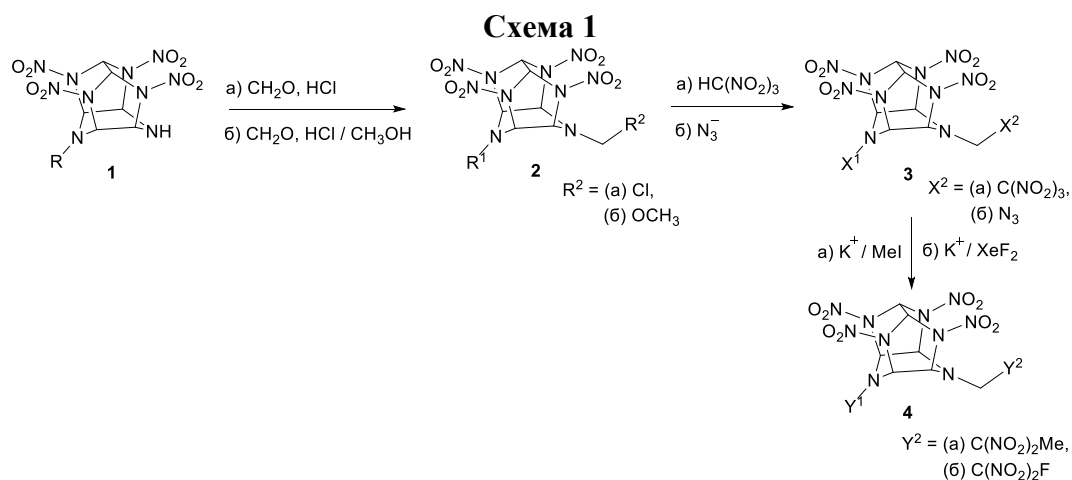
Наиболее энергоёмкими штатными компонентами современных мощных взрывчатых составов и высокоимпульсных твёрдых ракетных топлив являются гексоген и октоген. В качестве более эффективной альтернативы им последние два десятилетия рассматривается 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (ГНИВ). Мы предположили, что замена одной или нескольких нитрогрупп в структуре ГНИВ на другие эксплозифорные заместители позволит получить вещества с приемлемыми физико-химическими характеристиками и высоким энергетическим потенциалом. В связи с этим нами были разработаны и исследованы несколько групп высокоэнергоёмких соединений: 4-моно-, 4,10-бис- **1**) 2,2,2-тринитроэтильные, **2**) 2,2-динитропропильные, **3**) 2-фтор-2,2-диинитроэтильные и **4**) азидометильные производные полинитрогексаазаизовюрцитанов (схема 1). Исходными соединениями для синтеза целевых соединений были выбраны 2,6,8,10,12-пентанитро- и 2,6,8,12-тетранитрогексаазаизовюрцитаны **1**. Ключевыми промежуточными соединениями нашей синтетической схемы стали соответствующие 4-моно-, 4,10-бисхлорметильные и 4-моно-, 4,10-бисметоксиметильные полинитрогексаазавюрцитаны **2**.

Синтез **первой группы веществ** – 2,2,2-тринитроэтильных производных **3а**, кислородный баланс которых близок к ГНИВ, был осуществлён путём взаимодействия промежуточных веществ **2** с нитроформом [1, 2].

Денитрование соединений **3а** приводит к получению солей по динитроэтильной группе, метилированием которых были получены соединения **второй группы** – 2,2-диинитропропильные производные **4а** [3].

Третью группу веществ нашего исследования составляют 4(10)-2-фтор-2,2-диинитроэтильные производные **4б**, наличие фтординитрометильного фрагмента в которых, как можно было ожидать, должно привести к увеличению плотности и снижению чувствительности к механическим воздействиям по сравнению с тринитрометилсодержащими соединениями 1-ой группы. Соединения этой группы были

получены путём фторирования солей соответствующих динитроэтильных производных [3, 4].



Наряду с *N*-тринитроэтильными, *N*-динитропропильными и *N*-фторидинитроэтильными полинитрогексаазаизовюрцитанами азидированием промежуточных соединений **2a** были получены высокоэнтальпийные энергоёмкие соединения **четвёртой группы** – моно- и бисазидометильные производные **3b** [5].

Заключение о строении всех полученных соединений делали на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК- и мультаядерной ЯМР спектроскопии. Для широкого ряда исследованных соединений был проведён рентгеноструктурный анализ в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН.

Большинство синтезированных высокоэнергетических полинитрогексаазаизовюрцитанов были наработаны и переданы на испытания в ИХФ им. Н. Н. Семёнова РАН. Для этих соединений были изучены ключевые физико-химические свойства: методом ДСК определены температуры плавления и разложения, по результатам рентгенодифракционных исследований установлена плотность монокристалла, с помощью термохимических исследований определена энтальпия образования и посредством приборов типа ВАМ измерена чувствительность к механическим воздействиям (удару и трению). Посредством программного комплекса *Shock and Detonation (S&D) version 4.5* (РХТУ им. Д.И. Менделеева) были рассчитаны детонационные параметры исследованных соединений.

Анализ полученных результатов показывает, что в целом серия синтезированных нами соединений представляют собой мощные высокоэнергетические вещества с высокой термической стойкостью (температура начала разложения $150 \div 220$ °С) и плотностью ($1.80\text{--}1.95$ г·см⁻³).

Среди изученных в нашей работе веществ:

1) наибольшим содержанием активного кислорода (на уровне ГНИВ) обладают представители группы 2,2,2-тринитроэтильных производных;

2) 4(10)-(2-фтор-2,2-динитроэтильные) производные, имеющие самую низкую чувствительностью к удару, а отдельные представители этого ряда и самую высокую плотность, были запатентованы нами в качестве перспективных вторичных ВВ и компонентов СТРТ [4];

3) азидометильные производные обладают самой высокой положительной энтальпией образования, по этому параметру превосходят все штатные энергоёмкие соединения, даже ГНИВ, и являются самыми высокоэнтальпийными соединениями среди производных гексаазаизовюрцитана на сегодняшний день.

Ряд самых мощных высокоэнергетических веществ исследованной нами серии характеризуются очень высокими детонационными параметрами: скоростью $D_v \sim 9.2 \text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$, давлением $P_{C-J} \sim 40 \text{ ГПа}$ и теплотой $Q_{\text{взр}} \sim 1500 \text{ ккал}\cdot\text{кг}^{-1}$. В целом, по комплексу физико-химических свойств и уровню энергетического потенциала эти соединения находятся на уровне самого мощного штатного ВВ – октогена, превосходя его по отдельным параметрам.

Таким образом, нами была разработана, синтезирована и полностью охарактеризована с помощью комплекса спектральных методов анализа серия новых высокоэнергетических *N*-2,2,2-тринитроэтильных, *N*-2,2-динитропропильных, *N*-2-фтор-2,2-динитроэтильных и *N*-азидометильных производных полинитрогексаазаизовюрцитанов. Для целого ряда представителей этой группы соединений экспериментально определены основные физико-химические свойства, такие как плотность, энтальпия образования, температура начала разложения, чувствительность к удару и трению, а также проведены расчёты детонационных параметров. Выполненные исследования показали, что нами получены высокоэнергетические соединения с приемлемой термической стойкостью и мощностью на уровне самого мощного штатного взрывчатого вещества – октогена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 16-29-01038 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. А. Лукьянов, Н. И. Шлыкова, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2016**, 748 [O. A. Luk'yanov, N. I. Shlykova, *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65, 748].
2. О. А. Лукьянов, Н.И. Шлыкова, Г. В. Похвиснева, Т. В. Терникова, С. В. Никитин, Г. А. Смирнов, Ю. В. Нелюбина, П. В. Дороватовский, Т. С. Конькова, Н. В. Муравьев, А. Н. Пивкина, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, 1066 [O. A. Luk'yanov, N. I. Shlykova, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, S. V. Nikitin, G. A. Smirnov, Yu. V. Nelubina, P. V. Dorovatovskii, T. S. Kon'kova, N. V. Muravyev, A. N. Pivkina, *Russ. Chem. Bull.*, **2017**, 66, 1066].
3. О. А. Лукьянов, Н.И. Шлыкова, Г. В. Похвиснева, Т. В. Терникова, К. А. Моногаров, Д. Б. Мееров, Ю. В. Нелюбина, П. В. Дороватовский, Т. С. Конькова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2019**, 110 [O. A. Luk'yanov, N. I. Shlykova, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, K. A. Monogarov, D. B. Meerov, Yu. V. Nelubina, P. V. Dorovatovskii, T. S. Kon'kova, *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 110].
4. О. А. Лукьянов, Н.И. Шлыкова, Т. В. Терникова, Г. В. Похвиснева, Пат. RU 2663300; *Бюл. Изобрет.*, **2018**, № 22.
5. О. А. Luk'yanov, V. V. Parakhin, N. I. Shlykova, Yu. V. Nelubina, A. O. Dmitrienko, E. K. Melnikova, T. S. Kon'kova, K. A. Monogarov, D. B. Meerov, **2019**, в печати.

HIGH-ENERGY POLYNITRO HEXAAZAISOWURTZITANES: SYNTHESIS AND FUNDAMENTAL PHISICOCHEMICAL PROPERTIES

Oleg A. Luk'yanov,^a Nina I. Shlykova,^a Vladimir V. Parakhin,^{a*} Galina V. Pokhvisneva,^a
Tatyana V. Ternikova,^a Sergey V. Nikitin,^a Gennady A. Smirnov^a

^a *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS*

*parakhin@ioc.ac.ru

Methods for the synthesis of a novel series of high-energy mono- and disubstituted 2,2,2-trinitroethyl, 2,2-dinitropropyl, 2-fluoro-2,2-dinitroethyl and azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes have been elaborated. For these compounds X-ray diffraction and thermochemical studies were carried out, thermal stability and sensitivity toward mechanical stimuli were studied, and detonation characteristics were estimated, which indicate a relatively high level of the energy potential of the compounds obtained.

Key words: *N-2,2,2-trinitroethyl, N-fluoro-2,2-dinitroethyl, N-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitanes, synthesis, energetic properties.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНТРАЦЕНОВ

В.С. Глухачева,^{a*} С.Г. Ильясов^a

^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения
Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН),
659322, Россия, Алтайский край, Бийск, ул. Социалистическая, 1
*ipcet@mail.ru

В настоящей работе представлены исследования по использованию динитромочевины и ее производных в качестве синтонов в синтезе азотсодержащих гетероциклических структур антраценового строения. Синтезированы различные нитросоединения октаазапроизводного восстановленного антрацена взаимодействием 2,3,4а,6,7,8а,9,10–октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а,10,10а-декагидроантрацена с азотной кислотой и ее смесями с серной кислотой и уксусным ангидридом при отрицательных температурах. Проведенный термический анализ методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) показывает, что большинство синтезированных соединений обладают высокой термической стабильностью.

Ключевые слова: 2,3,4а,6,7,8а,9,10–октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а,10,10а-декагидроантрацен, динитромочевина, нитрование, гетероциклы

Разработка научных подходов к созданию новых гетероциклических каркасов является важной фундаментальной задачей органической химии, поскольку дает возможность синтеза биологически активных вещества и промежуточных продуктов сложного органического синтеза. При этом циклические системы, содержащие в своей структуре атом азота, привлекают внимание химиков-синтетиков, как потенциальные высокоэнергетические соединения перспективные компоненты твердых ракетных топлив и композиционных взрывчатых веществ.

Ранее нами была описана, реакция трициклизации бис(нитросемикарбазон)глиоксаля в 2,3,4а,6,7,8а,9,10–октааза-4,8-диоксо-3,4,4а,7,8,8а,9,9а,10,10а-декагидроантрацен ОДДА (I) представляющего собой плоскую конденсированную систему аналогичную восстановленному антрацену, содержащую четыре фрагмента гидразина, два фрагмента этилена и две карбонильные группы, состоящую из трех шестичленных колец, из которых два – 1,2,4 –триазиновые, а один – 1,2,4,5-тетразиновый [1]. В продолжение этих работ были проведены исследования по оптимизации процесса с целью уменьшения стадийности и увеличения выхода конечного продукта ОДДА, а так же исследована возможность нитрования данного гетероциклического соединения с предварительной оценкой высокоэнергетических свойств полученных нитросоединений.

На сегодняшний день удалось разработать три способа синтеза соединения I из мочевины:

- гидролитической трициклизацией бис(нитросемикарбазон)глиоксаля (4 стадии);
- конденсацией бис(гидразон)глиоксаля и бис(нитросемикарбазон)глиоксаля (5 стадии);
- конденсацией динитромочевины и бис(гидразон)глиоксаля (3 стадии).

При этом суммарный выход ОДДА колеблется от 3,6 % до 33%.

Обработка соединения **I** разбавленной азотной кислотой приводит к выделению соответствующего динитрата (**II**). Нитрованием в уксусном ангидриде при температуре реакции минус 30°C, удалось выделить динитро-производное **III** с выходом 10%. При проведении реакции нитрования концентрированной азотной кислотой при интенсивном охлаждении удается выделить нитропроизводное гетероантрацена (**IV**). Выход тетранитропроизводного ОДДА напрямую зависит от температуры реакции и достигает максимума 45% при температуре минус 30 °С, повышение температуры значительно снижает выход нитропроизводного, как и использование других нитрующих агентов на основе азотной кислоты (смесей с серной или уксусной кислотам).

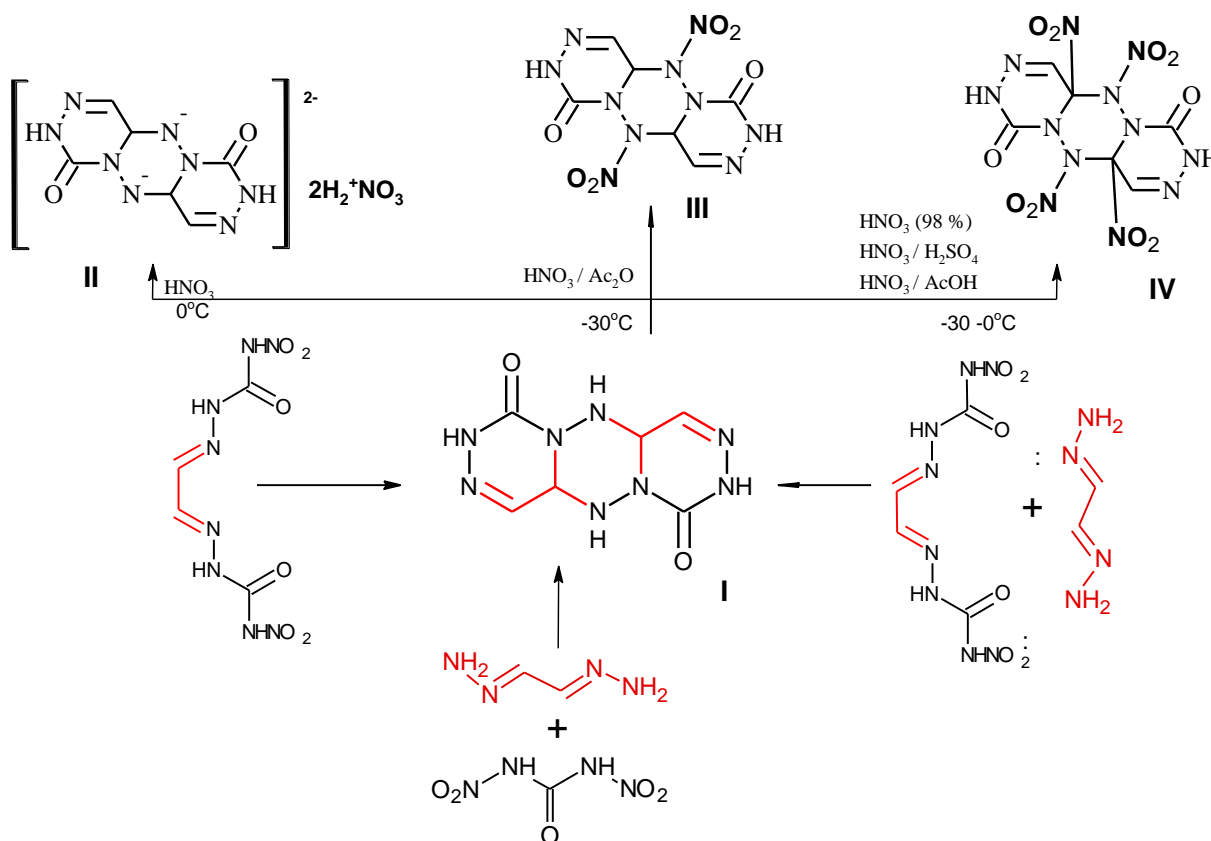


Рисунок 1. Общая схема синтеза соединений I-IV

Обнаружено, что использование симметричной динитромочевины в качестве исходного соединения в синтезе трициклического продукта **I**, приводит к значительному увеличению выхода по сравнению с другими рассмотренными вариантами. Показано, что использование различных нитрующих агентов в процессе нитрования трициклического соединения **I** позволяет вариативно получать как кислые соли, так динитро- и тетранитропроизводные восстановленного антрацена [2]. Эти богатые азотом и кислородом соединения были идентифицированы и охарактеризованы с использованием ИК- и многоядерной ЯМР-спектроскопией, элементного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Синтезированные гетероциклические нитросоединения **II-IV** могут рассматриваться как компоненты ракетного топлива или синтоны тонкого органического синтеза.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glukhacheva V.S., Il'yasov S. G., Obraztsov A. A., Gatilov Y. V., Eltsov I. V. *Eur. J. Org. Chem.*, **2018**, *10*, 1265-1273.
2. Il'yasov S.G., Glukhacheva V.S., Yermoshina V.A., and Eltsov I. V. *ZAAC*, **2019**, *645*, 792-796.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NITRO DERIVATIVES OF HETEROCYCLIC ANTRACENES

Vera S. Glukhacheva,^{a*} Sergey G. Il'yasov^a

^a *Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS)*

**ipcet@mail.ru*

Here we investigate the use of dinitrourea and its derivatives as synthons in the synthesis of nitrogen-containing heterocyclic molecules of the anthracene structure. Different nitro compounds of the octaaza derivative of reduced anthracene were synthesized by the reaction between 2,3,4a,6,7,8a,9,10–octaaza-4,8-dioxo-3,4,4a,7,8,8a,9,9a,10,10a-decahydroanthracene and nitric acid and mixtures thereof with sulfuric acid and acetic anhydride at temperatures below zero. Thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analyses showed that most of the resultant compounds exhibit a high thermal stability.

Key words: *2,3,4a,6,7,8a,9,10–octaaza-4,8-dioxo-3,4,4a,7,8,8a,9,9a,10,10a-decahydroanthracene, dinitrourea, nitration, heterocyclic*

НИТРОФУРАЗАНЫ: ДОСТИЖЕНИЯ XXI ВЕКА

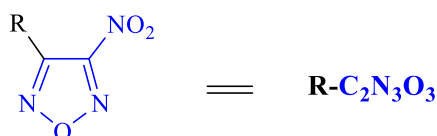
А. Б. Шереметев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991 Москва, Ленинский просп., 47
sab@ioc.ac.ru*

В докладе рассмотрены последние разработки в области синтеза соединений, включающих нитрофуразанильный фрагмент, и приведены некоторые характеристики, обуславливающие перспективность их использования в качестве компонентов энергоемких материалов.

Ключевые слова: фуразан, нитрофуразаны, энергоемкие соединения

Энергоемкие соединения, предназначенные для компоновки взрывчатых композиций, ракетных топлив, пиротехнических и специальных составов, должны соответствовать множеству жестких требований - энергетическая эффективность, плотность, кислородный баланс, термостабильность, чувствительность к механическим воздействиям, синтетическая доступность и др. В последние годы к энергоемким соединениям все шире применяются еще и требования экологического характера. Создание новых экологичных энергоемких соединений, обладающих нужным сочетанием параметров, является трудной, но крайне актуальной задачей. В последние десятилетия наиболее активно исследования, направленные на решения этой задачи, проводятся в ряду производных полиазотистых гетероциклов. Среди азолов, фуразановый цикл (1,2,5-оксадиазольный цикл) занимает особое место, поскольку включает "рабочий" атом кислорода, т.е. не связанный с атомами углерода или водорода, и, поэтому, способный окислять последние. Более того, наличие триады гетероатомов N-O-N в контуре гетероцикла обеспечивает ему повышенную энтальпию образования, а ароматический характер благоприятствует формированию производных с высокой плотностью. В сочетании с нитрогруппой, нитрофуразанильный фрагмент является прекрасным строительным блоком для конструирования энергоемких соединений.



В докладе рассмотрены последние разработки в области синтеза нитрофуразанов, включая введение нитрогруппы и модификации заместителя R. Также будет кратко обсуждено влияние структурных особенностей на свойства целевых соединений.

NITROFUZZANS: PROGRESS OF THE XXI CENTURY

A. B. Sheremetev

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
sab@ioc.ac.ru

The report discusses the latest developments in the field of synthesis of compounds incorporating a nitrofurazanyl moiety, and gives some characteristics that determine the prospects of their use as components of energetic materials.

Keywords: *furazan, nitrofurazan, energetic compounds*

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ β -АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ. СИНТЕЗ 4-НИТРОИЗОКСАЗОЛОВ И π -СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ С ЦЕННЫМИ ФОТОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Д.А. Василенко,^{a*} К.С. Садовников,^a А.Р. Тухбатуллина,^a Е.Б. Аверина^{a,b}

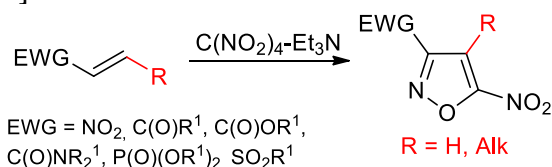
^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы 1-3

^b Институт физиологически активных веществ, Российская академия наук, 142432, Россия, Черноголовка, проспект Северный, 1
*VDA-GA@yandex.ru

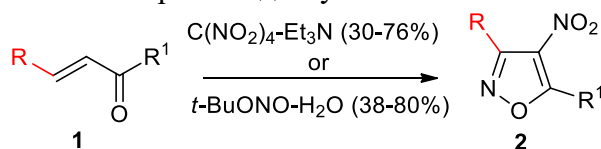
Разработан новый универсальный метод синтеза 4-нитроизоксазолов на основе реакции гетероциклизации арилзамещенных винилкетонов под действием активированного триэтиламинотетранитрометана или *трет*-бутилнитрита в присутствии воды. Синтезирована большая серия новых 3,5-дизамещенных 4-нитроизоксазолов. В результате реакции конденсации 5-метил-4-нитроизоксазолов с ароматическими альдегидами получен ряд π -сопряженных структур, обладающих флуоресцентными свойствами в видимой области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ до 600 нм).

Ключевые слова: гетероциклизация, тетранитрометан, трет-бутилнитрит, нитроизоксазол, флуорофор

Ранее в нашей лаборатории был разработан общий препаративный метод синтеза функционализированных 5-нитроизоксазолов на основе новой реакции гетероциклизации электрофильных алкенов под действием активированного триэтиламинотетранитрометана (ТНМ) [1-3].



В настоящей работе мы показали, что гетероциклизация в этих же условиях (ТНМ-Et₃N) β -арилзамещенных α,β -ненасыщенных кетонов **1** приводит к образованию исключительно 4-нитроизоксазолов **2** с высокими выходами. В ходе изучения механизма реакции мы нашли, что гетероциклизация арилвинилкетонов **1** также эффективно протекает под действием коммерчески доступного и безопасного в работе *трет*-бутилнитрита.

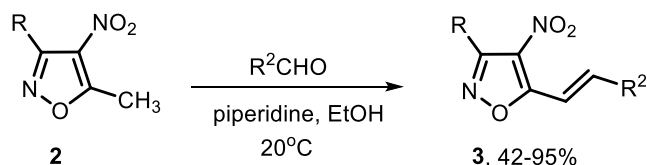


R = Ph, 4-(MeO)C₆H₄, 3-(MeO)C₆H₄, 2-(MeO)C₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-(HCO)C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂, biphenyl, naphthyl, furyl, thiophenyl
R¹ = Ph, Me, biphenyl, 4-(MeO)C₆H₄

Большая серия арил\гетарил замещенных α,β -ненасыщенных кетонов **1** была изучена в новой реакции гетероциклизации под действием комплекса ТНМ-Et₃N или *t*-BuONO в присутствии воды, в результате чего был разработан общий препаративный метод синтеза

4-нитроизоксазолов **2**. Было показано, что данный метод позволяет получать гетероциклы **2** в граммовых количествах, и применим для субстратов с большим разнообразием ароматических и гетероциклических заместителей.

Полученные 5-метил-4-нитроизоксазолы **2**, содержащие различные ароматические фрагменты в положении 3 изоксазольного цикла, были использованы в реакциях конденсации с ароматическими альдегидами с целью создания новых π -сопряженных систем для изучения их фотофизических свойств. Мы нашли оптимальные условия конденсации, которые позволили получить π -сопряженные гетероциклы **3** с выходами до 95%.



R, R² = Ph, 4-(MeO)C₆H₄, 3-(MeO)C₆H₄, 2-(MeO)C₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-(HCO)C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂, biphenyl, naphthyl, furyl, thiophenyl

Для серии π -сопряженных гетероциклов **3** были измерены спектры поглощения и флуоресценции и было показано, что данный структурный тип производных изоксазола обладает флуоресцентными свойствами в видимой области ($\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$ до 600 нм).

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-73-00145).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkova Y.A., Averina E.B., Grishin Yu.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 3047-3052.
2. Averina E.B., Volkova Y.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kutateladze A.G., Elyashberg M.E., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 1472-1475.
3. Volkova Y.A., Averina E.B., Vasilenko D.A., Sedenkova K.N., Grishin Yu.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 3192-3200.

NOVEL REACTION OF HETEROCYCLIZATION OF β -ARYL SUBSTITUTED α,β -UNSATURATED KETONES. SYNTHESIS OF 4-NITROISOXAZOLES AND π -CONJUGATED ISOXAZOLE-BASED SYSTEMS WITH VALUABLE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Dmitry A. Vasilenko,^{a*} Kirill S. Sadovnikov,^a Arina R. Tukhbatullina,^a Elena B. Averina,^{a,b}

^a *Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory 1-3*

^b *Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences, 142432, Russia, Chernogolovka, pr. Severniy, 1*
*VDA-GA@yandex.ru

A novel versatile method for the synthesis of 4-nitroisoxazoles has been elaborated via the heterocyclization of aryl substituted vinyl ketones under the treatment with tetranitromethane-triethylamine complex or tBuONO with water. The synthetic approach has been employed for the synthesis of a large series of novel 3,5-disubstituted 4-nitroisoxazoles. Using the condensation reaction of 3-aryl/hetaryl substituted 5-methyl-4-nitroisoxazoles with aromatic aldehydes, a wide range of π -conjugated heterocycles possessing fluorescent properties in the visible range of spectrum ($\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$ above 600 nm) was obtained.

Key words: *heterocyclization, tetranitromethane, tert-butyl nitrite, nitroisoxazole, fluorophore*

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ И ИХ НАГРЕВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Н.В. Юдин,^{a*} А.Н. Коновалов,^b В.И. Колесов,^a В.А. Ульянов,^b С.И. Федорченко,^{b,c} С.И. Пролубщикова^d

^a *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

^b *Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59*

^d *«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, 105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, 38*

^c *Федеральное бюджетное учреждение Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, 109028, Россия, Москва, Хохловский переулок, д. 13, строение 2*

*yudinnik@gmail.com

Исследованы спектральные свойства ряда нитросоединений в ближней инфракрасной области. Изучен их нагрев лазерным излучением на длинах волн 0,98 мкм, 1,55 мкм и 1,94 мкм. Скорость нагрева прессованных образцов при длине волны 1,55 мкм и 1,94 мкм в $3,4 \pm 0,6$ раза выше, чем у монокристалла. При длине волны 1,56 мкм скорость нагрева веществ, содержащих связи Н-Н, до 160 раз выше, чем при 1,94 и 0,98 мкм.

Ключевые слова: спектроскопия в ближней инфракрасной области, лазерное излучение, энергоёмкие вещества, нитросоединения

В настоящее время активно развиваются оптические методы инициирования горения и взрыва энергоёмких материалов (ЭМ) с применением лазеров, как с импульсной, так и непрерывной генерацией. Значительный интерес представляют системы с использованием передачи излучения непрерывных лазеров по световодам, которые являются перспективной альтернативой электрическим методам взрывания. Одно из их преимуществ заключается в нечувствительности к блуждающим токам и электрическим наводкам [1].

Выбор длин волн лазерного излучения определяется окнами прозрачности у распространенных оптических волокон [2] и доступностью источников лазерного излучения. Привлекательным выглядит ближний инфракрасный (БИК) диапазон от 800 до 2000 нм и наиболее предпочтительна длина волны (λ) 1550 нм, где потери излучения минимальны. Однако, в этой области органические соединения обычно прозрачны и необходимо выбирать ЭМ из соединений, эффективно поглощающих излучение или вводить в композицию светопоглощающие добавки.

При исследовании ЭМ поглощающих в БИК диапазоне основные усилия исследователей сосредоточены в области комплексных соединений, описаны энергоёмкие комплексы с лигандами ряда производных тетразина [3], тетразола [4] и триазола [5]. Такой подход позволяет сдвинуть поглощение в электронном спектре в область до 700-900 нм, то есть до первого окна прозрачности световодов. Однако достижение поглощения в области 1,5 мкм представляется малореальным.

Второй подход изучен существенно лучше, в качестве светопоглощающих добавок использовали нано и микро размерные частицы алюминия, оксида меди, золота, оксида железа [6-8]. Показана высокая эффективность таких добавок и, в ряде случаев, существенное влияние отражения света от добавок, что удлиняет путь луча и уменьшает

объем прогреваемой зоны. Таким образом, собственные оптические свойства ЭМ оказывают влияние и в случае использования фотосенсибилизирующих добавок.

Несмотря на быстрое развитие прикладной БИК спектроскопии спектры ЭМ изучены недостаточно и могут быть найдены только отдельные примеры [9]. В работе [10] приведена интерпретация БИК спектров ряда ЭМ в том числе ТНТ, ТЭН и RDX. При этом практически отсутствуют данные о коэффициентах поглощения ЭМ.

Ранее [11] мы изучали нагрев и воспламенение ряда прессованных образцов ЭМ непрерывным лазерным излучением БИК диапазона и показали, что соединения, обладающие поглощением излучения, обусловленным первым обертоном колебаний N-H связи, при использовании лазерного излучения с длиной волны 1,56 мкм нагреваются существенно эффективнее, чем прочие - в 20-50 раз. В данной работе для изучения воздействия лазерного излучения с длинными волн 0,98, 1,56 и 1,94 мкм использовали ЭМ вещества нескольких классов, которые следует разбить на две основные группы по спектральным свойствам в интересующем нас диапазоне. Соединения первой группы содержат только C-H связи и не обладают специфическим поглощением ни на одной из использованных нами длин волн, это гексоген (RDX), CL-20, ТЭН, 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). Вторая группа содержит N-H связи - 3,4-динитропиразол (ДНП), N,N'-этилендинирамин (ЭДНА), 3-нитро-1,2,4-триазолон-5 (НТО) и 2,2,4,4,6,6-гексанитродифениламин (ГНДФА). Для оценки влияния рассеивания света некоторые соединения использовали в виде монокристаллов, прессованных и литых образцов. Для проведения эксперимента и количественного описания эффективности лазерного нагрева использовали тот же подход, что и ранее [8, 11]. По линейному участку на зависимости температуры поверхности образца от времени воздействия лазерного излучения определяли зависимость скорости нагрева (dT / dt) от мощности излучения (P): $dT / dt = aP$. Коэффициент a связан со свойствами вещества уравнением (1) и позволяет оценить эффективный коэффициент поглощения μ_{eff} который сравнивали с определенным спектроскопически.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_0(1-R)\mu_{\text{eff}}}{2\pi_0^2 \rho C} \equiv aP_0 \quad (1)$$

r_0 – радиус лазерного пучка, ρ - плотность, C - теплоемкость, μ_{eff} - эффективный десятичный коэффициент поглощения, P – мощность лазерного излучения.

Оптимальным методом определения коэффициентов поглощения является изучение спектров пропускания монокристаллических образцов. Кристаллы НМХ, RDX, CL-20, РЕТН и ТНТ исследовали без дополнительной обработки, и их же использовали для исследования динамики нагрева лазерным излучением. Следует отметить, что даже при использовании достаточно качественных кристаллов из-за эффектов рассеивания и рефракции базовая линия смещается вверх на 0,2-1,0 единиц оптической плотности (пропускание 10 – 63%), что требует коррекции. Ее проводили, вычитая оптическую плотность, измеренную в области прозрачности 5900 – 6000 см^{-1} , где, как будет показано далее, ее величина не превышает 0,02-0,05 см^{-1} .

Как и следовало ожидать, общий вид спектров пропускания и диффузного отражения в БИК области изученных ЭМ схож друг с другом, рисунок 1. В интересующем нас диапазоне находятся несколько окон прозрачности. Это связано с фундаментальным принципом формирования обертонов и комбинированных полос – кратности волновых чисел с основным тоном и экспоненциальным падением интенсивности при переходе к старшим обертонам и составным колебаниям. В диапазоне от 4000 до 4600 см^{-1} располагаются достаточно интенсивные составные колебания образованные валентными колебаниями C-H и/или N-H (2900 – 3300 см^{-1}) и основных колебаний функциональных групп (в первую очередь нитрогрупп) расположенных в области 1600-1000 см^{-1} . Для всех

ЭМ их интенсивность достаточно велика, характерная величина коэффициент поглощения $5 - 25 \text{ см}^{-1}$.

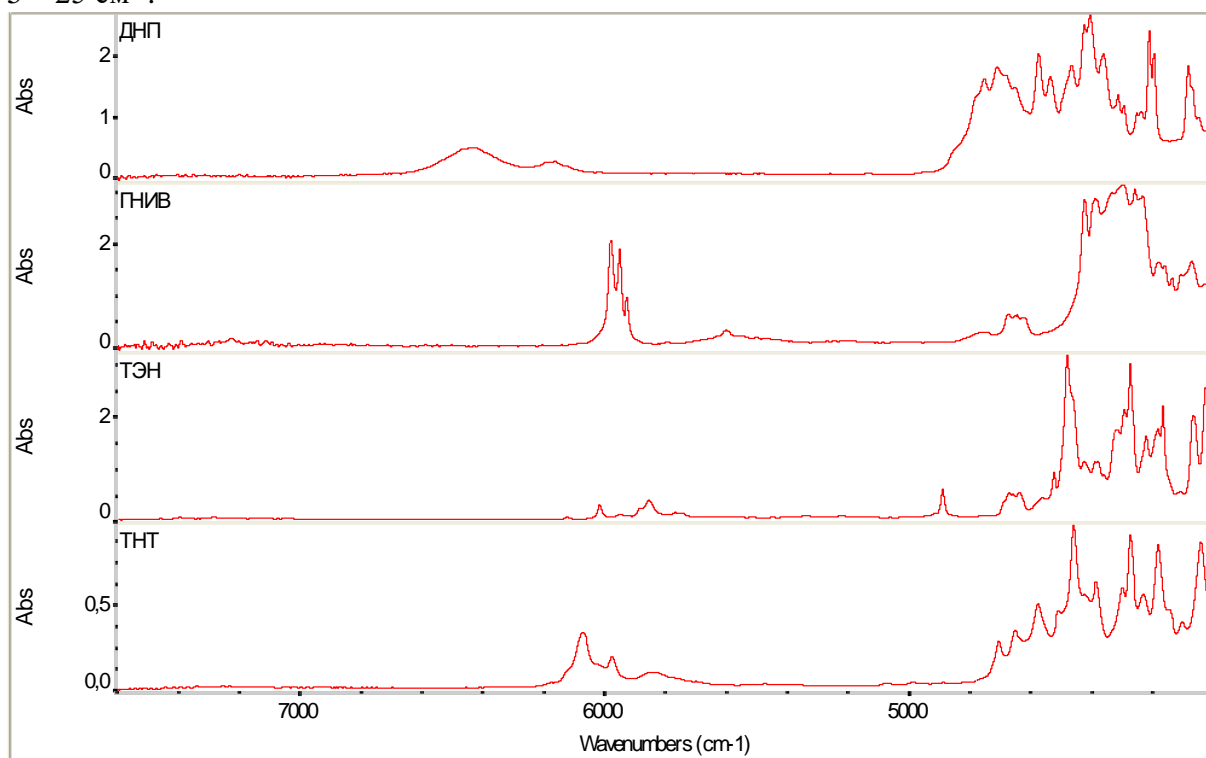


Рисунок 1. БИК спектры 3,4-динитропиразола, ГНИВ, ТЭН и ТНТ (сверху в низ)

При движении в коротковолновую область происходит быстрое снижение интенсивности и наблюдается первое окно прозрачности между 4700 и 5600 см^{-1} , в этом диапазоне средний коэффициент поглощения для разных классов веществ составляет $0,2 - 0,5 \text{ см}^{-1}$ и обусловлен малоинтенсивными высшими обертонами основных колебаний. На спектрах нитроэфиров и нитраминов выделяются узкие и интенсивные пики 3-их обертонов симметричных и ассиметричных колебаний нитрогрупп с коэффициентом поглощения до 2 см^{-1} .

В диапазоне $5700 - 6200 \text{ см}^{-1}$ находится первый обертоном валентных колебаний С-Н связей, его положение слабо зависит от структуры соединения, типичная величина коэффициента поглощения составляет от 2 до 8 см^{-1} .

В спектрах соединений, содержащих N-H связи в области $6100 - 6800 \text{ см}^{-1}$, присутствует первый обертоном их колебаний. Типичное значение коэффициента поглощения составляет от 2 до 5 см^{-1} и лазерное излучение с длиной волны $1,56 \text{ мкм}$ попадает в область достаточно интенсивного поглощения.

Для остальных соединений в области от 6200 до 6600 см^{-1} поглощение очень мало, близко к пределу измерения даже при толщине слоя 1 см и может быть оценено как $0,02 - 0,05 \text{ см}^{-1}$. Исходя из этого, при рассмотрении спектров монокристаллов и поликристаллической пленки, оптическая плотность в этом диапазоне была принята за нулевое значение.

В области $6700 - 7500 \text{ см}^{-1}$ присутствует группа вторых составных колебаний со средними коэффициентами поглощения $0,1 - 0,3 \text{ см}^{-1}$. До 8000 см^{-1} оптическая плотность имеет очень малую величину и коэффициент поглощения не оценивался. В области $8500 - 9000 \text{ см}^{-1}$ находятся вторые обертоны колебаний С-Н и N-H связей с характерной величиной коэффициента поглощения $0,1 \text{ см}^{-1}$. Вблизи границы видимой и БИК области ЭМ практически прозрачны, около 10500 см^{-1} располагается третьи обертоны СН и N-H связей величиной коэффициентов поглощения $0,005 - 0,01 \text{ см}^{-1}$.

Выбранные нами длины волн 0,98, 1,56 и 1,94 мкм находятся в разных частях типичного БИК спектра ЭМ, что позволяет сравнить эффективность нагрева веществ в области их прозрачности и в области специфического поглощения света.

В таблице 1 приведены величины коэффициента α , показывающего эффективность нагрева образцов ЭМ лазерным излучением для соединений, не содержащих N-N связей. Как видно, величина коэффициента α для однотипных образцов возрастает с увеличением коэффициента поглощения, что соответствует увеличению длины волны. Наиболее эффективен нагрев на длине волны 1,94 мкм, где наблюдается максимальная величина μ . Эффективность нагрева ТЭН, RDX и ГНИВ близка между собой, для ТНТ она около 2-х раз ниже, как и величина μ .

Таблица 1. Величины коэффициентов α и μ for для образцов ТНТ, CL-20, RDX и ТЭН

Вещество	λ 0.98 μm (10204 cm^{-1})		λ 1.56 μm (6410 cm^{-1})		λ 1.94 μm (5154 cm^{-1})	
	α , К/(с·Вт)	μ , cm^{-1}	α , К/(с·Вт)	μ , cm^{-1}	α , К/(с·Вт)	μ , cm^{-1}
ТНТ (пресс.)	65 ± 1	<0.001	45 ± 5	0.04	150 ± 10	0.16
ТНТ (отливка)	23 ± 2		35 ± 3		-	
ТНТ (кристалл)	<0.2		12 ± 3		50 ± 5	
ϵ -CL-20 (пресс.)	55 ± 20	~ 0.07 ^a	120 ± 16	~ 0.03	390 ± 120	0.25±0.05
ϵ -CL-20 (кристалл)	40 ± 2		45 ± 2		-	0.9 ± 0.1 ^a
RDX (пресс.)	45 ± 4	~ 0.008 ^b	105 ± 11	~ 0.03	320 ± 20	0.3± 0.2
RDX (кристалл)	1.4 ± 0.4		22 ± 2		85 ± 2	
ТЭН (пресс.)	8.3 ± 1	~ 0,001 ^c	47 ± 15	~ 0.03 ^c	280 ± 40	0.4 ± 0.2
ТЭН(кристалл)	6.8 ± 1		12 ± 3		110 ± 10	

^a – раствор в CNCD₃

^b - оценка по спектру тройной смеси

^c – оценка по спектрам НГЦ и ЭГДН

Как и ожидалось, нагрев лазерным излучением сильно рассеивающих прессованных образцов более эффективен, чем монокристаллов. При длинах волн 1,56 и 1,94 мкм, несмотря на большое различие абсолютных значения коэффициентов α для разных ЭМ, отношение $\alpha_{\text{пресс.}} / \alpha_{\text{крист}}$ слабо зависит от вещества и в среднем составляет 3,4±0.6. Данный факт можно объяснить тем, что при характерных для данных длин волн величинах μ , нагрев ЭМ происходит за счет поглощения энергии лазерного излучения непосредственно самим веществом.

Дисперсия лазерного излучения в рассеивающей среде для пересованных образцов и отливки ТНТ увеличивает плотность энергии в приповерхностном слое, что эквивалентно увеличению μ . Так как рассеивающие свойства образца для различных соединений близки между собой то и отношение $\alpha_{\text{пресс.}} / \alpha_{\text{крист}}$ также изменяется в небольших пределах.

При длине волны 0,98 мкм наблюдается иная ситуация, как видно имеется большая разница в величине отношение $\alpha_{\text{пресс.}} / \alpha_{\text{крист}}$ для различных ЭМ. Наиболее показательным является ТНТ, коэффициент его поглощения очень мал и нагрев прозрачного монокристалла лазерным излучением не эффективен. Резкое увеличение величины коэффициента α для отливки и прессованного образца можно объяснить наличием в кристаллах дефектов, включений и посторонних микрочастиц на которых происходит рассеивание и поглощение излучения. Данный механизм становится основным при малых величинах μ , на уровне 0,001 cm^{-1} и в этом случае разница между малодефектным монокристаллическим образцом и прессованным образцом велика. Полученные нами ранее данные о влиянии добавки нано алюминия на эффективность нагрева [8] подтверждают предлагаемый механизм. Даже малая добавка частиц нано-алюминия к ТНТ в количестве 0,05% увеличивает коэффициент α в 65 раз.

В таблице 2 приведены данные для веществ, содержащих N-N связи. Как видно на этой длине наблюдается сильное поглощение лазерного излучения, коэффициент α имеет величину до 3830 К/(с·Вт), что в $\sim 25 - 67$ раз больше, чем, для рассмотренных ранее соединений. Достаточно эффективен нагрев ГНДФА, НТО и ЭДНА и на длине волны 1,98 мкм, где поглощение излучения обусловлено составными колебаниями. Для данных соединений характерна большая ширина пиков валентных колебаний N-N в результате чего область составных колебаний с их участием расширяется до длины волны использованного лазера и величина α достигает 1400 К/(с·Вт).

Таблица 2. Величины коэффициентов α и μ for для образцов ГНДФА, НТО и ЭДНА и ДНП

Вещество	λ 0.98 μm (10204 cm^{-1})		λ 1.56 μm (6410 cm^{-1})		λ 1.94 μm (5154 cm^{-1})	
	α , К/(с·Вт)	μ , cm^{-1}	α , К/(с·Вт)	μ , cm^{-1}	α , К/(с·Вт)	μ , cm^{-1}
НТО	131 \pm 26	-	1400 \pm 170	1,1 \pm 0.25	842 \pm 128	\sim 0,8
ДНП	41 \pm 3	-	3830 \pm 180	4,0 \pm 0.3	1400 \pm 64	\sim 1,1
ЭДНА	19 \pm 6	-	3060 \pm 255	\sim 5,2	344 \pm 19	\sim 0,35
ГНДФА	56 \pm 1	-	3060 \pm 190	\sim 4,0	1376 \pm 64	\sim 1,3

Для всех ЭМ по уравнению (1) были рассчитаны эффективные коэффициенты поглощения μ_{ef} .

Таблица 3. Величины эффективных коэффициентов поглощения для монокристаллических образцов

λ , мкм	μ_{ef} , cm^{-1}			
	ТНТ	ϵ -CL-20	RDX	ТЭН
0,98	0,0027	0,72 \pm 0,04	0,022 \pm 0,006	0,11 \pm 0,02
1,56	0,16 \pm 0,04	0,81 \pm 0,04	0,34 \pm 0,03	0,19 \pm 0,05
1,94	0,67 \pm 0,07	-	1,33 \pm 0,03	1,77 \pm 0,16

Сравнение μ_{ef} с μ позволяет оценить влияние рассеивающих свойств образца. Как видно для прозрачных кристаллических образцов μ_{ef} имеют малую величину, в особенности для длин волн 0,98 и 1,56 мкм. Для наиболее качественных кристаллов ТНТ величины μ_{ef} и μ близки, их отношение не велико и близко к единице, таблица 4.

Таблица 4. Величины эффективных коэффициентов поглощения для пересованных образцов

λ , мкм	μ_{ef} , cm^{-1}				
	ТНТ*	ТНТ	ϵ -CL-20	RDX	ТЭН
0.98	0.31 \pm 0.03	0.87 \pm 0.01	0.99 \pm 0.36	0.70 \pm 0.06	0.13 \pm 0.02
1.56	0.47 \pm 0.04	0.60 \pm 0.07	2.15 \pm 0.29	1.64 \pm 0.17	0.75 \pm 0.24
1.94		2.01 \pm 0.13	7.0 \pm 2.15	5.01 \pm 0.31	4.5 \pm 0.64

* - для отливки

Таблица 5. Величины эффективных коэффициентов поглощения для пересованных образцов соединений, содержащих N-N связи

мкм	μ_{ef} , cm^{-1}			
	ГНДФА	НТО	ДНП	ЭДНА
0.98	1.6 \pm 0.3	0.53 \pm 0.3	0.24 \pm 0.08	0.67 \pm 0.02
1.56	17.1 \pm 2.0	50.0 \pm 2.3	37.9 \pm 3.2	36.6 \pm 2.3
1.94	10.2 \pm 1.6	18.3 \pm 0.8	4.3 \pm 0.2	15.3 \pm 0.8

В отличие от кристаллов для прессованных образцов эффективный коэффициент поглощения многократно больше истинного, таблицы 5 и 6. Для ТНТ наблюдается рост отношения $\mu_{\text{эф}}/\mu$ при уменьшении длины волны, что отражает увеличение вклада рассеивания при уменьшении коэффициента поглощения μ . В целом, для всех соединений при увеличении μ отношение $\mu_{\text{эф}}/\mu$ снижается в связи с уменьшением глубины проникновения лазерного излучения и уменьшением пути луча. Этот эффект хорошо заметен для соединений имеющих большое значение μ на длине волны 1,56 мкм - НТО, ДНП и ЭДНА. Для них отношение $\mu_{\text{эф}}/\mu$ на этой длине волны меньше, чем на 1,94 мкм.

Таким образом, показано, что наличие у вещества специфического поглощения, обусловленного первым обертоном валенных колебаний N-H связей, позволяет существенно увеличить эффективность поглощения лазерного излучения в оптимальном для передачи мощности по световодам диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-29-01072 офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tverjanovich Y., Tverjanovich A., Averyanov A., Panov M., Ilyshin M., Balmakov M. *Progress in Photon Science. Springer Series in Chemical Physics*, v. 119. Springer, **2019**.
2. Agrawal G.P. *Fiber and Optic Communication Systems, Fourth Edition*. John Wiley & Sons, Inc. 2010.
3. Myers T. W., Bjorgaard J. A., Brown K. E., Chavez D. E., Hanson S. K., Scharff R. J., Tretiak S., and Veauthier J. M.. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4685–4692.
4. Szimhardt N., Gruhne M. S., Lommel M., Hess A., Wurzenberger M. H. H., Klapötke T.M., Stierstorfer J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2019**, 645, 354-361.
5. Zeisel L., Szimhardt N., Wurzenberger M. H. H., Klapötke T. M., Stierstorfer J., *New J. Chem.*, **2019**, 43, 609-616.
6. Churchyard S., Fang X, Vrcelj R. *Optics and Laser Technology*, **2019**, 113, 281 – 288
7. Zvekov A.A., Nikitin A.P., Galkina E.V., Kalenskii A.V. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **2016**, 7 (6), 1017–1023.
8. Konovalov A. N., Yudin N. V., Kolesov V. I., Ul'yanov V. A.. *Combustion and Flame*, **2019**, 205 407-414.
9. Workman J., Weyer Jr., L. *Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy 2nd Edition*, CRC Press **2012**.
10. Zapata F., Ferreiro-González M., García-Ruiz C. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2018**, 204, 81-87.
11. Bachurin L. V., Kolesov V. I., Konovalov A. N., Ul'yanov V. A., Yudin N. V.. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **2018**, 54, 461-471.

NEAR INFRARED SPECSCOPY OF NITRO COMPOUNDS AND THEIR HEATING BY LASER IRRADIATION

Nikolay V. Yudin,^{a*} Aleksei N. Konovalov,^b Vasilii I. Kolesov,^a V.A. Ul'yanov,^b Sergei I.
Fedorchenko,^{b,c} Svetlana I. Prolubshchikova^d

^a *D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

^b *Federal Research Centre 'Crystallography and Photonics', Russian Academy of Sciences*

^c *Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian
Federation*

^d *State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds
petrov@mail.ru

The spectral properties of a number of nitro compounds in the near infrared are studied. Their heating by laser radiation was studied at wavelengths of 0.98 μm , 1.55 μm and 1.94 μm . The heating rate of pressed samples by 1.55 μm and 1.94 μm is 3.4 ± 0.6 times higher than that of a single crystal. At a wavelength of 1.56 μm , the heating rate of substances containing H-H bonds is 160 times higher than at 1.94 and 0.98 μm .

Key words: *near infrared spectroscopy, laser radiation, energetic materials, nitro compounds*

1-АМИНО-2-НИТРОГУАНИДИН В СИНТЕЗЕ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Т.П. Ефимова,^{a*} О.Ю. Озерова,^a М.П. Иванова,^a Т.А. Новикова^a

^a *Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Россия, Санкт-Петербург, Набережная реки Мойки 48.*

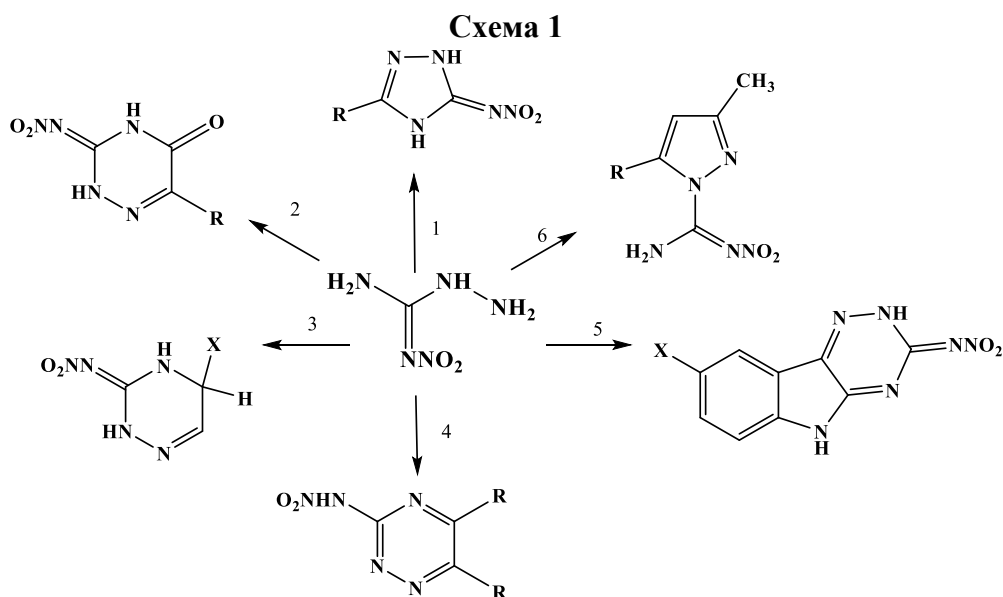
**efimov ATP2020@mail.ru*

Проведенные нами исследования показали, что удобным строительным блоком для конструирования азотистых гетероциклов является высокоактивный 1-амино-2-нитрогуанидина. На основе его реакций с хлорангидридами карбоновых кислот разработан способ синтеза 1,2,4-триазолов, взаимодействием с α -кетокислотами, α -дикетонами, 3-бром-3-нитроакрилами получены нитроаминосодержащие 1,2,4-триазины, с изатинами синтезированы триазиноиндолы, а конденсация с β -дикетонами приводит к пиразолам.

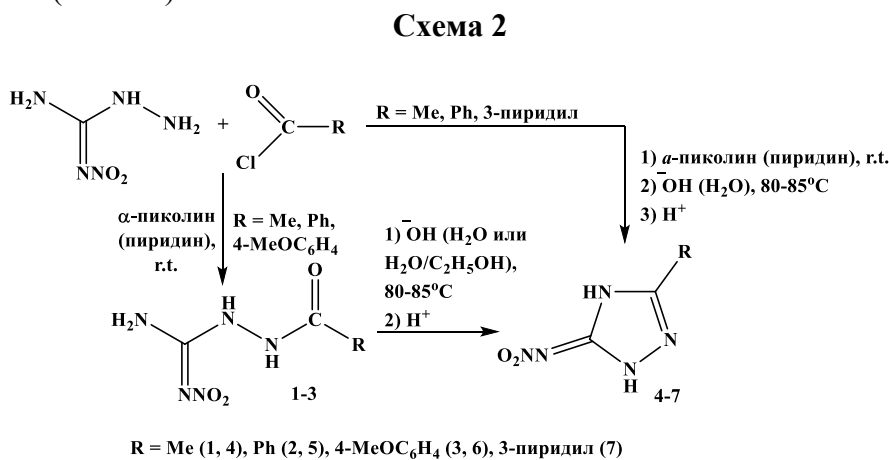
Ключевые слова: *1-амино-2-нитрогуанидин, 1,2,4-триазол, 1,2,4-триазин, 1,2,4-триазиноиндол, пиразол*

Одно из ведущих мест в органической химии, как в теоретическом, так и в прикладном аспекте, занимают азотсодержащие линейные и гетероциклические соединения. Это связано с разнообразием их химических свойств, широкими синтетическими возможностями и наличием среди них большого числа биологически активных веществ. Среди полиазотистых гетероциклов найдены вещества с анальгетическим, антигипоксическим, противоопухолевым, противогрибковым действием и другими полезными свойствами. К числу анальгетических лекарственных средств относятся широко известные препараты пиразольного ряда анальгин и антипирин. Представители функционализированных 1,2,4-триазолов флуконазол и рибавирин [1] применяются как антигрибковые и противовирусные средства, байлетон и импакт [2] являются гербицидами и фунгицидами. Замещенные 1,2,4-триазины метрибузин и метамитрон [3] также проявляют себя как эффективные гербициды. Производные 1,2,4-триазиноиндолов обладают широким спектром биологической активности, в частности, томпаслин – препарат, применяющийся для лечения гипоксии [4]. Полиазотистые соединения, содержащие гуанидиновый или нитрогуанидиновый фрагменты привлекают внимание исследователей, что обусловлено также их большим прикладным значением. Действительно, нитрогуанидин как энергоемкое вещество, применяется в качестве компонента ракетных топлив. L-Аргинин, содержащий гуанидиновую группу, является эндогенным донором оксида азота, который рассматривается в настоящее время в качестве универсального регулятора клеточного метаболизма. Гуанидиновый блок как ключевая структура входит в состав многих лекарственных препаратов, обладающих гипотензивными, гипогликемическими и антибактериальными свойствами.

Систематические исследования, проведенные нами, показали, что 1-амино-2-нитрогуанидин является активным нуклеофилом и удобным строительным блоком для конструирования нитрогуанидинсодержащих веществ и полиазотистых гетероциклов (схема 1).



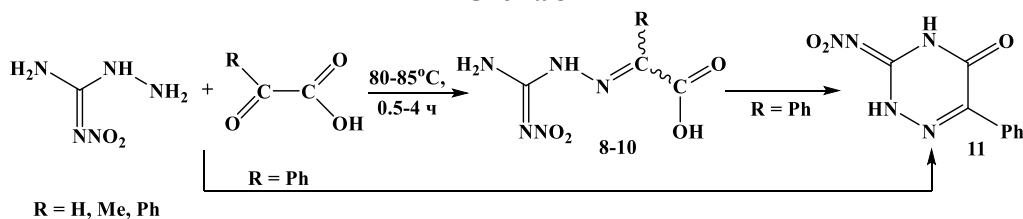
На основе реакций 1-амино-2-нитрогуанидина с хлорангидридами карбоновых кислот разработан способ синтеза нитроиминосодержащих 1,2,4-триазолов (направление 1) [5]. Реакции 1-амино-2-нитрогуанидина с хлорангидридами карбоновых кислот протекают легко при комнатной температуре в среде безводного пиридина или α -пиколина. В результате выделяются линейные гидразиды **1-3**, которые при кипячении в водно-щелочной среде претерпевают внутримолекулярную гетероциклизацию с образованием замещенных 1,2,4-триазолов **4-7** (схема 2).



Синтез данных циклических соединений может быть реализован одnoreактортно при нагревании исходных веществ в α -пиколине в присутствии эквимольного количества щелочи.

Использование в качестве биелектрофилов α -кетокислот в реакциях с 1-амино-2-нитрогуанидином приводит к успешной реализации направления 2 (схема 1). Реакции протекают в водной или водно-спиртовой средах при нагревании в отсутствие катализатора, завершаясь образованием *N*-замещенных гидразонов α -кетокислот **8-10** с выходами до 86%. Гидразон фенилглиоксалевого кислоты **10** при дальнейшем нагревании в присутствии карбоната натрия претерпевает гетероциклизацию с образованием 3-нитроимино-6-фенил-4,5-дигидро-(2*H*)-1,2,4-триазин-5-она **11** (схема 3), его синтез может быть осуществлен и в режиме *one-pot*.

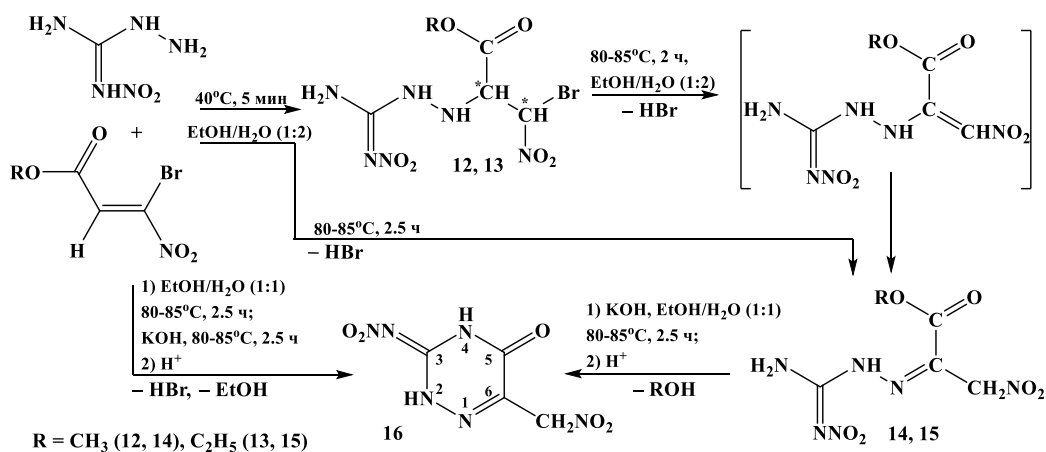
Схема 3



Следует отметить, что склонность линейных гидразонов к гетероциклизации зависит от их конфигурации. Так, гидразон фенилглиоксалевой кислоты **10**, азометиновый блок которого имеет *Z*-форму, претерпевает циклизацию с образованием замещенного 1,2,4-триазин-5-она **11**, в то время как гидразоны глиоксалевой **8** и метилглиоксалевой кислот **9**, имеющие *E* конфигурацию, в эту реакцию не вступают.

Замещенные 1,2,4-триазин-5-оны могут быть получены и в реакциях 1-амино-2-нитрогуанидина с *гем*-бромнитроакрилатами (схема 4) [6].

Схема 4



Направление 3 и 4 (схема 1) могут быть реализованы в реакциях 1-амино-2-нитрогуанидина с α -дикарбонильными соединениями [7].

Схема 5

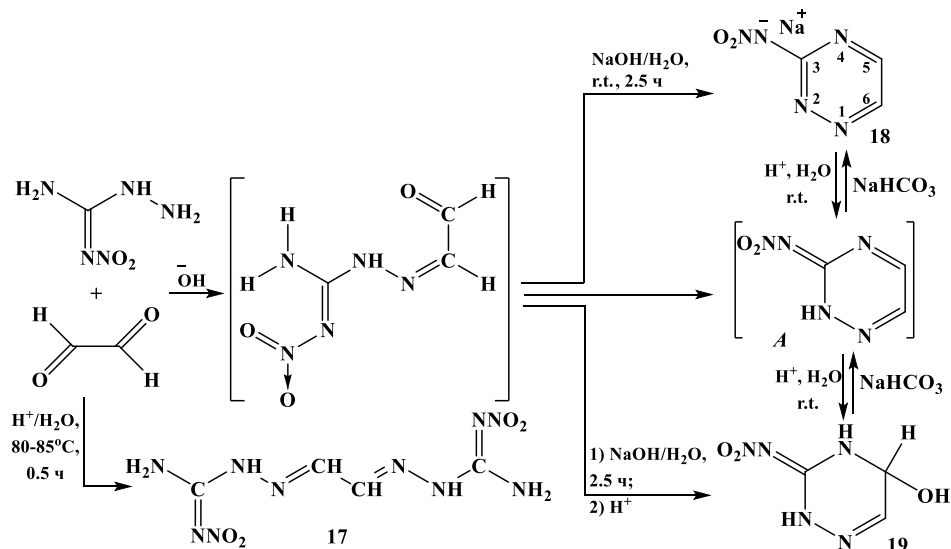
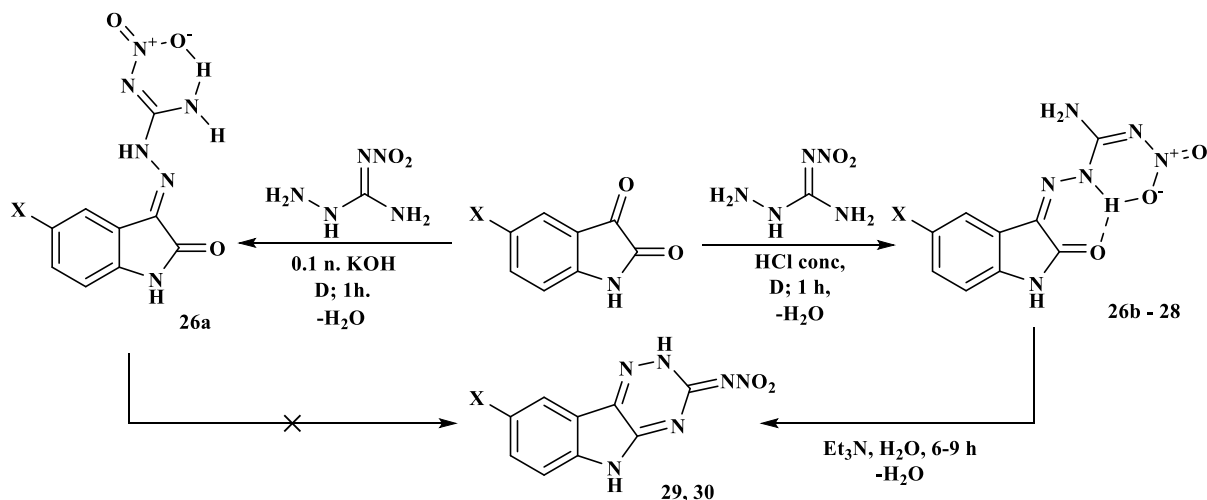


Схема 8

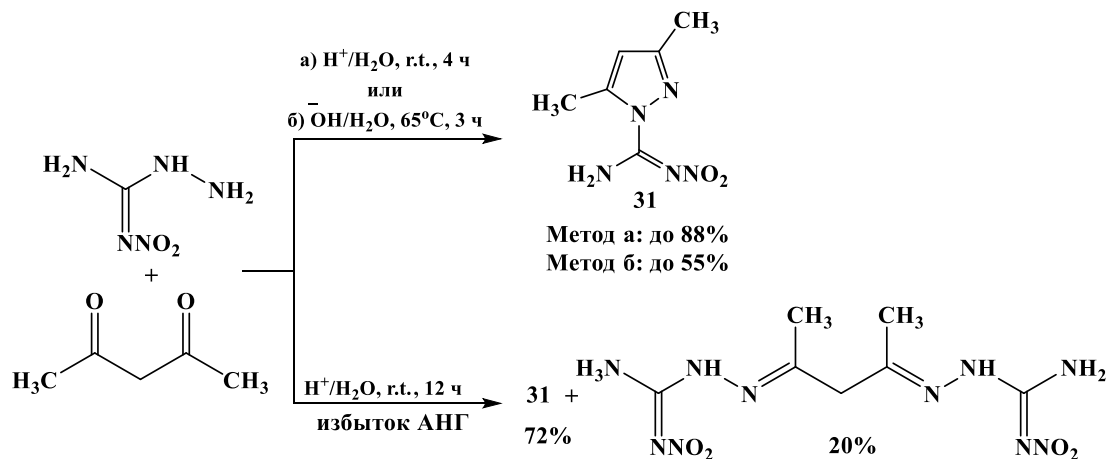


X=H (Z-26a, E-26b, 29), Br (Z-27, 30), NO₂(Z-28)

Также с 1-амино-2-нитрогуанидином в реакцию вводили 5-бром- и 5-нитрозамещенные изатины. Варьирование условий и времени выдержки привело к выделению соответствующих гидразонов **27** и **28**, представляющих собой Z-изомеры. С целью получения новых представителей ряда 1,2,4-триазиноиндолов, полученные нами гидразоны подвергались циклизации, в результате удалось выделить целевые гетероциклы **29**, **30**. Отмечается предпочтительность к циклизации Z-изомеров β-(2-нитро)гуанидилгидразона изатина по сравнению с E-изомерами.

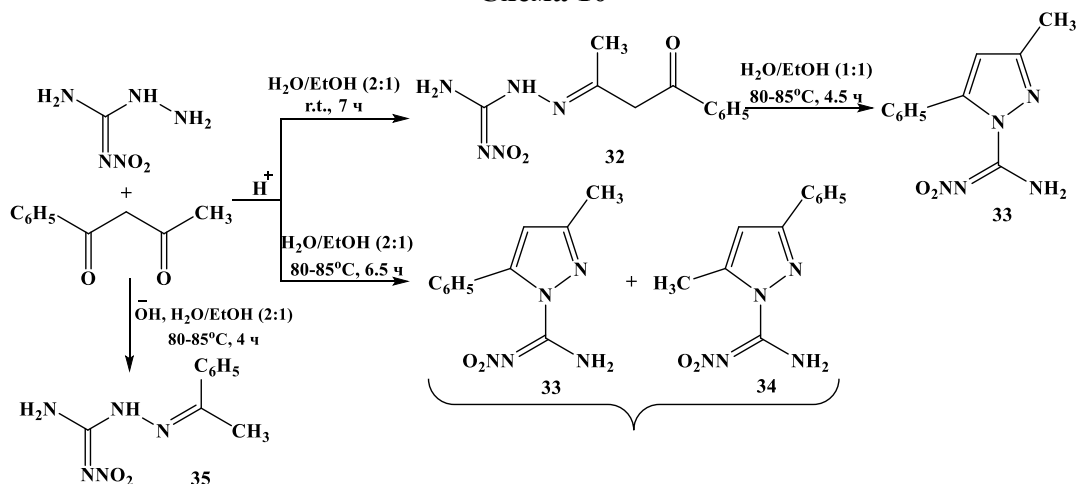
Реакция 1-амино-2-нитрогуанидина с представителями β-дикарбонильных соединений приводит к синтезу 1,3,5-замещенных пиразолов и реализации направления 6 (схема 1) [8]. Так взаимодействие с ацетилацетоном в различных условиях представлено на следующей схеме.

Схема 9



Развивая исследования в этом направлении, нами в реакцию с 1-амино-2-нитрогуанидином вводился бензоилацетон в условиях кислотного катализа при комнатной температуре и при нагревании, что привело к образованию как линейных так и циклических продуктов **32-35**.

Схема 10



Строение всех впервые синтезированных веществ охарактеризовано методами ИК, УФ, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением двумерных гомоядерных (COSY, NOESY) и гетероядерных (HMQC, HMBC) экспериментов, некоторые представители полученных гетероциклов изучены с помощью рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая волна, **2010**.
2. Здрожевская С.Д., Нечипоренко Н.И. *Научные основы химической защиты сельскохозяйственных культур от болезней*. Л.: ВИЗР, **1991**. С. 73.
3. Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Туан А.Л. *Пестициды и регуляторы роста*. М.: Бином, Лаборатория знаний. **2013**. 223.
4. Томчин А. Б., Пастушенков А. В., Пастушенков А. П. *Хим.-Фарм. Жур.*, **2008**, 42(5), 14-23.
5. Ефимова Т.П., Озерова О.Ю., Новикова Т.А., Белик И.В., Берестовицкая В.М., *Журнал общей химии*. **2013**, 83 (9), 1564-1571.
6. Berestovitskaya V. M., Ozerova O. Yu., Efimova T. P., Gurzhiy V. V., Novikova T. A., *Mendeleev Communication*, **2016**, 26 (3), 323-325.
7. Озерова О. Ю., Ефимова Т. П., Новикова Т. А., Берестовицкая В. М., *Журнал общей химии*, **2015**, 85 (11), 1842-1850.
8. Озерова О. Ю., Ефимова Т. П., Новикова Т. А., Гуржий В. В., Берестовицкая В. М. *Журнал общей химии*, **2015**, 85 (7), 1099-1104.

1-AMINO-2-NITROGUANIDINE IN THE SYNTHESIS OF NITROGEN HETEROCYCLES

Tatyana P. Efimova,^{a*} Olga Yu. Ozerova, Maria P. Ivanova, Tamara A. Novikova

^a *Herzen State Pedagogical University*

* efimovatp2020@mail.ru

Our studies have shown that highly active 1-amino-2-nitroguanidine is a convenient building block for the construction of nitrogen heterocycles. Based on its reactions with carboxylic acid chlorides, a method for the synthesis of 1,2,4-triazoles has been developed, interaction with α -ketocarboxylic acids, α -diketones, 3-bromo-3-nitroacryls yields nitroamine-containing 1,2,4-triazines, triazinoindoles are synthesized with isatins, and condensation with β -diketones leads to pyrazoles.

Key words: *1-amino-2-nitroguanidine, 1,2,4-triazole, 1,2,4-triazine, 1,2,4-triazinoindole, pyrazole*

ХЛОРДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ НИТРОАЗОЛОПИРИМИДИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ПОЛЕЗНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

К.В. Саватеев,^{a*} Е.Н. Уломский,^a В.Л. Русинов^a

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

*i-krafttt@yandex.ru

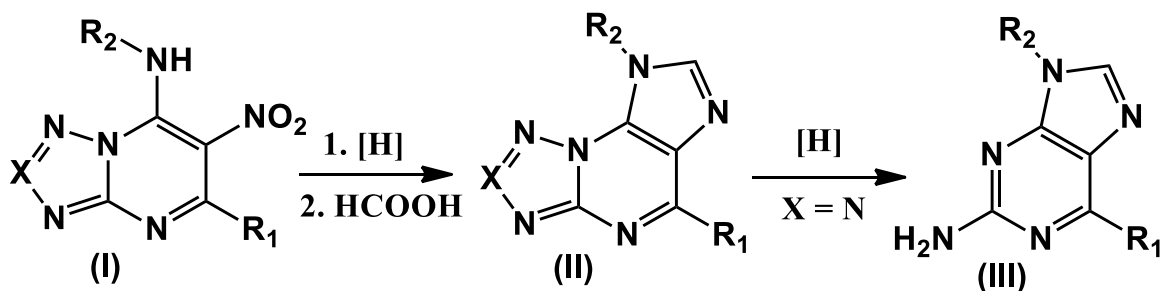
Был разработан универсальный метод хлордезоксигенирования нитропроизводных азолопиримидинов, содержащих в качестве азольного фрагмента 1,2,4-триазолы, 1,2,3,4-тетразол и 1,3,4-тиадиазол. Показано, что соответствующих галогенпроизводные тиadiaзоло- и тетразоло-пиримидинов обладают большей стабильностью, в сравнении с таковыми для ряда 1,2,4-триазолопиримидинов. Продемонстрировано использование данной синтетической методологии для получения соединений, обладающих противосептической и противодиабетической активностью. Кроме того, предложен региоспецифичный метод синтеза азолопуринов.

Ключевые слова: хлордезоксигенирование, азолопиримидины, диабет, сепсис, азолопурины

Азолоазины являются перспективным классом азотистых гетероциклов с точки зрения потенциальной полезной биологической активности. Представители данного ряда, в частности многие нитроазолопиримидины, соединений продемонстрировали противовирусную активность широкого спектра, обусловленную как моделированием природных пуринов, так и уникальным механизмом действия, вероятно связанным с ингибированием нейраминидазы [1]

С этой точки зрения представляется перспективной разработка новых синтетических методов для расширения ряда нитроазолопиримидинов с целью оптимизации структуры уже проявивших полезную биологическую активность соединений данной группы, так и для поиска новых гетероциклов, обладающих новыми типами биологического действия.

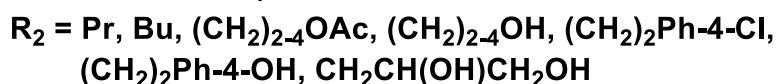
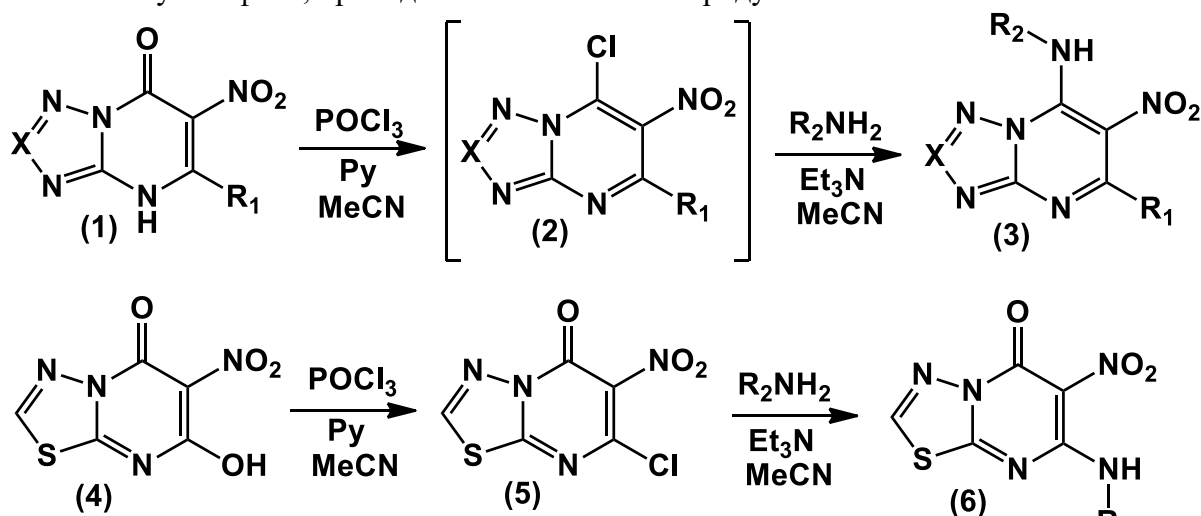
Одним из основных недостатков существующих методов синтеза аномальных нуклеозидов является невысокая селективность используемых подходов, что приводит к невысокому выходу целевого продукта и/или сложной очистке от второго региоизомера, который зачастую не обладает полезным биологическим действием. Для устранения данного недостатка нами был предложен принципиальный региоспецифичный подход к синтезу азолопуринов и пуринов, исходя из соответствующих азолопиримидинов.



Стоит отметить, что преимуществом данного подхода является самостоятельная ценность нитроалкиламиногетероциклов (I), которые могут выступать в качестве

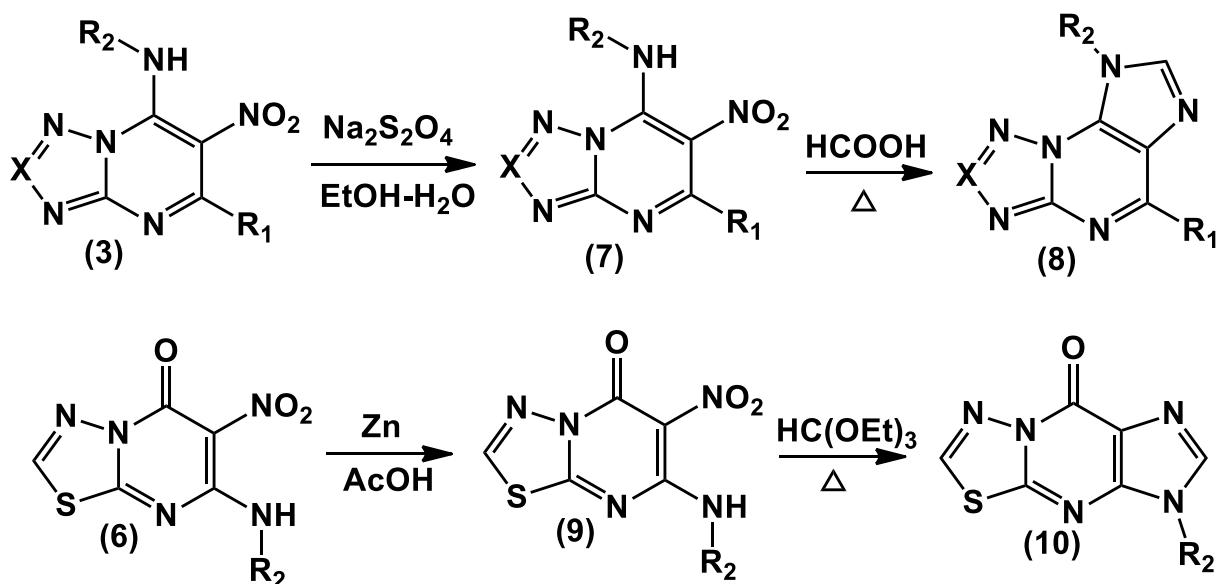
структурных аналогов ингибиторов аденозинового A2a рецептора, соответственно обладать активностью в отношении нейродегенеративных заболеваний и сепсиса [2].

Таким образом основной задачей, в рамках данной стратегии, стала разработка метода хлордезоксигенирования соответствующих нитроазолопиримидонов, поскольку на сегодняшний день не существует универсального метода конверсии нитропроизводных ряда азолопиримидонов в соответствующие галогенгетероциклы. Основная сложность при проведении процесса заключается в том, что реакция хлордезоксигенирования не протекает в отсутствие третичных аминов, которые играют роль активаторов в этой реакции, вероятно, образуя комплекс с хлористым фосфорилем, облегчая ионизацию последнего. Наиболее распространенными активаторами являются третичные ароматические амины, например, N,N-диметил- и N,N-диэтил-анилин. Однако образующиеся 6-нитро-7-галогенгетероциклы обладают высокой реакционной способностью и в процессе реакции взаимодействуют с ароматическим кольцом амина-активатора, который выступает в качестве С-нуклеофила, приводя к нежелательным продуктам.



Для разработки универсального метода хлордезоксигенирования нитропроизводных ряда триазолопиримидонов нами было исследовано несколько различных третичных аминов в качестве активаторов и оказалось, что наиболее удобным и универсальным является использование пиридина. При этом в случае тетразольных и тиadiaзольных производных удалось выделить и охарактеризовать соответствующий галогенинтермедиат (2) и (5), однако оказалось, что 6-нитро-7-хлортриазолопиримидины (2) являются чрезвычайно реакционноспособными и легко гидролизуются до исходных пиримидонов (1) при выделении. В связи с этим гетероциклы (2) были переведены *in situ* в соответствующие алкиламины (3) действием первичных аминов в сухом ацетонитриле в присутствии триэтиламина.

В дальнейшем удалось выполнить восстановления нитрофрагмента в полученных гетероциклах (3) и (6) с использованием дитионита натрия, водорода на палладиевом катализаторе или цинка в кислой среде. Полученные вицинальные диамины (7) и (9) были использованы для синтеза соответствующих азолопуринов (8) и (10) с помощью аннелирования имидазольного фрагмента при кипячении в муравьиной кислоте или триэтилортоформиате [3].



Помимо синтетических результатов были получены также данные о биологической активности синтезированных гетероциклов. В частности, было показано, что различные нитроазолопиримидины (1), (3) и (6) обладают высокой антигликирующей активностью, превышающую таковую для препарата сравнения, аминоксантина [4]. Кроме того, данные соединения (1) и (3) проявили противосептическую активность в системах *in vivo* близкую и даже превышающую таковую для гидрокортизона, который используется в клинической практике [5].

Таким образом, в результате исследований был разработан универсальный метод хлордезоксигенирования нитроазолопиримидинов и показано использование данной синтетической методологии для получения соединений, обладающих самостоятельной ценностью, так и прекурсоров к региоспецифичному синтезу новых аномальных нуклеозидов пуринового ряда.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00787).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusinov V. L., Charushin V. N., Chupakhin O. N., *Russian Chemical Bulletin*, **2018**, 67(4), 573-599
2. Savateev K. V., Ulomsky E. N., Butorin I. I., Charushin V. N., Rusinov V. L., Chupakhin O. N., *Russian Chemical Reviews*, 2018, 87(7), 636-669
3. Savateev K. V., Ulomsky E. N., Borisov S. S., Voinkov E. K., Fedotov V. V., Rusinov V. L. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2014**, 50(6), 880-887
4. Spasov A. A., Babkov, D. A., Sysoeva V. A., Litvino R. A., Shamshina D. D., Ulomsky, E. N., Savateev K. V., Fedotov, V. V., Slepukhin P. A., Chupakhin O. N., Charushin V. N., Rusino V. L., *Archiv der Pharmazie*, **2017**, 350(12), e1700226
5. Savateev K. V., Ulomsky E. N., Fedotov V. V., Rusinov V. L., Sivak K. V., Lyubishin M. M., Kuzmich N. N., Aleksandrov A. G., *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, **2017**, 43(4), 421-428

CHLORODEOXYGENATION OF NITROAZOLOPYRIMIDINES AS A PROMISING METHOD FOR SYNTHESIS OF HETEROCYCLES WITH USEFUL BIOLOGICAL ACTIVITY

Konstantin V. Savateev,^{a*} Evgeny N. Ulomsky,^a Vladimir L. Rusinov^a

^a Ural Federal University named after B.N. Eltcin, 620002, Russian Federation,
Ekaterinburg, Mira st., 19

*i-krafttt@yandex.ru

A universal method of chlorodesoxygenation of nitro derivatives of azolopyrimidines containing 1,2,4-triazoles, 1,2,3,4-tetrazoles and 1,3,4-thiadiazole as an azole fragment was developed. It is shown that the corresponding halogenated thiadiazole- and tetrazole-pyrimidine derivatives are more stable in comparison with those for a number of 1,2,4-triazole-pyrimidines. The use of this synthetic methodology for obtaining compounds with antiseptic and antidiabetic activity is demonstrated. In addition, a region-specific method for the synthesis of azolopurines is proposed.

Key words: *chlorodeoxygenation, azolopyrimidines, diabetes, sepsis, azolopurines*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ α -ФТОРНИТРОАЛКЕНОВ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А. Таболин,^{a*} В.А. Моторнов,^a В.Г. Ненайденко,^b С.Л. Иоффе^a

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

^b Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1

*tabolin87@mail.ru

Предложен новый подход к синтезу α -фторсодержащих ароматических нитроалкенов из соответствующих бромфторстиролов путём радикального замещения атома брома. Показано, что полученные фторнитроалкены успешно вступают в различные типы реакций аннелирования с образованием фторсодержащих гетероциклических продуктов, таких как: 1,2,3-триазолы, индолизины, изоксазол-изоксазолидины.

Ключевые слова: нитросоединения, гетероциклические соединения, фторорганическая химия, азот-содержащие гетероциклы. аннелирование

Последнее десятилетие ознаменовано бурным развитием химии фторсодержащих органических соединений. Введение атома фтора способно кардинальным образом влиять на химические и биологические свойства молекул, что важно для множества областей химии, в том числе медицинской химии и химии материалов [1-2]. Разработаны разные типы реагентов для введения фтор-содержащего фрагмента в органические молекулы [3]. Однако, лишь незначительное внимание было уделено фтор-нитропроизводным [4].

Нами предложен новый подход к синтезу фторнитроалкенов **1**, основанный на взаимодействии бромфторстиролов **2** с диоксидом азота (Схема 1). Последний удобно *in situ* генерирован посредством нагревания нитратов переходных металлов (железа, серебра). Стоит отметить, что целевые продукты **1** селективно образуются в виде Z-изомеров, независимо от диастереомерного состава субстратов **2**. Ограничением метода является необходимость использования арильного заместителя, способного стабилизировать промежуточный радикальный центр.

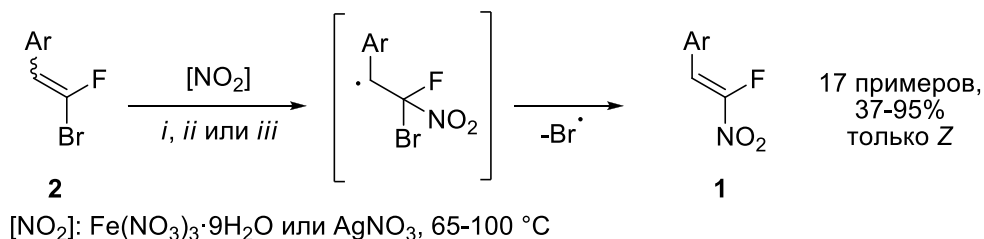


Схема 1. Синтез α -фторнитроалкенов **1**.

Взаимодействие нитроалкенов **1** с азидом натрия позволило получить ранее неизвестные 4-фтор-NH-1,2,3-триазолы **3** (Схема 2). Отличительным обнаруженным свойством триазолов **3** является их способность к селективной функционализации по атому азота N2 (продукты **4**). Так происходят алкилирование алкилгалогенидами, арилирование по Чану-Ламу, арилирование по механизму S_NAr. Таким образом, предложенная методика

синтеза продуктов **4** дополняет известный подход к синтезу N1-замещённых фтортриазолов, основанный на «клик»-реакции [5].

Похожим образом, [3+2]-циклоприсоединение нитроалкенов **1** с *in situ* генерируемыми илидами пиридиния приводит к соответствующим аддуктам, которые в присутствии окислителя (ацетат меди (II), кислород воздуха) и основания (2,6-лутидин) претерпевают отщепление азотистой кислоты и двух атомов водорода, приводя к ароматическом гетероциклу - индолизину **5**.

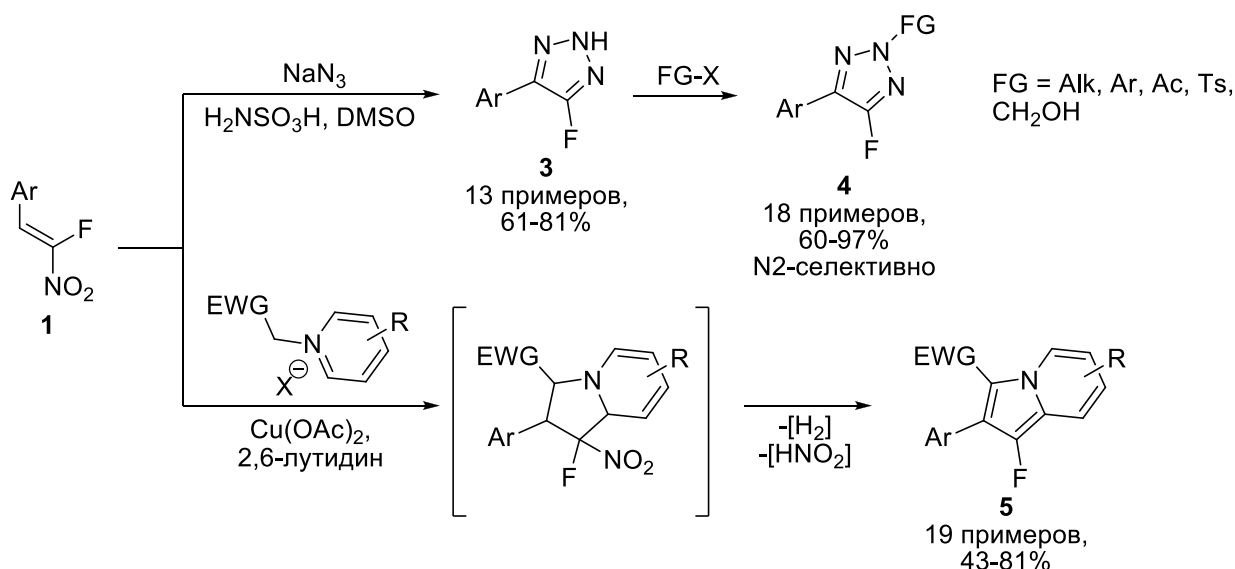


Схема 2. [3+2]-Аннелирования нитроалкенов **1**. Синтез фтор-содержащих 1,2,3-триазолов **3,4** и индолизинов **5**.

При взаимодействии нитроалкенов **1** с броммалонатом первоначальное присоединение по Михаэлю сопровождается замыканием цикла посредством внутримолекулярного нуклеофильного замещения. Однако, так образующиеся 3-фтор-изоксазолин-N-оксиды **6** оказались нестабильными при выделении. Тем не менее, добавление в реакционную смесь диполярфила (стирол, акрилонитрил, этилвиниловый эфир и т.п.) позволило перехватить N-оксиды **6** по реакции [3+2]-циклоприсоединения (Схема 3). Таким образом, с высокими выходами была получена представительная серия бициклических нитрозоацеталей **7** (изоксазол-изоксазолидинов). В реакции наблюдается высокая диастереоселективность: из четырёх возможных диастереомеров наблюдалось не больше двух, а содержание основного компонента часто превышало 85%. Диастереоселективность реакции может быть объяснена стерическими взаимодействиями, и конфигурация основного диастереомера отвечает *экзо*-подходу диполярфила со стороны, противоположной объёмному арильному заместителю. Далее были исследованы некоторые свойства полученных нитрозоацеталей, например, восстановление и основно-катализируемая фрагментация.

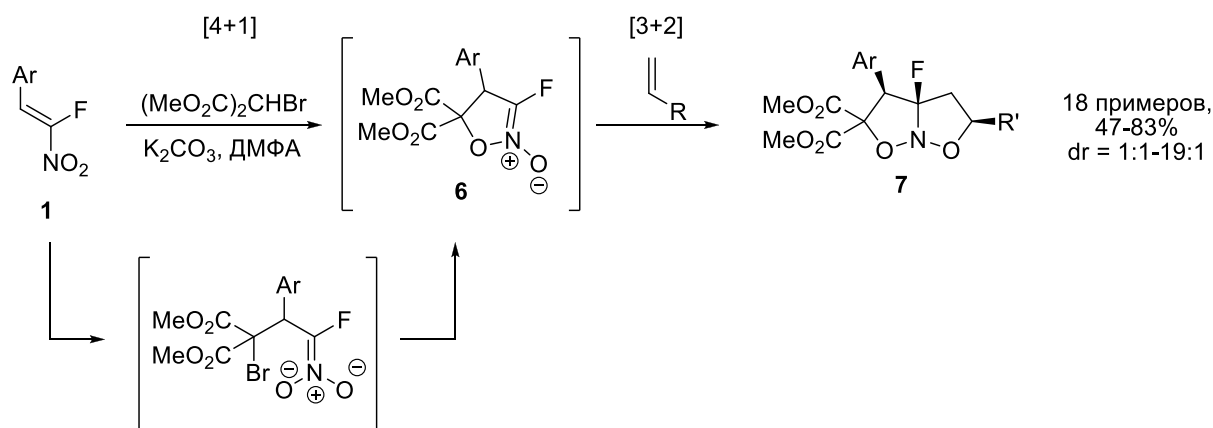


Схема 3. Тандемное [4+1]/[3+2]-аннелирование нитроалкенов **1** с броммалонатом и олефинами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант № 18-03-00810)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nenajdenko, V.G. (Ed.), *Fluorine in Heterocyclic Chemistry, Vols. 1-2*. Switzerland: Springer International Publishing, **2014**.
2. Zhou Y., Wang J., Gu Z., Wang S., Zhu W., Acena J. L., Soloshonok V., Izawa K., Liu H. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 422-518.
3. Ni C., Hu J. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 5441-5454.
4. Opekar S., Pohl R., Beran P., Rulisek L., Beier P. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 1453-1458.
5. Worrell B. T., Hein J. E., Fokin V. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11791-11794.

α -FLUORONITROALKENES IN THE SYNTHESIS OF FLUORINATED HETEROCYCLES

Andrey A. Tabolin,^{a*} Vladimir A. Motornov,^a Valentine G. Nenajdenko,^b Sema L. Ioffe^a

^a N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 47, Moscow, 119991, Russia

^b Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow 119991, Russia

*tabolin87@mail.ru

A new approach for the synthesis of aromatic α -fluoronitroalkenes was developed. This involves radical substitution of bromine in the corresponding bromofluorostyrenes. Obtained fluoronitroalkenes smoothly undergo various annulation reactions giving fluorinated heterocycles such as 1,2,3-triazoles, indolizines, isoxazolo-isoxazolidines.

Key words: nitro compounds, heterocyclic compounds, fluoroorganic chemistry, nitrogen heterocycles, annulation

МЕЗОИОННЫЕ 1,2,3,4-ОКСАТРИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

И.Л. Далингер

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

dalinger@ioc.ac.ru

Проведено детальное исследование химических и физико-химических свойств 3-арил(гетарил)-1,2,3,4-оксатриазол-5-онов (азасиднонов). Показано, что азасиднон является новым экологичным билдинг-блоком для дизайна высокоэнергетических соединений.

Ключевые слова: мезоионные соединения, 1,2,3,4-оксатриазолы, азасидноны, нитросоединения, энергоемкие соединения

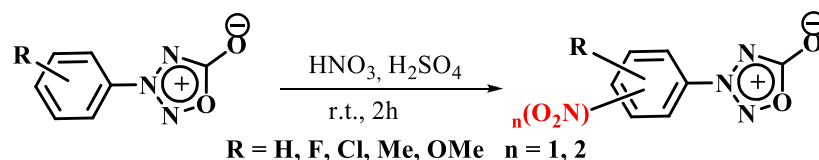
В последнее время в мире наблюдается всплеск работ, посвященных поиску новых энергоемких соединений, являющихся компонентами взрывчатых веществ, ракетных топлив и порохов. При этом особое внимание уделяется соединениям на основе пятичленных полиазотистых гетероциклов, обогащенных эксплозофорными группами, что обусловлено более высокой энергоемкостью и, отчасти, большей экологичностью таких соединений, т.к. основным продуктом их разложения является азот. В наибольшей степени изучены пиразолы, триазолы, тетразолы и кислородосодержащие аналоги триазолов – оксадиазолы и их N-оксиды.

В продолжение наших исследований по дизайну новых энергоемких соединений свое внимание мы обратили на известный с конца 19 века, но до сих пор практически не изученный класс азоткислородных гетероциклов – мезоионные 3-*R*-1,2,3,4-оксатриазол-5-оны (азасидноны). По данным *SciFinder* с момента синтеза первого представителя этого класса до настоящего времени описано всего около 50 таких соединений в 41 публикации (включая патенты), причем только семь работ посвящены нитросодержащим азасиднонам. Основные исследования касались синтеза азасиднонов и изучения их биологической активности, обусловленной, аналогично мезоионным 1,2,3-оксадиазолам (сиднонам), их NO-донорной способностью.

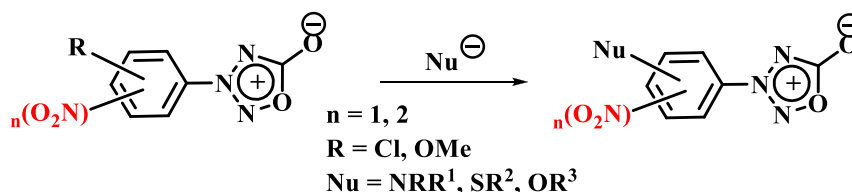
Выбор гетероциклической системы 1,2,3,4-оксатриазола для синтеза энергоемких соединений обусловлен рядом соображений. **1.** Наличие в ядре этого гетероцикла четырех связанных в единую цепь гетероатомов (трех атомов азота и одного атома кислорода) дает основание полагать, что энтальпия образования такого азола будет близка к энтальпии образования тетразола, как это имеет место при переходе от 1,2,3-триазола к 1,2,5-оксадиазолу. **2.** Биполярное строение мезоионных оксатриазолов, как можно ожидать, обеспечит им высокую плотность и термостабильность.

Настоящее исследование посвящено разработке методов синтеза мезоионных 3-арил(гетарил)азасиднонов, включающих эксплозофорные группы и изучению их химических, физико-химических и специальных свойств.

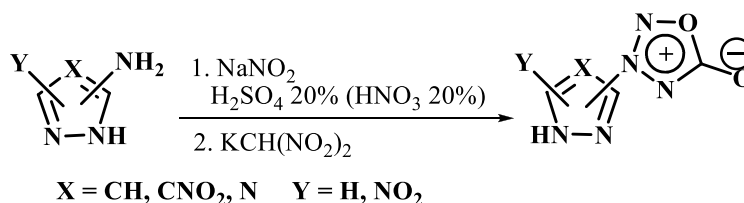
Проведены исследования по синтезу и изучению свойств нитропроизводных 3-арил(гетарил)-1,2,3,4-оксатриазолий-5-олатов (азасиднонов). Впервые разработаны методы постфункционализации арил(гетарил)азасиднонов. Показано, что арилазасидноны могут быть пронитрованы без разрушения мезоионного гетероцикла. Установлены закономерности нитрования.



Подробно изучено нуклеофильное замещение в арилазасиднонах под действием S-, N- и O-нуклеофилов. Показано, что направление нуклеофильного замещения зависит от типа и строения нуклеофила. Установлены необходимые условия нуклеофильного замещения с сохранением азасиднонового цикла.



Разработан препаративный общий метод получения гетарилазасиднонов с использованием калиевой солью динитрометана. Выявлены закономерности процесса.



Проведено сравнительное изучение плотности, энтальпии образования, термостабильности и чувствительности к механическим воздействиям нитропроизводных 3-арил(гетарил)азасиднонов и их близких аналогов, содержащих такие эксплозофорные заместители как нитро-, азидо-, N-тетразолил-группы. Показано, что в ряду исследованных соединений нитроарил(гетарил)азасидноны превосходят их аналоги по плотности, термостабильности и энергетической эффективности. Таким образом азасидноновый цикл может быть рекомендован в качестве нового полностью сбалансированного полиазотистого билдинг-блока для дизайна энергоёмких соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-29-01094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dalinger I.L., Serushkina O.V., Muravyev N.V., Meerov D.B., Miroshnichenko E.A., Kon'kova T.S., Suponitsky K.Yu., Vener M.V., Sheremetev A.B. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 18669-18676.
- Serushkin V., Sinditskii V., Filatov S., Kulagina P., Nguyen T., Vatsadze I., Dalinger I., Sheremetev A. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.*, **2018**, *17* (2), 147-170.
- Dalinger I.L., Serushkina O.V., Lipilin D.L., Anisimov A.A., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B., *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 802-809.
- Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б., Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Серушкина О.В., Далингер И.Л. *Горение и взрыв*, **2019**, *12*, 116-120.
- Конькова Т.С., Мирошниченко Е.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Иноземцев Я.О., Серушкина О.В., Далингер И.Л. *Горение и взрыв*, **2018**, *11*, 125-129.

6. Khakimov D., Dalinger I., Kon'kova T., Miroshnichenko E., Pivina T. *Proceedings of the 21st Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic April 18–20, **2018**, 733-737.
7. Kon'kova T.S., Miroshnochenko E.A., Matyushin Yu.N., Vorobev A.B., Inozemtcev J.O., Inozemtcev A.V., Serushkina O.V., Dalinger I.L. *Proceedings of the 21st Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic April 18–20, **2018**, 762-767.
8. Radzhabov M., Khakimov D., Dalinger I., Pivina T., *Proceedings of the 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic April 26–28, **2017**, 936-939.

MESOIONIC 1,2,3,4-OXATRIAZOLES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Igor L. Dalinger

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS
dalinger@ioc.ac.ru

A detailed study of chemical and physico-chemical properties of 3-aryl(hetaryl)-1,2,3,4-oxatriazole-5-ones (azasydnones) was carried out. It is shown that azasydnone is a novel “green” building block for designing high energetic compounds

Key words: *mesoionic compounds, 1,2,3,4-oxatriazoles, azasydnones, nitro compounds, energetic materials*

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА 4,10-ДИБЕНЗИЛ 2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

С.О. Миронов,^{а*} Ю.Т. Лапина,^а И.И. Компаниец,^а И.И. Золотухина^а

^а Акционерное Общество «Федеральный Научно – Производственный Центр «Алтай», 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.

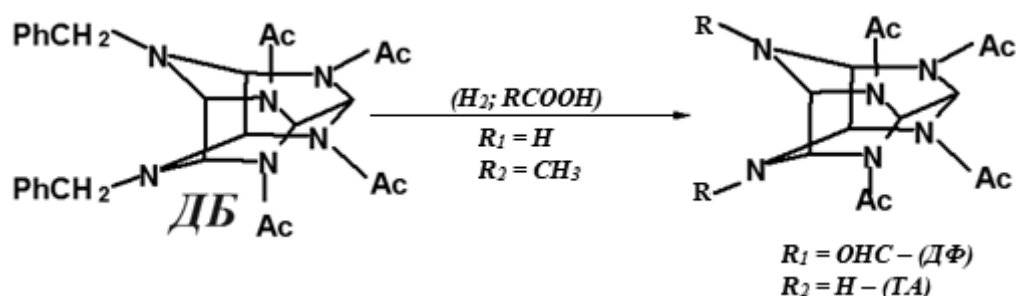
*stepan97mir@mail.ru

Данное исследование посвящено вопросу снижения стоимости высокоэнергетического окислителя CL-20. Изучалась возможность интенсификации одной из самых длительных стадий синтеза данного продукта – каталитического гидрогенолиза 4,10-дибензил 2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитана (ДБ). В результате проведенной оптимизации разработана методика трехчасового гидрогенолиза ДБ в среде муравьиной кислоты при температуре 60-63 °С, позволяющая значительно сократить продолжительность синтеза и улучшить технико-экономические показатели данного процесса.

Ключевые слова: гидрогенолиз; 4,10-дибензил 2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитан; 4,10-дибензил 2,6,8,12-тетраацетил 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан; 4,10-диформил 2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитан; 4,10-диформил 2,6,8,12-тетраацетил 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан

Снижение стоимости высокоэнергетического окислителя CL-20, на сегодняшний день, одна из самых актуальных задач химии энергоемких соединений. Известно, что сокращение продолжительности химических стадий, приводящее к увеличению производительности и уменьшению затрат трудовых и энергетических ресурсов, является одним из возможных эффективных путей снижения стоимости продукции.

Гидрогенолиз 4,10-дибензил 2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитана (ДБ) – наиболее продолжительная синтетическая стадия в синтезе CL-20 и занимает от 12 до 24 ч [1].



При гидрогенолизе ДБ в среде уксусной кислоты образуется 2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитан (ТА), в среде муравьиной кислоты – 4,10-диформил 2,6,8,12-тетраацетилгексаазаизовюрцитан (ДФ) [1, 2]. Оптимизация процесса получения ТА, проведенная рядом отечественных ученых, позволила сократить продолжительность гидрогенолиза с 12 ч до 10-40 мин (табл. 1) [3, 4]. Однако на практике синтез ТА оказался крайне чувствителен к качеству исходного ДБ, реакция проходит только при достаточно высоком разбавлении, что требует повышенного расхода растворителя и сильно снижает производительность этой стадии (табл. 1). Процесс продемонстрировал чувствительность к

интенсивности перемешивания компонентов массы, активности катализатора, а кроме того он чрезвычайно плохо масштабируется.

Оптимальное время синтеза продукта ДФ составляет 16 – 24 ч (табл. 1) – что для промышленного технологического процесса является неприемлемо длительным [1].

Таблица 1. Сравнение процессов каталитического гидрогенолиза ДБ в различных средах

Показатель	Растворитель	
	муравьиная кислота	уксусная кислота
Содержание воды в растворителе, %	10	50
Расходная норма растворителя на 1 г ДБ, г	3	10
Съём продукта с автоклава $V = 1$ л, г	100	20
Скорость перемешивания, об./мин, не менее	700	1000
Температура в процессе гидрогенолиза, °С	30-35	85-99
Длительность гидрогенолиза	24 ч	10 - 40 мин
Длительность предварительной подготовки ДБ, ч	не требуется	2
Длительность выделения продукта гидрогенолиза, ч	5	7
Воспроизводимость	высокая	низкая
Продукт реакции	ДФ	ТА
Выход, % на ДБ	85-87	90-92
Производительность, г/ч	3,4	2

Таким образом, несмотря на достигнутое снижение продолжительности гидрогенолиза, производительность процесса синтеза ТА не превышает производительности получения ДФ (табл. 1).

Для снижения стоимости продукта СL-20, задачей настоящего исследования являлся поиск решений, позволяющих интенсифицировать синтез продукта ДФ. Одним из таких решений могло бы оказаться повышение скорости процесса гидрогенолиза ДБ в среде муравьиной кислоты за счет повышения температуры его проведения. Реакционную массу, состоящую из ДБ, 6 % Pd/C и муравьиной кислоты, содержащей 9-10 % воды, выдерживали в автоклаве под давлением водорода 4-6 кгс/см², при интенсивном перемешивании, в заданных температурных режимах. По окончании выдержки реакционную массу анализировали на наличие остаточного ДБ (визуализацией белого осадка при разбавлении пробы реакционной массы водой). Далее катализатор отфильтровывали, массу упаривали на роторном испарителе досуха и обрабатывали этилацетатом, выделяя и анализируя твердые продукты гидрогенолиза. Основные результаты экспериментов приведены на графиках рисунков 1 и 2.

Следует отметить, что при минимальных выдержках (крайние левые точки на кривых рис.1), в составе продуктов гидрогенолиза, помимо целевого ДФ ($T_{пл.} = 292-295$ °С с разложением) фиксировали значительную долю примесных продуктов с пониженной температурой плавления ($T_{пл.} = 127; 142; 254$ °С), не являющихся продуктами неполного гидрогенолиза (во всех экспериментах в ИК - спектрах продуктов отсутствовали полосы присущие бензильным группам). Вероятно, достаточно малое время гидрогенолиза (до 1 ч) привело к тому, что заключительный этап данного процесса, дегидратация, не прошёл до конца и процесс был остановлен на образовании формиатов тетраацетилгексаазаизовюрцитана – гидроскопичных низкоплавких продуктов. В пользу этого предположения свидетельствует и то, что по данным ИК-спектроскопии функциональный состав всех выделенных продуктов оказался практически идентичен. При продолжительных выдержках в условиях повышенной температуры (крайние правые точки кривых №2 и №3 рис. 1) понижение выхода ДФ сопровождалось повышением

осмолённости полученных образцов, по-видимому, вследствие интенсификации процессов разложения ДФ в реакционной среде.

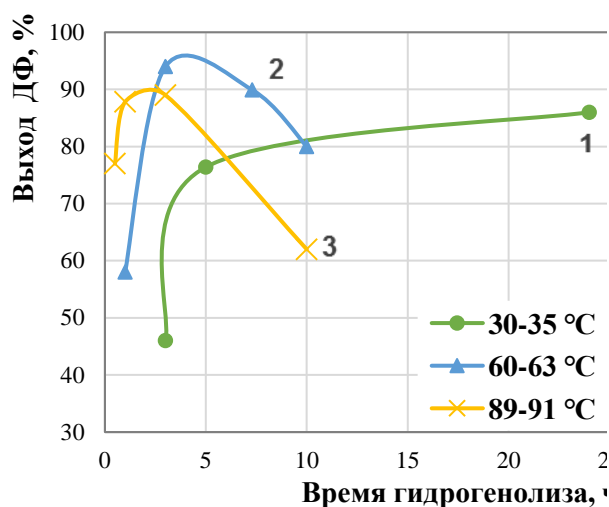


Рисунок 1. Суммарный выход продуктов гидрогенолиза ДБ в среде муравьиной кислоты в зависимости от температуры и продолжительности его проведения.

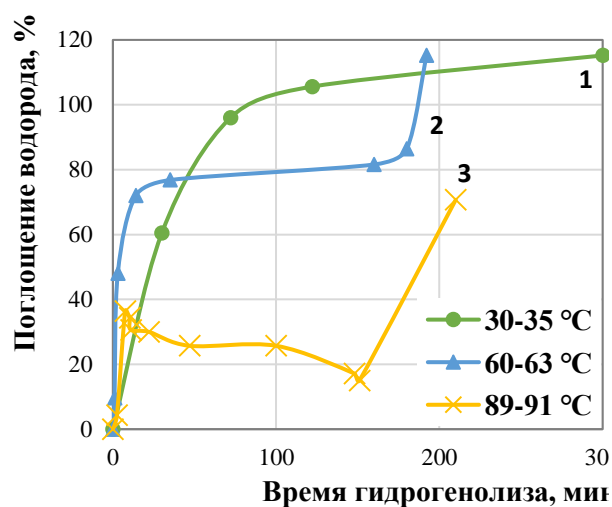


Рисунок 2. Кривые поглощения водорода в процессах гидрогенолиза ДБ в среде муравьиной кислоты.

Анализ кривых поглощения водорода показал, что при повышении температуры до 60-63 °C (кривая №2, рис. 2), основная реакция проходит заметно быстрее, чем при обычных условиях ведения процесса (кривая №1, рис. 2). Однако зафиксированное поглощение водорода не достигает расчётных 120 %, особенно при повышении температуры проведения процесса до 90 °C (кривая №3, рис. 2). Вероятно, это связано с погрешностью при оценке истинного поглощения водорода, так как при температуре выше 50 °C наблюдается заметное расширение газовой фазы, а при охлаждении реакционной массы – резкое снижение давления в системе (концевые участки кривых №2 и №3 рис. 2). Кроме того, известен процесс разложения муравьиной кислоты в присутствии Pd, проходящий с генерацией водорода [5], особенно заметный при проведении гидрогенолиза при температуре свыше 90 °C (кривая №3, рис. 2).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что оптимальная продолжительность проведения гидрогенолиза ДБ в среде муравьиной кислоты составляет 3 ч при температуре 60-63 °C.

Предложенная нами интенсивная методика синтеза ДФ сокращает время гидрогенолиза более чем в 6 раз, значительно улучшая технико-экономические показатели процесса и может быть рекомендована к внедрению. Результаты этой работы позволят снизить стоимость CL-20, и в целом, будут способствовать повышению обороноспособности нашей страны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 5739325 США, Wardl R.B., Edwards W.W., (Chem. Abstr., 127,110983 (1998)).
2. Патент WO 9623792 A1 0753519 Япония, Kodama T., Tojo M., Ikeda M., (Chem. Abstr., 125,275920 (1998)).
3. Патент 2610695 РФ, Компаниец И. И., Яковлев А. А., Золотухина И. И. (2017).
4. Сысолятин С.В., Малыхин В.В., Ползуновский вестник, 2013, 3, 40-42.
5. Гусак К.Н., Игнатович Ж.В., Королева Е.В., Химическая технология, 2015, 3, 288-231.

INTENSIFICATION OF CATALYTIC HYDROGENOLYSIS PROCESS OF 4,10-DIBENZYL 2,6,8,12-TETRAACETHYLHEXAAZAISOWURTZITANE

Stepan O. Mironov,^{a*} Julia T. Lapina, Ivan I. Kompaniets, Irina I. Zolotuhina

^a JSC «Federal Research And Production Center «Altai»

*stepan97mir@mail.ru

This study is devoted to the cost reduction of high-energy oxidizer CL-20. The possibility to intensify one of the longest synthesis stage that is catalytic hydrogenolysis of 4,10-dibenzyl 2,6,8,12-tetraacethylhexaazaisowurtzitane (DB) was studied. As a result of the optimization a method of three-hour hydrogenolysis of DB in formic acid at temperature of 60-63 °C was developed which allows reducing the significantly the synthesis duration and improving technical and economic parameters of this process.

Key words: *hydrogenolysis; 4,10-dibenzyl 2,6,8,12-tetraacethylhexaazaisowurtzitane; 4,10-dibenzyl 2,6,8,12-tetraacetyl 2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]dodecane; 4,10-diformyl 2,6,8,12-tetraacethylhexaazaisowurtzitane; 4,10-diformyl 2,6,8,12-tetraacetyl 2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]dodecane.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.С. Яновский,^{a,b} В.А. Струнин,^b А.В. Байков,^{a,b*} Г.Е. Заславский,^b А.С. Суровежко^a

^a ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», г. Москва, Авиамоторная ул. д. 2

^b ФГБУН ИПХФ РАН, г. Черноголовка, М.О., Проспект акад. Семенова, д. 1

*avbaykov@ciam.ru

Представлена математическая модель внутренней баллистики твердого топлива, состоящего из металлического горючего высокоэнергетического диспергатора и горюче – связующего вещества (ГСВ). В качестве диспергатора рассматриваются органические соединения, содержащие нитроаминовые, азепиновые и оксепиновые группы. Представленная модель построена на базе результатов последних исследований авторов, согласно которым металл, содержащийся в топливе, участвует в формировании теплового баланса конденсированной фазы при горении топлива.

Ключевые слова: диспергатор, металлическое горючее, температура, тепловой поток, конденсированная фаза, газовая фаза

В настоящее время широкое распространение получили топлива, представляющие собой смесь металлического горючего, высокоэнергетического диспергатора и горюче – связующего вещества [1]. Энергетические характеристики топлив рассмотрены в работе [2]. В докладе рассмотрены вопросы разработки математической модели процесса горения металлсодержащего топлива, в которых в качестве диспергатора рассматриваются органические соединения азота содержащие нитроаминовые, азепиновые, оксепиновые группы (таблица 1).

Таблица 1. Основные теплофизические характеристики возможных диспергаторов.

№	Брутто -формула	Плотность, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Энтальпия образования, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	Теплота взрыва, $\frac{\text{МДж}}{\text{кг}}$	Кислородный баланс, %
1	октоген $C_4H_8N_8O_8$	1880,0	+295	+5,70	-64,9
2	7Н-трисазепинамин $C_6H_2N_8O_3$	1960,0	+3081,0	+5,06	-68,4
3	7Н- трисазепинаминоксид $C_6H_2N_8O_4$	1970,0	+2805,0	+5,10	-57,6
4	оксепинотриоксид $C_6N_6O_5$	1960,0	+2805,0	+5,15	-47,5
5	динитроазенофуросан $C_4N_8O_8$	2040,0	+2393,0	+7,85	0,0

Общим для рассматриваемых диспергаторов является то, что при нагревании все они подвергаются плавлению и последующему разложению, которое сопровождается выделением тепла. Аналогичные процессы происходят и с ГСВ. Но в отличие от диспергатора, разложение ГСВ происходит с поглощением энергии. Металлическое горючее при этом остается в твердой форме, но не является чисто инертным веществом, которое поглощает тепловую энергию. В условиях конденсированной фазы твердого топлива (К-фазы) [3], металлические частицы вступают в химические реакции с углеродом, образующимся при разложении с ГСВ, и газами, образующимися при разложении диспергатора. При этом реакции с участием металла становятся дополнительным источником тепла в условиях К-фазы. При горении топлива его твердая поверхность оказывается покрытой жидкой смесью, содержащей расплавленные компоненты, над которой выступают отдельные твердые образования, представляющие собой соединения металла [4].

Как известно, распределение тепла в К-фазе описывается уравнением теплопроводности [5]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho_c u_c \cdot C_c \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \Phi_v = 0$$

со следующими граничными условиями:

$$\begin{array}{ll} x \rightarrow -\infty & x = 0 \\ T = T_0 & \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{q_s}{\lambda_g} \end{array}$$

Условием стационарного горения топлива является наличие теплового потока в точке $x = 0$ со стороны газа: $q_s = -\lambda_g \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$.

Рассматриваемое уравнение относится к т. н. «жестким» уравнениям, требующим применения специальных методов решения. Для того, чтобы «обойти» проблемы, связанные с «жестким» решением, для К-фазы используем модифицированное уравнение теплопроводности, в котором в качестве аргумента используется температура среды T [6]. При этом уравнение теплопроводности приобретает форму уравнения Абеля II рода [7]:

$$q \cdot \frac{dq}{dT} - C_c \cdot \rho_c u_c \cdot q + \lambda_c \cdot \Phi_v = 0 \quad (1)$$

с начальными условиями:

$$\begin{array}{l} T \rightarrow T_0 \\ q \rightarrow 0 \end{array} \quad (2)$$

Приведем это уравнение к безразмерному виду, и будем искать его численное решение. Прежде всего, отметим, что начальное условие (2) не подходит для численного решения. Поэтому для начального участка нагревания топлива, необходимо найти соответствующее аналитическое решение.

Если величина $\Phi_v = 0$, то решением уравнения (1) является функция:

$$q = C_c \cdot \rho_c u_c \cdot (T - T_0) \quad (3)$$

Учитывая, что тепловой поток подчиняется закону Фурье, из (3) следует соотношение:

$$\frac{T - T_0}{T_H - T_0} = \exp \left[\frac{\rho_c u_c C_c}{\lambda_c} \cdot (x - x_H) \right], \quad (4)$$

в котором x_H - координата, в которой температура твердого топлива равна T_H .

Координату x_H можно принять за координату точки начального условия:

$$\begin{aligned} x &= x_H \\ T &= T_H \end{aligned} \quad (5)$$

которое заменяет прежнее начальное условие (2).

Примем, что в точке $x = x_H$

$$T_H = 1,1 \cdot T_0 \quad (6)$$

Тогда начальное условие для уравнения (1) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} T &= T_H \\ q &= q_H = C_c \cdot \rho_c u_c \cdot (T_H - T_0). \end{aligned} \quad (7)$$

В условиях К-фазы температура твердого топлива изменяется в пределах $[T_H, T_S]$, поэтому величину

$$q_m = C_c(T_0) \cdot \rho_c u_c \cdot (T_S - T_0) \quad (8)$$

целесообразно принять за характерный масштаб величины теплового потока в условиях К-фазы.

Вводя безразмерные параметры:

$$\bar{q} = \frac{q}{q_m}; \quad \bar{T} = \frac{T - T_0}{T_S - T_0}; \quad \bar{\lambda}_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_c(T_0)}; \quad \bar{C}_c = \frac{C_c}{C_c(T_0)},$$

получаем безразмерную форму уравнения теплопроводности:

$$\bar{q} \frac{d\bar{q}}{d\bar{T}} - \bar{C}_c \cdot \bar{q} + \bar{\lambda}_c \cdot \frac{\Phi_v}{\Phi_{v_m}} = 0, \quad (9)$$

в которой

$$\Phi_{v_m} = \frac{q_m^2}{\lambda_c(T_0) \cdot (T_S - T_0)} \quad (10)$$

Начальными условиями для этого уравнения будут:

$$\bar{T}_H = 0,1 \cdot \frac{T_0}{T_S - T_0}, \quad \bar{q} = \bar{T}_H$$

(11)

При этом считается, что в интервале $[T_0, T_H]$ величины $\bar{C}_c = 1$ и $\Phi_v = 0$.

Разложение диспергатора в условиях К-фазы описывается дифференциальным уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_D \cdot C_D, \quad (12)$$

где C_D - текущая концентрация диспергатора в точке x ; k_D - кинетическая константа скорости разложения диспергатора. Если диспергатор подвергается испарению в условиях К-фазы, то и этот процесс должен дополнительно учитываться, в соответствии с методикой, изложенной в работе [5].

Уравнение, аналогичное (12), используется для описания разложения ГСВ.

Для определения доли металла, вступившего в химические реакции в условиях К-фазы, используем уравнение:

$$\frac{dC_{Me}}{dt} = -k_{Me D} \cdot C_{Pr D} \quad (13)$$

В этом уравнении не учитывается изменение концентрации металла, т. к. в условиях К-фазы оно мало и не превышает нескольких процентов. Но изменения плотности газообразных продуктов разложения диспергатора $C_{Pr D}$:

$$C_{PrD} = \frac{P_{\Sigma} \cdot \mu_{PrD}}{R_{\mu} \cdot T} \quad (14)$$

и переменную температуру среды в которой протекает реакция учитывать необходимо. Покажем, как это можно сделать на примере уравнения (12). Поскольку фронт горения движется со скоростью u_c , то можно записать:

$$u_c \cdot \frac{dC_D}{dx} = -k_D \cdot C_D. \quad (15)$$

Из закона Фурье, записанного относительно безразмерной \bar{T} , следует:

$$dx = \frac{\lambda_c \cdot (T_s - T_0)}{q} \cdot d\bar{T}.$$

(16)

Отсюда:

$$\frac{dC_D}{d\bar{T}} = -\frac{\lambda_c \cdot (T_s - T_0)}{u_c \cdot q} \cdot k_D \cdot C_D.$$

(17)

Количество тепла, которое выделяется в 1 м³ К-фазы при протекании химической реакции по описанной выше схеме, определяется следующим выражением:

$$\Delta Q_{\Sigma} = \Delta Q_D^+ \cdot C_{PrD} - \Delta Q_O^- \cdot C_{Prb} + \Delta Q_{Me}^+ \cdot \tilde{C}_{Me}. \quad (18)$$

В нем ΔQ_D^+ , ΔQ_O^- - количество тепла, которое выделяется (поглощается) при разложении 1 кг диспергатора и ГСВ соответственно; ΔQ_{Me}^+ - количество тепла, которое выделяется при вступлении в реакцию 1 кг металла в условиях К-фазы; \tilde{C}_{Me} - количество металла, которое вступило в химические реакции в условиях К-фазы: $\tilde{C}_{Me} = C_{Me}^0 - C_{Me}$; C_{Me}^0 - начальная концентрация металла в составе заряда. Отсюда скорость объемного тепловыделения, связанного с химическими реакциями в К-фазе равна:

$$\Phi_O = \Delta Q_D^+ \cdot \frac{dC_{PrD}}{dt} - \Delta Q_O^- \cdot \frac{dC_{Prb}}{dt} + \Delta Q_{Me}^+ \cdot \frac{dC_{Me}}{dt}. \quad (19)$$

В этом выражении производные типа $\frac{dC}{dt}$ определяются выражениями (12), (13).

Если ввести относительную концентрацию отдельных компонент твердого топлива в виде $g = C/\rho_c$, то скорость объемного тепловыделения в К-фазе можно записать так:

$$\Phi_O = \left[\Delta Q_D^+ \cdot \frac{dg_{PrD}}{dx} - \Delta Q_O^- \cdot \frac{dg_{Prb}}{dx} + \Delta Q_{Me}^+ \cdot \frac{dg_{Me}}{dx} \right] \cdot \rho_c \cdot u_c.$$

(20)

Подставляя выражение (20) в (1) и учитывая взаимосвязь (16), имеем:

$$\frac{dq}{d\bar{T}} - C_c \cdot \rho_c \cdot u_c + \frac{\rho_c \cdot u_c}{(T_s - T_0)} \cdot \left[\Delta Q_D^+ \cdot \frac{dg_{PrD}}{d\bar{T}} - \Delta Q_O^- \cdot \frac{dg_{Prb}}{d\bar{T}} - \Delta Q_{Me}^+ \cdot \frac{dg_{Me}}{d\bar{T}} \right] = 0$$

(21)

В этом уравнении $g_{Me} = \tilde{C}_{Me}/\rho_c$. Интегрируя уравнение (21) с начальными условиями (7)

в интервале от T_H до T_s , получаем величину теплового потока, который должен приходить из газовой фазы горения в К-фазу, чтобы процесс горения топлива протекал с массовой скоростью $\rho_c \cdot u_c$ при температуре поверхности T_s .

Расчет процесса горения в газовой смеси, протекающей над поверхностью твердого топлива, весьма сложен. В нем участвует многокомпонентная газовая смесь, в которой развивается разветвленная цепная реакция, сопровождающая дополнительным образованием большого количества промежуточных компонент. В условиях ракетного двигателя твердого топлива этот процесс дополнительно осложняется сложной картиной гидродинамики течения газов в канале заряда.

В случае газогенератора с торцевым горением твердого топлива особенности рабочего процесса существенно упрощают поставленную задачу. Низкая скорость горения, умеренная температура продуктов сгорания, ограниченное выделение энергии в газовой фазе способствуют тому, что в объеме газогенератора, свободном от твердого топлива, течение газообразных продуктов горения происходит в режиме, близком к ламинарному. В этих условиях процесс горения газовой среды описывается системой уравнений, включающих в себя модифицированное уравнение теплопроводности, которое приобретает форму уравнения Абеля.

$$q \cdot \frac{dq}{dT} - C_p \cdot (\rho_g u_g) \cdot q + \lambda_g \cdot W = 0$$

(22)

с граничными условиями:

$$q = q_s \quad \text{при} \quad T = T_s,$$

(23)

$$q = 0 \quad \text{при} \quad T = T_m \quad (24)$$

уравнения диффузии для отдельных компонент газовой смеси:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \cdot \rho_\Sigma \cdot \frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial x} \right) - (\rho_g u_g) \cdot \frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial x} - (-1)^j \cdot W_{ji} = 0$$

и уравнений, описывающие кинетику химических реакций в газовой фазе [6].

В работах Я.Б. Зельдовича [8] сформулированы условия, при которых задачу о горении в газовой среде оказывается возможным разделить на две отдельные задачи о распространении тепла в газовой среде и о кинетике химических реакций в этой среде.

Специфика рассматриваемого уравнения заключается в том, что для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка здесь сформулированы два граничных условия. Эта задача аналогична известной задаче из функционального анализа о определении собственных функций и собственных значений дифференциального оператора [9]. Она имеет решение только при определенных значениях параметра $\rho_g u_g$, который определяет собственное значение оператора $L(q)$ [10]. Для того, чтобы получить решение уравнение (22) и определить собственное значение дифференциального оператора, необходимо знать функцию источника W . Ее значение может быть получено из решения аналогичной задачи применительно к некоторому условному химическому реактору. В настоящее время в свободном доступе в Интернете имеется ряд программ, ориентированных на решение задач химической кинетики, применительно к химическому реактору, в который поступают идеально перемешанные газообразные реагенты, движущиеся в ламинарном режиме по каналу реактора [11].

В них решение задачи о развитии химической реакции осуществляется путем численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, прямо описывающих детальную кинетику химического процесса. Причем возможности математического описания охватывают и случаи разветвленных химических реакций, которые имеют место при горении газовой смеси. Поэтому, если на входе в химический реактор задать состав газовой смеси такой, как у газов, покидающих поверхность твердого топлива, установить на входе в реактор температуру, равную температуре поверхности твердого топлива, задать давление в реакторе, такое же, как в газогенераторе, то в результате расчета получим

распределения температуры, теплового потока и скорости объемного тепловыделения по длине реактора, аналогичное тому, что имеет место в области газозафазного горения твердого топлива. Но делать заключение о подобии процессов горения твердого топлива в газовой фазе и процессов в химическом реакторе нельзя. Подобие отсутствует хотя бы из-за разницы в граничных условиях. Для случая горения твердого топлива граничные условия в газовой фазе являются неоднородными (23), (24), а для химического реактора они формулируются как однородные:

$$q = 0 \text{ при } T = T_s,$$

$$q = 0 \text{ при } T = T_m.$$

Однако система уравнений, описывающих процессы в канале реактора, остается такой же, как и для газовой фазы горения твердого топлива. Поэтому интервал температур газовой среды и безразмерная функция скорости объемного тепловыделения в газовой среде

$$\bar{W} = W/W_m \text{ будут одинаковыми и для реактора, и для твердого топлива.}$$

Таким образом, задача расчета процессов горения в газовой среде над поверхностью твердого топлива может быть разделена на две: задачу о расчете кинетики применительно к условному химическому реактору с целью определения диапазона температур и безразмерной функции скорости тепловыделения $\bar{W}(T)$, и тепловую задачу определения параметров газовой фазы, решаемую в предположении, что функция $\bar{W}(T)$ одинакова для реактора и газогенератора.

Если для газовой фазы ввести характерный масштаб теплового потока, который был использован при расчете К-фазы

$$q_m = C_p(T_m) \cdot (\rho_g u_g) \cdot (T_m - T_s),$$

(25) и использовать ранее введенные безразмерные параметры, дополнив их новыми параметрами для газовой фазы:

$$K_\Phi = \frac{W_m^2}{W_{\text{sup}}} \text{ и } \bar{T} = \frac{T - T_s}{T_m - T_s},$$

(26)

где W_{sup} - предельная скорость объемного тепловыделения, определяемая выражением:

$$W_{\text{sup}} = \frac{q_m^2}{\lambda_g(T_m) \cdot (T_m - T_s)},$$

то получим уравнение (22) в безразмерной форме:

$$\bar{q} \cdot \frac{d\bar{q}}{d\bar{T}} - \bar{C}_p \cdot \bar{q} + K_\Phi \cdot \bar{\lambda}_g \cdot \bar{W} = 0. \quad (27)$$

с граничными условиями:

$$\bar{q} = \bar{q}_s \text{ при } \bar{T} = 0,$$

(28)

$$\bar{q} = 0 \text{ при } \bar{T} = 1.$$

(29)

В результате численного решения уравнения (27) получим значение функции $\bar{q}(\bar{T})$ и соответствующее значение величины $\rho_g u_g$, при котором выполняется граничное условие (29).

Согласовав, в результате, решения задач для К-фазы и газовой фазы, граничные условия при $x = 0$:

$$q_s|_{x=0-} = q(T)|_{x=0+}$$

$$\rho_c u_c = \rho_g u_g$$

мы получим решение задачи, которое определяет скорость горения рассматриваемого топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lengelle G., Duterque J., Trubert J.F. Combustion of Solid Propellants. Paper presented at the RTO/VKI Special Course on "Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion", held in Rhode-Saint-Genese, Belgium, 27-31 May 2002, № RTO-EN-023, 63 p.
2. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно –прямоточных двигателей / Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журнал прикладной химии. 2019. Т.92. Вып. 3. С. 322 – 342.
3. Горение твердого топлива в газогенераторе воздушно –реактивного двигателя при большом содержании металла / Байков А.В., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Пучковский И.В., Шаров М.С., Шиховцев А.В., Яновский Л.С. // Журнал прикладной химии 2019. т. 92. № 5. С. 567 -571.
4. К вопросу о структуре поверхностного слоя при горении конденсированных веществ/ Бабук В.А., Белов В.П., Романов О.Я. и др. // в сб. «Горение конденсированных систем» - Черноголовка. Изд. ИФХ АН СССР.1989. С.21-24.
5. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука. 1996. 224 с.
6. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. – Черноголовка, изд. Института структурной макрокинетики РАН, 1992. 161 с.
7. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям – М.: Наука. 1971. 576 с.
8. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука. 1980. 478 с.
9. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. – М.: Наука. 1981. 624 с.
10. Баренблатт Г.И. Автомодельные явления – анализ размерностей и скейлинг. – Долгопрудный. Издательский Дом «Интеллект». 2009. 216 с.
11. D.G. Goodwin, H.K. Moffat, R.L. Speth. Cantera: An object- oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. <http://www.cantera.org>, 2017. Version 2.3.0. doi:10.5281/zenodo.170284.

MODELING THE BURNING PROCESS OF MIXED FUEL COMPOSITIONS BASED ON NITROGEN CONTAINING ENERGETIC COMPOUNDS

L.S. Yanovskii,^{a,b} V.A. Strunin,^b A.V. Baykov,^{a,b*} G.E. Zaslavskii,^b A.S. Surovezhko^a

^a *Central Institute of Aviation Motors*

^b *Institute of Problems of Chemical Physics of RAS*

**avbaykov@ciam.ru*

A mathematical model of the internal ballistics of solid fuel, consisting of a metal combustible high-energy dispersant and a combustible-binder (CB), is presented. Organic compounds containing nitramine, azepine and oxepine groups are considered as dispersants. The presented model is based on the results of recent studies of the authors, according to which the metal contained in the fuel participates in the formation of the heat balance of the condensed phase during fuel combustion.

Key words: *dispersant, metallic fuel, temperature, heat flux, condensed phase, gas phase*

N-2-НИТРОКСИЭТИЛЬНЫЕ И N-2-АЗИДОЭТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТИЛЕН-БИС-(1-ОКСИ-1-ТРИАЗЕН-2-ОКСИДОВ)

Г.А. Смирнов,* П.Б. Гордеев, С.В. Никитин, Г.В. Похвиснева, Т.В. Терникова,
О.А. Лукьянов

*Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, 47.*

**smir@ioc.ac.ru*

Разработаны методы синтеза потенциальных энергоёмких соединений на основе метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксидов), содержащих в качестве заместителей от одной до четырех *N*-нитроксиэтильных групп или от одной до трех *N*-азидоэтильных групп. Методы основаны на нуклеофильном замещении атомов брома в соответствующих *N*-2-бромэтильных производных метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксидов) на нитрокси или азидогруппу, или нитрованием их *N*-2-гидроксиэтильных производных. Ряд полученных соединений представляет также интерес в качестве потенциальных доноров NO в среде живых организмов.

Ключевые слова: метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксиды), нитраты, азиды, нитрование

1-Окси-1-триазен-2-оксиды - сравнительно молодой класс органических соединений. Первые представители его были описаны лишь в конце 80-х годов прошлого века, но к настоящему времени имеются уже сотни работ, посвященные синтезу и исследованию свойств различных производных 1-окси-1-триазен-2-оксидов. Интерес к ним объясняется почти исключительно ожидаемой (и подтвержденной во многих случаях) полезной фармакологической активностью соединений указанного типа. Вместе с тем эти соединения содержат 1-окси-1-триазен-2-оксидный фрагмент, который, как и в *N*-нитраминах (представители которых - гексоген и октоген - являются самыми мощными штатными взрывчатыми веществами) имеет атомы «активного кислорода». Существенно и то, что по расчетной оценке энтальпия образования окситриазеноксидной группы превосходит *N*-нитраминную.

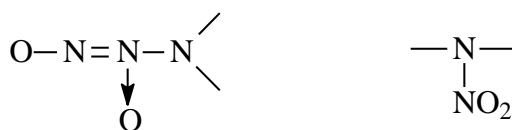


Рисунок 1

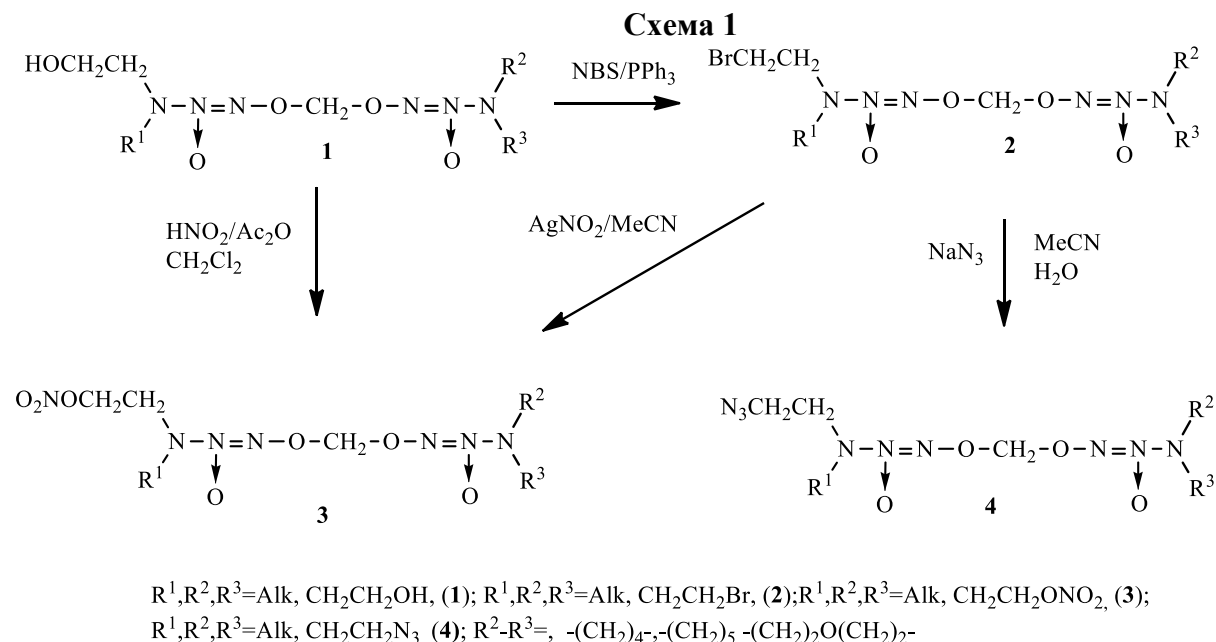
Эти обстоятельства открывают перспективу синтеза в ряду 1-окси-1-триазен-2-оксидов новых высокоэнергоемких соединений.

Цель нашего исследования состояла в синтезе производных 1-окси-1-триазен-2-оксидов, содержащих дополнительные энергоёмкие группы – нитратную и азидную. Некоторые из производных 1-окси-1-триазен-2-оксидов могли бы представить интерес в качестве компонентов энергоёмких композиций вследствие относительно высокой энтальпии образования их ключевых структурных фрагментов и наличия в составе так называемого «активного кислорода».

Одним из направлений нашего исследования была разработка методов синтеза соединений, содержащих два окситриазеноксидных фрагмента, связанных метиленовым

звеном, и содержащих в качестве заместителей *N*-нитроксиэтильные или азидоэтильные группы.

Ранее нами были синтезированы метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксиды) [1], их *N*-β-гидроксиэтильные[2] и *N*-β-галлоидэтильные[3] производные. Эти соединения мы использовали в качестве исходных для получения целевых структур (схема 1).



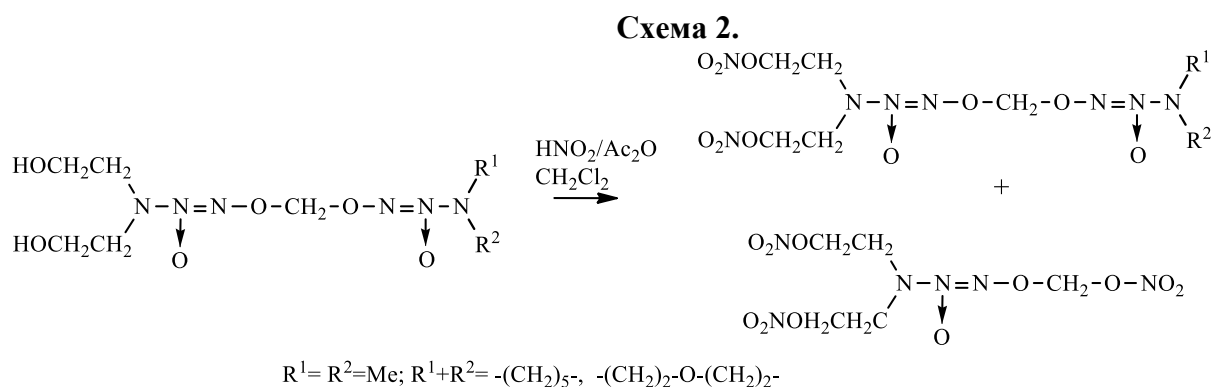
Различные подходы к синтезу были исследованы на примере получения моно *N*-β-нитроксиэтильных производных метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксидов) (МБОТО). Они состояли в нитровании *N*-β-гидроксиэтильных производных МБОТО и реакция нуклеофильного замещения атомов брома в *N*-β-бромэтильных производных МБОТО [4]. Наиболее гладко и с наибольшими выходами желаемые процессы проходили при взаимодействии *N*-β-бромэтильных производных с AgNO₃ в среде ацетонитрила при комнатной температуре в течение 1—2 суток. Выход полученных при этом целевых *N*-β-нитроксиэтильных производных МБОТО составлял, как правило, 85—95%. Почти все они представляли собой густые масла. Был проведен ряд экспериментов, в которых вместо нитрата серебра использовали нитрат натрия или калия в ацетонитриле или диметилформамиде. Таким способом были получены отдельные нитраты с выходами 15—40%. Обнаружено, что исследуемые бромиды не вступают в заметной степени в реакцию с нитратами щелочных металлов при комнатной температуре, реакции проходят только при нагревании (50—70 °С), и помимо продукта нитрования в реакции остается значительное количество непрореагировавшего бромиды.

Помимо нуклеофильного замещения атомов брома на нитратный фрагмент был отработан метод получения *N*-β-нитроксиэтильных производных МБОТО нитрованием их *N*-β-гидроксиэтильных производных смесью дымящей азотной кислоты с уксусным ангидридом в CH₂Cl₂. Выход полученных таким образом нитратов находился в пределах 25—68% [4].

На основе разработанных методов были синтезированы 3,3-бис(2-нитроксиэтильные) [5], 3,3'-бис(2-нитроксиэтильные), 3,3,3'-трис(2-нитроксиэтильные) и 3,3,3', 3'-тетракис(2-нитроксиэтильные) [6] производные МБОТО.

Детальная отработка метода нитрования спиртов проводилась при получении 3,3-бис(2-нитроксиэтильных) производных метилен-бис(1-окситриаз-1-ен-2-оксидов). Особенности структуры молекулы, в частности, чувствительность окситриазеноксидной группы к кислотам, делают данный процесс неоднозначным и накладывают большие

ограничения на выбор нитрующих реагентов. Например, было обнаружено, что использование серно-азотной смеси приводит к полному распаду триазеноксидов. В данной работе при исследовании нитрования диолов смесью азотная кислота – уксусный ангидрид в среде хлористого метилена было изучено влияние температуры и времени выдержки на выход продуктов нитрования. Было найдено, что оптимальной температурой для подобного нитрования является температура $-10 \div -5$ °С. При этом с выходами 26—65% были получены целевые, ранее неизвестные 3,3-бис(2-нитроксиэтильные) производные МБОТО. Определенное влияние на стабильность вышеуказанных динитратов в нитрующей смеси оказывает строение заместителей. Так, продукт, содержащий легко уходящую бензильную группу, начинает претерпевать деструкцию даже при сильном охлаждении, вследствие чего его выделение в полном объеме затруднено и зафиксированный выход сравнительно невысок (менее 30%). При нитровании некоторых диолов помимо целевых продуктов были выделены продукты нитрования лишь одной гидроксильной группы — моонитратов. Для исчерпывающего нитрования диола было увеличено количество нитрующего агента (от 3 до 6 экв.). Однако при длительной экспозиции довольно часто наряду с образованием целевых динитратов наблюдалось образование продукта их дальнейшего деструктивного нитрования - 3,3-бис(2-нитроксиэтил)-1-нитроксиметокси-1-триазен-2-оксида (**5**) (схема 2).



Стоит отметить, что синтезированные таким образом, *N*-β-нитроксиэтильные производные МБОТО представляют интерес как потенциальные доноры NO гибридного типа, содержащие два окситриазеноксидных фрагмента, связанных метиленовым звеном, и от одной до четырех *N*-нитроксиэтильных групп. Эти соединений содержат структурные фрагменты двух известных классов соединений, представители которых являются донорами оксида азота в среде живых организмов, что позволяет ожидать аналогичных полезных свойств и от синтезируемых веществ. Следует отметить, что органические нитраты и функциональные окситриазеноксиды существенно отличаются по скорости генерации NO, что определяет возможность создания соединений с регулируемой в определенном диапазоне благоприятной динамикой образования оксида азота.

Для получения ранее неизвестных *N*-2-азидоэтильных производных метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксидов) с одной, двумя и тремя *N*-β-азидоэтильными группами, было осуществлено нуклеофильное замещение атомов брома в соответствующих *N*-β-бромэтильных производных МБОТО на азидную группу (схема 1).

Обычный метод синтеза органических азидов состоит в нуклеофильном замещении атома галогена на азидную группу под действием азиды натрия. На примере простейших 3-(2-галогидэтильных) производных МБОТО была изучена их реакция с азидом натрия. Было исследовано влияние на протекание этой реакции природы галогена, растворителя, температуры и времени реакции.

Показано, что замещение атома хлора в этой реакции протекает чрезвычайно медленно, поэтому все дальнейшие исследования проводились с *N*-β-бромэтильными производными метилен-бис(1-окситриаз-1-ен-2-оксидов). Было установлено, что в этом

случае наибольший выход азида достигается при кипячении бромида с азидом натрия в смеси ацетонитрил—вода (3 : 1, по объему). Данная методика была использована для синтеза ряда других ранее неизвестных азидов из описанных нами ранее бромидов. Было показано, что в данную в реакцию вступают N-2-бромэтильные производные МБОТО с различными заместителями R¹, R² и R³, и целевые азиды образуются, как правило, с высокими выходами. В ходе дальнейших исследований было установлено, что подобранные условия реакции азидирования пригодны и для синтеза метилен-бис(1-окси-1-триазен-2-оксидов) с двумя 2-азидоэтильными заместителями, как находящимися у одного, так и у разных атомов азота

При использовании в качестве исходного соединения соответствующего *трис-N-β*-бромэтильного производного, было получено *трис (N-β-азидоэтильное)* производное МБОТО [7].

Строение этих веществ доказано на основании спектральных данных и элементного анализа. Соединения указанного типов представляют интерес как потенциальные энергоемкие соединения и/или лекарственные средства (источники оксида азота в среде живых организмов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. А. Смирнов, П. Б. Гордеев, С. В. Никитин, Т. В. Терникова, Г. В. Похвиснева, О. А. Лукьянов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2015**, 1057 [G. A. Smirnov, P. B. Gordeev, S. V. Nikitin, T. V. Ternikova, G. V. Pokhvisneva and O. A. Luk'yanov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **2015**, 64, 1057].
2. Т. В. Терникова, Г. В. Похвиснева, Г. А. Смирнов, П. Б. Гордеев, С. В. Никитин, О. А. Лукьянов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2016**, 2873 [T. V. Ternikova, G. V. Pokhvisneva, G. A. Smirnov, P. B. Gordeev, S. V. Nikitin and O. A. Luk'yanov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **2016**, 65, 2873].
3. Г. А. Смирнов, П. Б. Гордеев, С. В. Никитин, Т. В. Терникова, Г. В. Похвиснева, О. А. Лукьянов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, 1234 [G. A. Smirnov, P. B. Gordeev, S. V. Nikitin, T. V. Ternikova, G. V. Pokhvisneva, O. A. O. A. Luk'yanov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **2017**, 66, 1234].
4. С. В. Никитин, Г. В. Похвиснева, Т. В. Терникова, П. Б. Гордеев, И. М. Чистохвалов, Г. А. Смирнов, О. А. Лукьянов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2018**, 1445. [S. V. Nikitin, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, P. B. Gordeev, I. M. Chistokhvalov, G. A. Smirnov and O. A. Luk'yanov (*Rus. Chem. Bull. (Int. Ed)* **2018**, 67, (8), 1445]
5. Г. В. Похвиснева, П. Б. Гордеев, С. В. Никитин, Г. А. Смирнов, Т. В. Терникова, О. А. Лукьянов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2018**, 1655. [G. V. Pokhvisneva, P. B. Gordeev, S. V. Nikitin, G. A. Smirnov, T. V. Ternikova and O. A. Luk'yanov (*Rus. Chem. Bull. (Int. Ed)* **2018**, 67, (9), 1665]
6. Г. А. Смирнов, П. Б. Гордеев, С. В. Никитин, Г. В. Похвиснева, Т. В. Терникова, И. М. Чистохвалов, О. А. Лукьянов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2018**, 1662. [G. A. Smirnov, P. B. Gordeev, S. V. Nikitin, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, I. M. Chistokhvalov and O. A. Luk'yanov (*Rus. Chem. Bull. (Int. Ed)* **2018**, 67, (9), 1662]
7. Г. А. Смирнов, П. Б. Гордеев, С. В. Никитин, Г. В. Похвиснева, Т. В. Терникова, И. М. Чистохвалов, О. А. Лукьянов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2018**, 2010. [G. A. Smirnov, P. B. Gordeev, S. V. Nikitin, G. V. Pokhvisneva, T. V. Ternikova, I. M. Chistokhvalov and O. A. Luk'yanov (*Rus. Chem. Bull. (Int. Ed)* **2018**, 67, (11), 2010].

**N-2-NITROXYETHYL AND N-2-AZIDOETHYL DERIVATIVES OF
METHYLENE BIS-(1-OXY-1-TRIAZENE-2-OXIDES)**

Gennady A. Smirnov,* Pavel B. Gordeev, Sergey V. Nikitin, Tatyana V. Ternikova,
Galina V. Pokhvisneva, Oleg A. Luk`yanov,

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

*smir@ioc.ac.ru

Methods have been developed for the synthesis of N- (2-nitroxyethyl) derivatives of methylene bis (1-hydroxy-1-triazene-2-oxides) containing one to four N-nitroxyethyl groups as substituents. The methods are based on nucleophilic substitution of bromine atoms in the corresponding N-2-bromoethyl derivatives of methylene bis (1-hydroxy-1-triazene-2-oxides) or by nitration of their N-2-hydroxyethyl derivatives. A method has been developed for the synthesis of N-2-azidoethyl derivatives of methylene bis (1-hydroxy-1-triazene-2-oxides) with one or more 2-azidoethyl groups, based on nucleophilic substitution of bromine atoms in the corresponding 2-bromoethyl derivatives of methylene bis (1-hydroxy-1-triazene-2-oxides) per azide group.

Key words: *methylene bis(1-hydroxy-1-triazene-2-oxides), nitrates, azides, nitration*

4-НИТРОПИРАЗОЛИН-5-ОНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ФУНГИЦИДОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

И.Б. Крылов,^{a,b*} А.С. Будников,^{a,b} Е.Р. Лопатьева,^a А.О. Терентьев^{a,b}

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

^b Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, 143050, Россия, Московская обл., Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5
[*krylovigor@yandex.ru](mailto:krylovigor@yandex.ru)

4-Нитропиразолин-5-оны синтезированы нитрованием 3,4-дизамещенных или 1,3,4-тризамещенных пиразолин-5-онов системой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{NaNO}_2$ при комнатной температуре. Открыта выраженная фунгицидная активность полученных продуктов по отношению к фитопатогенным грибам, которая сопоставима или превосходит активность современных коммерческих действующих веществ (триадимефон, крезоксим-метил, флуконазол, клотримазол). Полученные результаты открывают перспективу разработки нового химического класса фунгицидов, который может быть полезен для контроля фитопатогенов, резистентных к известным типам химических средств защиты растений.

Ключевые слова: 4-нитропиразолин-5-оны, пиразолоны, железа (III) нитрат, защита растений, фунгициды

Пиразолоны являются широко известным классом биологически активных гетероциклических соединений, прежде всего благодаря анальгетическим, противовоспалительным и жаропонижающим средствам на их основе (метамизол, аминофеназон, феназон, пропифеназон, фенилбутазон). Опубликованы данные о пиразолонах с противовирусной, HNO-донорной, противораковой и антимикробной активностью. В настоящей работе 4-нитропиразолин-5-оны были открыты как принципиально новый класс соединений с выраженной фунгицидной активностью по отношению к широкому спектру фитопатогенных грибов [1]. Целевые соединения были синтезированы нитрованием 3,4-дизамещенных или 1,3,4-тризамещенных пиразолин-5-онов системой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{NaNO}_2$ при комнатной температуре (Рисунок 1).



Рисунок 1. Графический реферат работы.

Полученные 4-нитропиразолин-5-оны сопоставимы или превосходят по своей активности действующие вещества из основных коммерческих классов. В качестве эталонов были использованы триадимефон, клотримазол, флуконазол (представители азол-содержащих фунгицидов) и крезоксим-метил (представитель стробилуриновых

фунгицидов). 4-Нитропиразолин-5-оны были протестированы в соответствии со стандартной методикой против шести распространенных фитопатогенных грибов, наносящих серьезный ущерб сельскому хозяйству: *V.i.* - *Venturia inaequalis*, *R.s.* - *Rhizoctonia solani*, *F.o.* - *Fusarium oxysporum*, *F.m.* - *Fusarium moniliforme*, *B.s.* - *Bipolaris sorokiniana*, *S.s.* - *Sclerotinia sclerotiorum*.

Следует отметить важность принципиальной структурной новизны открытых фунгицидов. Актуальной проблемой защиты растений, в том числе от фитопатогенных грибов, является развитие резистентности фитопатогенов к известным классам действующих веществ. Несмотря на значительный и постоянно расширяющийся ассортимент фунгицидных препаратов, подавляющее большинство вводимых в практику соединений относятся к уже известным классам со старым механизмом действия, поэтому риск развития перекрестной резистентности к таким веществам остается высоким. Именно открытие принципиально новых по химической структуре и механизму действия фунгицидов представляет крайне актуальную и сложную научную задачу. Открытие фунгицидных 4-нитропиразолин-5-онов, совершенное в настоящей работе, может стать основой для развития такого нового класса эффективных фунгицидных действующих веществ. Действительно, 4-нитропиразолин-5-оны не только не имеют структурного сходства с известными фунгицидными соединениями, но также сильно отличаются от нитросоединений с другими типами антимикробной активности, примеры которых приведены ниже (рисунок 2).

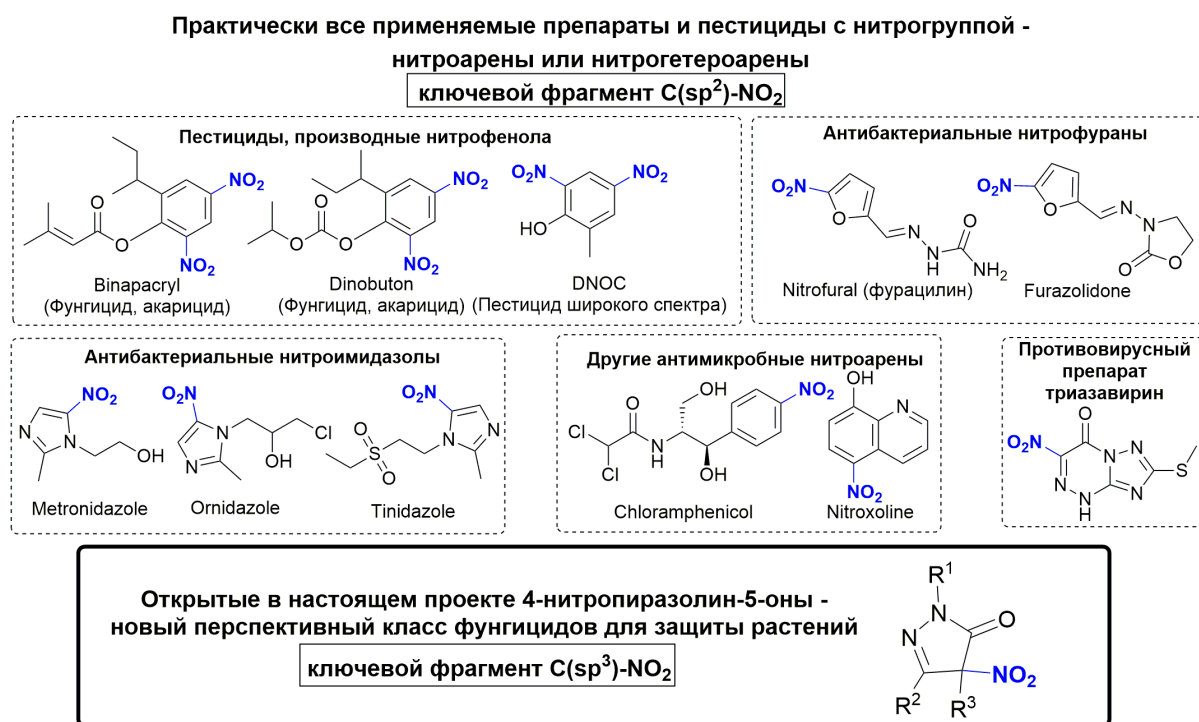


Рисунок 2. Структуры применяемых пестицидов и лекарственных нитросоединений в сравнении с 4-нитропиразолин-5-онами.

Подавляющее большинство применяемых медицинских препаратов и пестицидов, содержащих нитрогруппу, являются нитроаренами или нитрогетероаренами с ключевым фрагментом C(sp²)-NO₂. Открытые в настоящем проекте фунгицидные 4-нитропиразолин-5-оны содержат специфический по свойствам C(sp³)-NO₂ фрагмент [1]. Известные антибактериальные нитроимидазолы (Тинидазол, Орнидазол) и нитрофураны (Фуразолидон) не проявляют активности против фитопатогенных грибов, характерной для синтезированных 4-нитропиразолин-5-онов, что было экспериментально подтверждено в дополнительных экспериментах по стандартной методике (измерение подавления

радиального роста мицелия в чашках Петри, концентрация испытуемых веществ в питательной среде 30 мг/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krylov I. B., Budnikov A. S., Lopat'eva E. R., Nikishin G. I., Terent'ev A. O., *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 5922-5933.

4-NITROPYRAZOLIN-5-ONES – A NEW CLASS OF FUNGICIDES FOR CROP PROTECTION

Igor B. Krylov,^{a,b} Alexander S. Budnikov,^{a,b} Elena R. Lopat'eva^a, and Alexander O. Terent'ev^{a,b}

^a *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia*

^b *All-Russian Research Institute for Phytopathology, Moscow Region, Russia*

*krylovigor@yandex.ru

4-Nitropyrrolidin-5-ones were synthesized by nitration of 3,4-disubstituted of 1,3,4-trisubstituted pyrazolin-5-ones at room temperature employing the Fe(NO₃)₃/NaNO₂ system. The method demonstrated selectivity towards position 4 of pyrazolin-5-ones even in the presence of NPh and allyl substituents, which are sensitive to nitration. It was shown that other systems containing Fe(III) and nitrites, namely Fe(ClO₄)₃/NaNO₂, Fe(ClO₄)₃/t-BuONO, and Fe(NO₃)₃/t-BuONO, are also effective. Presumably, Fe(III) ions oxidized nitrite (NaNO₂ or t-BuONO) to form nitrogen dioxide that served as the nitrating agent for pyrazolin-5-ones. The synthesized 4-nitropyrrolidin-5-ones were discovered to be a new class of fungicides. Their *in vitro* activity against phytopathogenic fungi was comparable or even superior to commercial fungicides (fluconazole, clotrimazole, triadimefon, kresoxim-methyl). Reported results represent a promising starting point for the development of a new type of plant protection agents that are easily synthesized from widely available reagents.

Key words: 4-nitropyrrolidin-5-ones, pyrazolones, iron (III) nitrate, crop protection, fungicides

АЛКОКСИ-NNO-АЗОКСИ-ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОПИРАЗОЛОВ И НИТРАМИНОВ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

И.Н. Зюзин,* А.И. Казаков, Д.Б. Лемперт, А.В. Набатова

*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Россия, г. Черноголовка
Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.*

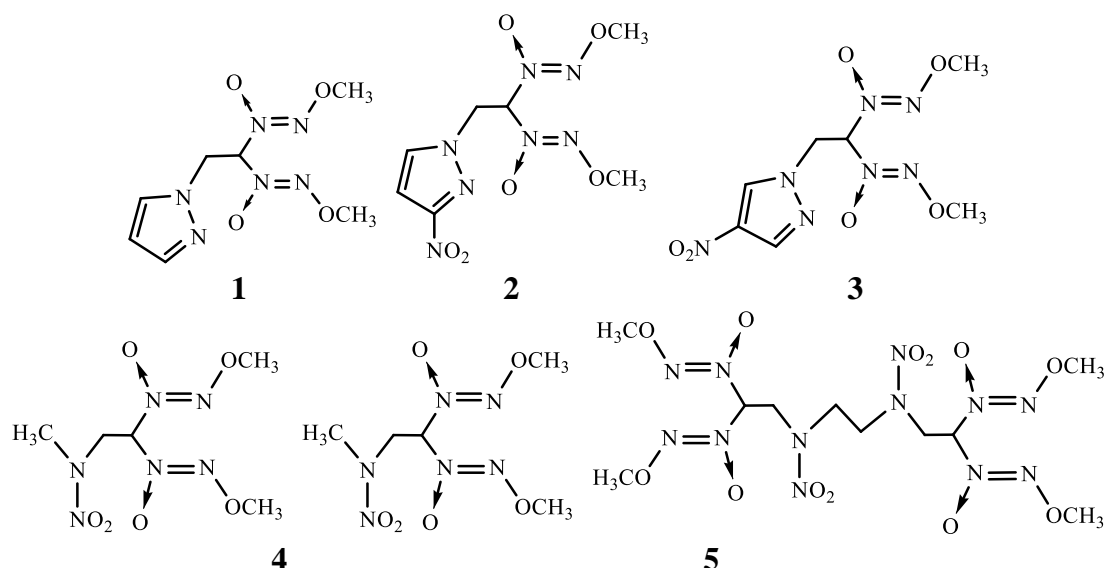
**zyuzin@icp.ac.ru*

Экспериментально измерены энтальпии образования (ΔH°_f) 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильных производных пиразола, 3-нитропиразола и 4-нитропиразола (**1-3**) (273.6 ± 6.7 , 231.0 ± 3.3 и 213.8 ± 7.9 кДж/моль). На основании этих величин определен вклад замены атома Н у атомов N в гетероциклах на группу $\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Me})_2$ (151.9 кДж/моль), с помощью которого вычислены ΔH°_f некоторых известных и гипотетических производных энергоемких гетероциклов. Также определены ΔH°_f 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана (**4**) и 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана (**5**) (87.7 ± 3.9 и 283.8 ± 6.2 кДж/моль). Расчетным путем установлено, что нитрамин **5** и 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3,4-динитропиразол (**6**) представляют некоторый интерес в качестве газифицирующих компонентов смесевых твердых ракетных топлив в составах с активным связующим без металлического горючего.

Ключевые слова: алкокси-NNO-азоксисоединения, нитропиразолы, нитрамины, энтальпия образования, смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ)

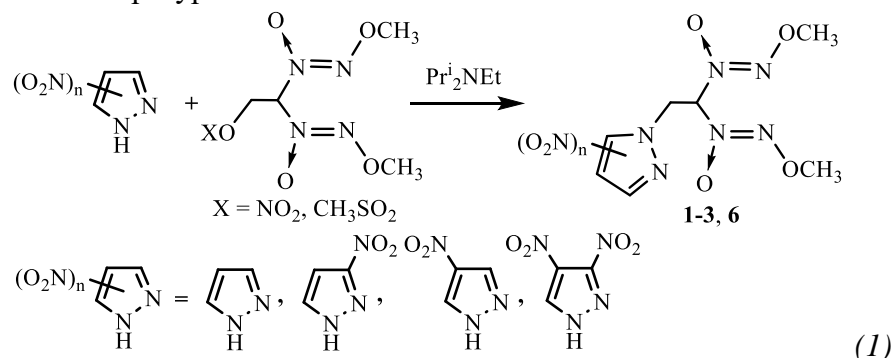
Алкокси-NNO-азоксисоединения (ААС) предложены как перспективные компоненты энергетических материалов [1-5], поскольку имеют одинаковый с нитраминами элементный состав, но превосходят их по энтальпии образования [6]. Кроме того, простейшие ААС обладают высокой термической [7] и химической стабильностью [8-10]. Комбинация разнотипных энергонасыщенных групп резко расширяет возможности поиска новых энергоемких соединений. В связи с этим отдельный интерес представляют энергоемкие соединения (ЭС), в молекулах которых алкоксиазокси группы сочетаются с нитраминными группами или энергетическими гетероциклами, с нитропиразолами в частности.

В данной работе впервые экспериментально измерены стандартные энтальпии образования (ΔH°_f) 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильных производных пиразола, 3-нитропиразола и 4-нитропиразола (**1-3**), а также 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана (**4**) и 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана (**5**). На основании этих данных вычислены ΔH°_f некоторых известных и гипотетических производных энергоемких гетероциклов. Термодинамическим анализом оценена перспектива применения соединений **1-5** некоторых других ААС качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ).

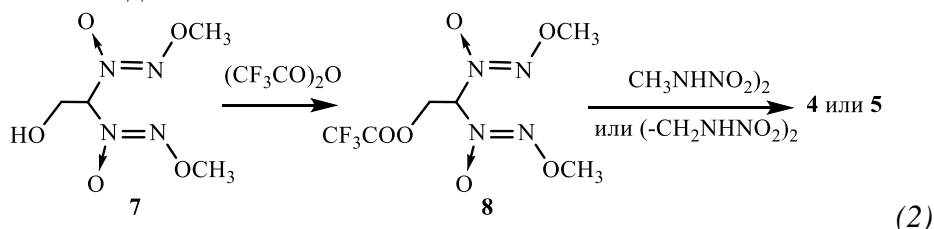


1. Синтез исходных компонентов и их очистка

Соединения **1-3**, а также 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3,4-динитропиразол (**6**) синтезировали по известным методикам [2] и очищали двух-трехкратной перекристаллизацией. Из двух возможных полиморфных модификаций соединения **3**, отличающихся температурой плавления (124 и 148 °С) и ИК спектрами [2], выбрали α -модификацию с температурой плавления 124 °С.



Известные соединения **4** и **5** [11] синтезировали модифицированным однореакторным методом [12] из 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола (**7**) с промежуточным получением его трифторацетата (**8**). Трифторацетат (**8**) гидролитически нестабилен, поэтому в реакции с метилнитрамом и этилендинитрамом его использовали без выделения.



Образцы соединений **1-5** чистили дополнительно двукратной перекристаллизацией из разных растворителей и сушкой на воздухе на горячей платформе (100 °С) в течение суток. Плотность соединения **5** (1.51 г/см³ при 18 °С) измеряли методом флотации в смеси четыреххлористого углерода и дихлорэтана.

2. Экспериментальное определение стандартных энтальпий образования

Калориметрическое измерение теплоты сгорания соединений **1-5** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции Института химической физики РАН [13]. Условия проведения экспериментов и обсчет полученных результатов приведены в работе [14]. Стандартные энтальпии сгорания ΔH°_c и образования ΔH°_f соединений **1-5**:

для соединения **1** -4743.1 ± 6.6 и 273.6 ± 6.6 кДж/моль;

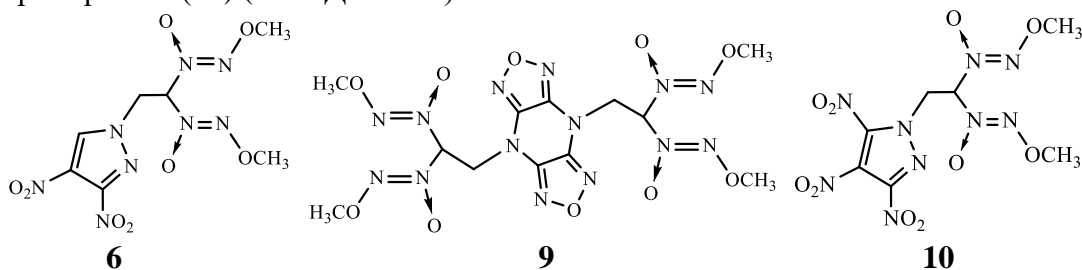
для соединения **2** -4557.8 ± 4.3 и $231.1 \pm$ кДж/моль;

для соединения **3** -4540.7 ± 8.1 и 214.0 ± 8.1 кДж/моль.

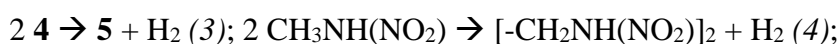
для соединения **4**: -3770.2 ± 3.9 , $= 87.7 \pm 3.9$ кДж/моль.

для соединения **5**: -7363.0 ± 6.2 , $= 283.8 \pm 6.2$ кДж/моль.

На основании полученных значений ΔH°_f соединений **1-3** и известных ΔH°_f исходных пиразолов [15] определен вклад замены атома Н у атомов N в гетероциклах на группу $\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Me})_2$ (151.9 кДж/моль). С помощью этого параметра вычислены величины ΔH°_f ранее синтезированных соединений **6** [2] (272 кДж/моль) и **9** [4] (728 кДж/моль), а также гипотетического 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3,4,5-тринитропиразола (**10**) (244 кДж/моль).



Энтальпия образования соединения **5** оказалась аномально высокой. Это особенно наглядно видно из энтальпии гипотетической изодесмической реакции дегидроконденсации (сдвигания) по группам CH_3 (**3**) ($\Delta H_p = 108.4$ кДж/моль) при сравнении с аналогичными реакциями первичных (**4**) и вторичных нитраминов (**5**) ($\Delta H_p = 42.6$ и 56.0 кДж/моль соответственно). При расчете ΔH°_p изодесмических реакции (**4**) и (**5**) использовали известные значения ΔH°_f нитраминов [16].

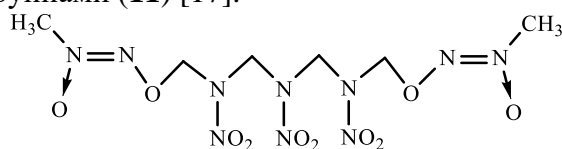


Столь большое различие требует объяснения. Прежде всего, аддитивные методы расчетов (в частности, методы изодесмических реакций и групповых вкладов) хорошо работают для соединений в газовой фазе, а также для малополярных веществ в жидкой и твердой фазах. Другая возможная причина связана с относительно низкой ΔH°_f N,N'-динитроэтилендинитрамина [16], обусловленной цепочкой прочных водородных связей. Отсюда практический вывод: расчетные ΔH°_f годятся только для предварительной оценки энергетической эффективности новых соединений, а для наиболее перспективных из них ΔH°_f необходимо определять экспериментально.

3. Энергетические возможности соединений **4-6, 9, 11** в качестве потенциальных компонентов СТРТ

Ранее термодинамические расчеты гетероциклических ААС **1-3, 6, 9** в качестве компонентов ракетных топлив показали, что некоторый интерес могут представлять только соединения **6** и **9** [1]. Из-за невысокого содержания кислорода соединения **6** и **9** эффективны только в составах СТРТ с активным связующим и перхлоратом аммония, без металла и при ограничении доли органического ВВ, т.е. как газифицирующие компоненты (альтернатива

октогену). Ту же нишу могли бы занять нитрамины **4** и **5**, а также еще один нитрамин с алкокси-NNO-азокси-группами (**11**) [17].



11

Параметры соединений **4-6, 9, 11**, принятые для термодинамических расчетов СТРТ, приведены в табл. 1, а результаты расчетов представлены на рис.1. В табл. 2 приведены характеристики композиций СТРТ (удельный импульс I_{sp} , температура горения T_c , плотность ρ , эффективный импульс для третьей ступени ракетных систем $I_{ef}(3) = I_{sp} + 25 \cdot (\rho - 1.7)$ [19]) с максимально достижимыми величинами $I_{ef}(3)$.

Таблица 1. Параметры соединений **4-6, 9** и **11** для термодинамических расчетов СТРТ

Соединение	Брутто-формула	ΔH_f^0 , кДж/кг	ρ , г/см ³	α ***	N%	H%
4	C ₅ H ₁₂ N ₆ O ₆	348	1.526 [17]	0.38	33.3	4.8
5	C ₁₀ H ₂₂ N ₁₂ O ₁₂	565	1.51	0.39	33.5	4.4
6 [2]	C ₇ H ₁₀ N ₈ O ₈	842*	1.58**	0.42	33.5	3.0
9 [4]	C ₁₂ H ₁₈ N ₁₄ O ₁₀	1404*	1.55**	0.30	37.8	3.5
11 [18]	C ₆ H ₁₄ N ₁₀ O ₁₀	175*	1.628 [8]	0.53	36.3	3.7
Октоген	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	295	1.900	0.67	37.8	2.7

* Расчетная величина ΔH_f^0 ; ** Значения плотности при комнатной температуре получены делением ρ (100К) [2, 18] на 1.035; *** α – коэффициент насыщенности кислородом, для соединений с брутто-формулой C_aH_bF_cN_dO_e $\alpha = (2e+c)/(4a+b)$.

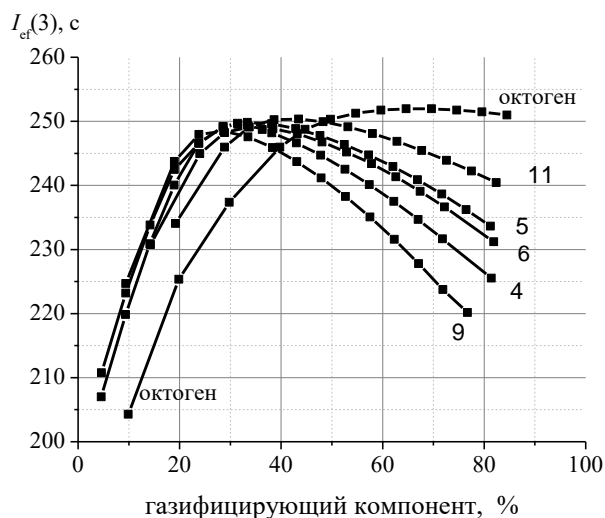


Рисунок 1. Зависимость величины $I_{ef}(3)$ от природы газифицирующего компонента (октоген или **4-6, 9, 11**) и его содержания в составах СТРТ с активным связующим (19±0.1 об. %) и NH₄ClO₄ (остальное)

На рис. 1 видно, что максимальные величины $I_{ef}(3)$ в составах с октогеном обеспечиваются при очень высоком и опасном содержании октогена (60 ÷ 70 %), а при снижении его доли до относительно безопасных 25 ÷ 35 % существенно снижает $I_{ef}(3)$. В случае соединений **4-6, 9, 11** оптимум по $I_{ef}(3)$ достигается при снижении доли газифицирующего компонента до 25 ÷ 45% и немного уступают составу с 70 % октогена (4.5 ÷ 6.4 с). При ограничении содержания органического ВВ величиной 40 % составы с

любым из соединений **4-6, 9, 11** по $I_{ef}(3)$ превосходят состав с октогеном, а при ограничении в 30 % выигрыш компонентов **4-6, 9, 11** у октогена уже превышает $10 \div 12$ с.

Таблица 2. Энергетические характеристики композиций СТРТ без металла, оптимизированных по величине $I_{ef}(3)$, содержащих 19 ± 0.15 об. % активного связующего, газифицирующий компонент (соединения **4-6, 9, 11** или октоген) и NH_4ClO_4 (остальное)

Соединение		Связующее		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
№	%	%	об. %				
4	33.4	16.6	19	1.704	3140	249.3	249.4
5	31.4	16.6	19	1.706	3160	249.7	249.9
6	38.4	16.6	19	1.709	3200	248.7	248.9
9	28.7	16.3	19	1.730	3170	247.6	248.5
11	43.4	16.6	19	1.715	3170	250.0	250.4
Октоген	69.6	15.4	19	1.830	3220	251.8	254.9
	40	15.2	19	1.844	3145	246.0	249.6

Соединение **11** по элементному составу, величине α и плотности (табл. 1) занимает промежуточное положение между соединениями **4, 5** и октогеном. Это вполне естественно, поскольку середина молекулы **11** представляет собой три четверти разомкнутой молекулы октогена. По $I_{ef}(3)$ соединение **11** немного (на $1.5 \div 2$ с) превосходит производные энергетических гетероциклов **6, 9** (табл. 2) и на 0.5 с – соединение **5**, но оптимум достигается при большем содержании газифицирующего компонента **11** (на $10 \div 12$ %).

При более детальном сравнении соединений с 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильными группами производные нитрамино **4, 5** по $I_{ef}(3)$ хоть немного (на $1 \div 2$ с), но превосходят производные энергетических гетероциклов **6, 9** (табл. 2). Увеличение доли водорода в компоненте в достаточной мере компенсирует снижение ΔH^0_f (табл. 1). Дополнительным преимуществом соединения **5** может оказаться его очень низкая растворимость в большинстве органических растворителей и, как следствие, можно прогнозировать низкую растворимость газифицирующего компонента **5** в активном связующем.

Итак, впервые экспериментально измерены стандартные энтальпии 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильных производных пиразола, 3-нитропиразола и 4-нитропиразола (**1-3**) (273.6 ± 6.7 , 231.0 ± 3.3 и 213.8 ± 7.9 кДж/моль). На основании этих величин определен вклад замены атома Н у атомов N в гетероциклах на группу $\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Me})_2$ (151.9 кДж/моль), с помощью которого вычислены ΔH^0_f некоторых известных и гипотетических производных энергоемких гетероциклов. Также определены ΔH^0_f 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана (**4**) и 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана (**5**) (87.7 ± 3.9 и 283.8 ± 6.2 кДж/моль). Расчетным путем установлено, что нитрамин **5** и 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3,4-динитропиразол (**6**) представляют некоторый интерес в качестве газифицирующих компонентов СТРТ в составах с активным связующим без металлического горючего. Применение этих двух соединений в качестве газифицирующих компонентов вместо октогена в смесевых твердых ракетных топливах с активным связующим и перхлоратом аммония при ограничении доли органического взрывчатого вещества (не выше 30-35%) позволяет достичь существенно более высокой (на 5-10 с) величины эффективного импульса на третьей ступени.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов...") при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий...», тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов... »).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И. Н., Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Вацадзе И. А., Курочкина Л. С., Набатова А. В. *Физика горения и взрыва*, **2019**, 55, 92–99.
2. Зюзин И. Н., Далингер И. Л., Супоницкий К. Ю. *Химия гетероцикл. соединений*, **2017**, 53, 702–709.
3. Зюзин И. Н. *Журн. орган. химии*, **2015**, 51, 187–191.
4. Zuzin I. N., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. V. *J. Heterocycl. Chem.*, **2012**, 49, 561–565.
5. Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, 2108–2109.
6. Кирпичев Е. П., Зюзин И. Н., Авдонин В. В., Рубцов Ю. И., Лемперт Д. Б. *Журн. физ. химии*, **2006**, 80, 1543–1546.
7. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1988**, 1506–1509.
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. *Журн. общ. химии*, **2010**, 80, 1473–1475.
9. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. *Кинетика и катализ*, **2011**, 52, 19–27.
10. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. *Журн. общ. химии*, **2012**, 82, 947–951.
11. Марченко Г. А., Мухаметзянов А. С., Целинский И. В., Ермошкин А. С. *Журн. орган. химии*, 1985, 21, 1429–1431.
12. Зюзин И.Н. *Журн. прикл. химии*, **2009**, 82, 1647–1649.
13. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. *Горение и взрыв*, **2014**, 7, 260–270.
14. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С., Набатова А.В., Дашко Д.В., Степанов А.И. *Физика горения и взрыва*, **2018**, 54, 27–38.
15. Lebedev V. P., Matyushin Y. N., Inozemtcev Y. O., Dalinger I. L., Shevelev S. A., Fomenkov I. V. *Energetic Materials; Production, Processing and Characterization: 29th Intern. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG*, **1998**, P180.1–13.
16. Kostikova L. M., Miroshnichenko E. A., Matyushin Y. N. *Energetic materials: analysis, diagnostics and testing: 31st Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG*, **2000**, P 50.1–11.
17. Зюзин И. Н., Головина Н. И., Федоров Б. С., Шилов Г. В., Нечипоренко Г. Н. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2003**, 726–728.
18. Чертанова Л. Ф., Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Марченко Г. А., Сопин В. Ф. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1989**, 1200–1202.
19. Павловец Г., Цуцуран В. *Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив*. М., Изд-во Министерства обороны, **2009**.

ALKOXY-NNO-AZOXY DERIVATIVES OF NITROPYRAZOLES AND NITRAMINES. SYNTHESIS, THERMOCHEMICAL AND ENERGY CHARACTERISTICS

Igor N. Zyuzin,* Anatolii I. Kazakov, David B. Lempert, Albina V. Nabatova

Institute of Problems of Chemical Physics, RAS

**zyuzin@icp.ac.ru*

The enthalpies of formation (ΔH°_f) of the 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)ethyl derivatives of pyrazole, 3-nitro-, and 4-nitropyrazole (**1-3**) were measured experimentally (273.6 ± 6.7 , 231.0 ± 3.3 и 213.8 ± 7.9 kJ/mol). These enthalpy values were used to determine the contribution of the replacement of the H atoms at the N atoms in the heterocycles by $\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Me})_2$ groups (151.9 kJ/mol). Also were measured ΔH°_f of the 1,1-bis(methoxy-NNO-azoxy)-3-nitro-3-azabutane (**4**) and 1,1,8,8-tetrakis(methoxy-NNO-azoxy)-3,6-dinitro-3,6-diazaoctane (**5**) (87.7 ± 3.9 and 283.8 ± 6.2 kJ/mol). It was found by calculation that nitramine **5** and 1-(2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)ethyl-3,4-dinitropyrazole (**6**) are of some interest as gasifying components of solid composite propellants with active binder without metal.

Key words: *alkoxy-NNO-azoxy, nitropyrazoles, nitramines, enthalpy of formation, solid composite propellants (SCPs)*

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОРАСПАДА НИТРОБЕНЗОЛА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛ-, ГИДРОКСИ- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Е.В. Николаева,^{a*} Д.В. Чачков,^b А.Г. Шамо́в,^a Г.М. Храпковский^a

^a Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

^b Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиал Федерального научного центра «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», 420111, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31
*nikol_ek@mail.ru

С использованием методов функционала плотности исследованы механизмы газофазного мономолекулярного термораспада нитробензола и его замещенных метил-, гидроксид- и аминопроизводных. Для нитробензола и 2-нитротолуола оценены аррениусовские параметры реакций при различных температурах.

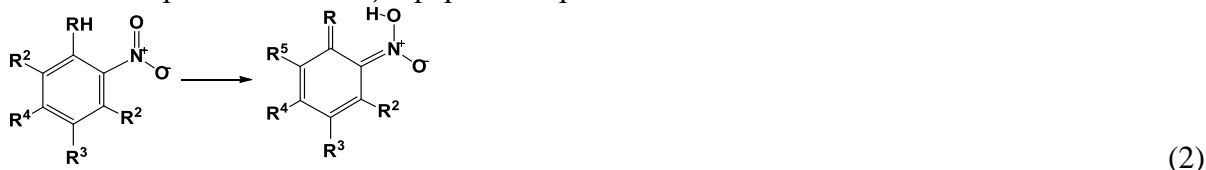
Ключевые слова: механизм реакции, аррениусовские параметры, термический распад, ароматические нитросоединения, квантово-химический расчет

Известно, что все высокоэнергетические вещества, к которым относятся и нитросоединения, способны самопроизвольно разлагаться при сравнительно невысоких температурах. Именно поэтому на протяжении многих лет проводятся исследовательские работы не только по получению, но и изучению химической стойкости нитросоединений различных классов, механизмов реакций термического разложения, а также по совершенствованию методов таких исследований и расчетов термодинамических характеристик. Несмотря на это для большинства ароматических нитросоединений нет единой трактовки механизма термодеструкции. Термический распад ароматических нитросоединений в газообразном состоянии протекает достаточно сложно, что затрудняет получение надежных кинетических данных, отвечающих первичному акту реакции. В работах разных авторов встречаются часто довольно большие различия в значениях активационных параметров [1,2]. Например, для нитробензола в обобщающей работе Г.Б. Манелиса и соавторов [3] приводятся значения энергии активации (ΔE^\ddagger) 291.6 ± 5.9 кДж/моль и $\lg A = 17.3 \pm 0.3$ с⁻¹ (T = 683-753 K), в статье А.С. Gonzalez и его коллег [4] $\Delta E^\ddagger = 285.3 \pm 7.1$ кДж/моль ($\Delta H^\ddagger = 298.7 \pm 8.4$ кДж/моль) и $\lg A = 15.5 \pm 0.5$ с⁻¹ (1100-1250 K), а по данным W. Tsang и соавторов [5] $\Delta E^\ddagger = 274.6$ кДж и $\lg A = 15.3$ с⁻¹ (1070-1180 K). Для 2-нитротолуола $\Delta H^\ddagger = 172.8$ кДж/моль (300-350°C) [2,6], $\Delta H^\ddagger = 201.6 \pm 3$ кДж/моль (400-450°C) [3]; $\Delta H^\ddagger = 206.2$ кДж/моль [7] или 247.8 кДж/моль (797-907°C) [8]; $\Delta H^\ddagger = 270.5 \pm 9.2$ кДж/моль (827-977°C) [4]. Объяснить такие различия в рамках единого механизма термического разложения довольно сложно, т.к. учет температурной зависимости энтальпии (энергии) активации не объясняет наблюдаемого различия.

Общепринято, что газофазное термическое разложение нитробензола и его *пара*- и *мета*-замещенных нитротолуолов, нитрофенолов и нитроанилинов протекает по радикальному механизму с разрывом связи CN на первичной стадии:



Для *o*-замещенных нитроаренов наиболее вероятным каналом термодеструкции является образование их *аци*-форм на первичной стадии:



Однако, как наличие упомянутых выше разноречивых кинетических данных, так и подробные квантово-химические расчеты говорят о том, что не все так однозначно.

Нами были проведены квантово-химические исследования методами функционала плотности альтернативных механизмов термического газофазного распада нитробензола, всех замещенных нитротолуолов (2-, 3-, 4-нитротолуолов; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-динитротолуолов; 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,3,4-тринитротолуолов), нитроанилинов (2-, 3-, 4-нитроанилинов; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-динитроанилинов; 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,3,4-тринитроанилинов) и нитрофенолов (2-, 3-, 4-нитрофенолов; 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-динитрофенолов; 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,3,4-тринитрофенолов) [9-15]. Расчеты проводились методами функционала плотности (B3LYP, wB97XD, CAM-B3LYP, MN12L, PBE0) и наборов базисных функций (6-31G(d,p), 6-31+G(2df,p)). Подробно методика проведения наших исследований и выбора метода расчета описаны в наших работах [1,16].

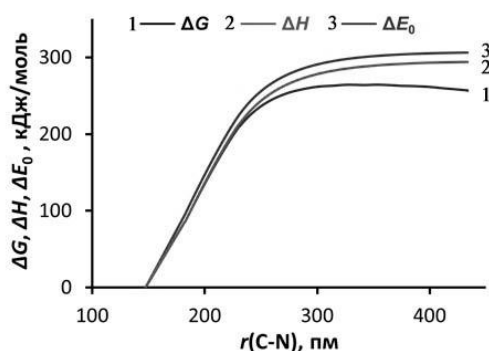


Рисунок 1. Расчетные данные по изменению свободной энергии Гиббса (1), энтальпии (2) и электронной энергии (3) реакции гомолитического разрыва связи CN в нитробензоле, полученные с использованием метода B3LYP/6-31G(d,p). За ноль по оси ординат приняты значения, отвечающие молекуле нитробензола.

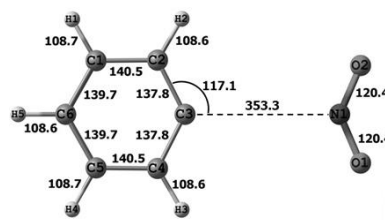


Рисунок 2. Геометрические параметры переходного состояния реакции гомолитического разрыва связи CN в нитробензоле, найденные с использованием методики поиска максимума на поверхности свободной энергии Гиббса методом B3LYP/6-31G(d,p) (длины связи в пм, углы в градусах).

Наиболее сложной проблемой является определение структуры переходного состояния (ПС) реакции радикального распада нитросоединений [15]. Реакции рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи, как правило, являются безактивационными, т.е. профиль сечения их поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции не имеет выраженного максимума, отвечающего ПС. Это делает невозможным использование классического варианта теории ПС для определения константы скорости и аррениусовских параметров реакции. В то же время существуют различные альтернативные варианты расчета кинетических параметров гомолитического разрыва связи в молекуле. В нашей работе для расчета структуры ПС реакции гомолитического разрыва связи CN в нитробензоле мы использовали методику поиска максимума на поверхности свободной энергии Гиббса (на кривых изменения электронной энергии и энтальпии в ходе реакции максимум отсутствует, Рис. 1). Для этого в каждой точке спуска по координате реакции образования связи CN при взаимодействии нитроксильного и фенильного радикалов (обратный процесс реакции разрыва связи CN)

проводился расчет частот колебаний, ортогональных пути реакции. Найденная структура максимума принималась за структуру ПС указанной реакции. Геометрические параметры ПС по данным метода B3LYP/6-31G(d,p) представлены на Рис. 2. Близкие значения геометрических параметров предсказывают и другие использованные в работе методы расчета.

Сравнение расчетных значений аррениусовских параметров реакции гомолитического разрыва связи CN с наиболее надежными экспериментальными данными в целом подтверждает радикальный механизм первичного акта термического распада нитробензола. Однако он не исключает возможности реализации альтернативных нерадикальных процессов.

Таблица 1. Значения аррениусовских параметров (энергии активации (ΔE^\ddagger , кДж/моль), предэкспоненциальных множителей ($\lg A$, л.е.) и констант скоростей (k , с^{-1})) реакции гомолитического разрыва связи CN при различных температурах.

T, K	B3LYP/6-31G(d,p)			wB97XD/6-31G(d,p)			PBE0/6-31G(d,p)		
	ΔE^\ddagger	$\lg A$	k	ΔE^\ddagger	$\lg A$	k	ΔE^\ddagger	$\lg A$	k
673	295.4	18.0	$1.2 \cdot 10^{-5}$	311.7	17.8	$4.0 \cdot 10^{-7}$	301.2	17.1	$5.2 \cdot 10^{-7}$
1073	298.7	18.2	$4.5 \cdot 10^3$	315.1	18.0	$4.6 \cdot 10^2$	304.6	17.3	$3.0 \cdot 10^2$

Таблица 2. Активационные параметры (АП) – энтальпии (ΔH^\ddagger , кДж/моль), энергии (ΔE^\ddagger , кДж/моль), энергии Гиббса (ΔG^\ddagger , кДж/моль), энтропии (ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)) активации, предэкспоненциальные множители ($\lg A$, с^{-1}) и константы скорости (k , с^{-1}) альтернативных реакций первичного акта газофазного мономолекулярного распада нитробензола, рассчитанные при различных температурах (T, K).

Метод	Реакция	Отрыв NO ₂ (расчет по разности для ПС и исходного соединения)			Перегруппировка в <i>транс</i> -фенилнитрит			Перегруппировка в <i>цис</i> -фенилнитрит			Образования 6(S)-7-окса-8-азабицикло[4.2.0]окта-1(8),2,4-триене-8-оксида			
		T	298	673	718	298	673	718	298	673	718	298	673	718
		A П												
B3LYP/ 6- 31G(d,p)	ΔH^\ddagger	292.6	290.3	282.5	263.5	263.8	263.7	289.1	289.9	289.8	263.8	262.1	261.9	
	ΔE^\ddagger	295.1	295.9	288.5	266.0	269.4	269.6	291.6	295.5	295.7	266.3	267.7	267.9	
	$\lg A$	-	-	-	13.4	14.2	14.2	17.1	22.6	23.2	12.5	11.6	11.4	
	k	-	-	-	$6.7 \cdot 10^{-34}$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-34}$	0.5	50.2	$7.2 \cdot 10^{-35}$	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$9.1 \cdot 10^{-9}$	
wB97XD/ 6- 31+G(2df,p)	ΔH^\ddagger	305.9	303.7	303.3	270.5	270.7	270.6	297.9	295.7	295.2	272.1	270.4	270.2	
	ΔE^\ddagger	308.4	309.3	309.3	273.0	276.3	276.6	300.4	301.3	301.2	274.6	276.0	276.2	
	$\lg A$	-	-	-	13.4	14.0	14.0	15.2	17.6	17.8	12.5	11.5	11.3	
	k	-	-	-	$3.7 \cdot 10^{-35}$	$3.6 \cdot 10^{-8}$	$8.3 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-38}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-36}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	

По данным всех используемых нами методов для нитробензола наиболее энергетически выгодными являются реакции нитро-нитритной перегруппировки в *транс*-фенилнитрит и бициклизации в 6(S)-7-окса-8-азабицикло[4.2.0]окта-1(8),2,4-триен-8-оксида (табл. 2). Однако за счет предэкспоненциального множителя при низких температурах с большей скоростью будет протекать процесс изомеризации в *транс*-фенилнитрит (табл. 2). При повышении температуры до 718 К за счет величины предэкспоненциального множителя с большей скоростью будет протекать радикальный распад с гомолитическим разрывом связи CN. С ним может конкурировать альтернативный вариант нитро-нитритной перегруппировки с образованием *цис*-фенилнитрита. Для него характерно существенное увеличение в ПС валентных связей, как по сравнению с исходной молекулой, (примерно до 3 - 3.2 пм). О возможности такой конкуренции говорит близость

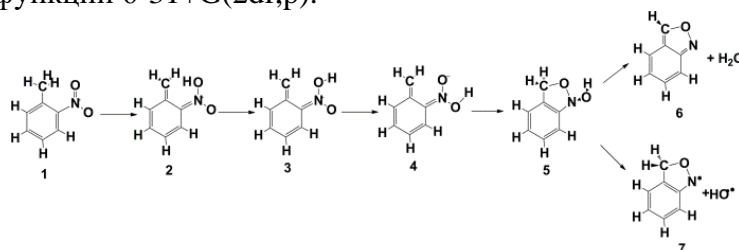
рассчитанных нами активационных параметров экспериментальным данным, полученным в работе [3], а также наличие в масс-спектре продуктов распада нитробензола линии m/z 30 [17].

Проведенное нами исследование термического разложения о-нитротолуола [9, 13, 14] показало, что наиболее вероятным первичным актом реакции является образование его *аци*-формы в результате водородного сдвига от метильной группы к кислороду нитрогруппы. При этом лимитирующими являются вторичные процессы (табл. 3, 4). На основании рассчитанной схемы термодеструкции о-нитротолуола (табл. 4) можно сделать вывод, что получение наблюдаемых в эксперименте продуктов 2,1-бензоизоксазол-2(3*H*)-ола, 2,1-бензоизоксазола, воды и гидроксильного радикала становится возможным только при реализации процесса вращения группы $\text{=}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ вокруг двойной связи в *аци*-форме о-нитротолуола. Предполагаемый ранее, казалось бы, более естественный процесс переноса атома водорода между кислородами в указанной группе имеет теоретическую оценку (как в наших, так и в расчетах других исследователей) относительного барьера активации заметно выше экспериментальной, а, следовательно, вероятнее всего реализовываться не будет. Если же осуществляется процесс вращения вокруг двойной связи, то лимитирующими стадиями становятся, либо отщепление воды, либо гидроксильного радикала от 2,1-бензиизоксазол-2(3*H*)-ола. Барьеры этих процессов равны 193.0 и 204.9 кДж/моль соответственно, что неплохо согласуется с различными экспериментальными оценками. Надо также отметить, что реализация двух указанных выше различных механизмов элиминирования воды и гидроксильного радикала от 2,1-бензоизоксазол-2(3*H*)-ола может осуществляться при определенных экспериментальных условиях. Это объясняет существенные различия в аррениусовских параметрах на начальных стадиях разложения о-нитротолуола.

Таблица 3. Активационные параметры (энтальпии активации ΔH^\ddagger (кДж/моль), предэкспоненциальный множитель (*A*-фактор, с^{-1})) альтернативных механизмов первичного акта (рис.2) термодеструкции о-нитротолуола (набор базисных функций 6-31+G(2df,p)).

Процесс	B3LYP								wB97XD		MN12L			
	25°C		325°C		385°C		852°C		902°C		25°C		25°C	
	ΔH^\ddagger	lgA	ΔH^\ddagger	lgA	ΔH^\ddagger	lgA	ΔH^\ddagger	lgA	ΔH^\ddagger	lgA	ΔH^\ddagger	lgA	ΔH^\ddagger	lgA
Образование <i>аци</i> -формы	169.3	12.1	168.4	11.1	168.3	10.9	167.2	8.9	167.1	8.7	188.4	12.2	165.2	12.2
Нитро-нитритная перегруппировка в <i>транс</i> -метилфенилнитрит	238.7	13.4	239.0	13.9	238.9	14.0	237.0	14.1	236.7	14.1	250.9	13.4	246.4	13.2
Образование (6 <i>S</i>)-6-метил-7-окса-8-аза-бицикло-[4.2.0]-окта-1(8),2,4-триен-8-оксида	247.2	12.4	246.3	11.6	246.1	11.4	243.6	9.5	243.3	9.3	258.0	12.4	250.6	12.5
Образование (6 <i>R</i>)-2-метил-7-окса-8-аза-бицикло-[4.2.0]-окта-1(8),2,4-триен-8-оксида	240.4	12.7	239.	12.1	238.9	12.0	236.0	10.4	235.7	10.2	251.9	12.8	243.9	12.8
Разрыв связи CN	271.9	-	270.4	-	269.9	-	264.1	-	263.4	-	-	-	317.5	-
Разрыв связи C-CH ₃	403.2	-	405.0	-	404.9	-	401.9	-	400.9	-	432.0	-	431.5	-

Таблица 4. Относительные энthalпии активации (ΔH^\ddagger , кДж/моль) наиболее энергетически выгодной схемы разложения *аци*-нитротолуола (**2**), представленной на рис. 1. За ноль принята энthalпия образования *о*-нитротолуола. Данные получены с использованием набора базисных функций 6-31+G(2df,p).



Процесс	B3LYP					wB97XD	MN12L
	25°C	325°C	385°C	852°C	902°C	25°C	25°C
2→3	155.3	156.1	156.1	154.4	154.2	169.8	148.5
3→4	216.4	216.4	216.4	215.1	214.9	233.5	215.9
3→4	188.4	189.9	190.1	189.1	188.9	196.4	202.9
4→5	192.7	192.8	192.8	190.4	190.6	215.2	185.5
5→6	193.0	194.4	194.6	193.8	193.6	-	168.5
5→7	204.9	205.4	205.4	202.8	202.4	219.1	188.6

Рассматриваемая схема, связанная с образованием *аци*-формы на первичной стадии, в основном реализуется и при термическом разложении тротила. Однако, для него имеется возможность конкуренции различных вариантов первичного акта реакции [13, 14]. Как следует из данных расчета методом B3LYP/6-31+G(2df,p), барьер активации реакции внутримолекулярного переноса водорода 2,4,6-тринитротолуола (159.0 кДж/моль) значительно (более чем на 30 кДж/моль) ниже энthalпии активации газофазного распада этого соединения (191.2 ± 6 кДж/моль), рассчитанную исходя из экспериментального значения энергии активации термического распада [3]. Лимитирующей стадией при этом будет не первичный акт, а вторичные процессы, и возможность реализации указанной схемы так же, как и для *о*-нитротолуола, связано с вращением группы $\text{C}=\text{N}(\text{OH})$ вокруг двойной связи C=N.

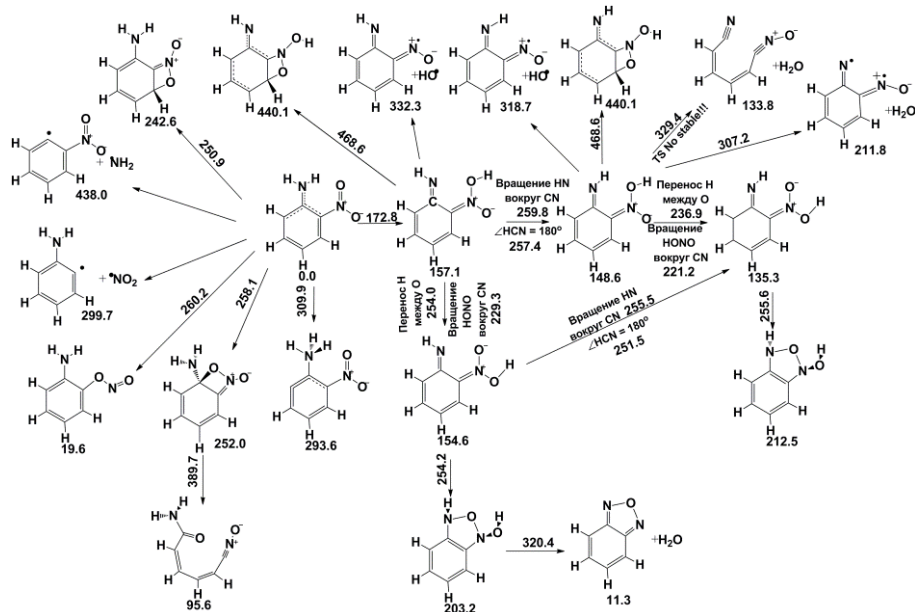


Рисунок 3. Схема термического распада 2-нитроанилина, полученная методом B3LYP/6-31+G(2df,p). Относительная энthalпии образования соединений (под соединениями) и переходных состояний (над стрелками) в кДж/моль. За ноль принята энthalпия образования 2-нитроанилина.

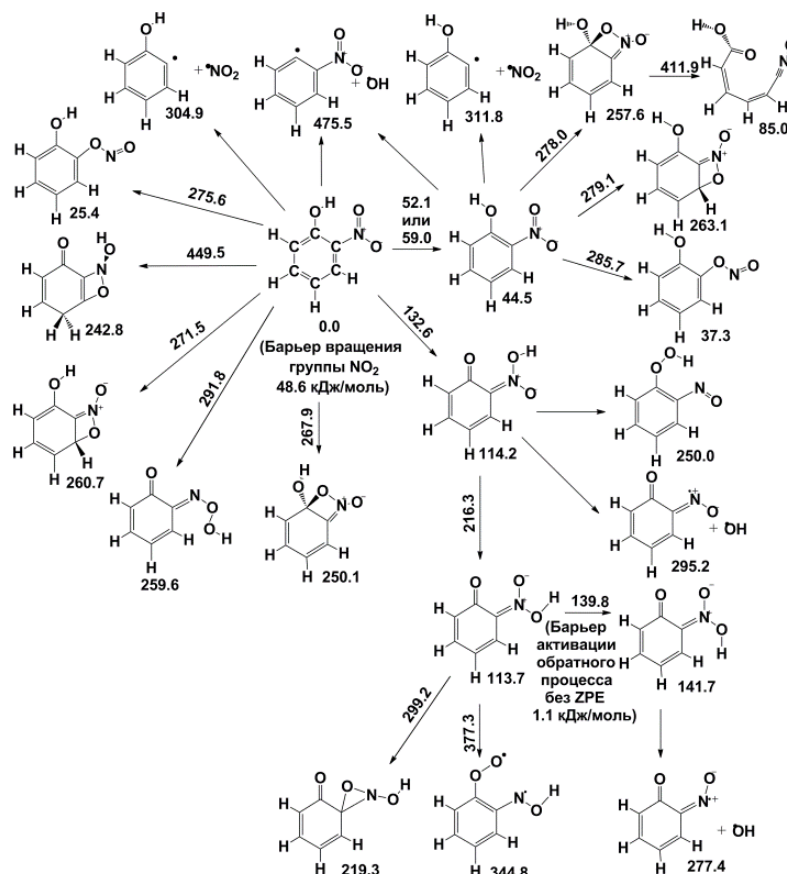


Рисунок 4. Схема термического распада 2-нитрофенола, полученная методом ВЗЛР/6-31+G(2df,p). Относительная энтальпии образований соединений (под соединениями) и переходных состояний (над стрелками) в кДж/моль. За ноль принята энтальпия образования 2-нитрофенола. «Или» на схеме означает, что барьер активации отличается в зависимости от направления вращения группы.

Отметим также, что для других изученных нами нитротолуолов было установлено, что для соединений с *o*-расположением CH_3 и NO_2 групп наиболее энергетически выгодным механизмом первичного акта является реакция образования *аци*-формы. Лимитирующими являются вторичные процессы. Для *m*- и *n*-замещенных нитротолуола наиболее вероятными механизмом первичного акта является отрывы группы NO_2^\bullet . Однако с этим механизмом вполне могут конкурировать процессы образования бициклических интермедиатов (6+4-циклы).

При исследовании газофазного термического распада замещенных нитроанилинов и нитрофенолов было установлено, что для *o*-замещенных соединений также наиболее энергетически выгодным механизмом первичного акта является реакция образования *аци*-формы. Но в отличие от нитротолуолов, перенос атома водорода от кислорода гидроксильной группы к кислороду группы NO_2 и его поворот вокруг связи NO в группе $=\text{N}(\text{O})\text{OH}$ для этих соединений проходит в одну стадию.

На данный момент времени нами наиболее изучены механизмы распада простейших представителей этого ряда соединений – 2-нитроанилина (Рис. 3) и 2-нитрофенола (Рис. 4). Для них лимитирующими являются вторичные процессы. Также, как и для *o*-нитротолуола, для 2-нитроанилина и 2-нитрофенола возможно вращение группы $=\text{N}(\text{O})\text{OH}$ вокруг двойной связи, а не более естественный процесс переноса атома водорода между кислородами в указанной группе. Однако пока не найдены энергетически приемлемые механизмы дальнейшего разложения *аци*-форм простейших обсуждаемых соединений. Все возможные исследованные нами пути развития реакций имеют значительно превышающие экспериментальные значения энергетические барьеры. Это же относится и

ко всевозможным альтернативным механизмам первичного акта термодеструкции 2-нитроанилина и 2-нитрофенола.

Авторы выражают глубокую благодарность к.х.н. Цышевскому Р.В. за ценные консультации и участие в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В., Чачков Д.В. *Успехи химии*, **2009**, 78, 10, 980-1021 [G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **2009**, 78, 10, 903-943].
2. Brill T.V., James K. *J. Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2667-2692.
3. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва: Наука, 1996, 223 с.
4. Gonzalez A.C., Larson C.W., McMillen D.F., Golden D.M. *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4809-4814.
5. Tsang W., Robaugh D., Mallard W.G. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 5968-5973.
6. Максимов Ю.Я. *Журн. физ. хим.*, **1969**, XLIII, 3, 725-729.
7. He Y.Z., Cui J.P., Mallard W.G., Tsang W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 12, 3754-3759.
8. Schmierer T., Laimgruber S., Haiser K., etc. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 15653-15664.
9. Николаева Е.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. *Журн. общ. хим.*, **2014**, 84, 11, 1777-1779 [Nikolaeva E.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M., *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, **2014**, 84, 11, 2076-2078].
10. Nguen Van Bo, Khrapkovskii G.M., Tsyshevsky R.V., Nikolaeva E.V., Shamov A.G. *Int. J. Mass. Spectr.*, **2015**, 392, 7-15.
11. Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Егоров Д.Л., Чачков Д.В., Шамов А.Г. *Журн. орг. хим.*, **2016**, 6, 806-820 [Khrapkovskii G.M., Nikolaeva E.V., Egorov D.L., Chachkov D.V., Shamov A.G., *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, **2016**, 6, 791-805].
12. Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Егоров Д.Л., Чачков Д.В., Шамов А.Г. *Журн. орг. хим.*, **2017**, 7, 988-1000 [Khrapkovskii G.M., Nikolaeva E.V., Egorov D.L., Chachkov D.V., Shamov A.G. *Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)*, **2017**, 7, 999-1011].
13. Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Шамов А.Г., Михайлов О.В. *Вестник технологического ун-та*, **2018**, 21, 1, 10-15.
14. Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2018**, 67, 2, 274-281 [Nikolaeva E.V., Chachkov D.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2018**, 67, 2, 274-281].
15. Николаева Е.В., Егорова Д.Л., Чачков Д.В., Шамова А.Г., Храпковский Г.М., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2019**, 8, 1510-1524 [Nikolaeva E.V., Egorov D.L., Chachkov D.V., Shamov A.G., Khrapkovskii G.M. *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 8, 1510-1519].
16. Шамов А.Г., Николаева Е.В., Храпковский Г.М. *Журн. прикл. хим.*, **2009**, 82, 10, 1587-1608 [Shamov A.G., Nikolaeva E.V., Khrapkovskii G.M. *Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)*, **2009**, 82, 10, 1741-1762].
17. Kosmidis C., Ledingham K.W.D., Clark A., Marshall A., Jennings R., Sander J., Singhal R.P. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.*, **1994**, 135, 229-242.

**ALTERNATIVE MECHANISMS OF GAS-PHASE MONOMOLECULAR THERMO
DE-STRUCTION OF NITROBENZENE AND ITS METHYL, HYDROXY AND AMINO
DERIVATIVES REPLACED ACCORDING TO QUANTUM-CHEMICAL METHODS
OF DENSITY FUNCTIONALITY**

E.V. Nikolaeva,^{a*} D.V. Chachkov,^b A.G. Shamov,^a G.M. Khrapkovskii^a

^a *Kazan National Research Technological University, 420015, Kazan, K. Marks St., 68*

^b *Kazan Department of Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences —
Branch of the Federal State Institution "Scientific Research Institute for System Analysis of the
Russian Academy of Sciences", 420111, Kazan, Lobachevskogo St., 2/31*

*nikol_ek@mail.ru

Mechanisms of gas-phase monomolecular thermo destruction of nitrobenzene and its methyl, hydroxy and amino replaced are investigated with use of methods of density functionality. For nitrobenzene and 2-nitrotoluene are estimated Arrhenius parameters of reactions at various temperatures.

Key words: *reaction mechanism, thermal destruction, aromatic nitrocompounds, quantum chemical calculation*

ТРИФТОРАЦЕТИЛНИТРАТ И ЕГО ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ НИТРОВАНИЯ И СИНТЕЗА СОЛЕЙ НИТРОНИЯ

В.П. Зеленов,^{a*} С.С. Букалов,^b И.А. Троян^c

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 47.

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28.

^c ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН,
119333, Россия, Москва, Ленинский пр., 59.

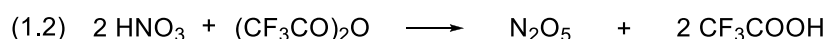
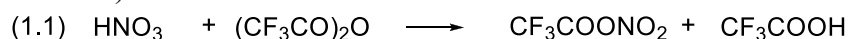
* zelenov@ioc.ac.ru

Методами КР и ЯМР спектроскопии показано, что с увеличением мольного соотношения $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ кардинально меняется состав смеси: вместо ковалентного трифторацетилнитрата (TFAN) образуется N_2O_5 с появлением в смеси катионов нитрония, в результате чего нитрующая сила смеси возрастает. Применение TFAN, получаемого *in situ* из безводного нитрата металла и $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, позволяет получать с хорошим выходом 4-нитро-[2.2]-парациклофан, в то время как парациклофаны легко разрушаются в кислых средах. Реакцией минеральных кислот с трифторацетилнитратом, образующимся в смеси $\text{HNO}_3-(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, получены разнообразные соли нитрония, включая неизвестные ранее $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{S}_2\text{O}_7$ и $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{SO}_4$, а также установлены причины образования сульфатов нитрония с трифторацетильными фрагментами.

Ключевые слова: трифторацетилнитрат, соли нитрония, ионизация, нитрование, КР спектроскопия, ЯМР спектроскопия

Синтетики часто используют смесь $\text{HNO}_3-(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ для нитрования органических соединений. По аналогии с известной реакцией HNO_3 и Ac_2O считалось, что в данной смеси нитрующим агентом является трифторацетилнитрат (TFAN), что не совсем корректно. В зависимости от мольного соотношения $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ состав смеси кардинально меняется [1,2].

В эквимолярной смеси и в смесях, содержащих избыток $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, присутствует ковалентный TFAN, который в спектрах ^{14}N ЯМР имеет сдвиг $\delta_{\text{N}} \sim -80$ м.д., а в КР спектрах характеризуется частотой симметричных колебаний нитрогруппы $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}}$ в области ~ 1340 cm^{-1} (схема 1.1).

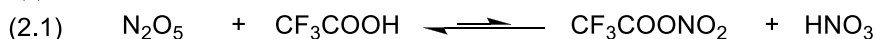


Увеличение доли азотной кислоты до соотношения 2:1 даёт раствор N_2O_5 в CF_3COOH (схема 1.2). Как оказалось, замораживанием данной смеси в морозильной камере можно получать кристаллический N_2O_5 высокого качества (без примеси N_2O_4 !) с выходом до 72 % [3]. Однако, наиболее важной особенностью смеси состава 2:1 является присутствие в ней катионов нитрония, обнаруживаемое КР спектроскопией по характеристической частоте катиона 1400 cm^{-1} . Об этом же свидетельствует смещение δ_{N} в

^{14}N ЯМР спектре раствора в область сильного поля, до -84 м.д., поскольку для солей нитрония характерны сдвиги в области ~ -130 м.д.

За счёт равновесного взаимодействия N_2O_5 и CF_3COOH в растворе появляется азотная кислота (схема 2.1), которая ионизует растворённый N_2O_5 в нитрат нитрония (схема 2.2) [2,4]. Специальным экспериментом было показано, что КР спектр трифторацетилнитрата, предварительно полученного из N_2O_5 и $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ и растворённого в CF_3COOH , не содержит характеристическую линию катиона нитрония в области 1400 см^{-1} . Трифторуксусная кислота ($\text{pK}_a = 0.23$), как более слабая, чем азотная ($\text{H}_0 \sim -3$), не способна ионизовать молекулу TFAN в $[\text{NO}_2]^+[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, как и молекулу N_2O_5 в $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$.

Слабые органические кислоты, такие как AcOH , реагируют с N_2O_5 , давая соответствующие ковалентные нитроэфиры (AcONO_2) и HNO_3 , а сильные минеральные кислоты HX превращают азотный ангидрид в соли нитрония $[\text{NO}_2]^+\text{X}^-$ и HNO_3 . Равновесное взаимодействие N_2O_5 с CF_3COOH (схемы 2.1, 2.2) – это новый тип реакций азотного ангидрида с кислотами.



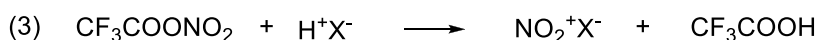
Дальнейшее увеличение молярной доли кислоты в системе $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ принципиально не меняет состав смеси, но увеличивает степень ионизации образовавшегося N_2O_5 в нитрат нитрония, поскольку с увеличением соотношения $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ концентрация ионов NO_2^+ возрастает, а при концентрации менее 15 % азотный ангидрид в растворе азотной кислоты ионизован полностью [4]. Недавние исследования нитрующей способности смесей HNO_3 с ангидридами карбоновых кислот показали [5], что в результате нитролиза алкил-замещённых 1,3,5-триацил-1,3,5-гексагидро-*s*-триазинов наилучшие результаты дают смеси $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ с мольным соотношением 5–6:1 (выход RDX до 98 %), что превосходило результаты нитрования соответствующих производных тетрафторборатом нитрония (выход RDX 8–68 %).

Нами спектральными и квантово-химическими методами выполнена сравнительная оценка влияния электроноакцепторных заместителей ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{EWG}$) в ацилнитратах формулы $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CC}(\text{O})\text{ONO}_2$ на длины связей $\text{O}-\text{NO}_2$ и спектральные характеристики ацилнитратов (ν^{NO_2} в КР и δ_{N} в ^{14}N ЯМР спектрах) [6,7]. Установлено, что TFAN и $\text{C}_2\text{F}_5\text{COONO}_2$ имеют близкие экспериментальные характеристики, однако увеличенная длина нитроэфирной связи $\text{C}_2\text{F}_5\text{COONO}_2$ (1.61 Å) в сравнении с $\text{CF}_3\text{COONO}_2$ (1.56 Å) и немного большая расчётная частота ν^{NO_2} симметричных колебаний нитрогруппы, \sim на 3 см^{-1} , позволяют считать электроноакцепторное действие CF_3 -заместителя, в сравнении с атомом фтора, чуть более сильным.

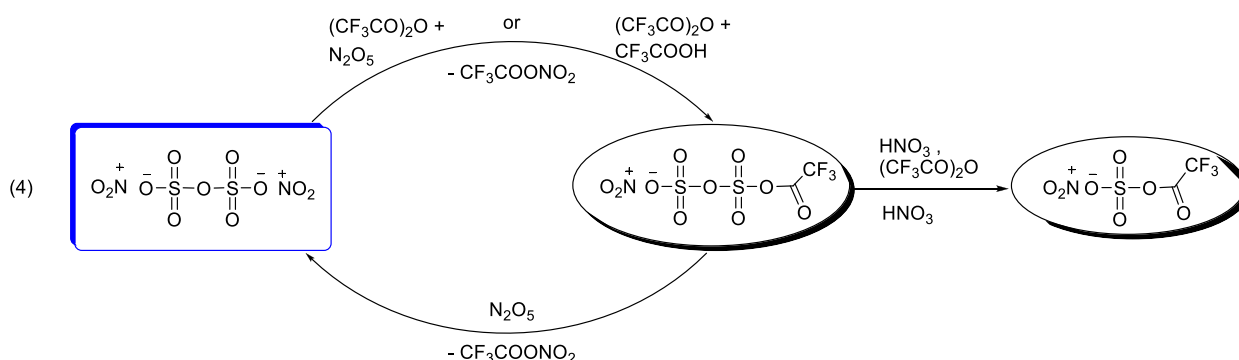
В синтезе некоторых нитросоединений кислотность среды нежелательна. Присутствие кислоты может приводить к денитрованию или к деструкции каркаса молекулы и, как следствие, заметно снижает выход продукта реакции. Например, нитрование парацикофана смесью HNO_3-AcOH даёт 4-нитро-[2.2]-парацикофан с выходом всего 23–49% [1,8]. Поскольку TFAN способен образовываться из неорганических нитратов и $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ в отсутствие кислот, нами предложен метод нитрования парацикофана безводными нитратами металлов в органическом растворителе в присутствии $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, в результате получено нитросоединение с хорошим выходом (62–77 %).

Очень важной особенностью TFAN является его способность реагировать с минеральными кислотами, давая соли нитрония высокого качества и с хорошим выходом

(в отличие от AcONO_2 !) [9,10] (схемы 1.1, 3). В результате были получены NO_2HSO_4 , $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$, $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$, $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{SO}_4$, NO_2ClO_4 , $(\text{NO}_2)\text{CF}_3\text{SO}_3$, $(\text{NO}_2)\text{FSO}_3$, NO_2IO_4 , $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{S}_2\text{O}_7$ и NO_2BF_4 (71–95 %). Метод удобен для лабораторных условий и позволяет применять водные кислоты, поскольку вода связывается избытком $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$.



Изучение взаимодействия TFAN, полученного из смеси $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ и N_2O_5 , с $[\text{NO}_2]^+[\text{S}_2\text{O}_7]^-$ показало, что один из двух катионов пиросульфата нитрония способен обратимо замещаться трифторацетильным остатком, что указывает на дуалистическую природу фрагмента, способного проявлять себя в реакциях как нитроэфирная функция (схема 4) [11].



В присутствии избытка HNO_3 происходит деструкция сульфатной цепи дисульфатов нитрония с образованием моносульфата $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{SO}_4$ [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-03-00713-а и 16-29-01042-офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zelenov V. P., Bukalov S. S., Leites L. A., Aysin R. R., Subbotin A. N., Struchkova M. I., Fedyanin I. V., *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27, 31–34.
- Zelenov V. P., Bukalov S. S., Subbotin A. N., *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27, 355–356.
- Zelenov V. P., Zavaruev M. V., Troyan I. A., Dmitrienko A. O., **2019**, (in press).
- Одокиенко С. С., Латыпов Н. В., Шохор И. Н., Федоров Ю. А., Вишневский Е. Н., *Ж. прикл. хим.*, **1978**, 51, 683.
- Chafin A. P., Bottaro J., Rosenkoetter K. E., *Propellants Explos. Pyrotech.* **2019**, 44, 1–8. Doi: 10.1002/prop.201900115
- Зеленов В. П., Субботин А. Н., Троян И. А., *Fluorine Notes*, **2017**, 115, 7–8. http://notes.fluorine1.ru/public/2017/6_2017/article_4.html
- Zelenov V. P., Khakimov D. V., Troyan I. A., Khodot E. N., Subbotina I. R., *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 641–643.
- (a) Cram D. J., Allinger N., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6289; (b) Norcross B. E., Becker D., Cuckier R. I., Schultz R. M., *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 220; (c) Dračinsky M., Jansa P., Bouř P., *Chemistry – A European J.*, **2012**, 18, 981; (d) Reich H. J., Cram D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3527.
- Зеленов В. П., Тартаковский В. А., Букалов С. С., Способ получения солей нитрония, Пат. РФ 2558115 С1, **2015**, приор. 23.05.2014.

10. Zelenov V. P., Bukalov S. S., Leites L. A., Bushmarinov I. S., Struchkova M. I., Dmitrienko A. O., Tartakovsky V. A., *ChemistrySelect* **2017**, 2, 11886–11890.
11. Zelenov V. P., Khakimov D. V., Fedyanin I. V., Troyan I. A., *J. Raman Spectroscopy*, **2019**, 1–10. <https://doi.org/10.1002/jrs.5681>

TRIFLUOROACETYL NITRATE AND ITS POTENTIAL FOR NITRATION AND SYNTHESIS OF NITRONIUM SALTS

Victor P. Zelenov,^{a*} Sergey S. Bukalov,^b Ivan A. Troyan^c

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

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

^c Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”,
Russian Academy of Sciences,

59 Leninsky prosp., 119333 Moscow, Russian Federation

* zelenov@ioc.ac.ru

Using Raman and NMR spectroscopy, it was shown that with an increase in the molar ratio of $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, the composition of the mixture changes fundamentally: instead of covalent trifluoroacetyl nitrate (TFAN), N_2O_5 is formed with the appearance of nitronium cations in the mixture, and as a result, the nitrating strength of the mixture increases. The use of TFAN, obtained *in situ* from anhydrous metal nitrate and $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, allows 4-nitro-[2.2]-paracyclophane to be obtained in good yield, while paracyclophanes are readily destructed in acidic media. The reaction of mineral acids with trifluoroacetyl nitrate formed in a mixture of $\text{HNO}_3-(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ yields various nitronium salts, including previously unknown $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{S}_2\text{O}_7$ and $(\text{NO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{SO}_4$; the reasons for the formation of nitronium sulfates with trifluoroacetyl fragments are established.

Key words: trifluoroacetyl nitrate, nitronium salts, ionization, nitration, Raman spectroscopy, NMR spectroscopy

РЕАКЦИИ НИТРОПИРИДИНОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ: ЗАМЕЩЕНИЕ, ПРИСОЕДИНЕНИЕ, ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

М.А. Бастраков,^{a*} А.М. Старосотников,^a А.К. Федоренко,^{a,b} В.В. Никольский^{a,b}

^aИнститут органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3

*b_max82@mail.ru

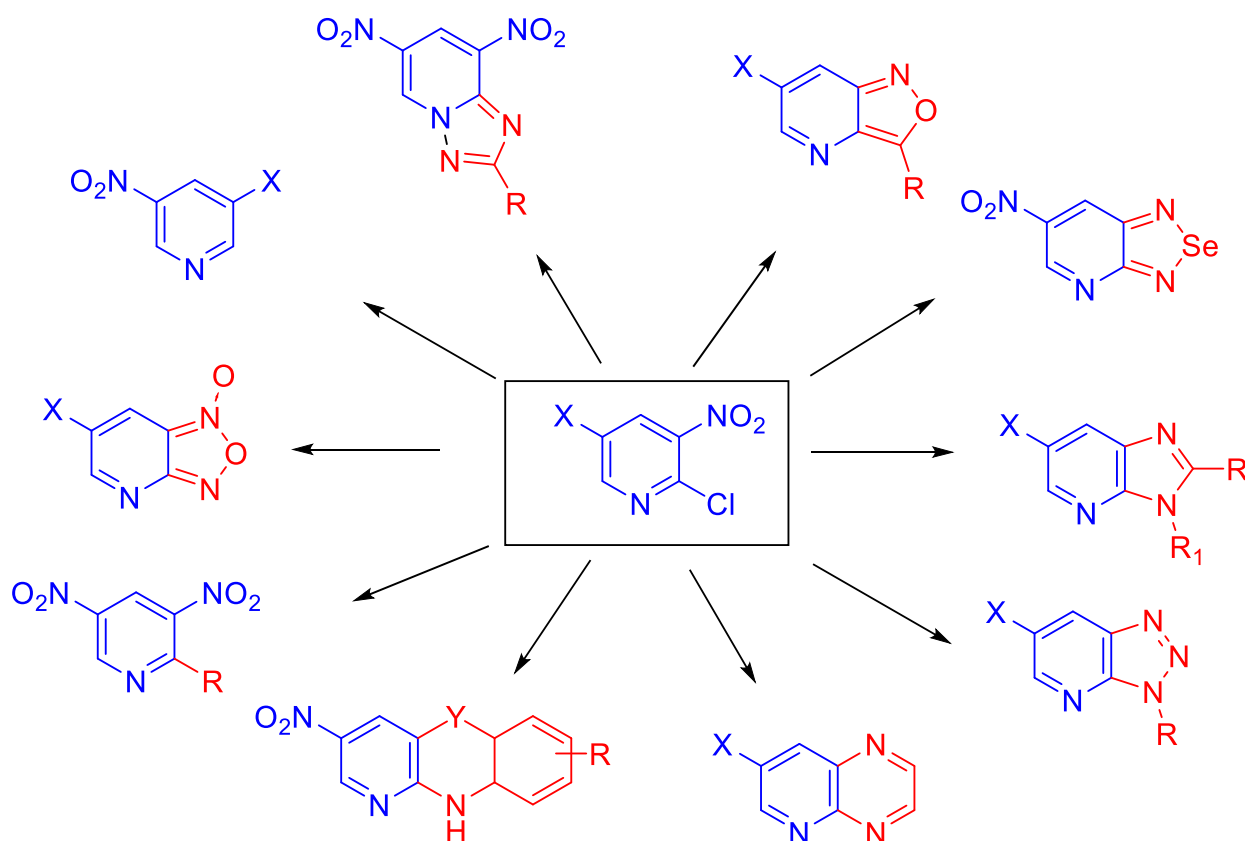
На основе коммерчески доступных нитропиридинов разработаны методы синтеза различных производных (в том числе конденсированных) пиридина и изучены их реакции с нуклеофилами. Синтезированные пиридины в мягких условиях присоединяют нейтральные и анионные нуклеофилы, а также способны вступать в реакции циклоприсоединения. Все процессы сопровождаются деароматизацией пиридинового кольца с образованием различных производных дигидропиридина с развитой периферией. Показано, что в ряду 3-R-5-нитропиридинов неактивированная нитрогруппа замещается под действием анионных O-, N-, S-нуклеофилов.

Ключевые слова: нитропиридины, 1,3-диполярное циклоприсоединение, [4+2]-циклоприсоединение, ароматическое нуклеофильное замещение, нуклеофильное присоединение

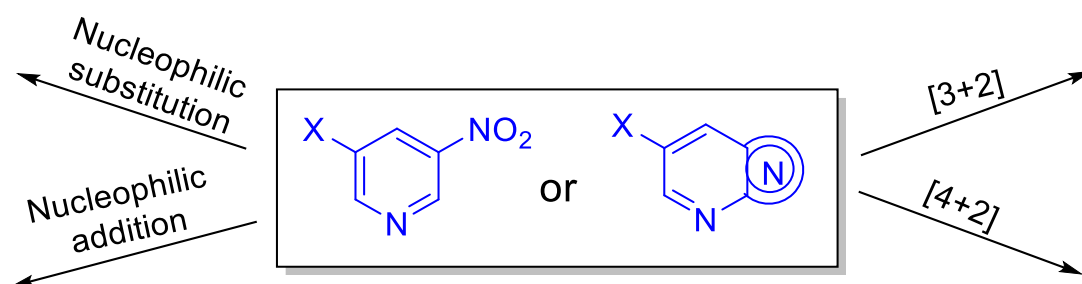
Пиридины являются важным классом гетероциклических соединений. Фрагмент пиридина входит в состав многих природных, фармакологически ориентированных соединений, обладающих антимикробной, противовирусной, противоопухолевой и др. видами активности [1,2]. Кроме того, производные пиридинов находят применение в синтезе красителей, полимеров, реагентов и катализаторов в органическом синтезе [2]. В связи с таким многообразием направлений использования производных пиридина актуальной является задача разработки методов их синтеза и функционализации.

Традиционно наличие нитрогруппы в составе фармакологически ориентированных молекул считалось нежелательным [3]. Однако работы последних 10 лет, посвященные лекарственным молекулам, содержащим нитрогруппу, и обобщенные в обзоре [3], опровергают это устоявшееся мнение. В частности, нами была обнаружена высокая ингибирующая активность по отношению к интегразе ВИЧ-1 ряда нитропроизводных бензофураксана и бензофуразана [4,5]. Кроме того, известно, что природные нитросоединения обладают большим структурным разнообразием и широким спектром биологической активности [6].

В настоящей работе собраны и обобщены результаты наших исследований в области химии нитропиридинов за последние несколько лет. Нами на основе коммерчески доступных 5-R-3-нитро-2-хлорпиридинов разработаны подходы к синтезу разнообразных моно- и полиядерных гетероциклов [7-12].



Многие из синтезированных гетероциклов обладают высокой электрофильностью. Обнаружено, что благодаря этому свойству большинство из них присоединяет нейтральные и анионные С-нуклеофилы к ядру пиридина с образованием новых С-С связей. Кроме того, высокая электрофильность ряда синтезированных соединений позволяет вводить их в реакции [3+2]- и [4+2]-циклоприсоединения. При этом происходит аннелирование одного или двух карбо (гетеро)циклов к ядру пиридина.



Следует отметить, что в большинстве случаев в результате превращений происходит деароматизация пиридинового кольца – образуются различные полифункциональные производные дигидропиридина.

Кроме того, на примере синтезированного ряда 3-R-5-нитропиридинов нами впервые осуществлено замещение неактивированной нитрогруппы под действием анионных O-, N- и S-нуклеофилов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altaf, A. A., Shahzad, A., Gul, Z.; Rasool, N., Badshah, A., Lal, B., Khan, E., *J. Drug Des. Med. Chem.*, **2015**, *1*, 1.
2. McAteer C. H., Balasubramanian M., Murugan R., *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier: New York, **2008**.

- Nepali, K., Lee, H.-Y., Liou, J.-P., *J. Med. Chem.*, **2019**, 62, 2851.
- Korolev, S.P., Kondrashina, O.V., Druzhilovsky, D.S., Starosotnikov, A.M., Dutov, M.D., Bastrakov, M.A., Dalinger, I.L., Filimonov, D.A., Shevelev, S.A., Poroikov, V.V., Agapkina, Y.Y., Gottikh, M.B., *Acta Naturae*, **2013**, 5, 65.
- Королев, С.П., Пустоварова, М.А., Старосотников, А.М., Бастраков, М.А., Агапкина, Ю.Ю., Шевелев, С.А., Готтих, М.Б., *Биомед. Химия*, **2016**, 62, 725 [*Biochemistry (Moscow), Suppl. Ser. B: Biomedical Chemistry*, **2017**, 11, 286].
- Parry, R., Nishino, S., Spain, J., *Nat. Prod. Rep.*, **2011**, 28, 152.
- Starosotnikov, A.M., Bastrakov, M.A., Pavlov, A.A., Fedyanin, I.V., Dalinger, I.L., Shevelev, S.A., *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 217.
- Bastrakov, M.A., Kucherova, A.Yu., Fedorenko, A.K., Starosotnikov, A.M., Fedyanin, I.V., Dalinger, I.L., Shevelev, S.A., *Arkivoc*, **2017**, iii, 181.
- Starosotnikov, A. M., Shkaev, D. V., Bastrakov, M. A., Fedyanin, I. V., Shevelev, S. A., Dalinger, I. L., *Beilstein J. Org. Chem.*, **2017**, 13, 2854.
- Starosotnikov, A. M., Shkaev, D. V., Bastrakov, M. A., Shevelev, S. A., Dalinger, I. L., *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 638.
- Bastrakov, M. A., Fedorenko, A. K., Starosotnikov, A. M., Kachala, V. V., Shevelev, S. A., *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2019**, 55, 72.
- Bastrakov, M. A., Nikol'sky, V. V., Starosotnikov, A. M., Fedyanin, I. V., Shevelev, S. A., Knyazev, D.A., *Tetrahedron*, **2019**, accepted.

REACTIONS OF NITROPYRIDINES WITH NUCLEOPHILES: SUBSTITUTION, ADDITION, CYCLOADDITION

Maxim A. Bastrakov,^{a*} Alexey M. Starosotnikov,^a Alexey.K. Fedorenko,^{a,b} Vladislav.V. Nikol'sky^{a,b}

^a N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

^b Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leniskie gory, 1/3

*b max82@mail.ru

New methods for the synthesis of various pyridine derivatives (including fused ones) based on the commercially available nitropyridines have been developed and their reactions with nucleophiles have been studied. The synthesized pyridines add neutral and anionic nucleophiles under mild conditions, and also could be involved in cycloaddition reactions. All processes are accompanied by dearomatization of the pyridine ring with the formation of various derivatives of dihydropyridine with developed periphery. It was shown that the nonactivated nitro group in 3-R-5-nitropyridines could be substituted under the action of anionic O-, N-, S-nucleophiles.

Key words: nitropyridines, 1,3-dipolar cycloaddition, [4+2]-cycloaddition aromatic nucleophilic substitution, nucleophilic addition

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРОАЛКАНОВ И НИТРОЭФИРОВ В БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

С.И. Федорченко,^{a,c} С.И. Капустина,^b Н.В. Юдин^{a*}

^a *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

^b *«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений, 105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов, 38*

^c *РФЦСЭ при Минюсте России*

** yudinnik@gmail.com*

Исследованы энергоёмкие вещества из класса нитроалканов и нитроэфиров, в ближнем инфракрасном диапазоне, получены данные по положению и интенсивности обертонов и комбинационных полос. Исследовано влияние количества нитрогрупп и увеличение углеродной цепи на положение, вид и интенсивность колебаний в ближнем инфракрасном диапазоне.

Ключевые слова: нитроалканы, нитроэфиры, спектроскопия, ближний инфракрасный диапазон

ИК спектроскопия в ближнем инфракрасном диапазоне [1,2], как метод идентификации энергоёмких соединений [3], имеет ряд преимуществ по сравнению с другими аналитическими методами. Одним из таких преимуществ является, возможность анализировать образцы, находящиеся в различных агрегатных состояниях или иметь разную природу происхождения (органические и неорганические), метод позволяет работать с относительно небольшим количеством исследуемого вещества, которое можно легко проанализировать на спектрометрах, имеющие дополнительные системы, или на портативных приборах. Анализ пробы занимает небольшое время от нескольких секунд до минут. Однако данный метод требует постоянного обучения спектрометра, путем создания базы данных для каждого класса энергоёмких соединений.

Другим же преимуществом спектроскопии в БИК области по сравнению с основным диапазоном, является отсутствие большинства пиков входящих в область «отпечатков пальцев», так как при переходе в данную область интенсивность колебаний уменьшается в 10-100 раз, возможность получения спектра через упаковочные материалы, пластик и т.д. Недостатком данной области можно считать, только недостаточную информацию по положениям обертонов колебаний, как основных колебаний, так и составных, но данный недостаток исправляется созданием базы данных энергоёмких соединений в данной области.

Поэтому целями нашей работы стали изучение спектральных свойств энергоёмких соединений, из ряда нитроалканов и нитроэфиров, в ближнем инфракрасном диапазоне.

Обсуждение результатов.

Нитроалифатические соединения.

Для анализа положения полос поглощения и их соотношений по относительным интенсивностям использовали ряд мононитроалканов - нитрометан, нитроэтан и 2-нитропропан, а также полинитроалканы - тринитрометан, тетранитрометан.

Первый обертоны симметричных колебаний нитрогруппы располагается в районе 2800-2500 см⁻¹. Так у нитрометана первая гармоника симметричных колебаний четко выделяется при 2470 см⁻¹, у нитроэтана при 2424 см⁻¹ и при 2397 см⁻¹ у 2-нитропропана.

В области фундаментальных полос поглощения углерод-водородных колебаний отчетливо проявляется первый обертона асимметричных колебаний нитрогруппы лишь при достаточном количестве нитрогрупп. В противном случае фундаментальные валентные колебания С-Н накладываются и маскируют его.

Отдельно стоит упомянуть про волновое число 3047 см^{-1} , наблюдающееся у нитрометана. Данное волновое число соответствует асимметричному колебанию СН в димерной форме нитрометана. При разбавлении четырёххлористым углеродом с сохранением числа молекул нитрометана происходит значительное снижение интенсивности колебания. [4,5]. Поэтому для определения первого обертона асимметричных колебаний нитрогруппы использовали чистые вещества. Поэтому с помощью математического разложения удалось обнаружить пики 3115 см^{-1} – у нитрометана, 2974 см^{-1} у 2-нитропропана, 2970 см^{-1} у нитроэтана, соответствующие первому обертому асимметричных колебаний нитрогруппы.

Заслуживает внимания группа полос поглощения, проявляющаяся у нитроалканов – $3400\text{-}3700\text{ см}^{-1}$. Пара самых интенсивных из них располагается при $3667\pm 1\text{ см}^{-1}$ и $3578\pm 1\text{ см}^{-1}$. К тому же при сравнении данных областей с линейными парафинами было сделано заключение, что данные полосы являются составными полосами колебаний нитрогруппы.

Колебания нитроалифатических соединений в ближней инфракрасной области. Обертоны нитрогруппы

Вторые обертоны симметричных и асимметричных колебаний нитрогруппы располагается в области $4800\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. Обнаружению не мешают остальные пики, являющиеся второй гармоникой скелетных колебаний, в виду большой относительной интенсивности пиков нитрогруппы, и при детальном сравнении с n-парафинами.

При увеличении длины цепи наблюдается не только падение интенсивности, но и происходит смещение в случае 2-нитропропана. Нитроэтан занимает промежуточное положение по изменению интенсивности и смещению полосы поглощения.

Гармоники третьего порядка симметричных колебаний располагаются в районе $5263\text{-}5291\text{ см}^{-1}$. Смещения практически не наблюдалось, а интенсивность убывала примерно на порядок с увеличением длины цепи.

Асимметричное колебание третьего обертона проявилось только у нитрометана 5934 см^{-1} , но он маскируется обертоном валентных колебаний С-Н.

Обертоны С-Н группы

Первый обертона С-Н колебаний в нитрометане проявляется при 6028 и 5858 см^{-1} . У его гомологов наблюдается большее количество пиков: уширенный пик при 5878 см^{-1} у нитроэтана и 2 - нитропропана; узкий пик, расположенный близко к обертому нитрогруппы – 5935 см^{-1} и 5932 см^{-1} ; а также при 5991 и 5972 см^{-1} , как колебание, относящееся к метильной группе.

Нитроэфиры

Фундаментальная область. Нитроэфирная группа

Первый обертона асимметричных колебаний нитрогруппы наблюдается в диапазоне волновых чисел от $3200\text{-}3300\text{ см}^{-1}$. Молярный коэффициент поглощения, отвечающий насколько сильно химическое вещество поглощает свет, в данной области убывает в ряду нитроглицерин (2,40), этиленгликольдинитрат (1,59), изопропилнитрат (1,31), однако наблюдается смещение значений волновых чисел в ряду изопропилнитрат – нитроглицерин в сторону длинноволновой области 3245 см^{-1} , 3260 см^{-1} и 3286 см^{-1} , что объясняется увеличением количества нитратных групп, связанных с количеством атомов углерода. Спектры ди- и триэтиленгликольдинитратов ($1,70$; 3246 см^{-1} – ДЭГДН; $1,71$; 3243 см^{-1} – ТЭГДН) почти не отличаются друг от друга в данной области.

В областях, отвечающих расположению первого обертона скелетных колебаний, четко выделяется пик, приписываемый первой гармонике симметричных колебаний нитрогруппы, и наблюдается в узком диапазоне значений волновых чисел 2545-2560 см⁻¹, благодаря своей интенсивности, выделяющей его. При уменьшении числа нитрогрупп его интенсивность падает.

При волновых числах, в ряду ЭГДН-ТЭГДН, 3686 см⁻¹, 3675 см⁻¹ и 3667 см⁻¹ проявляются интенсивные пики, как и в случае простейших нитроалканов. При этом проявляется тенденция, сходная с нитропарафинами – при увеличении числа неполярных групп (с сохранением числа нитрогрупп) интенсивность падает.

Ближняя инфракрасная область.

Нитроэфирная группа

Одиочные пики в диапазонах 4905-4815 см⁻¹ и 5275-5025 см⁻¹ относятся ко второму обертому асимметричных колебаний и третьему обертому симметричных колебаний соответственно. Интенсивности изменяются с количеством нитрогрупп, из-за чего данная полоса почти неразличима в спектре изопропилнитрата (молярный коэффициент поглощения ИПН – 0,015). Третий обертон асимметричных колебаний наблюдается в диапазоне волновых чисел 6560-6475 см⁻¹.

Углерод-водородные колебания

В случае наличия в структуре соединения метильной группы проявляется хорошо разрешенный дублет при 5960 см⁻¹ (1-ый обертон ассиметричных колебаний) 5920 см⁻¹ (1-ый обертон симметричных колебаний). В случае отсутствия данной группы, но наличия метиленовой – проявляется пик в диапазоне 5995-5915 см⁻¹ (1-ый обертон ассиметричных колебаний) и в диапазоне 5805-5850 см⁻¹ (1-ый обертон симметричных колебаний). Пик 1-ого обертона колебаний метиновой группы наблюдается при 5791 см⁻¹ (изопропилнитрат).

С помощью преобразованного уравнения энергии уровня в случае ангармонического осциллятора (1)

$$\bar{\nu}_n = \frac{\bar{\nu}_1 n - \bar{\nu}_1 \chi n(n+1)}{1 - 2\chi} \quad (1)$$

можно рассчитать положение как основного пика, так и обертона, где n=2,3..., χ – константа ангармоничности колебания.

При исследовании ряда (НМ – 2-НИБ, увеличение углеродного скелета), было обнаружено, что интенсивность ассиметричных колебаний нитрогруппы уменьшаются примерно в 17 раз, для симметричных колебаний интенсивность уменьшается также в среднем в 17 раз при переходе от основного пика к 1-ому обертому и т.д.

В ряду (НМ-ТНМ, увеличение числа нитрогрупп) интенсивность ассиметричных колебаний уменьшалась в среднем в 13 раз, а симметричных колебаний примерно в 18 раз.

В ряду нитроэфиров интенсивность ассиметричных колебаний уменьшалась в среднем в 23 раза, в то время как для симметричных колебаний снижение интенсивности при переходе от основного пика к обертому составило в среднем в 7 раз.

Также с помощью уравнения (1) были получены данные по константам ангармоничности колебания нитрогруппы в нитроалифатических соединениях (использовались только высокоинтенсивные полосы ассиметричных колебаний). Для нитрометана она равна в среднем - 1,99·10⁻², для нитроэтана - 2,68·10⁻², для 2-нитропропана - 2,50·10⁻², для тринитрометана - 1,51·10⁻², для тетранитрометана - 9,50·10⁻². Константы ангармоничности колебания нитрогруппы в нитроэфирах (использовались только высокоинтенсивные полосы ассиметричных колебаний): изопропилнитрат - 5,3·10⁻², ЭГДН – 9,16·10⁻², ДЭГДН – 8,37·10⁻², ТЭГДН – 8,49·10⁻², НГЦ – 9,63·10⁻².

Экспериментальная часть

Для анализа веществ из ряда нитроалифатических соединений использовались коммерческие продукты: нитрометан (Nitromethane 98%, Lancaster), нитроэтан (Nitroethane, Merck), нитропропан (2-Nitropropane, Merck), 2-нитроизобутан. Для анализа вещества из ряда нитроэфиров использовались ЭГДН, ДЭГДН, ТЭГДН, НГЦ и изопропилнитрат.

Так как все исследуемые вещества являются жидкостями, для их анализа использовались кюветы для жидких образцов, окна которых сделаны из бромида калия, с расстоянием между окнами 0,5 и 0,05 мм. Для получения данных в основном диапазоне для всех исследуемых веществ готовились растворы в ЧХУ.

Спектры поглощения веществ были получены на приборе Thermo Sientific AVATAR 3600 FTIR в диапазоне значений $7800-400\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} и числом сканирований 64.

Заключение

Полученные данные по положению и интенсивности, обертонов, комбинационных полос для нитроалифатических соединений и нитроэфиров в БИК области, можно применять для создания баз данных, которые в свою очередь позволяют создавать новые экспресс-методы для анализа, идентификации энергоёмких соединений. Полученные данные по влиянию количества нитрогрупп или увеличения углеродного скелета, позволяют предсказать возможное положение обертонов, их интенсивность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-29-01072 офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.A. Burns, E.W. Ciurczak, Handbook of Near Infrared Analysis. Third edit. CRC Press, Taylor & Francis: Boca Raton, USA, 2008.
2. J. Workman Jr, L. Weyer, Practical guide and spectral atlas for interpretative near infrared spectroscopy. Second edi. CRC Press, Taylor & Francis: Boca Raton, USA, 2012.
3. K.L. McNesby, R.A. Pesce-Rodrigues, Applications of Vibrational Spectroscopy in the Study of Explosives, Handb Vib Spectrosc (2006) 3152–3168.
4. E. Knözinger, H. Kollhoff, R. Wittenbeck, Vibrational Spectroscopic and Dielectric Studies of Nitromethane in Liquid Mixtures. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie Volume 86, Issue 10, Oktober 1982, Pages 929-935
5. P. A. D. de Maine, M. M. de Maine, A. G. Goble, Experimental studies of solution processes. Part 1. Evidence of the dimerization of nitromethane in carbon tetrachloride and in cyclohexane. Trans. Faraday Soc., 53(0), 427–432.

SPECTRAL PROPERTIES OF NITROALKANE AND NITROESTERS IN THE NEAR INFRARED RANGE

Sergey I. Fedorchenko,^{a,c} Svetlana I Kapustina,^b Nikolai V. Yudin^{a,*}

^a*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (D.Mendeleev University, MUCTR)*

^b*State Research Institute of Chemical and Technology of Organoelement Compounds*

^c*Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation*

* - yudinnik@gmail.com

Studied energetic materials from the class of the nitroalkane and nitroesters in the near-infrared range, the data from the position and intensity of the overtones and combination bands. The effect of the number of nitro groups and an increase in the carbon chain on the position, type, and intensity of vibrations in the near-infrared range was studied.

Key words: *nitroalkane, nitroesters, spectroscopy, near-infrared range*

ПОВЕДЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С ИНДОЛАМИ В ПФК В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Д.А. Аксенов,^a Н.А. Аксенов,^a М. Рубин,^{a,b} К.А. Горобец,^c А.В. Аксенов^a

^a Северо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, ул.Пушкина, 1а

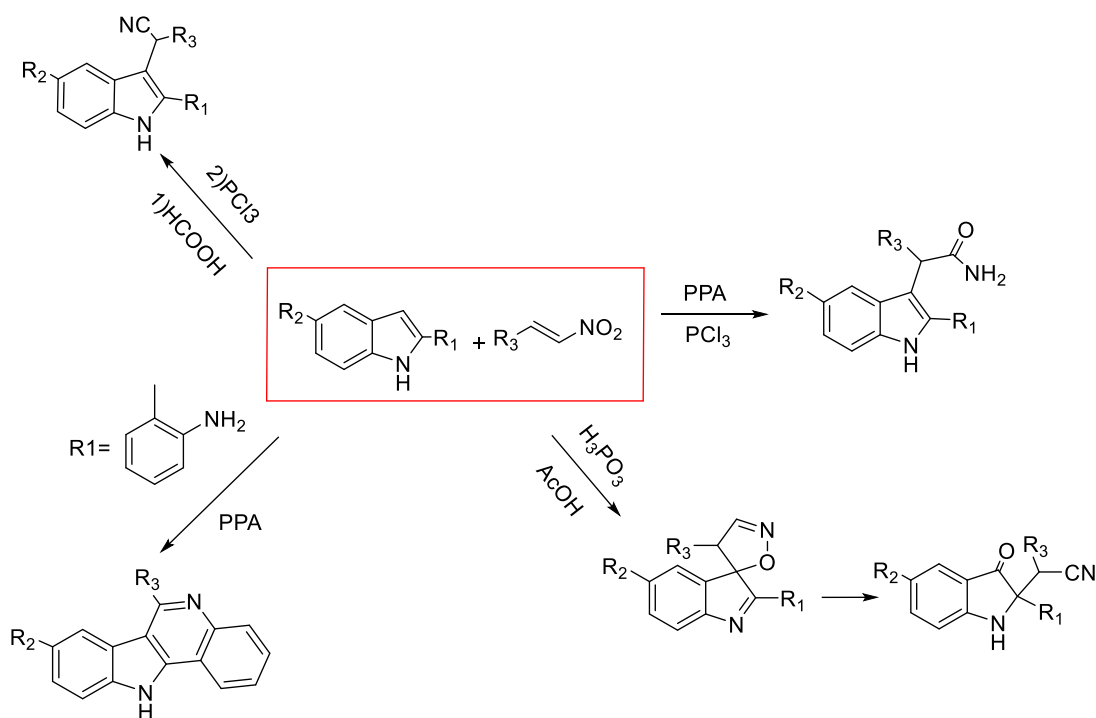
^b Department of Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, Kansas 66045, United States

^c Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет Минздрава России, 194100, Санкт-Петербург, ул. Литовская, 2
aksenovdmirii@rambler.ru

Исследованы новые направления в реакциях непредельных нитросоединений с индолами в присутствии соединений трехвалентного фосфора, образование предшественников алкалоида изокриптолепина в присутствии 2-аминофенильного заместителя в положении 2 индола, а также некоторых потенциально-перспективных биологически-активных соединений.

Ключевые слова: индолы, нитроалкены, алкалоиды

Нитроалканы являются многоцелевыми реагентами в органическом синтезе, которые часто используются в качестве электрофильных компонентов в реакциях присоединения Михаэля, в качестве диполярофилов в некоторых [3 + 2] циклоприсоединениях. Наша группа заинтересована в разработке каскадных гетероциклизаций нитросоединений с помощью различных кислот Бренстеда.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 18-13-00238).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aksenov N.A., Aksenov A.V., Kornienko A., De Carvalho A., Mathieu V., Aksenov D.A., Ovcharov S.N., Griaznov G.D., Rubin M. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 36980–36986.
2. Aksenov A.V., Aksenov N.A., Aksenov D.A., Khamraev V.F., Rubin M. *Chem. Comm.*, **2018**, 54, 13260-13263.

THE BEHAVIOR OF UNSATURATED NITRO COMPOUNDS IN REACTIONS WITH INDOLES IN PFC IN THE PRESENCE OF TRIVALENT PHOSPHORUS

D.A. Aksenov,^a N.A. Aksenov ^a, M. Rubin,^{a,b} A.A. Rubacheva,^a K.A. Gorobec,^c A.V. Aksenov^a

^a*North-Caucasus Federal University, 355009, Stavropol, Puskina st., 1a*

^b*Department of Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, Kansas 66045, United States*

^c*St. Petersburg State Pediatric Medical University, 194100, St. Petersburg, 194100, St. Petersburg, Lithuanian st., 2*
aksenovdmirii@rambler.ru

A new direction in reactions of unsaturated nitro compounds with indoles in the presence of trivalent phosphorus compounds and the formation of the precursors of the alkaloid isocryptolepine in the presence of the 2-aminophenyl substituent in the 2 position of the indole have been studied.

Key words: *indoles, nitroalkenes, alkaloids.*

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И ФУАЗАНА ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТОЧНЫХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

М.В. Горн,^{a,b*} В.Г. Киселев,^{a,b,c}

^a Новосибирский государственный университет, 630090, Россия,
г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1

^b Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, Россия,
г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

^c Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН,
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

*m.gorn@g.nsu.ru

Производные азобис-тетразола, содержащие длинные непрерывные цепочки атомов азота, представляют большой интерес, так как являются перспективными экологически чистыми энергетическими материалами. Кинетика и механизм первичных реакций разложения 1,1'-бис-производных тетразола (и, для сравнения, их 5,5'-аналогов) были изучены теоретически с использованием высокоточного квантовохимического метода CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Аналогично тетразолу, все исследуемые соединения разлагаются через раскрытие тетразольного кольца с последующим выделением молекулы N₂. В случае 1,1'-производных тетразола расчетные барьеры активации разложения составляют ~ 26-34 ккал/моль, что значительно ниже, чем у тетразола (~40 ккал/моль). 5,5'-производные более стабильны и обладают более высокими барьерами (~ 41-47 ккал/моль). Это хорошо согласуется с данными о термической стабильности и чувствительности этих соединений.

Помимо этого, были изучены первичные реакции термического разложения диаминоазофуразана (DAAzF), перспективного стабильного взрывчатого вещества. Наиболее термодинамически выгодным каналом разложения является концертный разрыв фуразанового кольца в транс-изомере DAAzF с аргениусовскими параметрами константы скорости $\lg A = 14.7$, $E_a = 52.4$ ккал/моль. Каналы радикального разложения DAAzF обладают высокими барьерами (> 70 ккал/моль) и не важны для механизма термолиза. На примере более простого модельного соединения фуразана, для реакций, протекающих через образование дирадикального интермедиата, была показана необходимость использования мультikonфигурационных методов, таких как NEVPT2/SA-CASSCF.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, богатые азотом соединения

Богатые азотом соединения представляют интерес для использования в составе энергетических материалов, так как в процессе их разложения выделение большого количества энергии сопровождается образованием безвредного для окружающей среды молекулярного азота. Высокое содержание азота, как правило, коррелирует с высокими энтальпиями образования соединений, и таким образом, ведет к улучшению энергетических свойств данных материалов. Важными свойствами высокоэнергетических соединений являются их термическая стабильность и чувствительность к внешним воздействиям (удару, трению и т.д.). Создать вещество, при разложении которого

выделялось бы большое количество энергии, и которое при этом обладало бы относительной термической стабильностью и низкой чувствительностью – чрезвычайно трудная задача. Одним из факторов, определяющих стабильность, является кинетика и механизм первичных реакций разложения. Исследовать эти величины экспериментально зачастую очень сложно, прежде всего, в силу высокой чувствительности соединений и скорости протекающих процессов. В свою очередь, чтобы теоретически рассчитать активационные барьеры и константы скоростей реакций, необходимы данные о структуре и свойствах реагентов и переходных состояний всех элементарных первичных реакций разложения. Эти величины с высокой точностью можно рассчитать современными квантовохимическими методами.

Одной из задач в этой работе является изучение первичных реакций разложения недавно синтезированных бис-производных тетразола, а именно: 1,1'- и 5,5'-биспроизводных тетразола с азо- (-N=N-), гидразин- (-NH-NH-) и азокси- (-NO)N-) мостиками в структуре (Рисунок 1) [1-4]. На термическую стабильность таких соединений могут влиять различные факторы: длина непрерывной азотной цепи в молекуле, различные заместители, а также способы соединения гетероциклических фрагментов. В данной работе было исследовано влияние различных мостиков (-N=N-, -NH-NH-, -N(O)-N-) на кинетику и механизм первичных реакций термического разложения бистетразолов. На данный момент подобные исследования проводились лишь простыми методами DFT, ошибки которых для конкретных систем могут быть высоки, а многие важные каналы разложения не рассматривались вовсе. В данной работе для расчетов активационных барьеров элементарных реакций используется современный высокоточный явно коррелированный метод CCSD(T)-F12 [5].

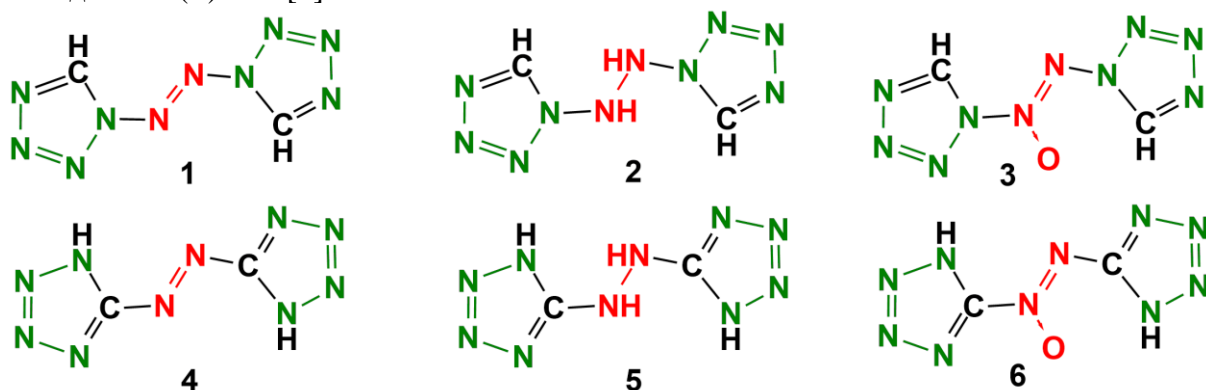


Рисунок 1. Бис-производные тетразола, исследуемые в данной работе. Азотные цепочки в структуре соединений выделены зеленым, различные типы мостиков – красным.

В рамках поставленной задачи были проведены расчеты структуры и свойств этих соединений и установлены механизмы и активационные барьеры реакций распада. Наиболее термодинамически выгодным для всех соединений является транс-изомер, а основным каналом разложения оказалась реакция раскрытия одного из тетразольных колец с последующим отрывом молекулы N₂ (Рисунок 2, на примере 1,1'-азобистетразола), причем величина активационного барьера сильно зависит от типа мостика. Результаты расчетов аррениусовских параметров эффективной константы скорости для всех соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Аррениусовские параметры эффективных констант скорости элиминирования азота для соединений 1-6 в температурном диапазоне 300 – 450 К.

Соединение	$\lg A$	E_a , ккал/моль
1,1'-азобистетразол (1)	15.83	28.4
1,1'-гидразинбистетразол (2)	15.87	34.9
1,1'-азоксибистетразол (3)	14.58	23.8
5,5'-азобистетразол (4)	15.98	47.5
5,5'-гидразинбистетразол (5)	15.40	41.9
5,5'-азоксибистетразол (6)	16.05	44.2

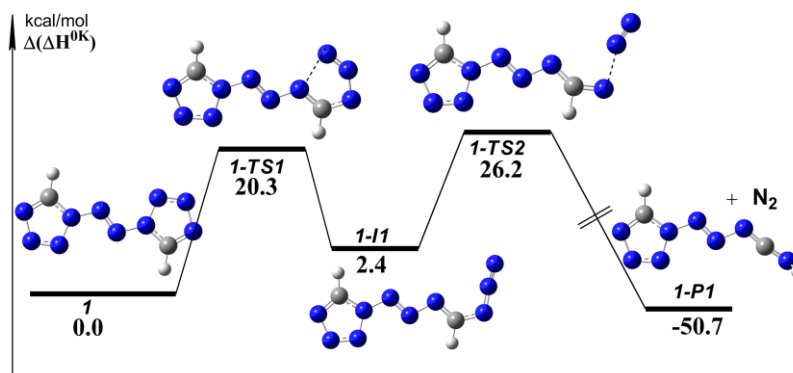


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее энергетически выгодного канала молекулярного разложения 1,1'-азобистетразола. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Все значения в ккал/моль.

Еще одной задачей в этой работе является изучение первичных реакций разложения 3,3'-диамино-4,4'-азофуразана [6] (DAAzF, Рисунок 3). Актуальность исследования обусловлена относительно низкой чувствительностью этого высокоэнергетического соединения, что представляет интерес для прикладных задач.

В рамках поставленной задачи были проведены расчеты структуры и свойств этого соединения, его изомеров и ряда предполагаемых переходных состояний, предложены механизмы реакций распада. Предварительно были проделаны расчеты для более простого соединений со схожей структурой – фуразана.

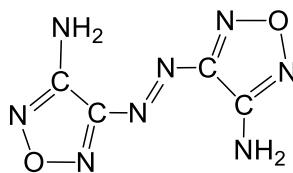


Рисунок 3. DAAzF

Наиболее термодинамически выгодным является транс-изомер, а основным каналом разложения оказалась реакция concerted отрыва цианмида от одного из циклических фрагментов с барьером лимитирующей стадии ~50 ккал/моль (Рисунок 4). Аррениусовские параметры этой реакции оказались равными $\lg A = 14.7$, $E_a = 52.4$ ккал/моль.

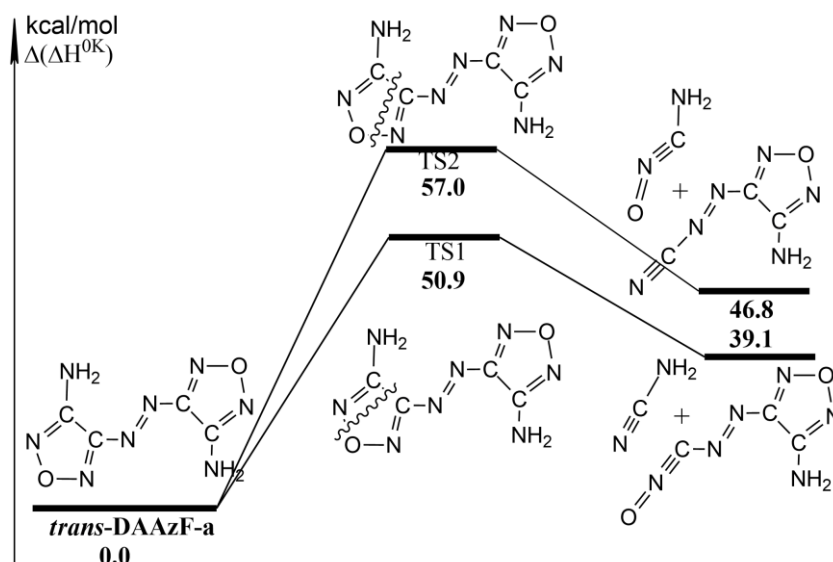


Рисунок 4. Относительные энтальпии при 0 К в газовой фазе ($\Delta(\Delta H^{0K})$) для наиболее выгодных каналов молекулярного разложения DAAzF. Оптимизация геометрии и расчёт энергии нулевых колебаний проведены методом M06-2X/6-311++G(2df,p), электронные энергии рассчитаны методом CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Все значения в ккал/моль.

На примере более простого модельного соединения фуразана была показана необходимость использования многоконfigurационных квантовохимических методов (например, NEVPT2/SA-CASSCF) для реакций, протекающих через образование дирадикального интермедиата. Рассмотрены несколько каналов разложения фуразана, а именно: реакция concerted разрыва C-C и N-O связей и реакция, протекающая через разрыв N-O связи с образованием дирадикального интермедиата с последующим разрывом C-C связи. Удалось корректно описать состояния, имеющие выраженный многоконfigurационный характер, было установлено, что барьер разрыва N-O связи составляет 59.7 ккал/моль. Удалось также локализовать переходное состояние concerted реакции как одноконfigurационными, так и многоконfigurационными методами. Было показано, что 80% волновой функции основного состояния описывается одной конфигурацией; соответственно, для исследования concerted реакции можно использовать одноконfigurационные методы. Оказалось, что concerted разрыв фуразанового кольца термодинамически более выгоден (активационный барьер равен 46.6 ккал/моль) и является доминирующим каналом в механизме его разложения.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 16-13-10155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spear, R. J.; Elischer, P. P., *Aust J Chem* **1982**, 35 (1), 1-13.
2. Klapotke T.M., Piercey D.G., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2732-2734.
3. Wang Q., Lu T., Wang C.B., Fan G.J., Yin H.Q., Chen F.X., *New. J. Chem.* **2017**, 41, 11512-11516
4. Klapotke, T. M.; Sabate, C. M., *Z Anorg Allg Chem* **2007**, 633 (15), 2671-2677.
5. G. Knizia, T. B. Adler and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 054104.
6. Solodyuk G.D., Boldyrev M.D., Gidasov B.V., Nikolaev V.D., *Zh. Org. Khim.*, **1981**, 17, 861-865.

THERMAL STABILITY OF HIGH ENERGY TETRAZOLE AND FURAZAN DERIVATIVES ACCORDING TO HIGH-LEVEL QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Margarita V. Gorn,^{a,b*} Vitaly G. Kiselev^{a,b,c}

^a Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

^b Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia

^c Semenov Institute of Chemical Physics RAS, 119991 Moscow, Russia

*m.gorn@g.nsu.ru

The derivatives of azobis-tetrazole that contain long nitrogen-chains are of great interest as promising environmentally friendly energetic materials. The kinetics and mechanism of the primary decomposition reactions of 1,1'-bis-derivatives of tetrazole (and their 5,5'-analogues) were studied theoretically using high-level quantum chemical method CCSD(T)-F12b/VDZ-F12. Similarly to a parent tetrazole, all compounds under study decompose through the tetrazole ring opening followed by N₂ elimination. In the case of 1,1'-derivatives of tetrazole, the calculated activation barriers of decomposition are ~ 26-34 kcal/mol, which is significantly lower than that of tetrazole (~ 40 kcal/mol). 5,5'-derivatives are more stable and have higher barriers (~ 41-47 kcal/mol). These facts are in line with the experimental data on thermal stability and sensitivity of these compounds.

Additionally, we have studied the thermal decomposition primary reactions of a promising thermally stable energetic material diaminoazofurazan (DAAzF). In this case, the most thermodynamically favorable decomposition channel is the concerted furazan ring rupture in the trans-isomer of DAAzF with the following Arrhenius parameters of the rate constant: logA = 14.7, E_a = 52.4 kcal/mol. DAAzF radical decomposition channels have high barriers (> 70 kcal/mol) and are not important for the thermolysis mechanism. In the case of a simple model compound, furazan, we benchmarked the multiconfigurational methods, i.e., NEVPT2/SA-CASSCF, for the reactions proceeding through the biradicaloid intermediate.

Key words: quantum chemical calculations, CCSD(T)-F12, nitrogen-rich compounds, thermal decomposition, kinetic mechanism

Синтетический потенциал производных 1-пирролина **2** был продемонстрирован на примере их взаимодействия с рядом C-нуклеофилов (ароматическими и гетероароматическими соединениями, ацетоном) в результате чего были получены производные 2-арилпирролидина **3**. Структура и состав полученных соединений подтверждены комплексом физико-химических методов: ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 16-13-10023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smolobochkin A.V., Gazizov A.S., Melyashova, A.S., Voronina J. K., Strel'nik A.G., Vatsadze S. Z., Burilov A. R., Pudovik M.A., Fedorova O.A., and Sinyashin, O.G. *RSC Advances*, **2017**, 7(80), 50955-50960.
2. Gazizov A.S., Smolobochkin A.V., Anikina E.A., Melyashova A.S., Vagapova L.I., Sadykova Y.M., Burilov A.R., Pudovik M.A. *New Materials, Compounds and Applications*, **2018**, 2(1), 81-89.
3. Смолобочкин А.В., Меляшова А.С., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. *Журнал общей химии*, **2018**, том 88, № 9, с. 1566-1569.
4. Smolobochkin, A. V.; Rizbayeva, T. S.; Melyashova, A. S.; Burilov, A. R.; Pudovik, M. A.; Sinyashin, O. G.; Gazizov, A. S. *ChemistrySelect*, **2019**, 4, 9322–9330.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1-PYRROLINE DERIVATIVES, CONTAINING EXOCYCLIC 3-ARYLIDENE FRAGMENT

Anna S. Melyashova*, Andrey V. Smolobochkin, Almir S. Gazizov, Alexander R. Burilov

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences
annamelyashova@yandex.ru

3-Arylidene-1-pyrrolines were obtained by acid-catalyzed intramolecular cyclization of *N*-(4,4-diethoxybutyl)-1-arylmethanimines accompanied by unusual 1,3-aryl shift. 1-pyrroline derivatives thus obtained were involved into reactions with various C-nucleophiles resulting in 2-arylpyrrolidine derivatives.

Key words: *acetals, heterocyclic compounds, pyrrolines, pyrrolidines*

КАЛИЕВЫЕ СОЛИ НИТРОКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Р.А. Дрокин,^{a*} Д.А. Газизов,^b Д.В. Тюфяков,^a Е.К. Воинков,^a Е.Б. Горбунов,^b
Е.Н. Уломский,^{a,b} Г.Л. Русинов,^{a,b} В.Л. Русинов^{a,b}

^aУральский федеральный университет имени первого Президента Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

^bИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского 620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.

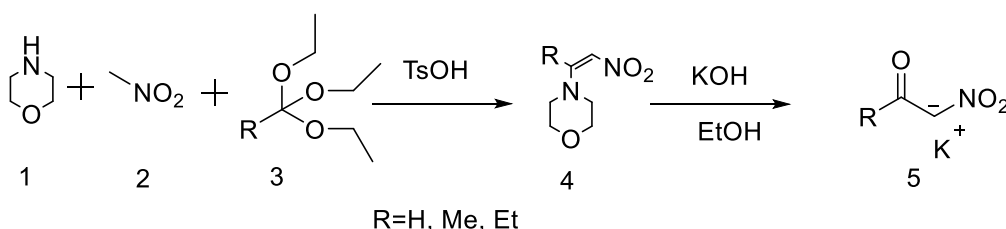
drokinroman@gmail.com*

В данной работе предложен метод синтеза солей нитрокарбонильных соединений и ацетилнитроацетонитрила, показано использование полученных солей в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений.

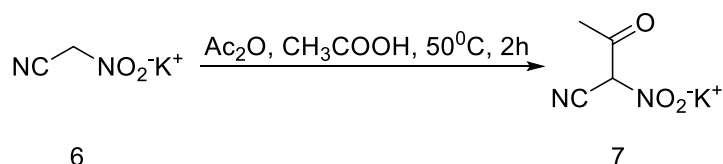
Ключевые слова: нитрокарбонильные соединения, нитроазинозные системы, нитрокетоны, нитроацетальдегид, нитроацетонитрил, пиразол

В работе предложен новый безопасный метод синтеза калиевых солей нитрокарбонильных соединений, которые являются перспективными нитросинтонами в синтезе гетероциклических структур. С их использованием синтезированы азиновые и азольные системы как ранее упоминавшиеся в литературе, так и синтезированные впервые.

По аналогии с ранее описанными экспериментами тройной конденсацией получены 1-морфолин-2-нитроалкены (4) [1], далее щелочным гидролизом из них были синтезированы калиевые соли нитрокарбонильных соединений (5).



Другим перспективным “билдинг-блоком” стала калиевая соль 2-нитро-3-оксобутаннитрила (7), которая была получена ацилированием калиевой соли нитроацетонитрила (6), синтезированной по описанной методике [2], избытком уксусного ангидрида.



Интересен тот факт, что ацилирование уксусным ангидридом приводит к получению именно С-производного, хотя согласно литературным данным ацилирование нитросоединений сильными ацилирующими агентами, такими как ангидриды кислот, приводит к О-ацилированию, которому благоприятствуют большая электроотрицательность и доступность атомов кислорода [3]. Строение полученного соединения доказано методом РСА (рис.1).

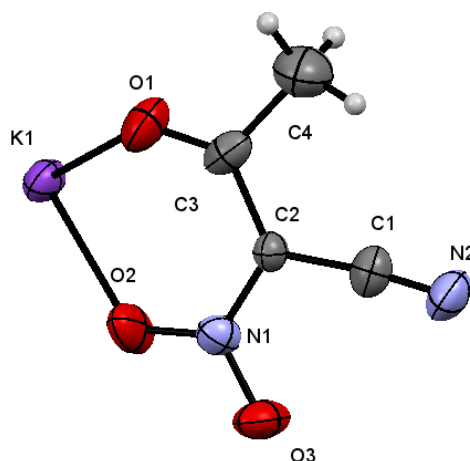
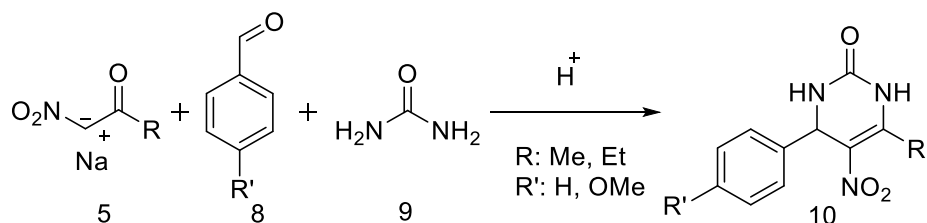
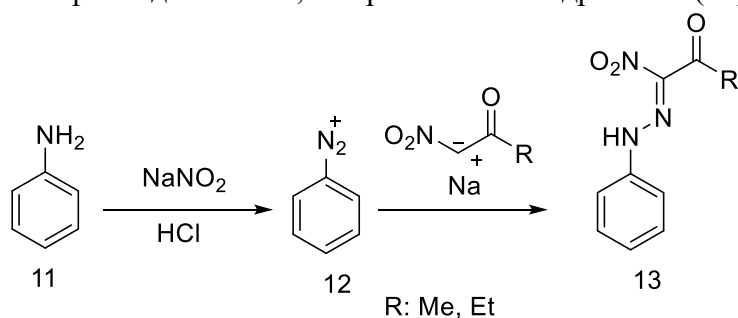


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения 7

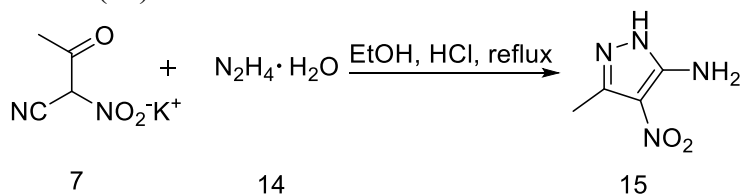
Следующим этапом данной работы стало доказательство возможности применения полученных солей нитрокетонов, в качестве “строительных” блоков, в синтезе гетероциклических соединений. С использованием нитрокетонов (5) были получены 5-нитро-4-фенил-3,4-дигидропири미дины (10).



Так же нами было показано, что соли нитрокарбонильных соединений (5), вступают в реакцию азосочетания с фенилдиазонием, с образованием гидразинов (13).



Реакцией ацетилнитроацетонитрила (7) с гидразин гидратом был получен 3-метил-4-нитро-1H-пиразол-5-амин (15).



Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01096.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A One-Pot Synthesis of Nitroenamines / M. Faulques, L. Rene, R. Royer//Synthesis, **1982**, # 4, p.260 – 261
2. New stable form of nitroacetonitrile / E. K. Voinkov, etc// Mendeleev Commun, **2017**, 26(2), p. 172 – 173
3. A Dual reactivity of nitro-compounds in alkylation and acylation reactions / V.I. Erashko, S.A. Shevelev, A.A. Fainzilberg // Russ Chem Rev, **1966**, 35(10), 719–732
4. 1-Morpholino-2-nitroethylene as a precursor of nitroacetaldehyde in the synthesis of azolo[5,1-c][1,2,4]triazines / E. K. Voinkov, etc // Mendeleev Commun, **2017**, 27(3), p. 285 – 286

POTASSIUM SALTS OF NITROCARBONYL COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS

R.A. Drokin,^{a*} D.A. Gazizov,^b D.V. Tiufiakov,^a E.K. Voinkov,^a E.B. Gorbunov,^b
E.N. Ulomsky,^{a,b} G.L. Rusinov,^{a,b} V.L. Rusinov^{a,b}

^a Ural Federal University, 620002, Russia, Ekaterinburg, Mira 19

^bYa. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620137, Russian Federation, Yekaterinburg, st. S. Kovalevskoi, 22

drokinroman@gmail.com*

A new safe method for the synthesis of nitrocarbonyl salts from 2-morpholino-1-nitroalkenes and 2-nitroacetonitrile has been developed. The possibility of using salts of nitrocarbonyl compounds obtained by the new methods for the preparation of heterocyclic compounds was shown

Key words: *nitrocarbonyl compounds, nitroazine systems, nitroketones, nitroacetaldehyde, nitroacetonitrile, pyrazole*

АЛКИЛ-3-НИТРО- И 3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ – ОРИГИНАЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В.В. Пелипко,^{a*} С.В. Макаренко^a

^a *Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.*
kohrgpu@yandex.ru

Алкил-3-нитро- и 3-бром-3-нитроакрилаты рассматриваются как оригинальные представители непредельных нитросоединений в качестве субстратов для синтеза открытоцепных, карбо- и гетероциклических структур в реакциях с циклическими СН-кислотами, замещенными гидразинами, семикарбазидом и *N,N*-, *N,O*-, *S,N*- и *S,O*-бинуклеофилами.

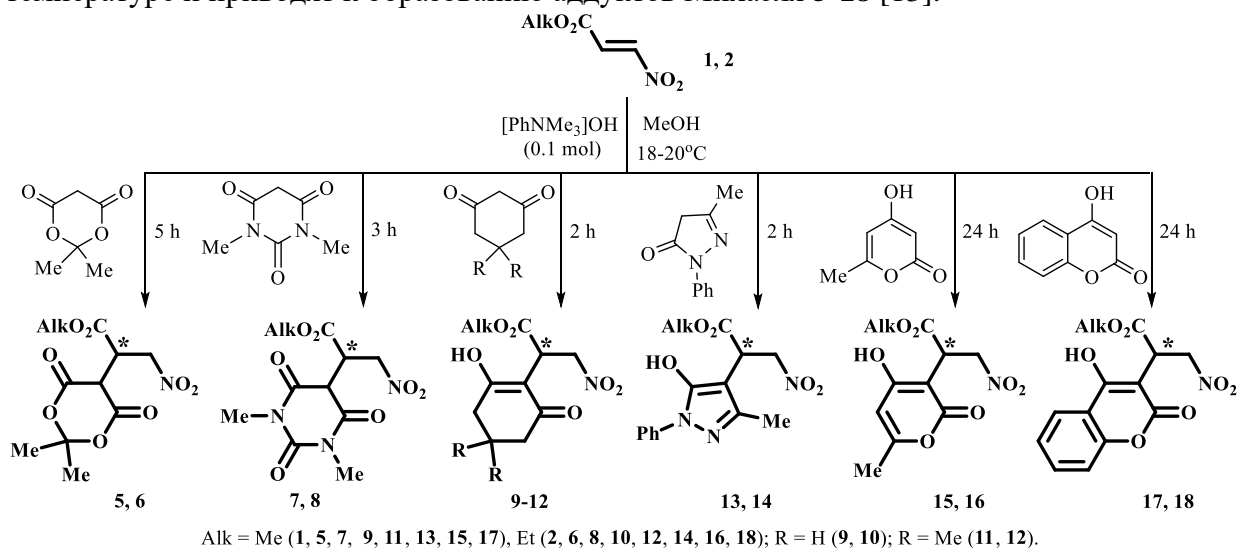
Ключевые слова: нитроакрилат, гем-бромнитроакрилат, аддукт Михаэля, гетероцикл

Алкил-3-нитроакрилаты, сочетающие в своей структуре кратную С=С связь, нитро- и сложноэфирную группу, рассматриваются в качестве оригинальных представителей сопряженных нитроалкенов [1-3]. Препаративная доступность [2-5] и высокая активность нитроакрилатов [6-8] позволяет использовать их в качестве эффективных строительных блоков в органическом синтезе.

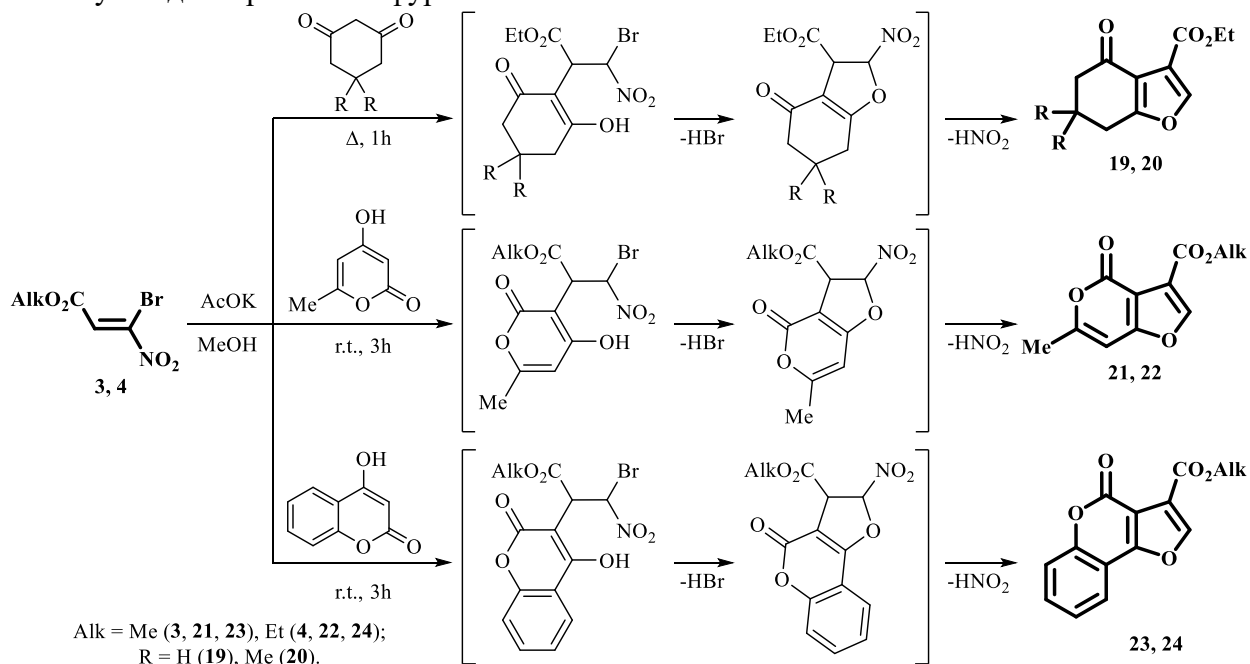
Представители алкил-3-нитроакрилатов, содержащие в *гем*-положении к нитрогруппе атом брома – алкил-3-бром-3-нитроакрилаты демонстрируют бóльший синтетический потенциал за счет трансформации первоначальных аддуктов по пути дегидробромирования или внутримолекулярного нуклеофильного замещения [9-11].

Нами изучены реакции алкил-3-нитро- **1, 2** и 3-бром-3-нитроакрилатов **3, 4** с рядом циклических СН-кислот, с замещенными гидразинами, семикарбазидом, представителями ароматических и алифатических *N,N*-, *N,O*-, *S,N*- и *S,O*-1,4-бинуклеофилов.

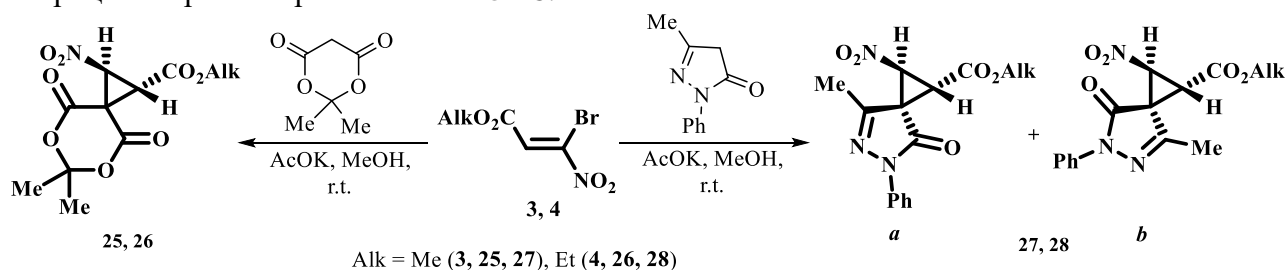
Оказалось, что реакции нитроакрилатов **1, 2** с циклическими СН-кислотами (2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом, 1,3-диметилпиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионом, дигидрорезорцином, димедоном, 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5(4*H*)-оном, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном) успешно протекают в присутствии катализатора Родионова [12] в безводном метаноле при комнатной температуре и приводят к образованию аддуктов Михаэля **5-18** [13].



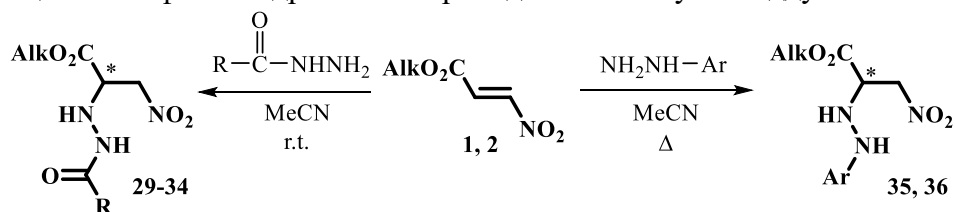
Взаимодействие бромнитроакрилатов **3**, **4** с дигидрорезорцином, димедоном, 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном и 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном в присутствии ацетата калия протекает глубже по схеме домино-процесса (Ad_N-S_N-E) и приводит к синтезу конденсированных фурановых систем **19-24**.



В свою очередь, реакции бромнитроакрилатов **3**, **4** с 2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом и 3-метил-1-фенил-1*H*-пиразол-5(4*H*)-оном в сопоставимых условиях протекают иначе на стадии трансформации аддукта Михаэля, который, в этом случае, претерпевает внутримолекулярное C-алкилирование с формированием спиросочлененных нитроциклопропанкарбоксилатов **25-28**.

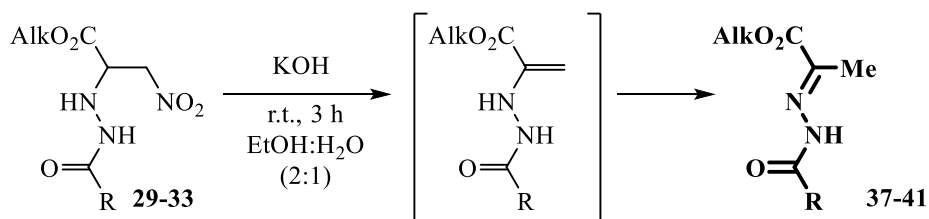


Взаимодействие нитроакрилатов **1**, **2** с гидразидами ароматических кислот и нитрозамещенными фенилгидразинами приводит к синтезу *aza*-аддуктов Михаэля **29-36**.



Alk = Me (**1**, **31**, **33**), Et (**2**, **29**, **30**, **32**, **34-36**),
R = Ph (**29**), 2-ОНС₆Н₄ (**30**), 2-Fur (**31**, **32**), 3-Py (**33**, **34**); Ar = 4-NO₂C₆H₄ (**35**), 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ (**36**).

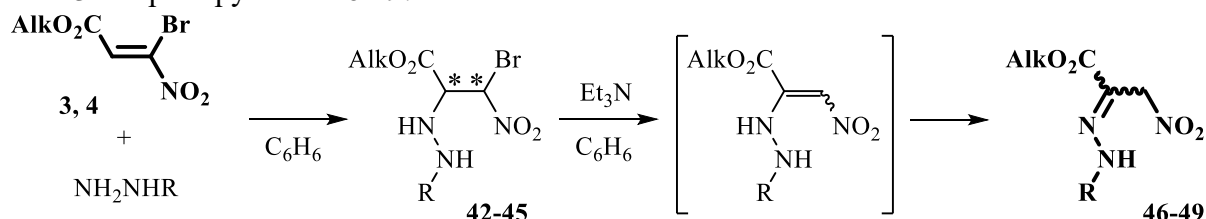
Причем, действие эквимольного количества КОН на представители *aza*-аддуктов – соединения **29-33** в водно-спиртовом растворе при комнатной температуре завершается получением замещенных гидразонов алкилпируватов **37-41**.



Alk = Me (31, 33, 39, 41), Et (29, 30, 32, 37, 38, 40),

R = Ph (29, 37), 2-ОНС₆H₄ (30, 38), 2-Fur (31, 32, 39, 40), 3-Py (33, 41).

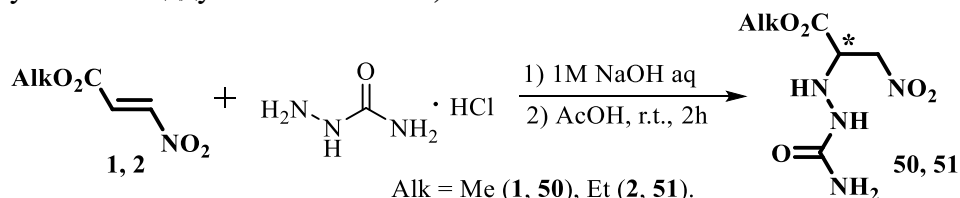
Реакции бромнитроакрилатов **3**, **4** с бензоилгидразином и нитрозамещенными фенилгидразинами протекают в сопоставимых условиях в растворе безводного бензола и завершаются образованием *aza*-аддуктов Михаэля **42-45**. Последние при действии основания (Et₃N) претерпевают элиминирование HBr и образуют замещенные гидразоны алкил-3-нитропируватов **46-49**.



Alk = Me (3, 42, 46), Et (4, 43-45, 47-49),

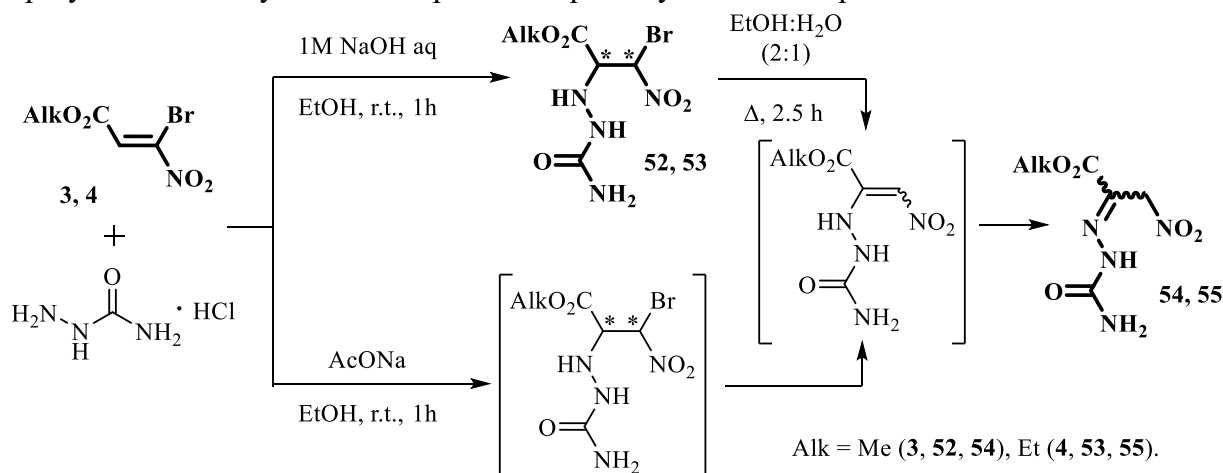
R = C(O)Ph (42, 43, 46, 47), 4-NO₂C₆H₄ (44, 48), 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ (45, 49).

Для реакций нитроакрилатов **1**, **2** с семикарбазидом, получаемым из его гидрохлорида, наиболее успешным оказывается использование в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты, что позволяет при комнатной температуре с хорошими выходами получить *aza*-аддукты Михаэля **50**, **51**.



Alk = Me (1, 50), Et (2, 51).

Бромнитроакрилаты **3**, **4** в реакции с семикарбазидом менее требовательны к природе растворителя, при этом, демонстрируют зависимость от соотношения реагентов и условий проведения синтеза. Так, в растворе этанола при соотношении реагентов 1 : 1 в реакции образуются *aza*-аддукты Михаэля **52**, **53**. Выдержка бромнитроакрилатов **3**, **4** с избытком смеси гидрохлорида семикарбазида и ацетата натрия (соотношение 1 : 2 : 2.8) приводит к синтезу семикарбазонов **54**, **55**, как результат отщепления HBr от первоначально образующегося аддукта и изомеризации промежуточного нитроенамина в имин.

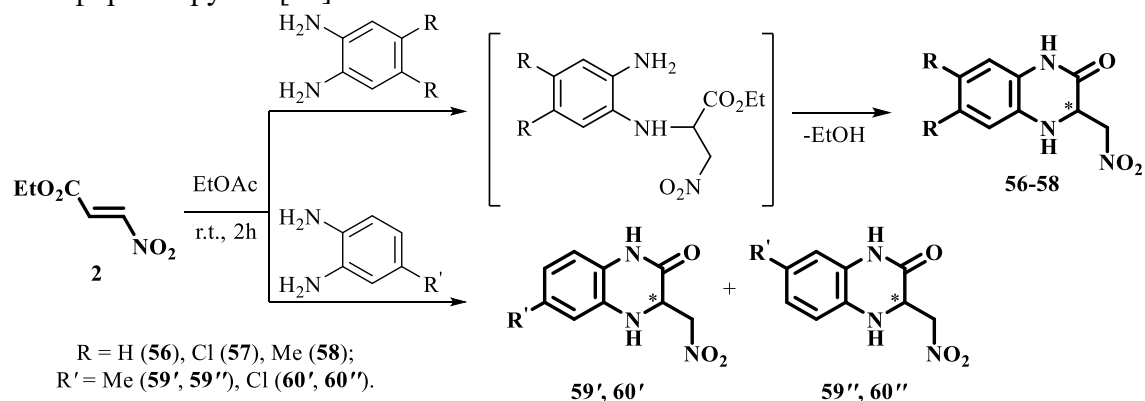


Alk = Me (3, 52, 54), Et (4, 53, 55).

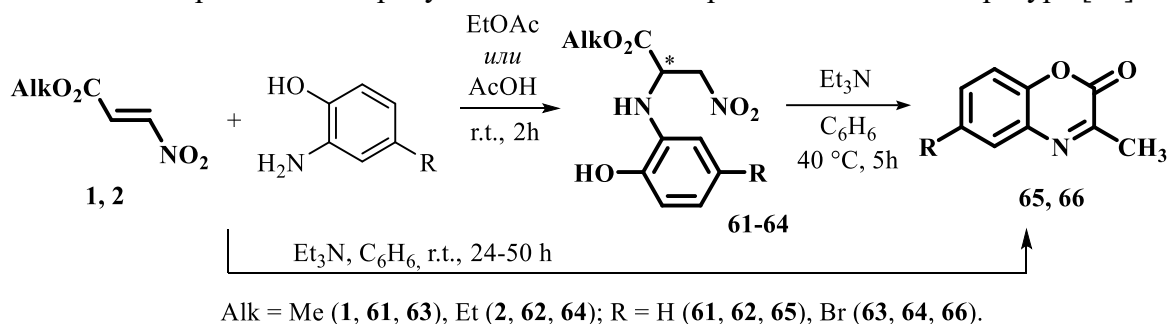
Эти же семикарбазоны **54**, **55** легко образуются при кипячении аддуктов **52**, **53** в водно-спиртовом растворе в отсутствие основания.

Не менее интересными оказываются реакции изучаемых объектов с вицинальными бинуклеофилами ароматического и алифатического ряда, демонстрируя возможности алкил-3-нитро- и 3-бром-3-нитроакрилатов как биелектрофильных реагентов.

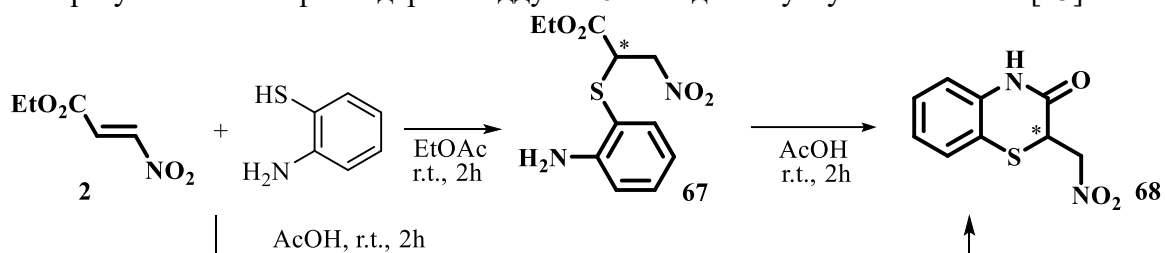
Так, реакции нитроакрилатов **1**, **2** с 1,2-диаминобензолами в растворе безводного этилацетата при комнатной температуре (соотношение 1 : 1.25) приводят к синтезу бензоконденсированных шестичленных гетероциклов ряда дигидрохиноксалин-2(1*H*)-она **56-60**, в формировании которых принимает участие помимо кратной C=C связи и сложноэфирная группа [14].



Взаимодействие нитроакрилатов **1**, **2** с *o*-аминофенолами в аналогичных условиях, закономерно, завершается образованием *aza*-аддуктов Михаэля **61-64**, учитывая меньшую нуклеофильность второго реакционного центра бинуклеофила. При этом, продукты присоединения **61-64** под действием эквимольного количества основания (Et_3N) превращаются в 3-метил-2*H*-1,4-бензоксазин-2-оны **65**, **66**. Эти же гетероциклы **65**, **66** получают и в режиме *one-pot* непосредственно из нитроакрилатов **1**, **2** при выдержке смеси исходных реагентов в присутствии основания при комнатной температуре [15].

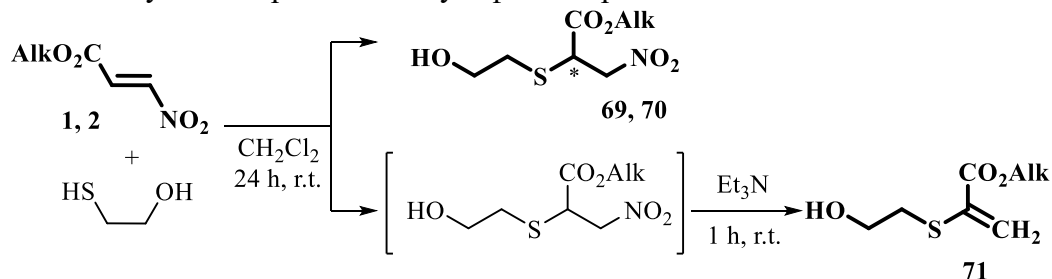


Взаимодействие нитроакрилата **2** с *o*-аминотиофенолом в растворе безводного этилацетата, несмотря на большую нуклеофильность второго реакционного центра реагента, неожиданно приводит к синтезу только к *S*-аддукта **67**. Вместе с тем, проведение этой реакции в растворе ледяной уксусной кислоты позволяет задействовать второй нуклеофильный центр и сложноэфирную функцию и получить 1,4-бензотиазин-3(4*H*)-он **68**, который образуется также при выдержке аддукта **67** в ледяной уксусной кислоте [15].

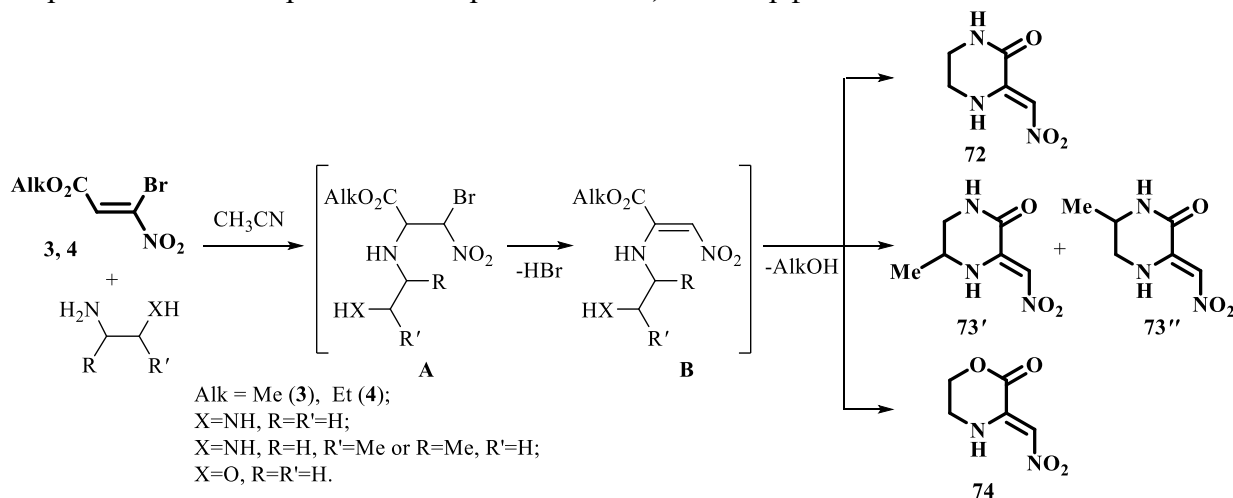


Реакции нитроакрилатов **1, 2** с представителями алифатических 1,4-бинуклеофилов – 1,2-диаминоэтаном (этилендиамином) и 2-аминоэтанолом – завершаются образованием смеси веществ, осмояющейся при хранении даже при пониженной температуре, из которой не удастся выделить и охарактеризовать конечные продукты.

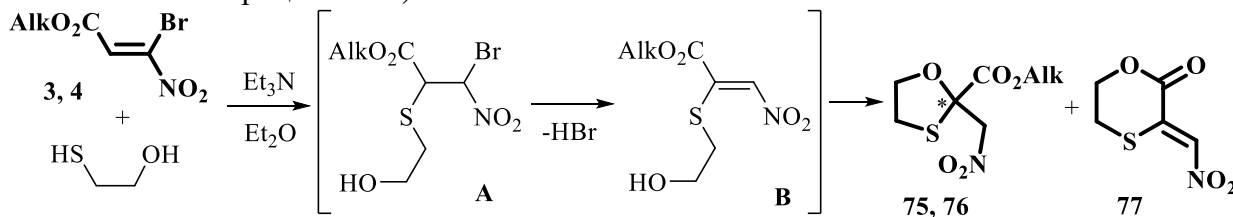
Вместе с тем, переход от азотсодержащих бинуклеофилов к использованию *S,O*-бинуклеофила – 2-сульфанилэтанола в реакции с нитроакрилатами **1, 2** позволяет при комнатной температуре в растворе дихлорметана получить *S*-аддукты – алкил-2-[(2-гидроксиэтил)сульфанил]-3-нитропропаноаты **69, 70**. В свою очередь, осуществление этой реакции на примере нитроакрилата **2** в однореакторном режиме с добавлением эквимольного количества основания (Et_3N) приводит к элиминированию HNO_2 от промежуточного аддукта и образованию сульфанилакрилата **71**.



Реакции бромнитроакрилатов **3, 4** с этилендиамином, пропилендиамином и этаноламином наиболее успешно протекают в растворе ацетонитрила при комнатной температуре и соотношении реагентов 1 : 2, завершаясь синтезом нитрометиленсодержащих пиперазинов **72, 73** и морфолинона **74**.



В тоже время, взаимодействие бромнитроакрилатов **3, 4** с 2-сульфанилэтанолом требует использования дополнительного основания и завершается получением смеси пятичленного **75, 76** и шестичленного **77** гетероциклов. Методом колоночной хроматографии на силикагеле эта смесь легко разделяется на индивидуальные вещества. Отметим, что увеличение температуры до 75°C позволяет получать в этой реакции только пятичленные гетероциклы **75, 76**.



Alk = Me (**3, 75**), Et (**4, 76**).

Строение полученных на основе нитро- и бромнитроакрилатов соединений подтверждают данные физико-химических методов исследования, а на примере отдельных, наиболее интересных представителей и результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного К. А. Лысенко в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова, за что авторы выражают ему искреннюю благодарность.

Таким образом, изучаемые алкил-3-нитро- и 3-бром-3-нитроакрилаты за счет сочетания в их молекулах нескольких функциональных групп в реакциях с представителями СН-кислот и 1,4-бинуклеофилов демонстрируют широкие возможности получения разнообразных открытоцепных, карбо- и гетероциклических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаренко С. В., Садиков К. Д., Смирнов А. С., Берестовицкая В. М. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, **2009**, 95, 169-180.
2. Ballini R., Gabrielli S., Palmieri A. *Curr. Org. Chem.*, **2010**, 14, 65-83.
3. Gabrielli S., Chiurchiù E., Palmieri A. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361, 630-653.
4. Берестовицкая В. М., Макаренко С. В., Садиков К. Д., Смирнов А. С. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, **2007**, 38, 59-71.
5. Пелипко В. В., Макаренко С. В., Байчурин Р. И., Берестовицкая В. М., Коваленко К. С., *Журн. орган. химии*, **2017**, 53, 1765-1773.
6. Смирнов А. С., Макаренко С. В., Берестовицкая В. М., Пекки А. И., Коваленко К. С. *Журн. орган. химии*, **2006**, 42, 1259-1260.
7. Anderson J. C., Kalogirou A. S., Tizzard G. J. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 9337-9351.
8. Ma X., Jiang J., Lv S., Yao W., Yang Y., Liu S., Xia F., Hu W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 13136-13139.
9. Садиков К. Д., Смирнов А. С., Макаренко С. В., Берестовицкая В. М. *Журн. орган. химии*, **2004**, 40, 1591-1592.
10. Берестовицкая В. М., Макаренко С. В., Смирнов А. С., Губайдуллин А. Т., Литвинов И. А., Пекки А. И., Саркисян З. М. *Журн. общ. химии*, **2008**, 78, 820-827.
11. Берестовицкая В. М., Тафеенко С. В., Макаренко С. В., Садиков К. Д., Чернышев И. В. *Журн. общ. химии*, **2006**, 76, 137-142.
12. Родионов В. М., Ярцева Н. Г. *Изв. АН СССР*, **1948**, 251.
13. Пелипко В. В., Макаренко С. В., Байчурин Р. И., Берестовицкая В. М., Коваленко К. С. *Журн. орган. химии*, **2017**, 53, 1765-1773.
14. Пелипко В. В., Макаренко С. В., Берестовицкая В. М., Байчурин Р. И., *Химия гетероцикл. соединений*, **2016**, 52, 574-577.
15. Пелипко В. В., Байчурин Р. И., Кустин Р. П., Виноградов А. П., Макаренко С. В., *Химия гетероцикл. соединений*, **2018**, 54, 729-735.

ALKYL-3-NITRO- AND 3-BROMO-3-NITROACRYLATES - ORIGINAL UNSATURATED NITRO-COMPOUNDS

Vasilii V. Pelipko, Sergey V. Makarenko

Herzen State Pedagogical University of Russia
kohrgpu@yandex.ru

Alkyl-3-nitro- and 3-bromo-3-nitroacrylates are considered as original representatives of unsaturated nitro compounds as substrates for the synthesis of open-chain, carbo- and heterocyclic structures in reactions with cyclic CH acids substituted with hydrazines, semicarbazide and *N,N*-, *N,O*-, *S,N*- and *S,O*-binucleophiles.

Key words: *nitroacrylate, gem-bromonitroacrylate, Michael adduct, heterocycle*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4-ДИЭТОКСИБУТАН-1-АМИНА С С-НУКЛЕОФИЛАМИ. СИНТЕЗ НОВЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛИДИНОВ

Т.С. Ризбаева,^{a,*} А.В. Смолобочкин,^a А.С. Газизов,^a А.Р. Бурилов,^a М.А. Пудовик^a

^a ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8

*rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru

Разработан одностадийный метод синтеза 2-(гетеро)арилпирролидинов на основе кислотно-катализируемой реакции производных 4,4-диэтоксипутан-1-амина с С-нуклеофилами. Предложенный подход позволяет получить целевые соединения с высокими выходами, отличается простотой исполнения и доступностью исходных компонентов.

Ключевые слова: ацетали, кислотно-катализируемая реакция, гетероциклические соединения, пирролидины

Производные пирролидина, содержащие у α -атома углерода гетероциклический фрагмент, хорошо известны своей биологической активностью и используются для лечения раковых и вирусных заболеваний. В последние годы число 2-замещенных пирролидинов, запатентованных в качестве лекарственных средств, резко возросло, что указывает на растущий интерес к практическому применению таких соединений.

Ранее в нашей группе был разработан удобный и простой в исполнении метод синтеза 2-арилпирролидинов на основе кислотно-катализируемой реакции 1-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)мочевин и N-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)сульфонамидов с фенолами [1]. Учитывая, что енольная форма пиразол-5-она может рассматриваться как ароматический гидроксипиразол, мы предположили, что эти соединения могут быть использованы в качестве гетероциклического аналога фенола в реакциях с ацеталами. Действительно, оказалось, что взаимодействие 1-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)мочевин **1a**, 1-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)сульфонамидов **1b** и N-(4,4-диэтоксипутан-1-ил)пиримидин-2-амина **1c** с пиразол-5-оном приводит к образованию ранее неизвестных 2-пиразолилпирролидинов **2a-c** [2-4]. Кроме того, было обнаружено, что насыщенный гетероцикл, 1-фенил-3-пиразолидон, также реагирует с ацеталами **1a** с образованием продукта N-алкилирования.

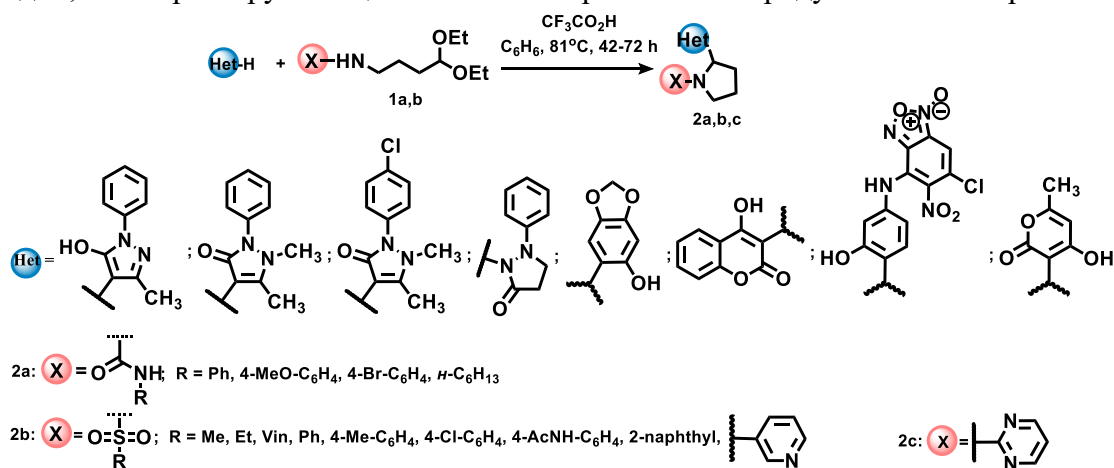


Рисунок 1. Синтез 2-(гетеро)арилпирролидинов

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gazizov A.S., Smolobochkin A. V., Voronina Y.K., Burirov A.R., Pudovik M.A. *Tetrahedron*, 2015, 71, 445-450.
2. Smolobochkin, A. V.; Rizbayeva, T. S.; Gazizov, A. S.; Voronina, J. K.; Dobrynin, A. B.; Gildebrant, A. V.; Strel'nik, A. G.; Sazykin, I. S.; Burirov, A. R.; Pudovik, M. A.; et al. *European J. Org. Chem.* 2019, 5709–5719.
3. Smolobochkin, A. V.; Rizbayeva, T. S.; Melyashova, A. S.; Burirov, A. R.; Pudovik, M. A.; Sinyashin, O. G.; Gazizov, A. S. *ChemistrySelect*, 2019, 4, 9322–9330.
4. Smolobochkin, A. V.; Rizbayeva, T. S.; Gazizov, A. S.; Voronina, J. K.; Chugunova, E. A.; Akylbekov, N. I.; Appazov, N. O.; Burirov, A. R.; Pudovik, M. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019, 55, 523–528.

THE INTERACTION OF 4,4-DIETHOXYBUTAN-1-AMINE DERIVATIVES WITH C-NUCLEOPHILES. SYNTHESIS OF NOVEL 2-SUBSTITUTED PYRROLIDINES

T.S. Rizbayeva,* A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.R. Burirov, M.A. Pudovik

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS,
Russia, 420088, Kazan, Academician Arbuzov str. 8
rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru

Pyrrolidine ring is an important structural motif of many natural alkaloids and one of the most frequently occurring heterocyclic scaffolds in approved drugs. In recent years, the number of 2-diazole substituted pyrrolidine derivatives patented as drugs increased sharply, indicating growing interest in the practical application of such compounds.

Earlier, we have developed a convenient and simple method of synthesis of 2-arylpiperidines via acid-catalyzed reaction of 1-(4,4-diethoxybutyl)ureas with phenols [1]. We anticipated that pyrazole-5-ones can be used as a heterocyclic analogs of phenols in reactions with acetals. Indeed, it turned out that the interaction of 1-(4,4-diethoxybutyl)ureas **1a**, 1-(4,4-diethoxybutyl)sulfonamides **1b** and *N*-(4,4-diethoxybutyl)pyrimidin-2-amine **1c** with pyrazole-5-ones leads to the formation of previously unknown 2-pyrazolylpiperidines **2a-c** [2-4]. In addition, it was found that a saturated heterocycle — 1-phenyl-3-pyrazolidone — also reacts with acetals **1a** to form an *N*-alkylation product

Key words: acetals, acid-catalyzed reaction, heterocyclic compounds, piperidines

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ 4,6-ДИГИДРОКСИПИРИМИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Бу Куанг Туан,* Нгуен Суан Тхань, Н.В. Юдин, А.А. Куштаев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20
jteran8@gmail.com

Изучено каталитическое нитрование с участием иона нитрозония 4,6-дигидроксипиримидина, барбитуровой кислоты и 2-этил-4,6-дигидроксипиримидина азотной кислотой в среде 70-82 % серной кислоты. Определен порядок реакции по субстрату, азотной и азотистой кислотам. Измерена энергия активации нитрования в среде 70 и 82% серной кислоты. Предложен катион-радикальный механизм реакции. Изучена димеризация 4,6-дигидроксипиримидина под действием азотистой кислоты. Определены константы основности 4,6-дигидроксипиримидина, барбитуровой кислоты и 2-этил-4,6-дигидроксипиримидина.

Ключевые слова: нитрование; нитрозоний; 4,6-дигидроксипиримидин; кинетика; энергия активации; основность

Пиримидины относятся к важнейшим биохимическим структурам и их химия вызывает постоянный интерес исследователей. Простейшие представители ряда являются удобными объектами для изучения и среди них можно выделить 4,6-дигидроксипиримидин (1) представляющий собой аналог урацила. Барбитуровая кислота (2) является родоначальником одноименного класса лекарственных препаратов. Кроме того нитро- и нитрозопроизводные 4,6-дигидроксипиримидинов находят применение как полупродукты синтеза аминопроизводных для дальнейшей функционализации, в последние годы нитрование замещенных пиримидинов используют и в синтезе энергоемких соединений, таких как нитроформ [1] и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен [2].

Важной особенностью 4,6-дигидроксипиримидина и его производных является сложная таутомерия. Исследованию превращений (1) посвящен ряд работ. Более шестидесяти лет назад Short и Thompson [3] по данным ИК- спектроскопии предположили, что в твердом состоянии он находится преимущественно форме лактам-лактим (1c). Основываясь на данных ЯМР и УФ спектроскопии к преимущественному существованию такой формы в растворах также склонялся ряд российских и австралийских исследователей [4, 5, 6]. По их мнению, хотя данная форма и доминирует в растворе, также допускается присутствие небольшого количества дилактама (1d). В тоже время Alan Katritzky [7], основываясь на данных ЯМР спектроскопии и основности соединения (1) и ряда его производных, предположил, что в водных растворах основной является цвитерионная форма (1f) находящаяся в равновесии с лактам-лактимом (1c).

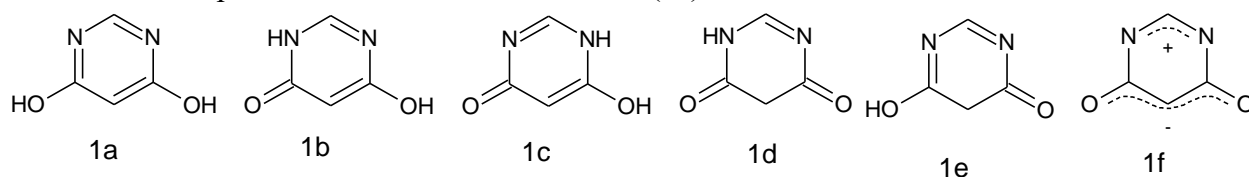


Рисунок 1. Таутомерные формы 4,6-дигидроксипиримидина

Проведенная польскими исследователями Andrzej Katrusiak и Anna Katrusiak работа [8] частично подтвердила данный тезис, показано, что при комнатной температуре (1) кристаллизуется из водного раствора в двух полиморфных формах – молекулярной (1 α) и ионной (1 β). В первой из них молекулы находятся в форме (1с), в то время как в ионном полиморфе молекулы дифференцированы на положительные и отрицательные ионы, что авторы рассматривают как первый шаг, ведущий к асимметричной димеризации (1) с образованием 2-(4,6-диоксо-5-пиримидинил)-4,6-диоксо-1,2,3,5,5-пентагидропиримидина (3). Через 4 года авторам удалось выделить данное соединение и подтвердить его структуру методом РСА [9], приведенная в работе схема предполагает димеризацию цвитерионной формы (1f). Дополнительно указывается, что (3) существует только в твердом состоянии, при растворении в ДМСО моментально превращается в (1).

Производные 6-гидрокси-пиримидин-4(3Н)-она легко вступают в реакции нитрования и нитрозирования. При нитрозировании (2), после быстрой перегруппировки 5-нитрозобарбитуровой кислоты, образуется 5-изонитрозобарбитуровая (виолуровая) кислота. Основным продуктом при нитрозировании 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она (4) в среде соляной кислоты является 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропиримидин-4(3Н)-он [10]. В концентрированной азотной кислоте соединения (1), (2) и (4) легко нитруется по положению 5 до соответствующих нитропроизводных: 5-нитро-6-гидрокси-пиримидин-4(3Н)-она (5), 5-нитробарбитуровой (дилитуровой) кислоты (6) и 5-нитро-6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она (7) [11].

Ранее [12], нами показано, что нитрование (4) в среде серной кислоты выше 76% предполагает механизм электрофильного нитрования SE_{Ag} с участием свободной формы субстрата. В среде 72% серной кислоты реализуется механизм каталитического нитрования с ведущей стадией взаимодействия свободной формы (4) и NO^+ , при этом наряду с (7) образуется 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропиримидин-4(3Н)-он (8) [13]. Каталитическое нитрование в ряду ароматических углеводородов в присутствии окислов азота подробно исследовали Топчиев, Ingold, Hogget и др., но в ряду гетероциклических соединений оно мало изучено. Предполагаются различные механизмы реакции, в том числе с образованием нитрозосоединения с последующим окислением до нитросоединения [14] и катион-радикальный процесс.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики нитрования 4,6-дигидрокси-пиримидина и некоторых его производных в среде 70 – 82 % серной кислоты в присутствии азотистой кислоты.

Очевидно, что таутомерные превращения, протонирование и димеризация (1) оказывает существенное влияние на его нитрование и нитрозирование. Вещество полученное по [16], не содержит димера (3). При его перекристаллизации из горячей воды происходит частичное образование димера. Соединения (1) и (3) наблюдаются при анализе методом жидкостной хроматографии-масс-спектрометрии. Для (1) характерны ионы m/z 111 [М-Н]⁺. Ионизация (3) сопровождается образованием ионов с m/z 223, 447, 671, 895 [М_n-Н]⁺ где $n=1\div 4$.

В отличие от данных работы [9] при растворении в ДМСО распада димера не происходит и на спектре H^1 -NMR кроме сигналов соединения (1) наблюдаются сигналы принадлежащие (3), его содержание составляет 20% масс, химические сдвиги приведены в таблице 1. Наблюдаемое противоречие вероятно связано с тем, что был получен более стабильный лактам-лактимный полиморф в отличие от цвитерионного описанного ранее.

Для оценки скорости и глубины процесса димеризации (1) изучено его поведения в растворах в воде, буферных растворах и трифторуксусной кислоте (ТФУК). Во всех случаях после растворения начинается образование димера (3), превращение происходит относительно медленно и носит равновесный характер. В ТФУК при комнатной температуре за ~ 24 ч конверсия составляет около ~ 1%. В воде за 5 суток содержание (3) достигает ~ 4 %, в буферных растворах с рН 4,8 – 3,6 также снижается до ~ 1%. При 60°C

конверсия достигает 2% уже за 6 часов, при 80 и 100°C процесс завершается за два часа и доля димера (3) возрастает до 5 и 16%.

Таблица 1. Химические сдвиги $^1\text{H-NMR}$ 4,6-дигидроксипиримидина

Соединение, растворитель	δ , м.д.			
	N-H	C-H (C2)	C-H (C5)	CH ₂
(1) d ₆ -DMCO	11,74	7,95	5,21	-
(1) ТФУК, 99%	-	8,92	6,02	-
(3) d ₆ -DMCO	-	8,14	5,80	3,02*
(10) d ₆ -DMCO	12,26	8,22 / 8,60	5,8	-

* - $J_1=84$ Гц, $J_2=19$ Гц, $J_3 = 0,8$ Гц

При измерении молярных коэффициентов экстинкции (ϵ) в водных растворах (1) был обнаружен необычный факт, при регистрации спектров свежеприготовленных растворов величина ϵ при 254 нм имеет значение ~ 3000 л/моль·см, затем происходит рост оптической плотности до значения ϵ 8900 л/моль·см. Изменение оптической плотности хорошо описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка и при 20°C занимает около часа, положение максимума и профиль спектра не изменяется. Этот эффект можно трактовать как превращение лактам-лактимной формы (1с) в цвитерионную (1f), схема 1. При растворении лактам-лактимного полиморфа (1а) устанавливается равновесии форм (1с) и (1f). Димеризация, в конечном итоге, приводит к стабильной лактам-лактимной форме димера (3с), при этом все формы находятся в динамическом равновесии.

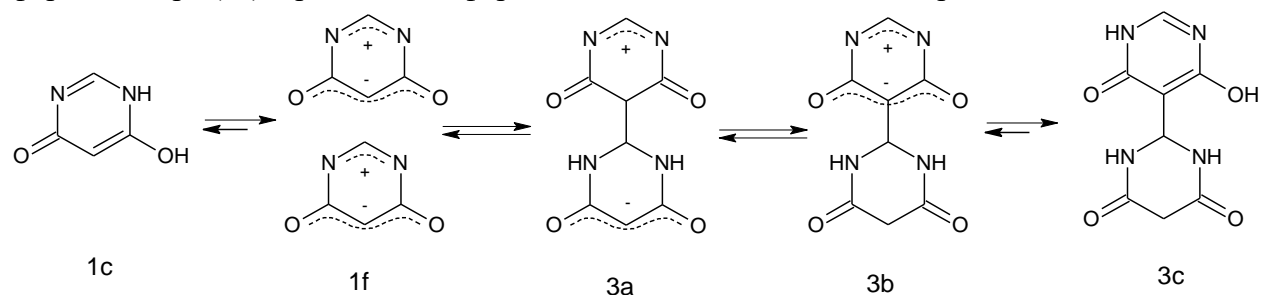


Схема 1. Димеризация 4,6-дигидроксипиримидина в растворе

При рассмотрении нитрования в кислотной среде необходимо учитывать протонирование субстрата. Для соединений (1), (2) и 6-гидрокси-2-этилпиримидин-4(3H)-она (9) по методике описанной в [12] определены величины констант основности для первой (pK_{b1}) и второй ступеней протонирования (pK_{b2}), таблица 2. Можно видеть, что 6-гидроксипиримидин-4(3H)-он (1) представляет собой значительно более слабое основание, чем его производные, содержащие в положении 2 донорный заместитель.

Таблица 2. Константы основности производных 4,6-дигидроксипиримидина

Соединение	pK_{b1} (1-ой степени)	pK_{b2} (2-ой степени)
(1)	-0,30; -0,30 [7]	-8,93
(2)	0,21	-5,85
(4)	0,21 [7]; 0,23 [12]	-6,10 [12]
(9)	0,02	-5,91

Таким образом, при нитровании (1) в среде 70-82% H_2SO_4 в основном присутствует монопротонированная форма (BH^+), доля дипротонированной формы (BH_2^{2+}) не велика. В случае соединений (2) и (4) необходимо учитывать образование дипротонированной формы.

Нитрозирование (1) в изучали в среде ТФУК, при использовании 0,5 эквивалента нитрита натрия вместо нитрозопроизводного был получен продукт нитроирования димера (3) - (6,6'-дигидрокси-5-(гидроксиламино)-2,5-дигидро-2,5'-бипиримидин-4,4'(3Н,3'Н)-дион (10) с выходом 77%. Данные H^1 -NMR спектроскопии соответствуют структуре и приведены в таблице 1, ионизация при масс-спектропии происходит аналогично (3) с образованием ионов с m/z 252, 505, 758 $[M_n-H]^+$ где $n=1\div 3$. Образование (10) в среде ТФУК происходит значительно быстрее, чем (3). По нашему мнению, ускорение реакции связано с генерацией катион-радикала (11) при действии NO^+ . Далее происходит его взаимодействие с (1f), катион-радикал (12) при взаимодействии NO^+ дает нитросоединение (13) перегруппировывающееся в оксим (10). При использовании более 2-х эквивалентов $NaNO_2$ процесс идет по схеме 3 и практически количественно образуется 5-нитро-6-гидрокси-пиримидин-4(3Н)-он (5).

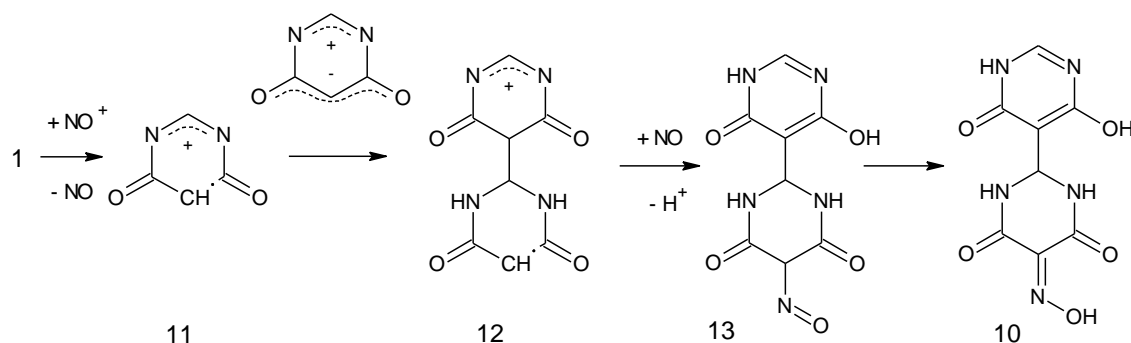


Схема 2. Образование соединения (10) при нитровании 4,6-дигидроксипиримидина

Изучение кинетики нитрования (1), (2) и (9) проводили по методике ранее использованной для (4) и описанной в работе [12]. Как и при нитровании (4), в присутствии азотистой кислоты при снижении концентрации серной кислоты ниже 76% наблюдается быстрый рост эффективной константы скорости нитрования, таблица 3.

Таблица 3. Эффективные константы скорости нитрования 4,6-дигидроксипиримидина и его производных в среде H_2SO_4

Соединение	$K_{ef} \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; 72 \% H_2SO_4$	$K_{ef} \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; 76 \% H_2SO_4$	$K_{ef} \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; 82 \% H_2SO_4$
(1)	114	0,56	20
(2)	-	4,0	264
(4) []	124	3,9	25
(9)	303	3,8	24

Во всем диапазоне кислотности основным продуктом нитрования (1) является нитропроизводное (5), продукт димеризации (10) в количествах до ~3 % наблюдается только в среде 70 – 74 % серной кислоты в присутствии нитрита натрия. В тех же условиях при нитровании (4) образуется до ~4% продукта нитрозирования (7).

Кинетика нитрования 1, 4 и 9 подчиняется общим закономерностям. В условиях избытка азотной кислоты кинетические кривые по исходным соединениям и продуктам реакции описываются уравнениями первого порядка. При концентрации серной кислоты более 76% добавка в нитрующую смесь нитрита натрия (0,2 – 2 моль/моль субстрата) не влияет на скорость нитрования, так же не влияют ловушки оксидов азота – мочевины или сульфат гидразина. Наблюдается первый порядок реакции, как по субстрату, так и по азотной кислоте. Для (1) и (4) энергия активации (E_a) имеет обычную величину для ароматического нитрования.

В области концентрации H_2SO_4 менее 76% удаление оксидов азота приводит к торможению реакции, а добавка нитрита натрия резко ее ускоряет, при этом скорость растет со снижением концентрации H_2SO_4 . В этой области наблюдается первый порядок по субстрату и по азотистой кислоте, порядок по азотной кислоте – нулевой. Величина E_a значительно снижается и приближается к энергии образования первичного комплекса при нитровании толуола [17]. Таким образом, в области низкой кислотности процесс идет по механизму каталитического нитрования с катализом катионом нитрозония, при повышении кислотности ведущей стадией становится непосредственное взаимодействие субстрата с ионом нитрония.

В таблице 4 приведены константы скорости второго порядка по свободному основанию для ведущих реакций с участием ионов нитрония (82% H_2SO_4) и нитрозония (70% H_2SO_4). Как видно, ион нитрония более активен – в первом случае для всех соединений $\text{Log } k_{2fb}$ в 20 – 75 раз выше. Таким образом, вклад каталитического нитрования становится определяющим только при низкой концентрации NO_2^+ .

Таблица 4. Константы скорости реакции второго порядка по свободному основанию и энергии активации при нитровании 4,6-дигидроксипиримидина и его производных.

Соединение	82 % H_2SO_4		70 % H_2SO_4	
	$\text{Log } k_{2fb}, c^{-1} (NO_2^+)$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\text{Log } k_2, c^{-1} (NO^+)$	$E_a, \text{кДж/моль}$
(1)	5,73±0,14	94,6±1,3	4,45±0,33	62,1±3,2
(2)	-	54,5±3,5	-	48,8±2,7
(4) [12]	8,30±0,02	91,8±2,6* [12]	6,42±0,13	55,0±2,5
(9)	7,25±0,05	78,8±5,3	5,61±0,12	-

* - 80% H_2SO_4

При нитровании (2) при концентрации серной кислоты менее 76% в присутствии азотистой кислоты нитрование идет с индукционным периодом, после ускорения кинетическая кривая принимает вид типичный для реакции нулевого порядка. В отличие от (1), (4) и (9) наблюдается первый порядок и по азотной, и по азотистой кислотам. При увеличении концентрации серной кислоты индукционный период уменьшается и в среде 82% серной кислоты процесс протекает по первому порядку. Энергия активации во всех случаях имеет низкую величину. Таким образом, для наиболее активированного соединения – барбитуровой кислоты при катализируемом азотистой кислотой нитровании лимитирующей стадией является образование NO^+ .

Наличие индукционного периода, и приведенные выше особенности каталитического нитрования 4,6-дигидроксипиримидинов хорошо укладываются в известную схему катион-радикального нитрования [18].

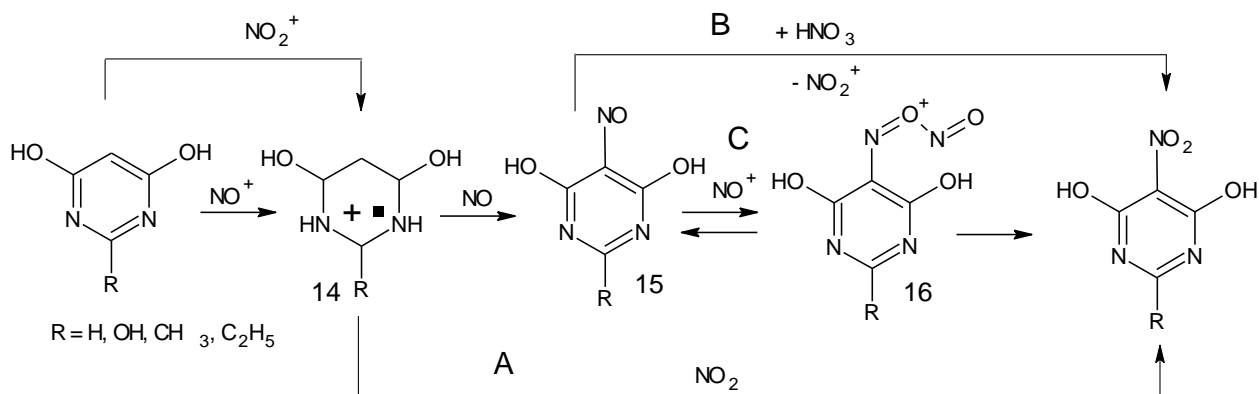


Схема 3. Механизм нитрования производных 4,6-дигидропириимидина

Для изученных соединений можно предположить единый катион-радикальный механизм в котором, в зависимости от кислотности, окислителем является NO_2^+ или NO^+ , схема 3. Образование нитросоединений происходит по маршруту, предполагающему взаимодействие катион-радикала (14) с радикалом $\text{NO}_2\cdot$ (маршрут А) или через нитрозопроизводные (15) образующиеся при его взаимодействии с $\text{NO}\cdot$ (маршрут В). Ион нитрозония регенерируется при окислении нитросоединения азотной кислотой. Получение нитросоединения при нитровании (1) избытком нитрита натрия происходит через образование донорно-акцепторного комплекса (16) при воздействии с NO^+ [18] (маршрут С).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BI Fu-qiang., WANG Bo-zhou., WANG Xi-jie GE., Zhong-xue., XIONG Cun-liang. *Chinese Journal of Explosives and Propellants.*, **2010**, 33(3), 14-17.
2. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. *Малочувствительные взрывчатые вещества*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, **2008**, 88-109.
1. Short L. N., Thompson H. W. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 168-187.
2. Kheifets G. M., Khromov-Borisov N. V., Koltsov A. I., Volkenstein M. V. *Tetrahedron* **1967**, 23, 1197-1209
3. Brown D. J., Teitei T. *Austral. J. Chem.*, **1964**, 17, 567.
4. Kheifets G. M., Khromov-Borisov N. V. *Zhur. Obsckchei Khim.*, **1964**, 34, 3134.
5. Katritzky A. R., Popp F. D., Waring A. J. *J. Chem. SOC. (B).*, **1966**, 565-568.
6. Katrusiak A., Katrusiak A. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 11, 1903-1905.
7. Katrusiak A., Katrusiak A. *Tetrahedron Letters.*, **2007**, 48, 1935-1938.
8. King F.E., King T.J. *J. Chem. Soc (Resumed).*, **1947**, 943-948.
9. Астратъев А.А и др. *Журнал орган. химии.*, **2001**. 37. 5. 766-770.
10. Куштаев А.А. и др. *Журнал прикладной химии.*, **2009**. Т. 82 . 10. 1633-1639.
11. Kushtaev A.A. et al. *Proceedings of the 21th International Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). University of Pardubice Czech Republic.*, **2018**, 2, 1188-1192.
12. Ross D. S., Moran K. D., Malhotra R. *J.Org.Chem.*, **1983**. 48(12), 2118-2120.
13. PAT US5847139A. Artur Hunds, Bonn., USA, **1998**.
14. Sheats G.F., Strachan A.N. *Can. J. Chem.*, **1978**, 56, 1280-1283.
15. Main L., Moodie R.B., Schofield.K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 48-49.
16. Atherton J. H., Moodie R. B., Noble D. R., *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 699-706.

KINETICS AND NITRATION MECHANISM OF 4,6-DIHYDROXYPYRIMIDINE AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF NITROUS ACID

Tuan Q. Vu, Xuan T. Nguyen, Nikolai.V. Yudin, Alexander A. Kushtaev

*Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Geroev Panfilovtsev st., 20,
125480 Moscow, Russia.
jteran8@gmail.com*

Catalytic nitration with the participation of the nitrosonium ion of 4,6-dihydroxypyrimidine, barbituric acid and 2-ethyl-4,6-dihydroxypyrimidine with nitric acid in a medium of 70-82% sulfuric acid was studied. The reaction order was determined for the substrate, nitric and nitrous acids. The nitration activation energy in the medium of 70 and 82% sulfuric acid was measured. A cation-radical reaction mechanism is proposed. The dimerization of 4,6-dihydroxypyrimidine under the action of nitrous acid was studied. The basicity constants of 4,6-dihydroxypyrimidine, barbituric acid and 2-ethyl-4,6-dihydroxypyrimidine are determined.

Key words: *nitration; nitrosonium; 4,6-dihydroxypyrimidine*

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

1-НИТРО- И 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНЫ В РЕАКЦИИ С ДИАЗОМЕТАНОМ

Н.А. Анисимова,^{a,b*} А.А. Кужаева^c

^a *Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48,*

^b *Санкт-Петербургский государственный технологический университет промышленных технологий и дизайна ВШТЭ, Россия, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4*

^c *Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, 199106,
г. Санкт-Петербург, 21 линия д. 2*

*kohrgpu@yandex.ru

Осуществлено взаимодействие 1-нитро- и 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропенов с диазометаном. Строение полученных продуктов доказано с использованием современных физико-химических методов.

Ключевые слова: 1-нитро-3,3,3-тригалогенпропены, 1,3-диполярное циклоприсоединение, диазометан

Известно, что нитроалкены, функционализированные тригалогенметильными группами, являются перспективными синтонами современного органического синтеза. Они широко используются для получения карбо- и гетероциклических систем [1], которые являются потенциальными биологически активными веществами [2].

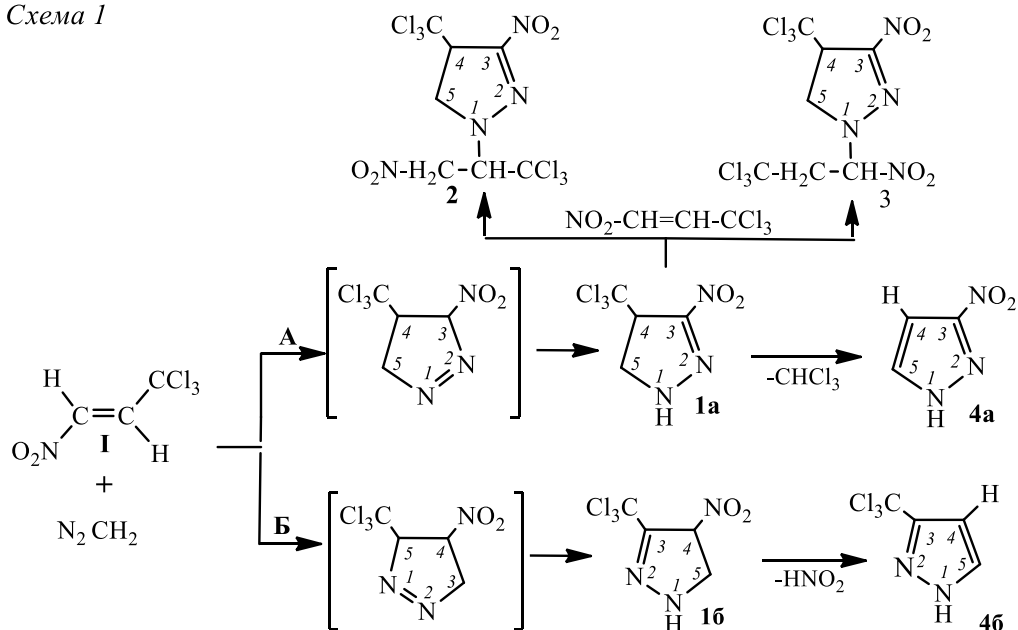
Одним из методов получения функционализированных гетероциклов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения. В литературе известны примеры взаимодействия 1-нитро-3,3,3-трифтор(хлор)пропенов с представителями 1,3-диполей – нитронами. До настоящего времени 1-нитро-3,3,3-тригалогенпропены в реакции с диазосоединениями не вовлекались.

Нами впервые исследовано взаимодействие нитроалкенов **I,II** с диазометаном. Показано, что эти реакции идут при комнатной температуре (эфир, 24-72 ч). Как и следовало ожидать, обе реакции протекали по двум направлениям (**A, B**) и сопровождалась первоначальным образованием Δ^1 -пиразолинов. Последние в условиях реакции частично подвергались таутомерному превращению в соответствующие Δ^2 -пиразолины **1a,б** и **6б** с последующим элиминированием (CHCl_3 и HNO_2 для **1a,б**; HBr для **6б**). Однако в обоих случаях процесс элиминирования оказался не основным.

Так, при использовании в качестве 1,3-диполярофила нитроалкена **I** происходит алкилирование по атому азота Δ^2 -пиразолинов **1a,б**, сопровождающееся образованием региоизомерных N-замещенных пиразолинов **2,3** с общим выходом 53% (Схема 1).

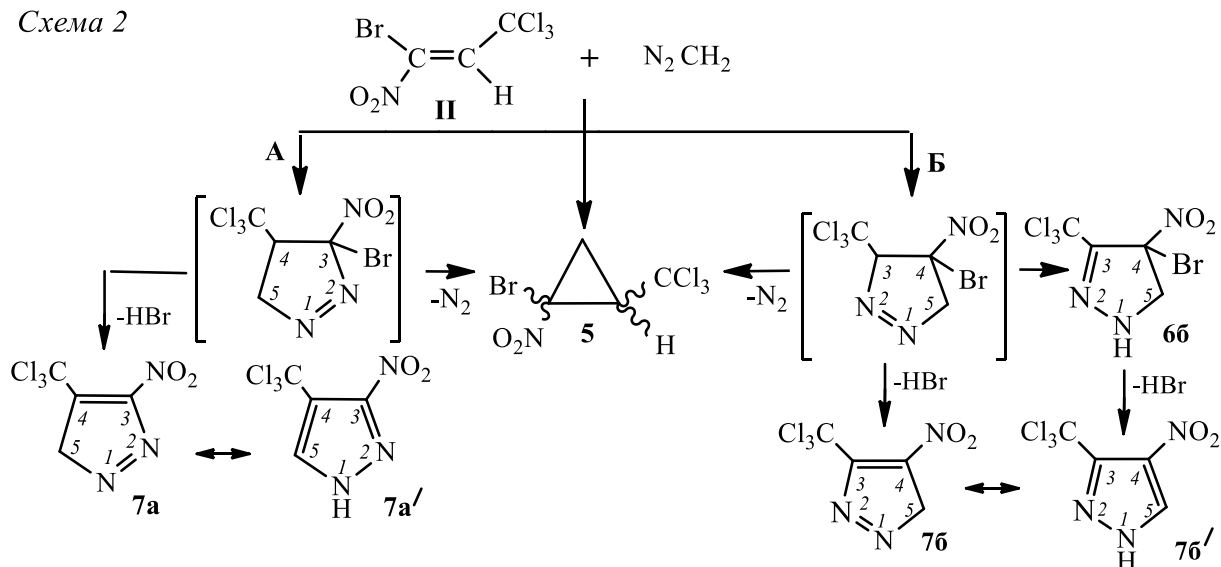
Δ^2 -Пиразолы **4a,б**, являющиеся результатом внутримолекулярного отщепления CHCl_3 и HNO_2 из Δ^2 -пиразолинов **1a,б**, получены с выходом 11%.

Схема 1



При использовании *гем*-бромнитроалкена II (Схема 2) главным продуктом оказался циклопропан 5 (выход 61%), который может быть получен как трансформацией Δ^1 -пиразолинов, так и атакой карбена образующегося в процессе реакции на C=C связь. Δ^2 -Пиразолы 7a',6' получены с выходом 13%.

Схема 2



Продукты реакций 2,3,5,66,7a',76' выделены в индивидуальном виде. Δ^2 -Пиразолы 4a,6 зафиксированы в виде двухкомпонентной смеси. Структура всех полученных соединений установлено с использованием современных физико-химических методов исследования ЯМР 1H , ^{13}C , 1H - ^{13}C НМРС, НМВС спектроскопии. Структура соединения 2 подтверждена рентгеноструктурным анализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sahu B., Gururaja G.N. *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 2601-2604.
2. Menezes F.G., Zucco H.G. *Quim. Nova.*, **2010**, 33, 10, 2233-2244.

1-NITRO- AND 1-BROM-1-NITRO-3,3,3-TRICHLOROPROPENES IN REACTION WITH DIAZOMETAN

Nadezhda A Anisimova,^{a,b*} Alena A. Kuzhaeva^c

^a *Herzen State Pedagogical University of Russia*

^b *Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

^c *Saint-Petersburg Mining University*

*kohrgpu@yandex.ru

The interaction of 1-nitro- and 1-brom-1-nitro-3,3,3-trichloropropenes with diazometan was carried out. The structure of obtained compounds is proved by modern physical-chemical research methods

Key words: 1-nitro-3,3,3-trihalogenpropenes, 1,3-dipolar cycloaddition, diazometan

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРВИЧНЫХ N-НИТРАМИНОВ В СРЕДЕ СЖИЖЕННОГО 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА

С.С. Арабаджи,* М.Н. Жарков, И.В. Кучуров, С.Г. Злотин

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47
*arabadzhis@rambler.ru

В среде сжиженного 1,1,1,2-тетрафторэтана синтезированы хиральные производные *O*-(β-нитраминоалкил)карбаматов нитрованием соответствующих оксазолидин-2-онов оксидом азота (V) с последующим аммонолизом полученных циклических *N*-нитроуретанов в одном реакторе без выделения промежуточных нитросоединений.

Ключевые слова: оксид азота (V), *N*-нитрамины, *N*-нитроуретаны, 1,1,1,2-тетрафторэтан

Соединения, содержащие в своем составе первичную *N*-нитраминную группу (RNHNO₂) наряду с другими, полезными для фармакологии, структурными единицами, в частности уретановыми группами, могут проявлять различные виды биологической активности [1]. Подобные гибридные структуры малоизучены, а известные методы их синтеза, включающие нитрование соответствующих функционально замещенных амидов (аминов) различными нитрующими агентами (серно-азотные смеси, ацетилнитрат и др.) в среде реагентов или в органических растворителях и обработку образующихся *N*-нитропроизводных основанием, взрывоопасны и приводят к образованию большого количества кислотных отходов, требующих утилизации. При этом, перспективные для медицинской химии *O*-(β-нитраминоалкил)карбаматы, содержащие в своем составе стереогенные центры, ранее не были известны.

С целью разработки селективных и безопасных методов их синтеза мы изучили реакции нитрования оксазолидинонов **1**, легко получаемых из природных α-аминокислот [6], в среде сжиженного 1,1,1,2-тетрафторэтана (ТФЭ). Это доступное соединение широко используется в качестве хладагента в бытовых и промышленных холодильных установках (торговая марка R134a). Оно совершенно не горюче, обладает высокой химической устойчивостью и может быть сжижено при весьма низких значениях давления (~0.6 МПа). Важно, что ТФЭ практически не токсичен для человека и не входит в список соединений, ускоряющих процесс глобального потепления [2, 3]. Ранее мы показали, что оно идеально подходит для проведения реакций нитрования спиртов и производных аминов до соответствующих *O*- и *N*-нитросоединений [4].

Нитрующим агентом послужил оксид азота (V) (N₂O₅), рассматриваемый как один из наиболее экологичных реагентов для введения нитрогруппы в органические соединения [5]. В отличие от серно-азотных смесей, он может вводиться в реакции в практически стехиометрическом количестве, что значительно уменьшает количество кислотных отходов.

Процесс нитрования проводили при давлении 0.4-0.6 МПа и температуре 5-20 °С, получая соответствующие 3-нитрооксазолидин-2-оны **2** (Схема 1). Продукты нитрования **2** были выделены с выходами 53-87% и надежно охарактеризованы с помощью совокупности спектральных методов и HRMS. Умеренные выходы соединений **2**, по-видимому, связаны с хорошей растворимостью 3-нитрооксазолидин-2-онов **2** в воде, используемой для

отделения от них азотной кислоты – побочного продукта реакции нитрования. Поэтому, в дальнейшем мы превращали их без выделения в том же автоклаве в соответствующие *O*-(β-нитраминоалкил)карбаматы **3** обработкой жидким аммиаком. Одностадийный процесс не сопровождался рацемизацией стереоцентров, а суммарные выходы продуктов **3** в расчете на исходные соединения **1** приближались к количественным (Таблица 1), при этом исключалась опасная стадия выделения взрывоопасных циклических нитроуретанов **2**. Следует отметить, что синтезированные нами хиральные нитросоединения **2a-e** и **3a-e** ранее не были описаны.

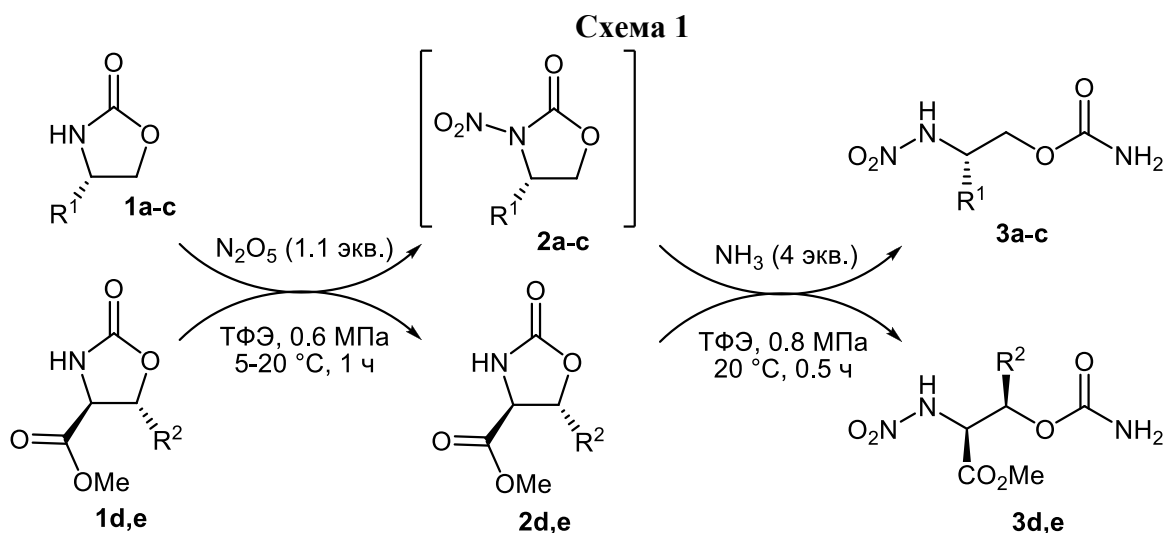


Таблица 1. Синтез 3-нитрооксазолидин-2-онов **2** и *O*-(β-нитраминоалкил)карбаматов **3** в среде жидкого ТФЭ^a

Опыт	Субстрат 1	R ¹	R ²	Выход 2, %	Выход 3, %
1	1a	CH ₃	-	87	99
2	1b	CH(CH ₃) ₂	-	85	98
3	1c	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-	89	79
4	1d	-	H	53	94
5	1e	-	CH ₃	65	95

^a Условия реакции: оксазолидин-2-он **1a-e** (5 ммоль), N₂O₅ (5.5 ммоль), NH₃ (20 ммоль), температура 5-20°C, ТФЭ (0.4-0.8 МПа), время нитрования 1 ч, время аммонолиза 0.5 ч.

Таким образом, нами предложен экологичный и безопасный метод синтеза функционально замещенных первичных *N*-нитрамино, позволяющий стереоселективно превращать доступные природные α-аминокислоты в хиральные 3-нитрооксазолидин-2-оны, и *O*-(β-нитраминоалкил)карбаматы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Silverman R. B., Huang H., Marletta, M. A., Martasek, P. *J. Med. Chem.*, **1997**, 40, 2813.
- Emmen H. H., Hoogendijk E. M. G., Klöpping-Ketelaars W. A. A., Muijser H., Duistermaat E., Ravensberg J. C., Alexander D. J., Borkhataria, D., Rusch G. M., Schmit B. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2000**, 32(1), 22.
- Refrigerants – Environmental Properties. The Engineering ToolBox [Online]. https://www.engineeringtoolbox.com/Refrigerants-Environment-Properties-d_1220.html.
- Zharkov M. N., Kuchurov I. V., Fomenkov I. V., Tartakovsky V. A., Fedyanin I. V., Zlotin S. G. *Synthesis*, **2017**, 49(05), 1103.

5. Agrawal J.P., Hodgson R.D. *Organic chemistry of explosives*. New York: Wiley Interscience, 2007.
6. Falb E., Nudelman A., Hassner A. *Syn. Commun.*, **1993**, 23(20), 2839.

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZES PRIMARY N-NITRAMINES IN LIQUEFIED 1,1,1,2-TETRAFLUOROETHANE MEDIUM

S.S. Arabazhi,* M.N. Zharkov, I.V. Kuchurov, S.G. Zlotin

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

*arabazhis@rambler.ru

A one-pot stereoselective synthesis of *O*-(β -nitraminoalkyl)carbamates by nitration of corresponding oxazolidin-2-ones with dinitrogen pentoxide followed by ammonolysis of the obtained cyclic *N*-nitrourethanes in liquefied 1,1,1,2-tetrafluoroethane medium has been developed.

Key words: *dinitrogen pentoxide, N-nitramines, N-nitrourethanes, 1,1,1,2-tetrafluoroethane*

СИНТЕЗ БЕНЗИЛНИТРОИМИНОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ S,S'-ДИМЕТИЛ-N-НИТРОИМИДОДИТИОКАРБОНАТА

А.М. Астахов,* Д.В. Антишин, С.Н. Капаева, Е.А. Мурашкина

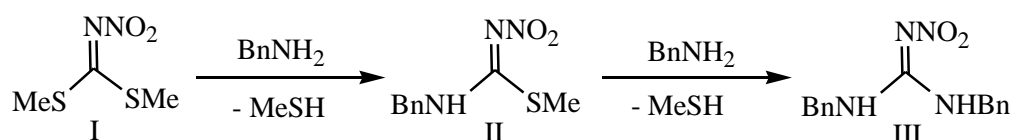
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
*alexastachov@mail.ru

В реакции нуклеофильного замещения S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с бензиламином были получены 1-бензил-3-метил-2-нитроизотиомочевина и 1,3-добензил-2-нитрогуанидин. Последующей реакцией 1-бензил-3-метил-2-нитроизотиомочевины с соответствующими аминами синтезированы 1-бензил-2-нитрогуанидину, 1-бензил-3-метил-2-нитрогуанидину, 1-бензил-3-этил-2-нитрогуанидину.

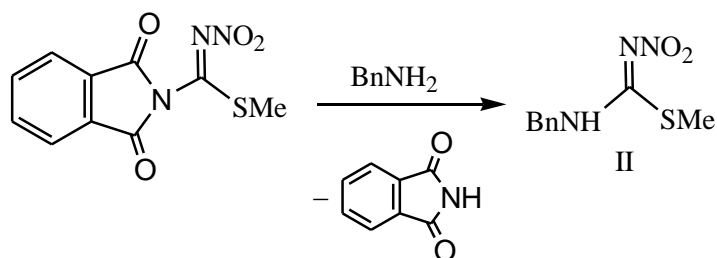
Ключевые слова: S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонат, бензиламин, производные нитрогуанидина

S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат (I), содержащий две легкоходящие под действием нуклеофильных агентов метилсульфанильные группы, является удобным реагентом для получения различных нитриминопроизводных [1-5].

В настоящем сообщении рассмотрена реакция соединения I с бензиламином с целью получения 1-бензил-3-метил-2-нитроизотиомочевины (II) и 1,3-добензил-2-нитрогуанидина (III):

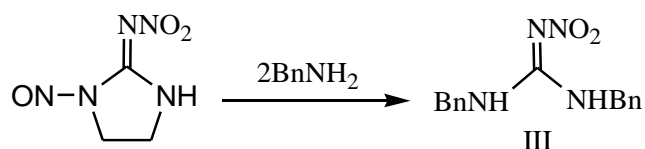


Бензилнитриминопроизводные II и III представляют интерес как полупродукты при синтезе инсектицидов [6]. Оба соединения известны ранее и также были получены в реакциях нуклеофильного замещения, но из других исходных соединений. Соединение II образуется с количественным выходом при реакции бензиламина с 1-фталил-3-метил-2-нитроизотиомочевинной [6]:



Однако предшествующие синтезы исходного фталильного производного сокращают общий выход целевого продукта более чем вдвое.

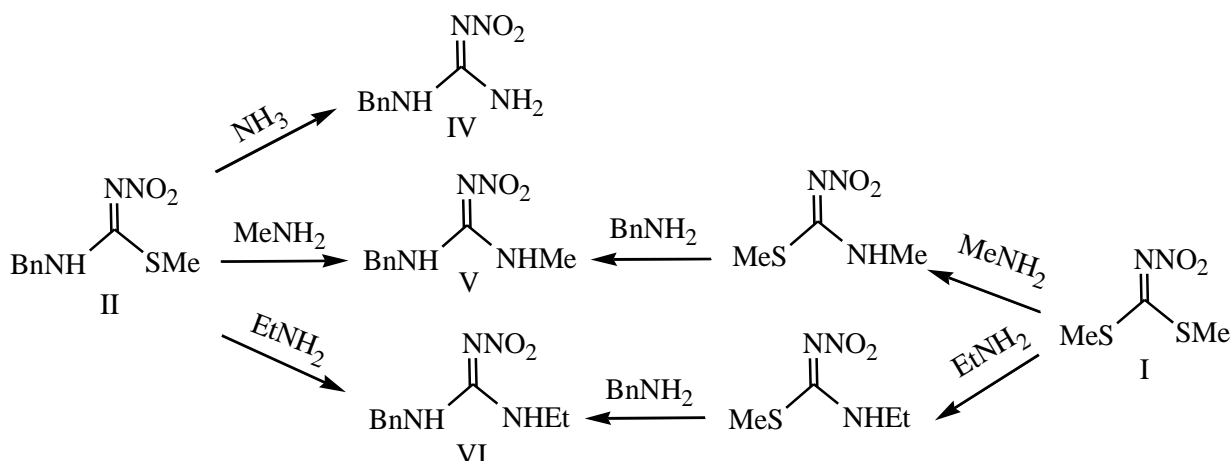
Соединение III ранее было получено реакцией бензиламина с 1-нитрозо-2-нитримино-2-имидозолином, с низким выходом 4.1 %, связанным с тем, что наряду с соединением III образуются 1-бензил-2-нитрогуанидин (4.2%), 1-бензил-2-нитримино-2-имидозолин (4.4%), а также другие неидентифицированные продукты [7]:



Данный метод синтеза является не селективным и трудоемким в виду необходимости неоднократных декантаций и перекристаллизаций.

Соединение I легко реагирует с бензиламином с количественными выходами целевых продуктов. Селективность процесса легко регулируется соотношением исходных реагентов, при мольном соотношении соединения I и бензиламина 1:1 образуется продукт монозамещения II, при мольном соотношении 1:2 образуется продукт дизамещения III.

Соединение II, имеющее активную метилсульфанильную группу, также может быть использовано для получения других производных бензилнитрогуанидина. Так реакцией соединения II с водными растворами аммиака, метиламина и этиламина были получены с количественными выходами 1-бензил-2-нитрогуанидин (IV) и ранее неизвестные 1-бензил-3-метил-2-нитрогуанидин (V) и 1-бензил-3-этил-2-нитрогуанидин (VI):



Соединения V и VI также были получены встречным синтезом из соединения I в две стадии.

Полученные соединения охарактеризованы элементным анализом, УФ- и ИК-спектрами, масс-спектрометрией (все соединения дают пики молекулярных ионов), а для ранее известных соединений сравнением спектров и температур плавления с заведомыми образцами веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Astachov A. M., Kozlov A. G., Brovchenko P. V., Sokolenko W. A., Buka E. S., Rubailo A. I. *15th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*, **2012**, Pardubice. The Czech Republic, 426-430.
2. Fischer D., Klapötke T. M., Stierstorfer J. *15th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*, **2012**, Pardubice. The Czech Republic, 115-127.
3. Аникин О. В., Кленов М. С., Чураков А. М., Ананьев И. В., Лысенко К. А., Стреленко Ю. А., Тартаковский В. А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2015**, *64*, 359-365.
4. Астахов А. М., Антишин Д. В., Бука Э. С. *"Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов": Мат. докладов VI Всероссийской научно-технической конференции*, Бийск, **2016**, 16-18.
5. Астахов А. М., Антишин Д. В., Нефёдов А. А., Сальников Г. Е., Бука Э. С. *ЖОрХ*, **2018**, *54*, 1629-1633.
6. Kando Y., Uneme H., Minamida I. *Pat. US 6160126*, **2000**.
7. McKay A. F. *J. Org. Chem.*, **1951**, *16*, 1395-1404.

SYNTHESIS BENZYLNITROIMINO DERIVATIVES FROM S,S'-DIMETHYL-N-NITROIMIDODIOCARBONATE

Alexander M. Astachov,* Denis V. Antishin, Svetlana N. Kapaeva, Ekaterina A. Murashkina

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

*alexastachov@mail.ru

1-Benzyl-3-methyl-2-nitroisothiourea and 1,3-dibenzyl-2-nitroguanidine were synthesized by the reaction of nucleophilic substitution of S, S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate and benzylamine. 1-Benzyl-2-nitroguanidine, 1-benzyl-3-methyl-2-nitroguanidine, 1-benzyl-3-ethyl-2-nitroguanidine were synthesized by further reaction of 1-benzyl-3-methyl-2-nitroisothiourea with the corresponding amines.

Key words: *S,S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate, benzylamine, nitroguanidine derivatives*

СИНТЕЗ 4-МЕТИЛ-3-НИТРО-2-СТИРИЛ-2,3-ДИГИДРОБЕНЗО[*b*][1,4]ТИАЗЕПИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 1-АЦЕТИЛ-1-НИТРО-4-ФЕНИЛ-1,3-БУТАДИЕНА С 2-АМИНОТИОФЕНОЛОМ

Р.И. Байчури́н, В.Д. Серге́ев, С.В. Макаре́нко *

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

*kohrgpu@yandex.ru

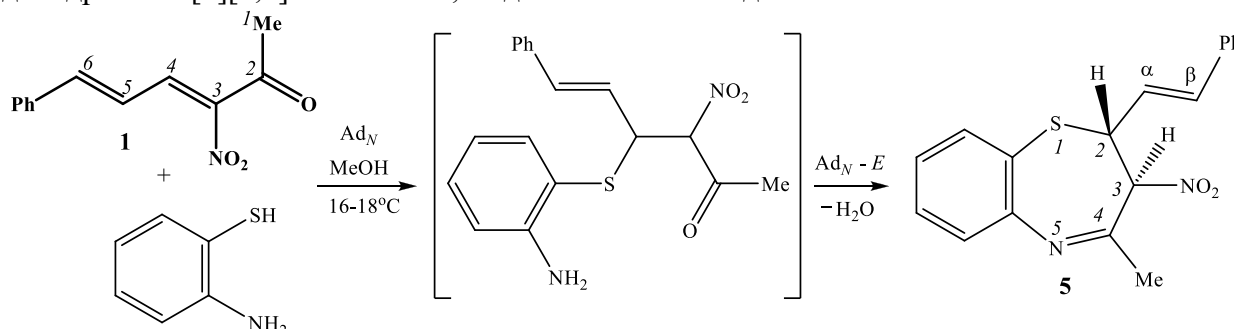
Взаимодействие 1-ацетил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена с 2-аминотиофенолом приводит к образованию продукта гетероциклизации первоначально образующегося *S*-аддукта – 4-метил-3-нитро-2-стирил-2,3-дигидробензо[*b*][1,4]-тиазепина, строение которого доказано данными методов ИК и ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии.

Ключевые слова: нитродienes, 2-аминотиофенол, 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]тиазепин, нуклеофильное присоединение

В медицинской практике широко применяются лекарственные средства, молекулы которых содержат бензо[*b*][1,4]тиазепиновый цикл. К ним относятся, например, *дилтиазем*, проявляющий антиангинальное, гипотензивное и антиаритмическое действие, и *кветиапин*, принадлежащий к нейролептикам [1, 2].

Ранее нами показана возможность синтеза 2-арил-4-метил-3-нитро-2,3(или 2,5)-дигидро-бензо[*b*][1,4]тиазепинов [3-5] на основе реакции 2-арил(гетерил)-1-ацетил-1-нитроэтен с 2-аминотиофенолом. Представлялось целесообразным изучить взаимодействие препаративно доступного [6] 1-ацетил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена с указанным *N,S*-бинуклеофилом.

Оказалось, что реакция нитродienes **1** с *o*-аминотиофенолом протекает при 16-18 °С в метаноле в течение 1 часа и завершается образованием 4-метил-3-нитро-2-стирил-2,3-дигидробензо[*b*][1,4]тиазепина **2**, выделяемого с выходом 36%.



По-видимому, процесс протекает по схеме тандемного процесса « $\text{Ad}_N - \text{Ad}_N - E$ ». Большая нуклеофильность тиольной серы в *o*-аминотиофеноле обуславливает предпочтительное нуклеофильное присоединение по кратной $\text{C}^3=\text{C}^4$ связи (атака в β -положение по отношению к нитрогруппе) с образованием *S*-аддукта, который далее при участии amino- и карбонильной групп претерпевает гетероциклизацию.

Строение бензотиазепина **2** подтверждено данными методов ИК и ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением гетероядерных экспериментов (НМРС, НМВС). Так, в ИК спектре соединения **2** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний нитрофункции ($1559, 1363 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{N}$ связи азометинового фрагмента (1644 см^{-1}).

Судя по данным спектроскопии ЯМР ^1H , 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]тиазепин **2** получается диастереооднородным, а наблюдаемая константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) метиновых протонов H^2 и H^3 (11.30 Гц) свидетельствует об их *транс*-ориентации, в то время как значение КССВ ($^3J_{\alpha,\beta}$ 15.60 Гц) сигналов протонов H^a и H^b указывает на *транс*-конфигурацию стирольного фрагмента.

Таким образом, проведенное исследование открывает возможность использования 1-ацетил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена для синтеза нитросодержащего 4-метил-2-стирил-2,3-дигидродигидробензо[*b*][1,4]тиазепина, который может быть рекомендован для дальнейших фармакологических исследований.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М. Д. *Лекарственные средства*. М.: Новая волна, **2012**.
2. Chaffman M., Brogden R. N. *Drugs*, **1985**, 29, 387-454.
3. Байчурин Р. И., Абоскалова Н. И., Берестовицкая В. М. *ЖОрХ*, **2010**, 46, 1583-1584.
4. Берестовицкая В. М., Байчурин Р. И., Абоскалова Н. И., Лысенко К. А., Ананьев И. В. *ЖОХ*, **2011**, 81, 970-977.
5. Berestovitskaya V. M., Baichurin R. I., Aboskalova N. I., Gurzhiy V. V. *Mendeleev Commun.*, **2014**, 24, 380-382.
6. Байчурин Р. И., Ализада Л. М., Абоскалова Н. И., Макаренко С. В. *ЖОХ*, **2018**, 88, 39-44.

SYNTHESIS OF 4-METHYL-3-NITRO-2-STYRYL-2,3-DIHYDROBENZO[*b*][1,4]THIAZEPINE BASED ON THE REACTION OF 1-ACETYL-1-NITRO-4-PHENYL-1,3-BUTADIENE WITH 2-AMINOTHIOPHENOL

Ruslan I. Baichurin, Vladislav D. Sergeev, Sergey V. Makarenko*

Herzen State Pedagogical University of Russia

*kohrgpu@yandex.ru

The interaction of 1-acetyl-1-nitro-4-phenyl-1,3-butadiene with 2-aminothiophenol leads to the formation of a heterocyclization product of the initially formed *S*-adduct – 4-methyl-3-nitro-2-styryl-2,3-dihydrobenzo[*b*][1,4]thiazepine, the structure of which is proved by the data of IR and ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy.

Key words: nitrodienones, 2-aminothiophenol, 2,3-dihydrobenzo[*b*][1,4]thiazepine, nucleophilic addition

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В СИНТЕЗЕ 2-*N*-БУТИЛ-3-НИТРОПИРИМИДО[1,2-*A*]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ-4-ОНОВ

В.В. Федотов,* Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов

Химико-технологический институт, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19
*victor0493@mail.ru

Разработан метод синтеза 2-*N*-бутил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов-4-онов на основе реакции тройной конденсации, исходя из бензимидазола, *N*-метил-1-(метилтио)-2-нитроэтилена и этилхлорформиата. Актуальность рассматриваемых структур обусловлена широким спектром полезного биологического действия пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов.

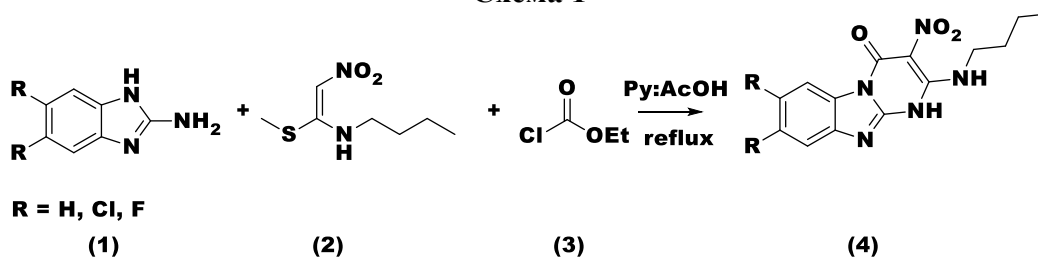
Ключевые слова: пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолы, тройная конденсация, бензимидазолы, *N*-метил-1-(метилтио)-2-нитроэтилен

Синтез и изучение свойств гетероциклических соединений традиционно является одной из динамически развивающихся областей современной органической химии. Причин для такого бурного развития достаточно много, однако одной из значимых областей применения этой группы соединений является создание новых лекарственных средств. С этой точки зрения актуальной группой гетероциклических систем являются азотсодержащие соединения, поскольку согласно реестру лекарственных препаратов, около 30 % всех лекарственных препаратов представлены азотсодержащими гетероциклами – азолами, азинами и их конденсированными структурами. Внушительное представительство и актуальность тематики исследования привлекает внимание к этому классу гетероциклов.

Пиримидо[1,2-*a*]бензимидазолы являются практически значимой группой азотсодержащих гетероциклических систем. Эти гетероциклы проявили себя как противоопухолевые [1], противомикробные [2] и анти-ВИЧ [3] средства. Широкий спектр разнообразной биологической активности этих соединений, вероятно, обусловлен их структурной аналогией с природными пуриновыми основаниями, отвечающими за контроль ключевых биохимических процессов.

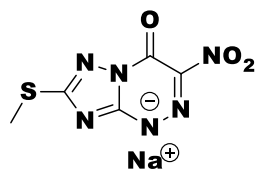
Синтетические методы, наиболее часто используемые для построения пиримидобензимидазольных систем, обычно включают реакции гетероциклизации на основе соответствующих бензимидазолов. В этом аспекте интересным методом построения представляется метод, заключающийся в тройной конденсации 2-аминобензимидазола, *N*-метил-1-(метилтио)-2-нитроэтилена (2) и этилхлорформиата (3). На основании предполагаемого подхода, нами была предложена принципиальная схема синтеза 2-*N*-бутил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов-4-онов (4), исходя из доступных 2-аминобензимидазолов (1) (схема 1).

Схема 1



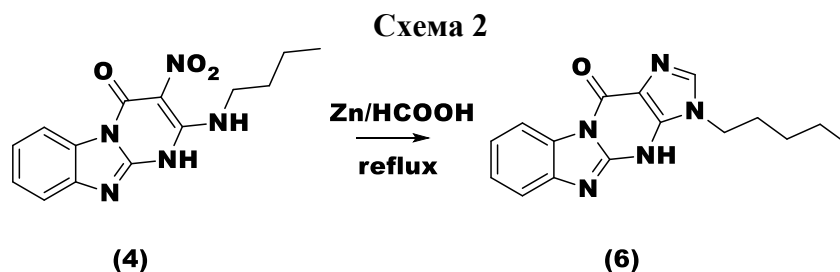
Установлено, что кипячение компонентов 1-3 в смеси Ру, АсОН в эквимольном соотношении приводит к образованию целевых пиримидобензимидазолов (4) с выходами 70%.

Актуальность синтеза 2-*N*-бутил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов-4-онов дополнительно обусловлена структурным сходством с противовирусным лекарственным препаратом «Триазавирин» (5).



(5)

Другим аспектом актуальности 2-*N*-бутил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов-4-онов является создание на их основе ранее не известных пуринобензимидазолов (7) – прямых аналогов природных пуринов (Схема 2).



(4)

(6)

Таким образом, разработан удобный и простой метод синтеза 2-*N*-бутил-3-нитропиримидо[1,2-*a*]бензимидазолов-4-онов на основе реакции тройной конденсации бензимидазола, *N*-метил-1-(метилтио)-2-нитроэтилена и этилхлорформиата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dalla Via L., Gia O., Magno S. M., Da Settimo A., Marini A. M., Primofiore G., Da Settimo F., Salerno S. *Farmaco* **2001**, 56, 159.
2. Kouadri Y., Ouahrani M. R., Missaoui B. E., Chebrouk F., Gherraf N. *Asian J. Chem.* **2015**, 27, 3675.
3. Ishida J., Wang H.-K., Oyama M., Cosentino M. L., Hu C.-Q., Lee K.-H. *J. Nat. Prod.* **2001**, 64, 958.

THREE-COMPONENT CONDENSATION IN THE SYNTHESIS OF 2-N-BUTYL-3-NITROPYRIMIDO[1,2-A]BENZIMIDAZOL-4-ONES

V.V. Fedotov,* E.N. Ulomsky, V.L. Rusinov

Institute of Chemical Engineering, Ural Federal University

*victor0493@mail.ru

A method for the synthesis of 2-*N*-butyl-3-nitropyrimido[1,2-*a*]benzimidazoles-4-ones based on the triple condensation reaction based on benzimidazole, *N*-methyl-1-(methylthio)-2-nitroethylene and ethyl chloroformate. The relevance of the structures under consideration is due to a wide range of beneficial biological effects of pyrimido [1,2-*a*] benzimidazoles.

Keywords: *pyrimido[1,2-*a*]benzimidazoles, three-component condensation, benzimidazoles, N-methyl-1-(methylthio)-2-nitroethylene*

СИНТЕЗ 5-(4'-НИТРОФЕНИЛ)-3-АРИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

А.С. Форостянко,* Е.А. Васильева, И.К. Проскурина

Ярославский государственный педагогический университет им К.Д. Ушинского, 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108/1
*askarpova14@yandex.ru

Разработаны подходы к синтезу нитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов, включающие в себя две стадии. Первая стадия – получение из нитрилов амидоксимов, вторая - конденсация полученных амидоксимов с кислотой в среде диметилсульфоксида и в присутствии карбонилдиимдазола в качестве активатора карбоксильной группы. Получен ряд нитрогетероциклических соединений, которые являются потенциально фармакологически активными веществами. Изучена возможность синтеза 2.1-бензизоксазолов из нитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов.

Ключевые слова: амидоксимы, 1,2,4-оксадиазолы, нитросоединения, 2,1-бензизоксазолы

Среди лекарственных препаратов, проявляющих антимикробную и противоопухолевую активность, есть целый ряд соединений, содержащих 1,2,4-оксадиазольный цикл [1]. В настоящее время 1,2,4-оксадиазолы включены в список “привилегированных структур”, имеющих важное значение для медицинской химии и химии материалов.

Методы синтеза 1,2,4-оксадиазолов хорошо известны [2-6]. Однако, в литературе практически нет сведений о соединениях, содержащих 1,2,4-оксадиазольный цикл и нитрофенильный заместитель. Поэтому основными целями данной работы были разработка подходов к получению и синтез нитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов, исследование возможностей основно-катализируемой конденсации данных соединений с арилацетонитрилами с целью получения соответствующих 2.1-бензизоксазолов.

На схеме 1 представлен подход к синтезу 3-арил-5-*n*-нитрофенил-1,2,4-оксадиазолов, который включает в себя две стадии, из соответствующих бензонитрилов.

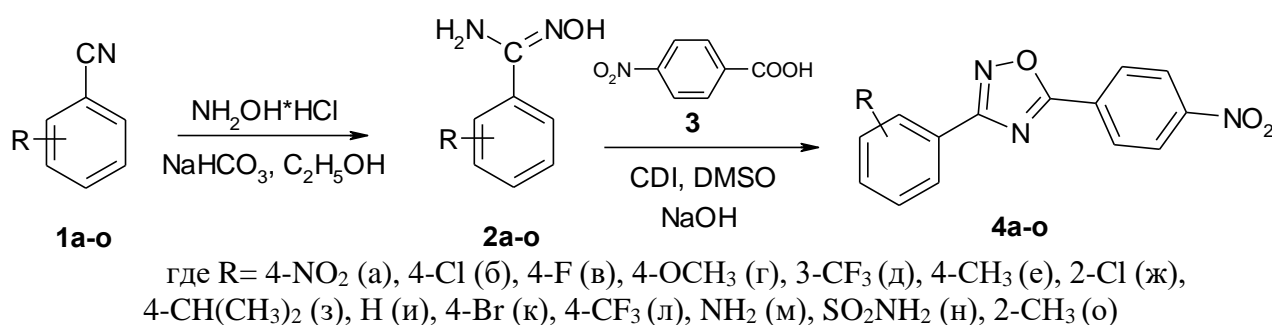


Схема 1. Синтез 1,2,4-оксадиазолов с использованием 4-нитробензойной кислоты.

Первая стадия – это взаимодействие замещенного нитрила с солянокислым гидроксиламином в присутствии соды и этилового спирта. Данный синтез проводили при температуре 75°C в течение 24 часов при постоянном перемешивании. Выходы продуктов в данной реакции составили 73-95%. Структура и чистота полученных амидоксимов

доказаны данными ^1H -ЯМР-спектроскопии. Примеры синтезированных соединений и их физико-химические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства амидоксимов

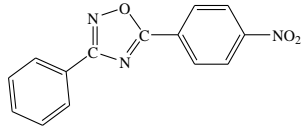
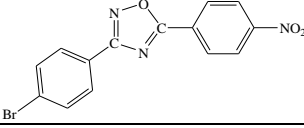
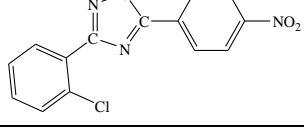
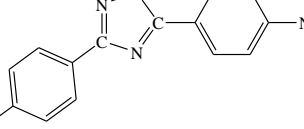
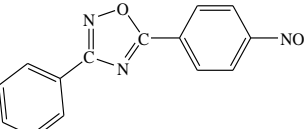
№	Соединение	Выход η , % (практ)	М г/моль	$t_{\text{пл}}$ (эксп)	Цвет соединения
2а		87.3	181.15	187°C	Ярко-желтый
2б		85.9	170.6	145°C	Бежево-белый
2в		91.4	154.14	120°C	Светло-розовый
2г		93.6	196.2	95°C	Коричневый
2д		84.9	204.15	100°C	Бело-желтый
2е		73.0	150.18	155°C	Бежевый
2ж		94.1	170.6	115°C	Бежево-розовый
2з		89.4	178.23	105°C	Светло-бежевый
2и		87.3	136.15	90°C	Бежевый
2о		78.2	150.18	148°C	Бежевый

Второй стадией синтеза оксадиазолов была конденсация полученных амидоксимов с *n*-нитробензойной кислотой в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и в присутствии карбонилдиимидазола (КДИ) в качестве активатора карбоксильной группы. Для того, чтобы кислота образовала комплекс с КДИ, реакционную смесь нагревали до 30°C и перемешивали в ДМСО 30 минут. После этого в реакционную массу вносили амидоксим и продолжали перемешивание в течение суток. В результате происходило образование интермедиата - *o*-ациламидоксима, который без выделения подвергали дегидратации в суперосновной среде NaOH/DMSO с образованием оксадиазольного цикла.

Выходы продуктов в данной реакции составили 53-91%. Структура и чистота полученных соединений были доказаны данными ЯМР ^1H -спектроскопии и других физико-химических методов анализа.

Примеры синтезированных 3-арил-5-*n*-нитрофенил-1,2,4-оксадиазолов и их физико-химические характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства 5-нитрофенил-1,2,4-оксадиазолов

№	Соединение	Выход η , % (практ)	Мг г/моль	$t_{\text{пл}}$ (эксп)	Цвет соединения
4и		53	267,24	155	Бежевый
4к		70	346,14	190-200	Белый
4ж		83	301,68	179-180	Белый
4в		50	285,33	175	Белый
4з		86	309,32	145	Белый

Для получения 3-(нитрофенил)-1,2,4-оксадиазолов была предложена аналогичная двухстадийная схема.

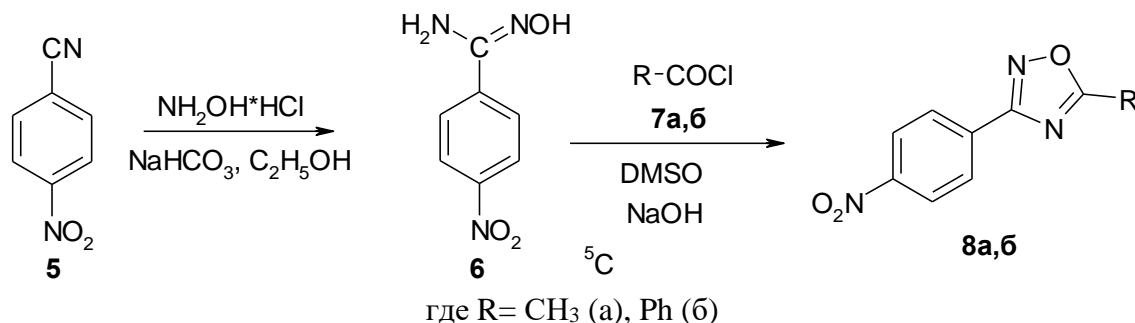


Схема 2. Схема получения 1,2,4-оксадиазолов из 4-нитробензнитрила и хлорангидридов кислот

На первой стадии в качестве исходного вещества используется *p*-нитробензнитрил. Условия и ход реакции были такими же (75 °С, 24 часа). Вторая стадия – это взаимодействие полученного на первой стадии *p*-нитробензамидоксима с хлорангидридами кислот. Для

этого к 2-3 мл ДМСО добавляли хлорангидрид, а затем *n*-нитробензамидоксим. Реакцию проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 8-10 часов, после чего в реакционную смесь вносили NaOH для циклизации *o*-ациламидоксима в 1,2,4-оксадиазольный цикл.

В результате были получены 3-(4-нитрофенил)-5-арил-1,2,4-оксадиазолы с выходами 71 и 41% соответственно. Структура и чистота полученных соединений была доказана данными ЯМР ¹H-спектроскопии и других физико-химических методов анализа.

Полученные по разработанным схемам 1,2,4-оксадиазолы с нитрогруппой в качестве заместителя в бензольном кольце могут быть использованы для синтеза различных фармакологически активных соединений. Нами была изучена возможность получения 2.1-бензизоксазолов, содержащих оксадиазольный цикл, взаимодействием синтезированных нитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов с фенилацетонитрилом и 1-(4-цианобензил)-1*H*-1,2,4-триазолом в системе спирт/щелочь. При проведении реакции нитро-3,5-диарил-1,2,4-оксадиазолов с фенилацетонитрилом образуются неразделимые смеси продуктов, среди которых на основании данных хромато-масс-спектрометрии есть и целевые 2.1-бензизоксазолы. При использовании в качестве реагента 1-(4-цианобензил)-1*H*-1,2,4-триазола был получен с выходом 65% 4-(5-хлор-7-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)бенз[*c*]изоксазол-3-ил)бензонитрил, структура и чистота которого доказана комплексом методов анализа.

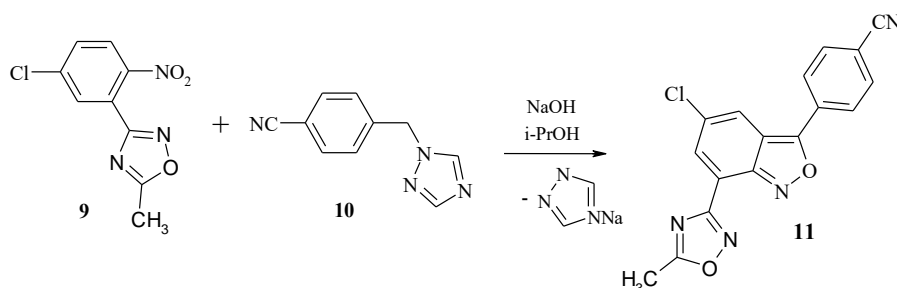


Схема 3. Схема получения 4-(5-хлор-7-(5-метил-1,2,4-оксадиазол-3-ил)бенз[*c*]изоксазол-3-ил)бензонитрила

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parra M., Hidalgo P., Carrasco E., Barbera J. *Liquid crystals*, **2006**, *33*, 875-882.
2. Поплавская И.А., Курмангалиева Р.Г. *Химия амидоксимов*. АлмаАта: Наука, **1988**.
3. Тырков А.Г. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, **2003**, *46* (5), 3-8.
4. Howe R.K. *J. Heterocycl. Chem.*, **1982**, *19*, 721.
5. Pankrat'eva V.E., Sharonova T.V., Tarasenko M.V., Baikov S.V., Kofanov E.R. *Russ. J. Org. Chem.*, **2018**, *54*, 1250-1255.
6. Shetnev A.A., Baykov S.V., Kalinin S., Belova A., Sharoyko V., Rozhkov A., Zelenkov L., Tarasenko M., Sadykov E., Korsakov M.K., Krasavin M. *Int. J. Mol. Sci.*, **2019**, *20*, 1699.

SYNTHESIS OF 5-(4'-NITROPHENYL)-3-ARYL-1,2,4-OXADIAZOLES

Anna S. Forostyanko,* Elena A. Vasileva, Irina K. Proskurina

Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky

*askarpova14@yandex.ru

Approaches to the synthesis of nitro-3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles have been developed, which include two stages. The first stage is the preparation of amidoximes from nitriles, the second is the condensation of the obtained amidoximes with acid in dimethyl sulfoxide and in the presence of carbonyldiimidazole as an activator of the carboxyl group. A number of nitroheterocyclic compounds have been obtained which are potentially pharmacologically active substances. The possibility of synthesizing 2,1-benzisoxazoles from nitro-3,5-diaryl-1,2,4-oxadiazoles was studied.

Key words: *amidoximes, 1,2,4-oxadiazoles, nitro compounds, 2,1-benzisoxazoles*

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИНИТРАТА ПЕНТАЭРИТРИТА

А.Н. Гафаров, Л.Н. Садыков*

Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ),
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68.

*lainer92@yandex.ru

Изучены методы синтеза тринитрата пентаэритрита. Проведены реакции получения тринитрата пентаэритрита с изменением условий синтеза. Найдены условия наиболее высокого выхода тринитрата пентаэритрита при отсутствии или наименьшем выходе тетранитрата пентаэритрита.

Ключевые слова: тетранитрат пентаэритрита, тринитрат пентаэритрита, петрин, эринит

Тринитрат пентаэритрита (петрин) представляет интерес как вещество обладающее сосудорасширяющим, антибластомным свойствами [1]. Так же петрин может использоваться в качестве энергоемкого соединения [2] и субстрата для получения энергоемких соединений благодаря наличию гидроксильной группы. [3]

Реакция пентаэритрита с азотной кислотой протекает в 4 стадии последовательным замещением гидроксильных групп субстрата нитратными группировками [4].

Синтез тетранитрата пентаэритрита (далее эринит) происходит очень быстро. Вследствие обратимости реакции для достижения высокого выхода эринита на 1 моль пентаэритрита расходуется 12 молей 98% азотной кислоты. Отработанная кислота содержит 86-87% азотной кислоты. При концентрации азотной кислоты ниже 80% этерификация гидроксильных групп прекращается [5].

Для получения тринитрата пентаэритрита расходуется 3 моля азотной кислоты



При минимальной концентрации обработанной азотной кислоты 80% для нитрования одного моля пентаэритрита необходимо 6,5 моль 95% азотной кислоты. Предварительные эксперименты показали, что при дозировке пентаэритрита в 95% азотную кислоты, независимо от снижения её количества основным продуктом реакции является эринит. Объясняется это тем, что образования эринита протекает в момент дозировки пентаэритрита. Уменьшение количества азотной кислоты приводит к снижению выхода эринита, но не к образованию промежуточных продуктов. В связи с этим было принято решение о необходимости изменения порядка смешения реагентов, реакцию проводят в инертной среде с уменьшенным количеством азотной кислоты. Предполагалось, что принятые меры замедляют процесс нитрования пентаэритрита, что позволит остановить процесс на промежуточных стадиях с образованием тринитрата пентаэритрита.

Для всех опытов были взяты 0,95 г (0,007 моль) пентаэритрита и 13 мл хлороформа. При интенсивном перемешивании в смесь хлороформа с пентаэритритом медленно прикапываем навеску азотной кислоты, поддерживая температуру в диапазоне 20-25 °С. После выдержки при заданной температуре реакционную массу разбавляем 20 мл охлажденной до 5 °С воды. Выделившийся кристаллический продукт (эринит) отделяем фильтрованием, промываем водой и сушим на воздухе. Фильтрат помещали в делительную воронку, отделяли хлороформный раствор, промывали водой, 1% -ным раствором бикарбоната натрия и водой до нейтральной реакции, сушим сульфатом магния и испаряли

растворитель. Остаток представлял собой вязкую жидкость, которую идентифицировали как тринитрат пентаэритрита.

С целью повышения выхода тринитрата и снижения выхода эринита изменяли количество азотной кислоты, температуру и продолжительность выдержки, а также добавляли в реакционную систему серную кислоту и уксусный ангидрид.

Увеличение количества азотной кислоты приводит к повышению выхода тринитрата, но при этом резко возрастает выход эринита. Снижение количества азотной кислоты повышает выход тринитрата. Изменения продолжительности выдержки в диапазоне 30-150 минут не оказывает существенного влияния на выход продуктов нитрования. Повышение температуры выдержки снижает выход продуктов нитрования. Добавление в нитрующую систему серной кислоты при снижении расхода азотной кислоты не оказывает существенного влияния на выход тринитрата. Образование эринита наблюдается только во время выдержки. Наиболее существенные влияния на результаты нитрования оказало добавление в реакционную массу уксусного ангидрида при снижении расхода азотной кислоты. При двукратном снижении расхода азотной кислоты. В оптимальных условиях достигается выход тринитрата пентаэритрита 30% при минимальном выходе эринита (0-2 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howe V.B., Winbury M.M. *J. Pharm. Exp. Ther.* **1973**, 187, 465-474.
2. Сугак Н.Ю. *Пентаэритрит: методические рекомендации к лабораторному практикуму для студентов специальностей*. Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, Бийск, **2013**, 33 с.
3. Chavez D.E., Hanson S.K., Veauthier J.M., Parrish D.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6876-6879.
4. Гафаров А.Н. *Теоретические основы фармацевтической химии: тексты лекций*. Изд-во Казан. Гос. технол. ун-та. Казань, **2007**, 140 с.
5. Орлова Е.Ю. *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Химия Л., **1973**, 649 с.

IMPROVEMENT OF THE METHOD FOR SYNTHESIS PENTAERYTHRITOL TRINITRATE

A.N. Gafarov, L.N. Sadykov*

Kazan National Research Technological University (KNRTU)

*lainer92@yandex.ru

The methods of synthesis of pentaerythritol trinitrate have been studied. The reactions of obtaining pentaerythritol trinitrate with a change in the synthesis conditions were carried out. The conditions were found for the highest yield of pentaerythritol trinitrate in the absence or lowest yield of pentaerythritol tetranitrate.

Key words: *pentaerythritol tetranitrate, pentaerythritol trinitrate, petrin, erinit*

ОБОСНОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРЕБОВАНИЙ К ПОЛИАЗОТИСТЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В.Ю. Мелешко, А.А. Грек*

Военная академия РВСН им. Петра Великого,
Московская обл., г. Балашиха, ул. Карбышева, д. 8
*arvsn@mail.ru

Рассмотрены направления использования новых энергонасыщенных компонентов в ЭКС и решаемые при этом задачи. На примере использования полиазотистых соединений обоснованы некоторые рекомендации для синтеза новых энергонасыщенных компонентов ЭКС.

Ключевые слова: *вещества с высокой энергетической плотностью, полиазотистые соединения, энергетические конденсированные системы*

Совершенствование и разработка перспективных компонентов с целью повышения энергобаллистической эффективности энергетических конденсированных систем (ЭКС) ведется, как правило, в двух основных направлениях:

- оптимизация характеристик штатных компонентов ЭКС за счет совершенствования качества компонентов и технологии производства ЭКС;
- синтез новых энергоемких компонентов и компоновка рецептур ЭКС с учетом их свойств.

Первое направление достаточно предсказуемое и менее затратное, однако не сулит больших прорывов. Оно может обеспечить эволюционное совершенствование характеристик и технологии производства ЭКС без существенного приращения энергобаллистической эффективности. Основное внимание в этом направлении уделяется изменению свойств - модифицированию штатных компонентов и незначительной корректировке рецептурного построения ЭКС. Многолетняя практика отработки рецептур ТРТ и порохов показала, что данное направление позволяет достаточно эффективно достигать требуемых значений баллистических, механических и технологических характеристик ТРТ [1]. При этом энергетические характеристики ЭКС остаются практически неизменными или изменяются в незначительных пределах.

Второе направление более дорогое и рискованное, но при положительных результатах может дать существенно больший эффект. Основные риски и сложности этого направления связаны с тем, что получение существенно более энергонасыщенных веществ, пригодных для использования в качестве компонентов перспективных ЭКС, требует проведения большого комплекса специальных исследований, связанных как с разработкой новых методик синтеза, так и установлением закономерностей формирования комплекса их энергетических, термохимических, взрывчатых и других характеристик в зависимости от химического состава и строения химических соединений.

Выбор новых энергонасыщенных компонентов для перспективных ЭКС должен обеспечивать более высокие или аналогичные энергетические характеристики ЭКС, чем с использованием уже применяемых компонентов, с учетом экологического и экономического факторов.

В зарубежной научно-технической литературе для обозначения нового поколения высокоэнергетических компонентов применяют термин High Energy Density Material (HEDM) [2]. В отечественной научно-технической литературе получил распространение аналогичный термин - вещества с высокой энергетической плотностью (ВВЭП).

Однозначного определения термина «вещество с высокой энергетической плотностью» (высокоэнергетическое соединение) в специальной литературе не обнаружено. Поэтому в настоящей работе под ВВЭП понимаются синтетические органические соединения с повышенными значениями плотности и энтальпии образования, обладающие комплексом характеристик, который позволяет использовать их в качестве основных компонентов ЭКС, обеспечивающих повышение их энергомассовых характеристик.

При этом, учитывая, что успехи современной органической химии позволяют синтезировать бесконечное множество соединений различного состава и структуры, отличающихся строением, составом и свойствами, можно предложить схему возможного функционального использования ВВЭП в различных ЭКС, которая представлена на рис.1. В ряд ЭКС, включающий твердые ракетные топлива (ТРТ), газогенерирующие топлива (ГГТ) и пороха, следует добавить и пастообразные топлива (ПТ), разработка которых находится в начальной стадии [3-5].



Рисунок 1. Схема возможного функционального предназначения ВВЭП в ЭКС

При этом наибольший прирост энергетики ЭКС возможен при использовании ВВЭП в качестве наполнителей – окислителей и мощных ВВ, что объясняется их более высоким содержанием в большинстве топливных рецептур.

Отсутствие на сегодняшний день значимого научно-технического задела и необходимость повышения энергобаллистической эффективности (ЭБЭ) ЭКС обуславливают необходимость проведения анализа состояния отечественных и зарубежных исследований в области разработки ВВЭП в части обоснования требований к ним. При этом в ряде исследований предполагается, что наиболее перспективным классом органических соединений для синтеза ВВЭП являются полиазотистые соединения (ПАС) [6-9]. Их использование в перспективе должно обеспечить решение ряда актуальных задач, которые представлены на рис.2.



Рисунок 2. Задачи, решаемые при использовании ПАС

Для выбора направлений синтеза ВВЭП необходимо обосновать основные требования к ним. Первым и очевидным требованием к новым компонентам является наличие высоких значений энтальпии образования и плотности. Например, влияние гипотетического наполнителя условной формулы $C_5H_8N_8O_6$ с различной, произвольно взятой энтальпией образования и плотностью (табл. 1) на энергомассовые характеристики модельного состава на основе неактивного горюче-связующего (НГСВ) показаны на рис. 3 и рис.4.

Таблица 1. Характеристики наполнителей различной структуры

Брутто-формула гипотетического наполнителя	Энтальпия образования, ΔH_f^0 , ккал/кг	Плотность, ρ , г/см ³	Удельный импульс модельного состава ЭКС, $I_{уд}$, с	Плотность модельного состава ЭКС, ρ , г/см ³
$C_5H_8N_8O_6$	300,0	1,65	256,0	1,72
	800,0	1,85	259,0	1,81
	1300,0	2,10	262,0	1,91
	1800,0	2,25	265,3	1,96
	2300,0	2,35	268,5	1,997

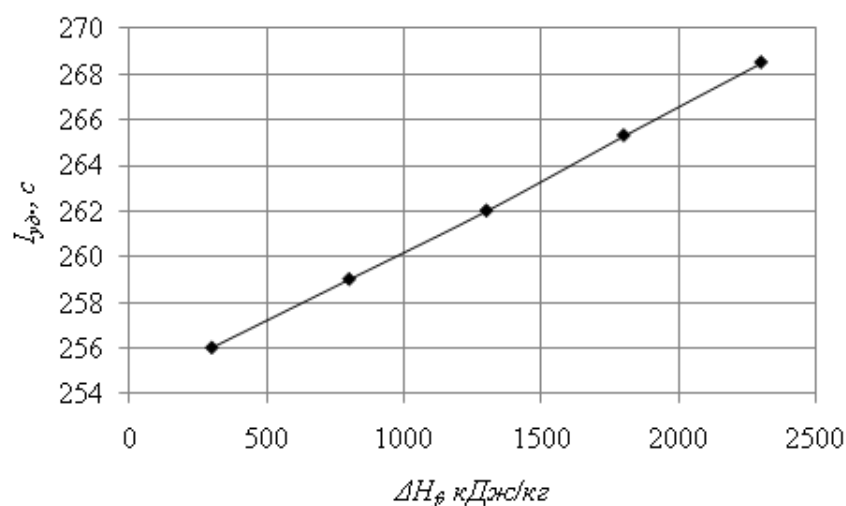


Рисунок 3. Зависимость изменения энтальпии образования гипотетического наполнителя в модельных составах на основе НГСВ на изменение величины удельного импульса

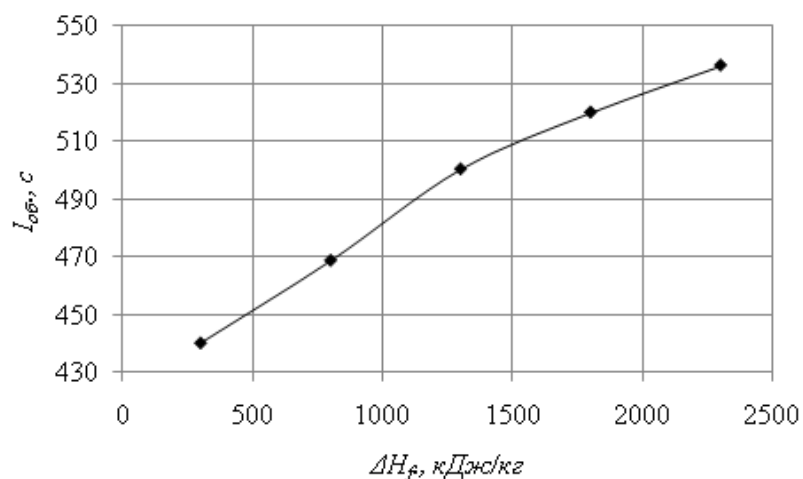
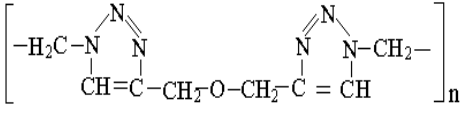


Рисунок 4. Зависимость изменения энтальпии образования гипотетического наполнителя в модельных составах на основе НГСВ на изменение величины объемного импульса

Из рис. 3 и рис. 5 следует, что с увеличением энтальпии образования и плотности наполнителя, содержание которого довольно существенно в модельном составе ЭКС на основе НГСВ, до 50%, существенно увеличивается прирост как удельного, так и объемного импульсов.

Вместе с тем, определяющее влияние на формирование энергетики ЭКС имеет содержание окислительных элементов (α) в структуре молекулы соединения. Влияние окислительных элементов рассмотрено на примере замены нитроцеллюлозы (НЦ) на синтетический полимер – политриазол (ПТЗ), брутто-формула которого содержит один атом кислорода (таблица 2). Экспериментальный синтез данной молекулы политриазола был проведен в лабораторных условиях в Институте нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева.

Таблица 2. Свойства исследуемого политриазола [10,11]

Структурная формула	Брутто-формула	ρ , г/см ³	ΔH_f^0 , кДж/кг	α
	[C ₈ H ₁₀ N ₆ O] _n	1,430	+1398	0,08

Для определения влияния замены НЦ на ПТЗ на энергетические характеристики проведен термодинамический расчет энергомассовых характеристик рецептуры типа пороха «Н» в программе REAL при P_к/P_а=10/0,1 МПа. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Энергомассовые характеристики модельного состава пороха «Н» [12]

Состав и характеристики	Порох «Н»				
	НЦ (11, 8% N) /НГЦ	Политриазол/НГЦ			
Концентрация компонентов, %	57/28	30/55	45/40	57/28	65/20
Динитротолуол	11,0				
Централит	3,0				
Вазелин	1,0				
α	0,546	0,376	0,263	0,191	0,149
ρ , г/см ³	1,58	1,53	1,50	1,48	1,47
$\Delta I_{уд.}$, с	227,4	220,0	211,0	203,5	198,5
$\Delta I_{об.}$, с	359,3	336,6	316,5	301,2	292,0

Результаты термодинамических расчетов (таблица 3) показывают, что замена НЦ на ПТЗ в составах снижает уровень энергетики практически на 9% по удельному и на 8% по объемному импульсу. Такое резкое снижение энергетических характеристик обуславливается низким содержанием окислительных элементов в молекуле политриазола. Рис. 5 иллюстрирует влияние величины коэффициента избытка окислителя на удельный импульс модельного состава пороха «Н» с заменой НЦ на ПТЗ. Пунктиром обозначено значение α и удельного импульса базовой рецептуры пороха «Н».

Этот пример показывает, что для различных по функциональному назначению компонентов ЭКС показатель α должен находиться в определенных пределах с учетом их содержания в рецептурах.

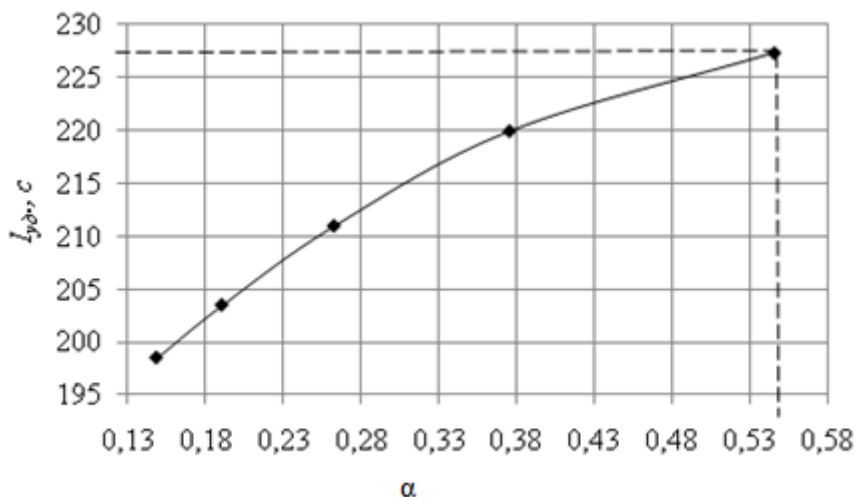


Рисунок 5. Зависимость влияния величины коэффициента α на удельный импульс модельного состава пороха «Н» с заменой НЦ на ПТЗ

Таким образом, рекомендации для синтеза новых компонентов ЭКС могут быть следующими: для компонентов ГСВ применительно к рецептурам СТРТ, ГГТ, ПТ, порохов – $\Delta H_f \geq 1000$ кДж/кг, $\rho \geq 1,6$ г/см³, $\alpha > 0,6$; для окислителей – $\Delta H_f > -1000$ кДж/кг, $\rho > 2,1$ г/см³, $\alpha > 2,3$; для энергетических добавок (ВВ) – $\Delta H_f > 1000$ кДж/кг, $\rho > 2,1$ г/см³, $\alpha > 0,7$. Кроме того, в составе продуктов горения должны отсутствовать высокотоксичные компоненты, например, *HCl*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев В.А., Павловец Г.Я., Убей-Волк Е.Ю. Сборник “Современные проблемы технической химии”, Казань, **2004**. С. 397-401.
2. High Energy Density Materials. – Berlin; Heidelberg: Springer, **2007**. – (Structure and Bonding Ser.; V. 125).
3. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Константинова М.А., Куликова Т.Л., Михайловская Л.А. Сборник докладов Шестой Всероссийской НТК "Фундаментальные основы баллистического проектирования – 2018" 05-09 июня 2018 г., Санкт-Петербург, БГТУ «Военмех». **2018**. С. 114-117.
4. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Чуйко С.В., Бурдикова Т.В. Сборник материалов X Всероссийской конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики». 3-5 сентября 2018. НИИ ПММ ТГУ. Томск. **2018**.
5. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Булавский А.С., Бурдикова Т.В. Сборник трудов 5 Всероссийской научно-технической конференции «Современное состояние и проблемы разработки, эксплуатации и утилизации энергонасыщенных материалов» 15 ноября 2018 г. Балашиха: ВА РВСН имени Петра Великого. **2019**. С.319-330.
6. Тартаковский В.А. *Вестник Российской академии наук*, **2012**, 82, 907.
7. Сизова А.А., Мелешко В.Ю., Грек В.О. Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IX Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева, посвященная 150-летию Российского химического общества имени Д. И. Менделеева: тезисы докладов. **2018**. С. 153-155.
8. Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. Омский научный вестник. Серия Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. **2018**. Т. 2. С. 51-55.
9. Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б. Физика горения и взрыва. **2019**. Т. 55. С. 37-48.

10. Мелешко В.Ю., Сизова А.А., Златкина В.Л. Сборник докладов Шестой Всероссийской НТК "Фундаментальные основы баллистического проектирования – 2018" 05-09 июня 2018 г., Санкт-Петербург, БГТУ «Военмех». 2018. С. 110-113.
11. Beenakker T.J.M., Wander D.P.A., Offen W.A., Artola M., Raich L., Ferraz M.J., Li K.-Y., Houben J.H.P.M., van Rijssel E.R., Hansen T., van der Marel G.A., Codee J.D.C., Aerts J.M.F.G., Rovira C., Davies G.J., Overkleef H.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6534-6537.
12. Косточко А.В., Казбан Б.М. Пороха, ракетные твердые топлива и их свойства ИНФРА-М **2015**.

SUBSTANTIATION OF SOME REQUIREMENTS POLYNITROGEN COMPOUNDS FOR ENERGY CONDENSED SYSTEMS

Vladimir J. Meleshko, Anastasiya A. Grek*

Military academy of Strategic missile forces named Peter the Great
*arvsn@mil.ru

The directions of using new energy-saturated components energy condensed systems and the tasks to be solved are considered. On example of use polynitrogen compounds, some recommendations are substantiated for the synthesis new energy-saturated components energy condensed systems.

Key words: *high energy density substances, polynitrogen compounds, energy condensed systems*

N-ХЛОРМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРАМИНОВ

П. С. Грибов,^{a,b*} А. Б. Шереметев^a

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9

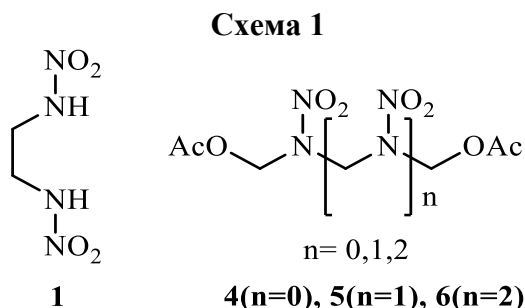
*pavelgribov1996@gmail.com

Исследованы методы синтеза N-(хлорметил)нитрамина как хлорированием производных N-(гидроксиметил)нитрамина, так и непосредственным введением хлорметильных групп к атому азота первичных нитрамина.

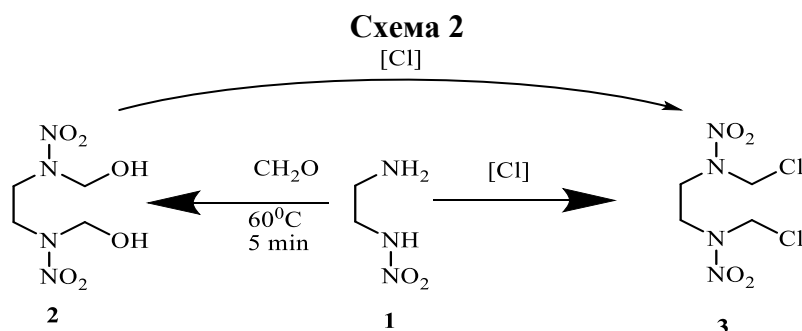
Ключевые слова: нитрамин, N-(хлорметил)нитрамина, хлорметилирование

N-(Хлорметил)нитрамина представляют потенциальный интерес как исходные соединения для синтеза полифункциональных производных нитрамина. Однако, сведения о методах их получения и реакционной способности описаны в литературе лишь фрагментарно и, очевидно, эта группа соединений нуждаются во всестороннем исследовании. Целью нашей работы стало изучение синтез N-(хлорметил)нитрамина из разных прекурсоров.

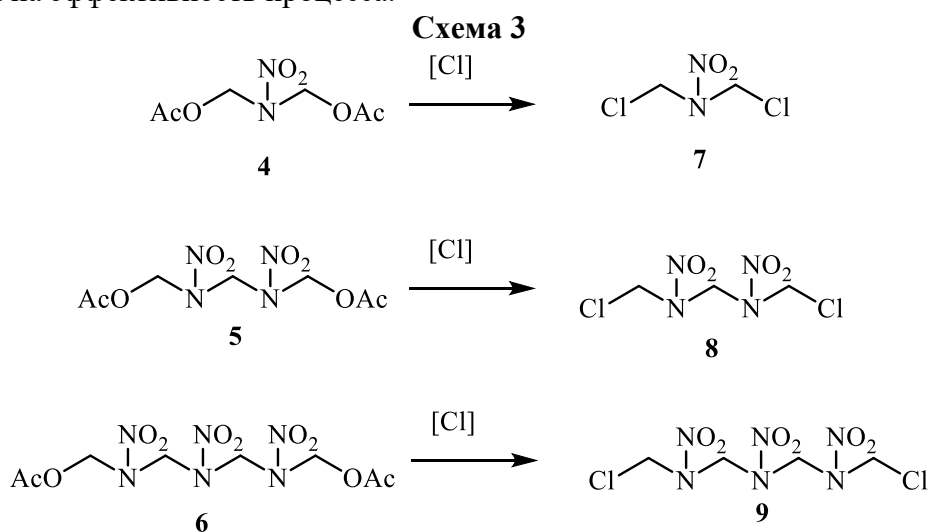
В качестве объектов исследования были выбраны доступные этилендинитрамин (**1**) и ацетаты ряда N-(метилол)нитрамина **4-6** (Схема 1).



Введение N-хлорметильной группы в соединении **1** осуществлялось двумя путями. В первом, нитрамин **1** гидроксиметилировался, а полученное N-гидроксиметильное производное **2** хлорировалось различными реагентами. Согласно второму способу, проводилось прямое хлорметилирование нитраминогруппы соединения **1** (Схема 2). Исследовано влияние условий реакции (растворитель, температура, хлорирующий реагент, катализатор и др.) на выход продукта **3**.



Исследовано замещение ацетокси группы в ацетатах N-(метил)нитрамина 4-6 на атом хлора. Было изучено влияние количества нитраминогрупп, типа хлорирующего реагента (HCl, PCl₅, POCl₃, SOCl₂ и сочетания с различными катализаторами), растворителя и температуры на эффективность процесса.



В результате проведенного исследования показано, что необходимые хлорметильные производные 3, 7-9 могут быть получены с выходами от 30 до 80%. Существенную роль в эффективности процесса оказывает структура исходного соединения, в частности, количество и взаимное расположение нитрогрупп. Для получения каждого конкретного продукта требуется подбор оптимальных условий реакции.

Структура всех полученных соединений была подтверждена данными ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ИКС и элементным анализом, а для некоторых соединений выполнен рентгеноструктурный анализ.

N-CHLOROMETHYL NITRAMINE DERIVATIVES

P.S. Gribov,^{a,b,*} A.B. Sheremetev^a

^a N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry

^b D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

*pavelgribov1996@gmail.com

Methods for the synthesis of N- (chloromethyl) nitramines by both the chlorination of derivatives of N- (hydroxymethyl) nitramines and the direct introduction of chloromethyl groups to the nitrogen atom of primary nitramines are studied.

Key words: nitramine, N- (chloromethyl) nitramines, chloromethylation

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТОРПА С УЧАСТИЕМ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ

А.И. Григорьева,* А.Д. Котов, А.А. Шетнев

Ярославский государственный педагогический университет им К.Д. Ушинского, 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108/1

*Gri.nas27@gmail.com

Исследовано влияние нитрогруппы на закономерности реакций ароматических нитрилов с арилацетонитрилами в ДМСО в присутствии избытка гидроксида натрия. Получены практически ценные соединения ряда 2,1-бензизоксазолов, изоиндолов, оксадиазолов и др.

Ключевые слова: нитроарены, арилацетонитрилы, 2,1-бензизоксазолы, изоиндолы

Реакции нитроаренов с различными нуклеофилами в центре внимания многих исследований и позволяют получать широкие ряды практически полезных продуктов [1-3]. Эти реакции могут протекать по нескольким направлениям: а) *ипсо*-замещение нитрогруппы в нитроаренах с электрооакцепторными группами [4], б) активированное нитрогруппой замещение легко уходящих групп [5], в) замещение водорода в *орто*- или *пара*-положениях к нитрогруппе через викариозное или окислительное нуклеофильное замещение [6], г) нуклеофильное присоединение по функциональной группе [7].

В рамках данной работы нами было изучено влияние нитрогруппы и других заместителей, а также условий проведения процесса на взаимодействие ароматических нитрилов с арилацетонитрилами в реакции Торпа.

При взаимодействии замещенных бензонитрилов с арилацетонитрилами в суперосновной среде DMSO/NaOH при 80 °С в течение 6-16 часов в качестве основных продуктов реакции были выделены соответствующие 3-амино-2,3-диарилакрилонитрилы с различными выходами.

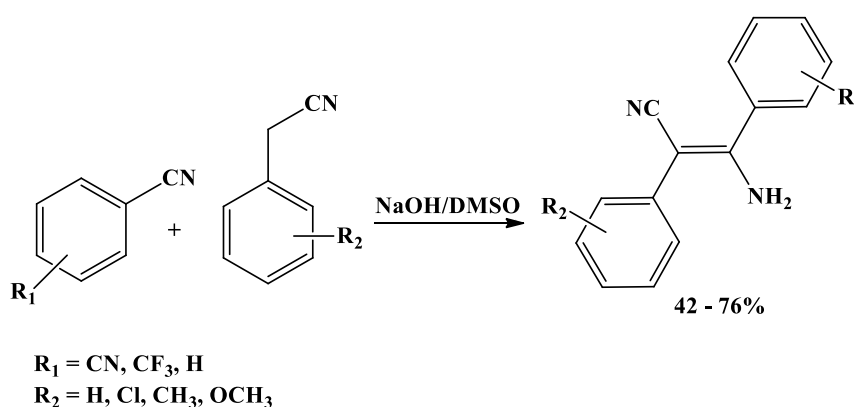


Схема 1. Взаимодействие замещенных бензонитрилов с арилацетонитрилами в суперосновной среде

Строение полученных соединений было установлено на основании данных ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии.

В результате выполненного исследования было установлено, что обязательным условием для протекания данной реакции является наличие избытка сильного основания. В

других случаях протекание взаимодействия не наблюдается или происходит образование сложных трудноразделимых смесей веществ.

Структура субстратов и реагентов оказывает существенное влияние на выход целевых соединений, а в некоторых случаях и на направление протекания процесса. Особенно сильное влияние на реакционную способность ароматических нитрилов в реакциях с арилацетонитрилами оказывает нитрогруппа. При проведении реакции 4-нитробензонитрила с фенилацетонитрилом в тех же условиях образуется смесь продуктов, среди которых основными по данным хромато-масс-спектрометрии являются 3-фенилбензо[с]изоксазол-5-карбонитрил, 3-фенилбензо[с]изоксазол-5-карбамид, 3-фенилбензо[с]изоксазол-5-карбоновая кислота, 3-амино-3-(4-нитрофенил)-2-фенилакрилонитрил. Соотношение образующихся продуктов зависит от условий проведения реакции.

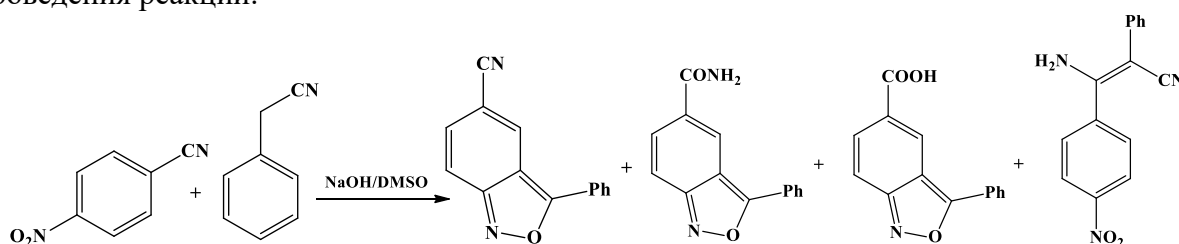


Схема 2. Взаимодействие 4-нитробензонитрила с арилацетонитрилами

Для объяснения полученных результатов взаимодействия ароматических нитрилов с арилацетонитрилами нами было проведено квантово-химическое моделирование структуры исходных реагентов. Расчеты проводили с использованием программного комплекса PC GAMESS / FireFly 8.2 [8], с использованием метода функционала плотности и базисного набора 6-31G(d,p). На основе анализа данных квантово-химического моделирования исследуемых соединений сделан вывод о том, что статические индексы реакционной способности (зарядовый и орбитальный факторы) не объясняют направление процесса взаимодействия арилацетонитрилов с ароматическими нитрилами, что свидетельствует о сложном характере протекающих взаимодействий.

Полученные 3-амино-2,3-диарилакрилонитрилы являются ценными полифункциональными реагентами для синтеза различных гетероциклических соединений. На схеме 3 представлены изученные нами превращения 3-амино-2,3-диарилакрилонитрилов в синтезе новых *N*- и *N,O*-содержащих гетероциклов.

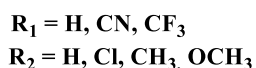
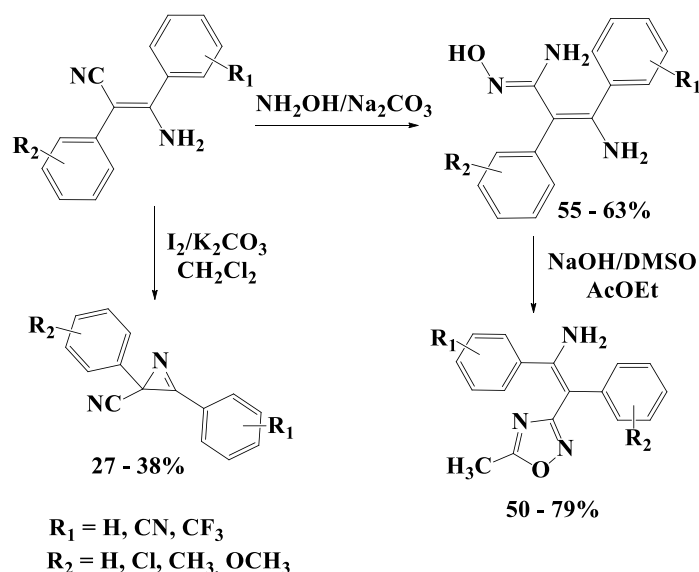


Схема 3. Синтез *N*- и *N,O*-содержащих гетероциклических соединений

Интересные результаты были получены при исследовании взаимодействия арилацетонитрилов с фталонитрилом. Реакция завершается образованием производных изоиндола.

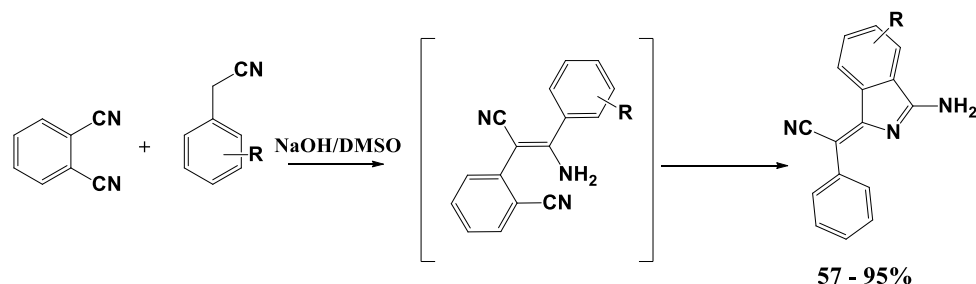


Схема 4. Взаимодействие фталонитрила с арилацетонитрилами

Строение всех синтезированных изоиндолов доказано комплексом методов физико-химического анализа.

При проведении реакции 4-нитрофталонитрила с фенилацетонитрилом в тех же условиях образуется сложная смесь продуктов, среди которых основными по данным хромато-масс-спектрометрии являются 2-(3-амино-5-нитро-1*H*-изоиндол-1-илидин)-2-фенилацетонитрил, 3-фенилбензо[с]изоксазол-5,6-дикарбонитрил, 4-(циано(фенил)метил)фталонитрил.

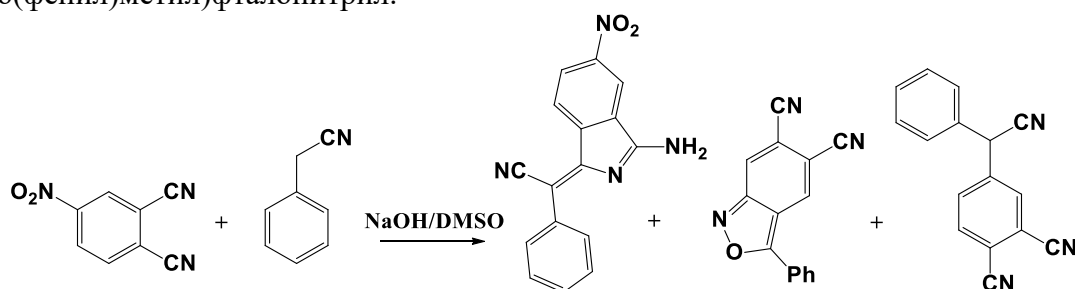


Схема 5. Взаимодействие 4-нитрофталонитрила с фенилацетонитрилом

Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии нитрогруппы на закономерности влияния ароматических нитрилов с арилацетонитрилами, а также подчеркивают важность и целесообразность исследования свойств ароматических нитрилов и направлений их превращений с целью получения ценных полупродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrier F. *Nucleophilic aromatic displacement: the influence of the nitro group*. Ed. Gutman I. VCH: New York, **1991**, 426 p.
2. Орлов В.Ю., Котов А.Д., Русаков А.И. *Функционализация карбо-, N-, O-содержащих гетероароматических систем*. М.: Изд-во «Мир», **2010**, 200 с.
3. Котов А.Д., Проказников М.А., Антонова Е.А., Русаков А.И. *Химия гетероциклических соединений*, **2014**, № 5, 704-715.
4. Власов В.М. *Успехи химии*. **2003**, 72, 764.
5. Broxton T.J., Muir D.M., Parker A.J. *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 3230.
6. Макоша М. *Изв. АН. Сер. хим.*, **1996**, 531.
7. Su L., Sun K., Pan N., Liu L., Sun M., Dong J., Zhou Y., Yin S.-F. *Org. Lett.*, **2018**, 20, 3399–3402.
8. Alex A. Granovsky, *Firefly version 8.2*, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

THORPE REACTION STUDY INVOLVING NITRO-SUBSTITUTED AROMATIC NITRILES

Anastasiya I. Grigoreva,* Aleksandr D. Kotov, Anton A. Shetnev

Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky

*Gri.nas27@gmail.com

The effect of the nitro group on the regularities of reactions of aromatic nitriles with arylacetonitriles in DMSO in the presence of excess sodium hydroxide has been investigated. There are obtained practically valuable compounds of the range of 2,1-benzisoxazoles, isoindoles, oxadiazoles, etc.

Key words: *nitroarenes, arylacetonitriles, 2,1-benzisoxazoles, isoindoles*

НЕКОТОРЫЕ ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕТРАЗОЛА КАК КОМПОНЕНТЫ СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

И.Ю. Гудкова,* Д.Б. Лемперт

*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Россия, г. Черноголовка
Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.
inessa@icp.ac.ru

Изучены энергетические возможности композиций на основе ряда новых гипотетических производных тетразола с очень высоким (73-75 мас.%) содержанием азота. Проведены термодинамические расчеты, установлены количественные зависимости энергетических параметров смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) от природы высокоэнтальпийного полиазотистого соединения (ВЭПАС), выбранного связующего и наличия металла в составе композиции.

Ключевые слова: производные тетразола, ракетное топливо, удельный импульс, окислитель, связующее

Синтез множества перспективных ВЭПАС, которые, могли бы служить компонентами высокоэнергетических композиций (ВВ, пороха, ракетные топлива) сложен и дорог, поэтому весьма полезными могут быть предварительные оценки эксплуатационных характеристик таких соединений (энтальпии образования ΔH_f° и плотности ρ), прежде чем направлять усилия на их синтез.

В настоящее время наблюдается бурный рост работ по исследованию возможностей получения новых ВЭПАС различного строения [1-3], разработано множество методов прогнозирования свойств таких соединений, исходя из предполагаемой химической структуры [4-6].

В последнее время синтезированы новые высокоэнергетические соединения на базе производных тетразола, как молекулярные соединения, так и соли. Эти соединения богаты азотом и содержат малые количества водорода и углерода [7-10].

Основной целью настоящей работы является не только оценка энергетических возможностей СТРТ, скомпонованных на основе пяти пока еще гипотетических соединений **I-V** [11] (рис. 1), а больше тот феномен, который был обнаружен при оценке зависимости удельного импульса СТРТ на базе **I-V** при дополнительном введении алюминия в композицию. Для всех этих соединений ΔH_f° находятся на уровне примерно 3000 кДж/кг, плотности достаточно высокие (1,84 - 1,95 г/см³). Эти соединения отличаются от множества других ВЭПАС чрезвычайно высоким содержанием азота (от 62 до 75 мас.%), в то время как большинство широко исследуемых сегодня ВЭПАС содержат, как правило, до 40 - 45 мас.% азота.

Расчетные величины и плотности пяти исследуемых соединений, оцененных в работе [11], приведены в табл.1.

Таблица 1. Некоторые свойства исследуемых соединений.

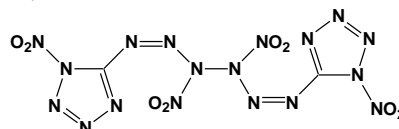
Соединение	I	II	III	IV	V
Брутто-формула	C ₂ N ₁₈ O ₈	C ₂ H ₂ N ₂₀ O ₈	C ₂ H ₄ N ₁₈ O ₄	C ₂ H ₄ N ₁₈ O ₄	C ₂ H ₆ N ₂₀ O ₄
ρ , ^a [11]	1.95	1.92	1.84	1.86	1.90
ΔH_f° , ^b [11]	1210	1274	1036	1036	1100
ΔH_f° ^c	2995	2935	3012	3012	2941
N ^d	62.4	64.5	73.3	73.3	74.9
α ^e	2,00	1.60	0.67	0.67	0.60
Q _{max} ^f	4945	5410	5816	5816	5761

^a - плотность, г/см³; ^b - стандартная энтальпия образования, кДж/моль;

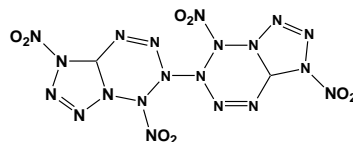
^c - стандартная энтальпия образования, кДж/кг; ^d - процентное содержание азота в соединении, %; ^e - коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha=2w/(4x+y)$); ^f - максимальная теплота взрывного превращения, кДж/кг

Структурные формулы соединений **I-V** приведены ниже.

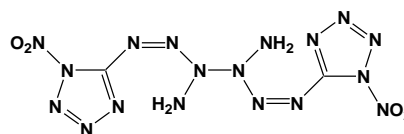
I
5,5'-[(1Z,5Z)-3,4-динитрогексааза-1,5-диен-1,6-диил]бис (1-нитро-1H-тетразол)



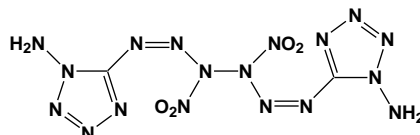
II
3,3',7,7'-тетранитро-3,3a,3',3'a-тетрагидро-7H,7'H-6,6'-битетразол[1,5-e]пентазин



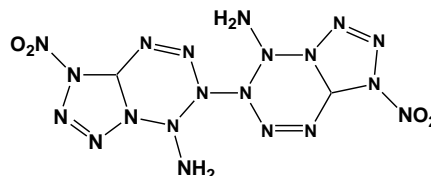
III
5,5'-[(1Z,5Z)-3,4-диаминогексааза-1,5-диен-1,6-диил]бис (1-нитро-1H-тетразол)



IV
5,5'-[(1Z,5Z)-3,4-динитрогексааза-1,5-диен-1,6-диил]бис (1-амино-1H-тетразол)



V
3,3'-динитро-,7,7'-диамино-3,3a,3',3'a-тетрагидро-7H,7'H-6,6'-битетразол[1,5-e]пентазин



В настоящем исследовании оценены энергетические характеристики композиций СТРТ, содержащих соединения **I-V** в качестве основного компонента, а в качестве связующего - одно из двух типовых - обычное углеводородное связующее УС и активное АС. Сравнивали композиции именно по величинам эффективного импульса на третьей ступени $I_{ef}^*(3)$. Все используемые методы расчетов подробно описаны в работах [12- 17].

Полученные результаты и их обсуждение.

На рис. 1 представлены результаты расчетов для бинарных композиций с УС для **I, II** (слева) и с АС для **III-V**(справа), соответственно.

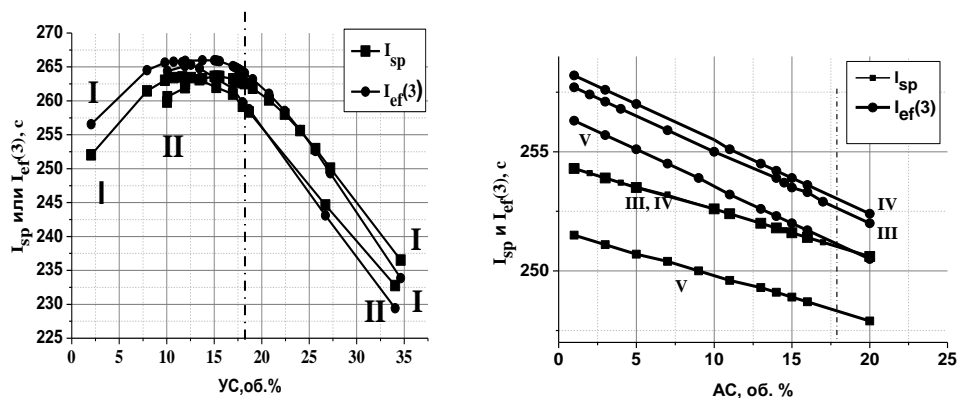


Рисунок 1. Зависимость величин I_{sp} и $I_{ef(3)}$ бинарных композиций с УС (слева), АС (справа) + окислитель I–V в зависимости от объемной доли УС или АС. Величины I_{sp} (квадраты) и $I_{ef(3)}$ (кружки).

Изучена зависимость энергетических характеристик от содержания алюминия. Известно, что при применении окислителей с относительно высокой величиной ΔH_f° (выше 3000-3500 кДж/кг) введение Al практически не повышает энергетические характеристики, а при превышении ΔH_f° выше определенной величины даже снижает их [18]. На рис. 2 представлены данные по энергетическим характеристикам композиций Al + 18 об.% УС + I или II и Al + 18 об.% АС + IV или V.

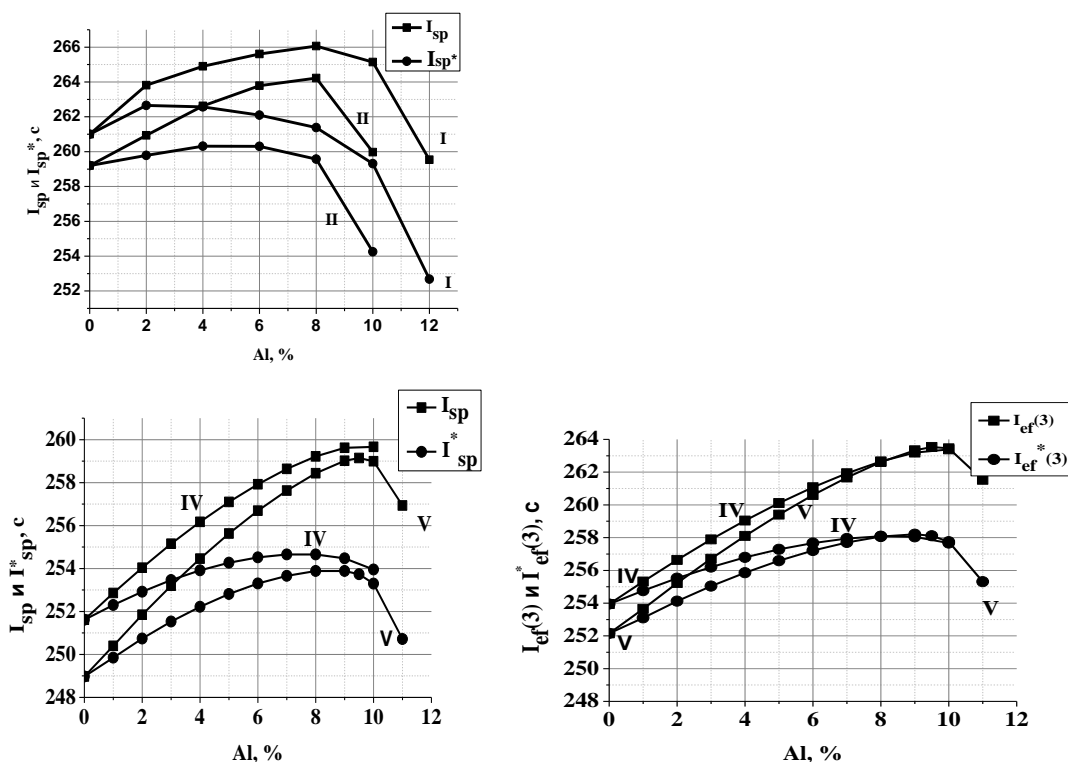


Рисунок 2. Величины I_{sp} и I_{sp}^* составов Al + 18 об.% УС + I или II (вверху) и величины I_{sp} и I_{sp}^* (внизу слева), $I_{ef(3)}$ и $I_{ef(3)}^*$ (внизу справа) составов Al + ~18 об.% АС + IV или V.

Энергетические характеристики составов, содержащих Al, оказались несколько неожиданными. Введение Al в систему с соединением I или II при объемном содержании УС 18% ведет к росту I_{sp} на 3.4 с для составов с I и на 5 с для составов с II, максимум по величине I_{sp} достигается при 8% Al, но с учетом роста двухфазных потерь при I_{sp}^* растет

лишь на 1 с. Максимальные величины I_{ef}^* (3) 264.7 и 261.6 с для **I** и **II** соответственно достигаются при содержании Al 4-6%.

Введение Al в системы с объемным содержанием AC 18% и окислителями **III-V** (рис. 3) повышает энергетические характеристики, т.е. как I_{sp} , так и I_{sp}^* . Величины I_{sp} растут на 7-10 с при повышении доли Al вплоть до 9-10%, рост I_{sp}^* немного меньше (3-5 с) и максимальные величины I_{sp}^* наблюдаются при содержании Al ~8%. Качественно та же картина наблюдается и с величинами $I_{ef}(3)$ и $I_{ef}^*(3)$, только тут прирост этих величин при повышении доли Al до оптимального несколько выше, т.к. с ростом доли Al растет плотность. Видно, что можно достигнуть величины $I_{ef}^*(3)$ на уровне 258 с и достигается это при допустимых величинах T_c (ниже 3700 К).

Тот факт, что для соединений с величиной ΔH_f° около 3000 кДж/кг введение до 10% Al в композицию может поднять I_{sp} на 7-10 с, на первый взгляд, выглядит странным, поскольку давно известно, что ВЭПАС на базе атомов C, H, N, O при такой величине ΔH_f° практически не нуждаются во введении Al для повышения I_{sp} [15]. Тщательный анализ такого феномена для соединений **I-V**, изучаемых в данной работе, показал, что причина в том, что более ранние работы по изучению зависимости I_{sp} от ΔH_f° окислителя и от содержания Al хоть и рассматривали высокоэнтальпийные окислители с различными величинами α и с различными соотношениями C/O, но массовая доля азота в них не превышала 45%. А у соединений **I-V** содержание азота существенно выше (от 62 до 75%).

Т.о. показано, что при увеличении доли азота в высокоэнтальпийном окислителе повышается порог величины ΔH_f° окислителя, выше которого введение алюминия уже не дает прироста в энергетических характеристиках твердотопливных композиций.

Выводы.

Показано, что соединения **I** и **II** с высокой величиной α (1.4-2.0), будучи использованы в качестве окислителей твердых ракетных топлив, могли бы обеспечить при содержании углеводородного связующего не ниже 18 об.% в составах без металла величины I_{sp} 259-262.5 с при плотности 1.72-1.76 г/см³, а при введении 6-8% Al до 264 – 266 с при плотности 1.75-1.80 г/см³. Компоненты **III-V**, имеющие величину α на уровне октогена (0.60-0.67), могли бы обеспечить в алюминизированных (8-10%) составах с активным связующим величины I_{sp} до примерно 260 с при плотности 1,83 -1.87 г/см³.

Показано, что увеличение доли азота в высокоэнтальпийном окислителе повышает порог величины ΔH_f° окислителя, выше которого введение в композицию алюминия с точки зрения повышения энергетических параметров уже неэффективно.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения...» (тема "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeman S., Jungova M. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2016**, 41, 426-451.
2. Pagoria P.A *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2016**, 41, 452-469.
3. Klapotke T.M., Witkowski T.G. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2016**, 41, 470-483.
4. Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, **1986**, 372-375.
5. Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. *Докл. АН СССР*, **1982**, 262, 914-917.
6. Смирнов А.С., Смирнов С.П., Пивина Т.С., Лемперт Д.Б., Маслова Л.К. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2016**, 2315-2332.
7. Aureggi V., Sedelmeier G. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 8440-8444.

8. Trifonov R.E., Alkorta I., Ostrovskii V.A., Elguero J. A. *J. Mol. Struct.*, **2004**, 687-708, 123-132.
9. Klapotke T.M., Sabate C.M. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3629-3637.
10. Chen Z.X., Xiao J.M., Xiao H.M., Chiu Y.N. *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, 103, 8062-8066.
11. Keshavarz M.H., Abadi Y.H. et al. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2017**, 42, 492–498.
12. Lempert D.B. *Chin. J. Explos. Propell.*, **2015**, 38, 1-4.
13. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **2006**, 3, 73-87.
14. Трусов Б. Г. Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике, **2002**, СПб: НИИ Химии СПбГУ, С. 483.
15. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. *Химия гетероцикл. соед.*, **2016**, 52, 1070–1077.
16. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2016**, С. 2018-2024.
17. Павловец Г., Цуцуран В. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив; Издательство Министерства обороны:М. **2009**, 408 с.
18. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П., Стесик Л.Н. *Хим. физика*, **1998**, 17, 114-120.

SOME HYPOTETICAL TETRAZOLE DERIVATIVES AS COMPONENTS OF SOLID COMPOSITE PROPELLANTS

Inessa Yu. Gudkova, David B. Lempert

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS

**inessa@icp.ac.ru*

The energy potential of formulations based on a number of new hypothetical derivatives of tetrazole with a very high (73-75 wt.%) nitrogen content was studied. Thermochemical calculations were carried out, quantitative dependences of the energy parameters of solid composite propellants on the nature of the high-enthalpy polynitrogen compound, on the selected binder and the presence of metal in the formulation have been established.

Key words: *tetrazole derivatives, solid composite propellant, specific impulse, oxidizer, binder*

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПРИГОДНОСТИ ТРИС(ОКСАДИАЗОЛО)АЗЕПИНАМИНОКСИДА КАК КОМПОНЕНТА ТОПЛИВА ДЛЯ РПД

А.И. Казаков,^{a*} А.В. Набатова,^a Д.В. Дашко,^b В.В. Разносчиков,^a Д.Б. Лемперт,^a М.Б. Кислов,^a Л.С. Яновский,^{a,c} С.М. Алдошин^{a,c}

^a Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

^b ФГУП СКТБ "Технолог", 193076 Санкт-Петербург, Советский пр. 33-а

^c Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова.119991, Москва, Ленинские горы,1

*akazakov@icp.ac.ru

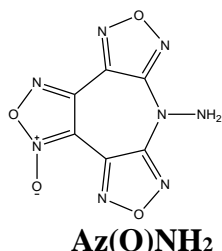
Исследована зависимость скорости тепловыделения индивидуального трис(оксадиазоло)азепинаминоксидов и его смеси с каучуком для оценки допустимых температурных режимов при пиковых тепловых нагрузках в топливах для ракетно-прямоточных двигателей (РПД).

Ключевые слова: трис(оксадиазоло)азепинаминоксид, термическое разложение, кинетика тепловыделения

Введение. В процессе эксплуатации и хранения различных видов энергетических композиций они подвергается температурному воздействию, при этом разброс температур эксплуатации и хранения может быть от -50 до 280° С, что может приводить к изменению состава композиции за счет протекания экзотермических реакций термораспада, а при недостаточном теплоотводе даже к воспламенению. Даже частичное разложение компонентов топлива может привести к существенному изменению скорости горения и снижению удельного импульса. Кроме того, выделение газов, связанное с термическим распадом ТРТ, даже при достаточно низкой глубине разложения, практически не влияющей на энергетику топлива, может привести к значительной пористости полученного изделия, что так же изменит закон горения, причем неконтролируемым образом. Все перечисленные факторы могут привести к тому, что дальнейшее использование полученных изделий станет невозможным. Поэтому для определения условий безопасного и эффективного функционирования топливных составов очень важно знать кинетические характеристики тепловыделения при термическом разложении этих систем.

В публикациях последних лет анализируется возможность повышения энергетической эффективности твердых топлив для РПД [1-6] за счет организации двухстадийного термического превращения топлива: 1-я стадия – газификация в газогенераторе (ГГ), 2-я стадия - горение диспергированных продуктов, образовавшихся в газогенераторе, в потоке горячего воздуха в камере дожигания. Высокое суммарное тепловыделение в обеих стадиях определяет, в основном, дальность полета, но при этом требуется обеспечить достижение высоких температур в ГГ, при которых экзотермический процесс в ГГ, проходящий в отсутствие внешнего воздуха, приводит к образованию газа и дисперсной смеси продуктов неполного сгорания, которые, поступая далее в камеру дожигания (КД), полностью окисляются кислородом воздуха.

В работе [7] предложено использовать в качестве одного из перспективных диспергаторов такого рода топлив высокоэнтальпийное полиазотистое органическое соединение – 7H-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3,4-d:3,4-f]-азепин-7-амин-1-оксид,



$C_6H_2N_8O_4$ **Az(O)NH₂** ($T_{пл}$ 278°C), имеющее энтальпию образования $\Delta H^{\circ}_f = 2805.3 \pm 6.8$ кДж/кг и теплоту сгорания 13.4 МДж/кг [8].

В данной работе поставлена задача установить кинетические закономерности тепловыделения в реакции термического разложения данного соединения и его топливного состава с синтетическим каучуком изопреновым СКИ-3 в массовом соотношении 64:36%, т.е. в

композиции, обеспечивающей максимальную дальность маршевого прямолинейного горизонтального полета авиационной ракеты "воздух-воздух" с РПД большой дальности, в котором основным окислителем при горении твердого топлива является воздух [7]. **Az(O)NH₂** достаточно стабильное соединение для использования в СТРТ, где возможные температуры эксплуатации не превышают 60°C, но летательные аппараты с РПД в процессе полета сильно нагреваются (до 200°C и выше), поэтому следует установить, к какому уровню термораспада приведет выдержка указанного топлива в течение заданного времени при заданной температуре. Кроме того, установленные кинетические закономерности смогут стать базой для расчета граничных условий возникновения теплового взрыва при аэродинамическом нагреве изделий, в том числе, неоднократно.

Экспериментальная часть. Скорость тепловыделения при термическом разложении **Az(O)NH₂** в интервале температур 190,8 – 231,9°C и топлива на его основе в интервале температур 161,6 – 198,8°C определяли с помощью разработанного и изготовленного в ИПХФ РАН дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-2, позволяющего измерять скорость тепловыделения в пределах 10^{-5} -1.0 Вт в различных системах в диапазоне температур 25-400°C с постоянной времени 10-100 секунд с неограниченной длительностью регистрации эксперимента [9].

Образцы топлива изготавливали путем растворения навески каучука в толуоле, последующего добавления в полученную смесь навески **Az(O)NH₂**, тщательного перемешивания и последующей отгонки толуола под тягой при комнатной температуре до постоянной массы навески, равной сумме масс исходных СКИ-3 и **Az(O)NH₂**.

Калориметрические кинетические исследования проводили в закрытой системе: стеклянные ампулы с навесками ~50 мг **Az(O)NH₂** или ~20 мг топлива предварительно вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па, после чего ампулу запаивали и помещали в калориметр. В процессе испытаний ампулы с образцами не имели холодных частей, что позволило сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Объем ампул составлял ~ 2 см³, а величина отношения массы образца к свободному объему ампулы - около 25 10⁻³ для **Az(O)NH₂** и 10 10⁻³ г/см³ для топлива.

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении индивидуального Az(O)NH₂. На рис. 1 приведены зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла, выделившегося к данному моменту времени, пропорционального глубине реакции, при разложении **Az(O)NH₂** в исследуемом температурном диапазоне.

Численным интегрированием кривых скоростей тепловыделения от нулевого времени до текущего момента и до времени завершения процесса разложения находили значение количества тепла, выделившегося к данному моменту времени

$Q_t = \int_0^t (dQ/dt)dt$, где (dQ/dt) – скорость тепловыделения, и полную теплоту разложения

$$\int_0^{\infty} \frac{dQ}{dt} dt = Q_0.$$

Полная теплота разложения **Az(O)NH₂** Q_0 составила около 550 кал/г **Az(O)NH₂**

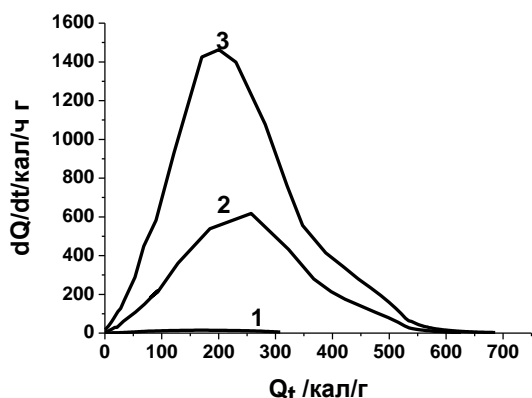


Рисунок 1. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла Q_t , выделившегося к данному моменту при термическом разложении $Az(O)NH_2$ в твердой фазе при различных температурах: 1 – 190,8; 2 – 221,0; 3 - 231,9°C.

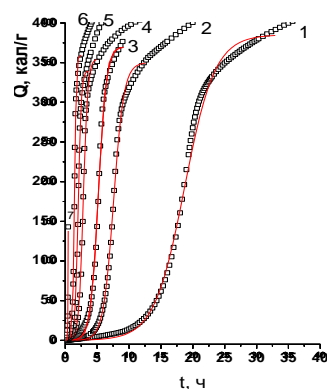


Рисунок 2. Зависимости тепла Q_t , выделившегося при разложении топлива, от времени t при различных температурах: 1 – 161,6; 2 – 171,2; 3 - 175,0; 4 - 180,3; 5 - 184,2; 6 - 188,4; 7 – 198,8°C; точки - эксперимент, сплошные кривые - расчет по уравнению (1).

С помощью программы Origin установлено, что экспериментальные кинетические кривые зависимости выделяющегося тепла Q_t от времени описываются интегральным уравнением (1) автокаталитической реакции первого порядка с минимальным отклонением расчетных данных от экспериментальных

$$Q_t = (Q_0 k_1 / k_2) (\exp((k_1 + k_2) t) - 1) / (1 + (k_1 / k_2) \exp((k_1 + k_2) t)) \quad (1),$$

где k_1, c^{-1} - константа скорости некаталитической реакции, k_2, c^{-1} - константа скорости каталитической реакции.

В этом случае зависимость скорости тепловыделения от глубины разложения определяется уравнением:

$$dQ/dt = Q_0 k_2 (1 - \eta_1) (\eta_1 + k_1 / k_2),$$

где $\eta_1 = Q_t / Q_0$ - глубина автокаталитической реакции 1-го порядка.

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении топлива на основе $Az(O)NH_2$. Зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от времени t и количества тепла, выделившегося к данному моменту времени Q_t , при разложении топлива на основе $Az(O)NH_2$ качественно напоминают те, что приведены на рис. 1.

Полная теплота разложения топлива Q_0 составила около 500 кал/г топлива или 780 кал на 1 г $Az(O)NH_2$ в топливе, что выше теплоты разложения чистого $Az(O)NH_2$ (550 кал/г) и, вероятно, объясняется участием СКИ-3 во вторичных экзотермических реакциях окисления продуктами разложения $Az(O)NH_2$.

Экспериментальные кривые тепловыделения при разложении топлива до примерно 70%-ной глубины разложения ($\eta = Q_t / Q_0$) с минимальным отклонением расчетных данных от экспериментальных (рис. 2) описываются, как и в случае разложения чистого $Az(O)NH_2$, интегральным уравнением автокаталитической реакции первого порядка (1) с заменой Q_0 на $Q_{1,0}$, где $Q_{1,0}$ - полная теплота разложения в автокаталитической реакции первого порядка, которая составила около 350 кал/г топлива.

В этом случае зависимость скорости тепловыделения от глубины разложения определяется уравнением:

$$dQ/dt = Q_{1,0} k_2 (1 - \eta_1) (\eta_1 + k_1 / k_2),$$

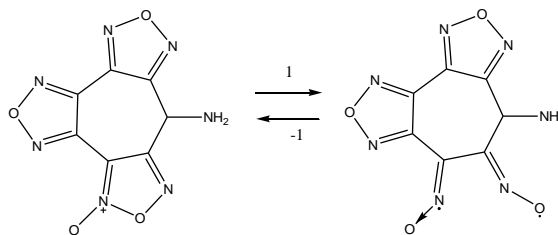
где $\eta_1 = Q_t / Q_{1,0}$ - глубина автокаталитической реакции 1-го порядка.

Найдены аррениусовские зависимости констант скоростей от температуры для некаталитической k_1 и каталитической k_2 реакции термического разложения $Az(O)NH_2$ и топлива на его основе.

Константа скорости некаталитической реакции при разложении $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ и топлива описывается одной и той же температурной зависимостью

$$k_1 = 10^{9.7 \pm 0.6} \exp((-33,9 \pm 1,2) \cdot 10^3 / RT), \text{ c}^{-1}, R = 1.987 \text{ кал/моль град}$$

Следовательно, начальная некаталитическая реакция и в топливе, и в $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ имеет одну и ту же природу и, вероятно, представляет собой обратимую стадию ступенчатого циклораспада фуроксанового цикла с образованием бирадикального переходного состояния [10-15]. В отличие от начальной стадии константа скорости каталитической реакции k_2 при разложении топлива примерно в 30 раз больше константы скорости каталитической реакции при разложении чистого $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ при одинаковых температурах.



Соответствующие выражения для температурной зависимости величин k_2 представляются в виде:

$$k_2 = 10^{17.7 \pm 0.8} \exp((-43,2 \pm 1,8) \cdot 10^3 / RT), \text{ c}^{-1} \text{ для топлива}$$

$$\text{и } k_2 = 10^{14.4 \pm 0.9} \exp((-39,4 \pm 2,0) \cdot 10^3 / RT), \text{ c}^{-1} \text{ для индивидуального } \text{Az}(\text{O})\text{NH}_2.$$

Существенно большие константы скоростей каталитической реакции при разложении топлива проявляются в том, что при температурах выше 220°C при исследовании реакции разложения топлива, в отличие от разложения индивидуального $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, уже не удается зафиксировать всю кривую скорости тепловыделения, максимальная скорость достигается за время прогрева ампулы в калориметре (10 мин), и после прогрева записывается только конечный участок спада кривой скорости тепловыделения. Процесс протекает настолько интенсивно, что происходит разбрасывание топлива по всему объему ампулы, и вся внутренняя поверхность ампулы покрывается черной пленкой продуктов разложения топлива. При $180,3^\circ\text{C}$ исследовано влияние на степень автокатализа отношения величины массы навески топлива к величине внутреннего объема ампулы m/V (рис. 10). Показано, что начальная скорость разложения практически не зависит от величины m/V , а величина максимальной скорости тепловыделения увеличивается при возрастании m/V , что свидетельствует об ускоряющем влиянии газообразных продуктов разложения топлива, равновесно распределяющихся между конденсированной и газовой фазами.

По приведенным выше экспериментально определенным кинетическим параметрам можно оценить, соответствует ли сам $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ или его композиция со связующим требованиям по термостабильности, которые сильно разнятся для разных видов энергетических композиций. Например, для крупных зарядов СТРТ, где затруднена диффузия газообразных продуктов термораспада из топливного заряда наружу, где больше вероятность возникновения теплового взрыва за счет меньшей величины теплоотвода из единицы массы энергетического состава, где гарантийный срок хранения выше 10 лет, было предложено установить в качестве базовой точки время разложения на 0.02% и именно по времени достижения этого уровня при комнатной температуре устанавливать гарантийный срок хранения [16]. Топлива же для многих типов РПД (а смесь $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ с каучуком предназначена именно для таковых) имеют совсем другой режим эксплуатации - там изделия могут подвергаться относительно краткосрочным высоким перегревам (до 200°C и выше), поэтому для разных типов РПД согласно их назначению следует знать, по крайней мере, уровень термораспада предполагаемого топлива при его экспозиции в течение разного времени при заданном наборе температур и отсюда решать вопрос о пригодности рассматриваемого топлива для данного изделия.

В таблице приведены времена достижения степени разложения топлива (0.02; 0.1 и 1%) в интервале температур 20÷200 °С для исследуемого состава ($Az(O)NH_2$: СКИ-3 = 64 : 36), рассчитанные по формуле $t=k_2^{-1} \ln((\eta+\eta_0)/\eta_0(1-\eta))$ для автокаталитической реакции первого порядка в предположении, что $\eta_0=k_1/k_2 \ll 1$ и η – заданная степень разложения, равная 0.00028; 0.0014 и 0.014 в автокаталитической реакции первого порядка, по которой распадается 70% топлива, и соответствующая степеням разложения 0.0002, 0.001 и 0.01 для 100% разложения с теплотой Q_0 . Из таблицы видно, что даже длительная эксплуатации исследуемых составов при температурах до 70-80°С не представляет никаких угроз по термостабильности, при 190-200° С допустимы только очень краткосрочные нагревы (не более получаса), до 160° С допустимы нагревы до нескольких часов. Окончательное решение о возможности использования топлива в конкретных условиях следует принимать на знании условий режима эксплуатации данного вида летательных аппаратов.

Таблица 1. Времена достижения заданной степени разложения (0.02; 0.1 и 1%) в интервале температур 20÷200°С для состава ($Az(O)NH_2$: СКИ-3 = 64 : 36)

T, °C	t _{0.02%}	t _{0.1%}	t _{1%}
60	30.9 лет	148.1 лет	1057 лет
70	6.9 лет	32.3 лет	206.8 лет
100	44.4 суток	0.52 лет	2.3 лет
110	13.2 суток	53.7 суток	0.58 лет
130	1.38 суток	5.0 суток	16.0 суток
150	4.2 час	13.3 час	1.50 суток
160	1.57 час	4.70 час	11.8 час
170	0.61 час	1.72 час	4.08 час
180	0.25 час	0.65 час	1.47 час
190	0.10 час	0.26 час	0.55 час
200	0.044 час	0.10 час	0.21 час

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.Н., Быцкевич В.М., Верховомов В.К. Граменицкий М.Д., Дулепов Н.П., Скибин В.А., Суриков Е.В., Хилькевич В.Я., Яновский Л.С. *Интегральные прямооточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах (Основы теории расчета)*. М.: ИКЦ "Академкнига", **2006**.
2. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А. Суриков Е.В., Шаров М.С., Фельдман В.Д., Францкевич В.П., Животов Н.П., Абашев В.М., Черваков В.В. *Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки*. М.: ФИЗМАТЛИТ, **2010**.
3. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Ягодников Д.А. Францкевич В.П., Суриков Е.В., Разносчиков В.В., Захаров Н.Н., Тихомиров М.А., Шаров М.С. *Проектирование и отработка ракетно-прямоточных двигателей на твердом топливе: учебное пособие / Под общей ред. В.А. Сорокина*. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, **2016**.
4. Обносов Б.В., Сорокин В.А., Яновский Л.С., Ягодников Д.А., Францкевич В.П., Животов Н.П., Суриков Е.В., Кобко Г.Г., Тихомиров М.А., Шаров М.С. *Конструкция и проектирование комбинированных ракетных двигателей на твердом топливе / Под общей ред. В.А. Сорокина*. Издание 2-е. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, **2012**.
5. Mitsuno M., Kuwahara T., Kosaka K., Kubota N, *23rd Joint Propulsion Conference*, **1987**.
6. Chen B., Xia Z., Huang L., Ma L, *Aerospace Science and Technology*, **2018**, 82–83, 210.
7. Л. С. Яновский, Д. Б. Лемперт, В. В. Разносчиков, И. С. Аверьков, *ЖПХ*, **2019**, 92, 3, 322
8. Алдошин С. М., Лемперт Д. Б., Гончаров Т. К., Казаков А. И., Согласнова С. И., Дорофеев Е. М., Плишкин Н. А, *Известия академии наук. Серия химическая*, **2016**, 8, 2018-2024.

9. Галюк О. С., Рубцов Ю. И., Малиновская Г. Ф., Манелис Г. Б. *Ж. физ. хим.* **1965**, *39*, 2319-2322.
10. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Дубихин В.В. *Кинетика и катализ.* **1981**, *22*, 871-876.
11. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. *Тепловое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов.* М., Из-во «Наука», **1996**.
12. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Манелис Г.Б. *Докл. АН СССР*, **1980**, *255*, 917-920.
13. Максимов Ю.А., Когут Э.Н., Сорокина Е.Г. *Химическая физика конденсированных взрывчатых веществ.* М., Тр. МХТИ. - Вып. 104. **1979**.
14. Зверев В.В., Сайфуллин И.Ш., Шарнин Г.П.. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1978**, 313.
15. Никишев Ю.Ю., Сайфуллин И.Ш., Ключников О.Р. *Кинетика и катализ.* **1993**. *34*, 969-971.
16. Корсунский Б. Л., Манелис Г. Б., Назин Г. М., Столяров П. Н. *Российский химический журнал*, **1997**, *41*, № 4, 49-54.

TEMPERATURE CONDITIONS OF SUITABILITY OF TRIS(OXADIAZOLO)AZEPINAMINOXIDE AS A COMPONENT OF FUEL FOR RAMJET ENGINES

Anatolii I. Kazakov,^{a*} Al'bina V. Nabatoiva,^a Dmitrii V. Dashko,^b David B. Lempert,^a Vladimir V. Raznoschikov,^a Michail B. Kislov,^a Leonid S. Yanovsky,^{a,c} Sergei M. Aldoshin^{a,c}

^a *Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,*

^b *Tekhnolog Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, Russia*

^c *Lomonosov Moscow State University*

* akazakov@icp.ac.ru

The dependence of the heat release rate of an individual tris(oxadiazolo)azepinaminoxide and its mixture with rubber was studied to find out the permissible temperature conditions at peak heat loads in fuels for ramjet engines.

Key words: *tris(oxadiazolo)azepinaminoxide, thermal decomposition, heat release kinetics*

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛАМИНО- И 2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛНИТРОАМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ АЗИДОТРИАЗИНОВ

Д.Б. Лемперт, А.И. Казаков,* А.В. Набатова, А.Г. Корепин

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

**akazakov@icp.ac.ru*

Экспериментально измерены стандартные энтальпии образования (ЭО) 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амина, 6-азидо-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина, 6-азидо-N²,N⁴-динитро-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина и N²,N⁴,N⁶-тринитро-N²,N⁴,N⁶-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина, 690.1±5.9; 326.2±13.6; 630.1±13.8; 415.9±9.3 кДж/моль соответственно. Определен энергетический эквивалент замещения атома водорода и азидогруппы на тринитроэтиламинную и тринитроэтилнитроаминную группу в триазине и азидозамещенных триазина. Расчетным путем установлено, что на базе 6-азидо-N²,N⁴-динитро-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина и N²,N⁴,N⁶-тринитро-N²,N⁴,N⁶-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина с величиной коэффициента обеспеченности кислородом $\alpha > 1.0$ можно создать составы с невысоким содержанием алюминия, величина удельного импульса которых 257-260 с.

Ключевые слова: 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амин, 6-азидо-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин, 6-азидо-N²,N⁴-динитро-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин, N²,N⁴,N⁶-тринитро-N²,N⁴,N⁶-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, энтальпия образования.

Введение. Идея создания молекул, являющихся комбинацией азотсодержащих гетероциклов с различными заместителями, широко эксплуатируется химиками для придания молекулам энергоемких соединений определенного комплекса свойств. При этом удается не только оптимизировать желаемое свойство, но и получить соединения с новыми свойствами, расширяющими их область применения. В ряду энергетических гетероциклических азотсодержащих соединений определенный интерес представляют 1,3,5-триазины с полинитроалкильными группами [1-4]. Интерес к тринитроэтильным производным триазина объясняется достаточно высокой термической стабильностью тринитроэтильных групп в ряду полинитросоединений [5] и тем обстоятельством, что введение тринитроэтильной группы, как правило, приводит к увеличению плотности соответствующего производного [6, 7]. В данной работе была поставлена задача определить стандартные ЭО (ΔH_f°) синтезированных соединений 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амина (I), 6-азидо-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (II), 6-азидо-N²,N⁴-динитро-N²,N⁴-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (III) и N²,N⁴,N⁶-тринитро-N²,N⁴,N⁶-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (IV) (табл.1) и на этой основе проанализировать их энергетические возможности.

Таблица 1. Формулы и некоторые свойства исследуемых соединений

Структурная формула				
Шифр	I	II	III	IV
Брутто-формула	C ₅ H ₃ N ₁₃ O ₆	C ₇ H ₆ N ₁₄ O ₁₂	C ₇ H ₄ N ₁₆ O ₁₆	C ₉ H ₆ N ₁₈ O ₂₄
α*	0.52	0.705	1.0	1.14
Плотность, г/см ³	1.743**	1.791**	1.883**	1.92(пикн.)

*α - коэффициент обеспеченности кислородом соединения с формулой C_xH_yN_zO_w α = w/(2x+0.5y), где x, y, z, w - г-атомное содержание С, Н, N, О в брутто-формуле вещества соответственно,

** рентгеновская плотность при 150 К

Экспериментальная часть. I [8], II, III и IV впервые получены в последние годы в ИПХФ РАН, Сырьем для синтеза этих соединений служат широко доступные производные 1,3,5-триазина – цианурхлорид (для первых трех) и меламин (для четвертого). Строение исследуемых соединений **I-IV** было доказано совокупностью физических методов, а именно, ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁴N, ИК, РСА (РСА сделан для I-III), и данных элементного химического анализа.

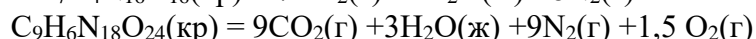
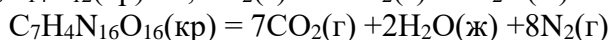
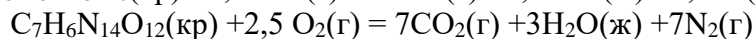
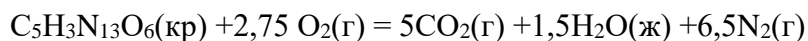
Калориметрическое измерение энергии сгорания **I, II, III и IV** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В, разработанном в Институте химической физики РАН [9] Энергия сгорания соединения в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась программой согласно уравнению:

$$-\Delta U_B = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{\text{ba}} - q_{\text{ign}}) / m_s,$$

где m_s - масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W \cdot \Delta T$ – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; ΔT - подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; $W = 5436.6 \pm 0.6$ Дж/град – тепловое значение калориметра, q_{HNO_3} - поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_t - энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити; q_{ign} - энергия поджигания; q_{ba} - поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, ΔU_B - теплота сгорания вещества в условиях бомбы,

Средние значения энергии сгорания соединений **I, II, III и IV** в стандартных условиях $-\Delta U^\circ$, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [10], равны 3108.0 ± 5.9 , 3966.6 ± 13.6 , 3993.3 ± 6.1 и 4863.1 ± 9.3 кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли для 95% доверительного интервала.

Уравнения реакции сгорания соединений **I, II, III и IV** имеют следующий вид соответственно:



По среднему значению величины ΔU° с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе ΔnRT были вычислены стандартные энтальпии сгорания ΔH°_c и образования ΔH°_f соединений (табл. 2) При расчетах стандартных ΔH°_f исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных ΔH°_f известных соединений: $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.514$; $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.830$ кДж/моль [11].

Таблица 2. Экспериментальные значения энтальпии сгорания и образования соединений I-IV

Соединение	$-\Delta H^{\circ}_c$, кДж/ моль	ΔH°_f , кДж/ моль	ΔH°_f , кДж/ кг
I	3086,4±5.9	690.1±5.9	2023.6±17.6
II	3938.3±13.6	326.2±13.6	682.3±28.4
III	3956,3±6.1	630.1±6.1	1109.3±10.5
IV	4815.0±9.3	415.9±9.3	554.6±12.4

Анализ стандартных ЭО. Анализ термохимических закономерностей для производных одного класса гетероциклических соединений наиболее просто и надежно проводится путем прямого сравнения ΔH°_f незамещенных и замещенных по атому углерода или азота соединений [12, 13]. Исходя из литературных данным по ΔH°_f триазина (171.7 кДж/моль) [14] и 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина (1053 кДж/моль) [15] энергетический эквивалент замещения атома водорода на азидную группу в триазине составляет 293.8 кДж/моль. Исходя из этой величины, рассчитаны величины ΔH°_f 2-азидо-1,3,5-триазина (465.5 кДж/моль) и 2,4-диазидо-1,3,5-триазина (759.3 кДж/моль). С использованием этих данных оценены энергетические эквиваленты замещения атома водорода и азидогруппы на тринитроэтиламинную и тринитроэтилнитроаминную группу в триазине и азидозамещенных триазина). В итоге средняя величина энергетического эквивалента замещения атома водорода на тринитроэтилнитроаминную группу составляет 81.9 кДж/моль, на тринитроэтиламинную группу – -69.5 кДж/моль, а энергетический эквивалент замещения тринитроэтиламинной группы на тринитроэтилнитроаминную группу – 152.0 кДж/моль. Средняя величина энергетического эквивалента замещения азидогруппы на тринитроэтилнитроаминную группу составляет -212.0 кДж/моль, а на тринитроэтиламинную группу – -363.2 кДж/моль.

Энергетические возможности замещенных азидотриазинов в качестве потенциальных компонентов СТРТ. Все четыре рассмотренных выше энергетических компонента были исследованы на предмет потенциальной возможности их использования в качестве основных наполнителей рецептур СТРТ. В качестве компонентов для сравнения были выбраны широко применяемые сегодня перхлорат аммония (ПХА) и октоген. Рассматривали композиции, содержащие основной наполнитель, алюминий и связующее (либо стандартное углеводородное (УС, C73.17H120.9, $\Delta H^{\circ}_f = -393$ кДж/кг, плотность 0.91 г/см³ [16]) в количестве мас.10% (это примерно соответствует 18% по объему, что является нормальным для рецептур СТРТ), либо 15 мас.% активного связующего (АС – C18.96H34.64N19.16O29.32, $\Delta H^{\circ}_f = -757$ кДж/кг, плотность 1.49 г/см³ [16], что так же соответствует примерно 18% по объему. Оптимальный выбор связующего зависит от величины α основного наполнителя, так, например, для компонентов с величиной α ниже 0.8 (**I**, **II**, октоген) оптимальнее использовать активное связующее, а для компонентов с величиной α выше 1.1 (ПХА, **IV**) – углеводородное связующее [16], тогда как для компонентов с $0.8 < \alpha < 1.1$ (например, для **III**) может стать оптимальным любое из этих двух связующих, а наилучшим – даже их определенное соотношение. Величины удельного импульса рассчитывали с помощью программы расчета высокотемпературных равновесий ТЕРРА [17] при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно.

На рис. 1 и 2 представлена часть полученных данных, откуда видно, что при использовании активного связующего энергетические параметры композиции повышаются при переходе от **I** к **III**, но в композиции с **IV** величина I_{sp} уже падает (активное связующее уже не оптимально для компонента с величиной $\alpha = 1.14$). Только составы с величиной $\alpha = 1.0$ по энергетическим параметрам близки к аналогичным составам с октогеном.

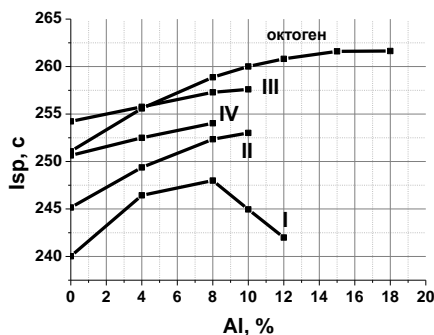


Рисунок 1. Величины удельного импульса (I_{sp}) композиций, содержащих алюминий, 15% активного связующего и основной наполнитель с величиной α ниже 1.2 в зависимости от содержания алюминия

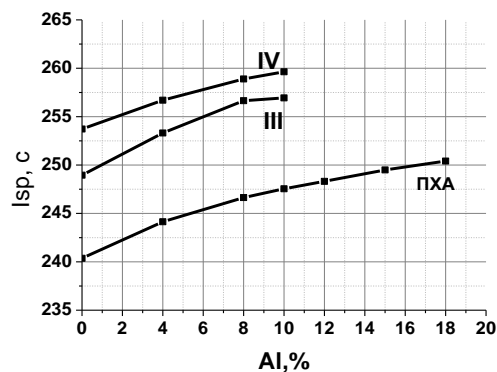


Рисунок 2. Величины удельного импульса (I_{sp}) композиций, содержащих алюминий, 10% углеводородного связующего и основной наполнитель с величиной α не ниже 1.0 в зависимости от содержания алюминия.

В рецептурах на базе углеводородного связующего и наполнителей с повышенными величинами α (рис. 2), видно, что **IV** обеспечивает более высокие величины I_{sp} , чем **III** (сказывается повышенная величина α , хотя ЭО у **IV** меньше), и они оба намного опережают ПХА (тут уже сказывается существенно более низкая ЭО ПХА (-2500 кДж/кг), несмотря на высокую величину α).

Таким образом, **III** и **IV** могут представлять интерес как наполнители (окислители) СТРТ, т.к. с их помощью можно создать рецептуры с удельным импульсом 257-260 с при невысоких содержаниях алюминия (8%).

Работа выполнена на средства ИППХФ РАН по теме 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности» (тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов прямоточных....»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шастин А.В., Годовикова Т.И., Корсунский Б.Л. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2011**, 60, 1194-1198. [Shastin A. V., Godovikova T. I., Korsunskii B. L. *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **2011**, 60, 1220-1222].
2. Zhang X., Li Y., Liu W., Yang Y., Peng L., Pang S. *Chin. J. Energ. Mater.*, **2012**, 20, 491-500.
3. Li S., Zhang W., Wang Y., Zhao X., Zhang L., Pang S. *J. Energ. Mater.* **2014**, 32, 33-40.
4. Овчинников И.В., Куликов А.С., Епишина М.А., Махова Н.Н., Тартаковский В.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2005**, 54, 1306-1309. [Ovchinnikov I. V., Kulikov A. S., Epishina M. A., Makhova N. N., Tartakovsky V. A. *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **2005**, 54, 1346-1349].
5. Назин Г.М., Манелис Г.Б. *Успехи химии*, **1994**, 63, 327-337.
6. Goebel M., Klapötke T. M. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 347-365.
7. Montgomery Jr. J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 6532-6542.
8. Шастин А. В., Корепин А. Г., Алиев З. Г., Корчагин Д. В., Глушакова Н. М., Малыгина В. С., Косилко В. П., Лодыгина В. П., Лагодзинская Г. В., Алдошин С. М. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2016**, 2469-2474.
9. Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н. *Горение и взрыв*, **2014**, 260-270.

10. *Experimental Thermochemistry Vol. 1. Measurement of Heats of Reaction*. Ed. F. D. Rossini, New York: Interscience Publishers Inc., **1956**.
11. *Термические константы веществ*. Под ред. акад. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, **1965**.
12. Мирошниченко Е.А., Воробьева В.П. *Журн. физ. химии*, **1999**, 73, 419-425.
13. Kostikova L.M., Miroshnichenko E.A., Matyushin Yu.N., et al. *Proc. 33th International Annual Conference of Fraunhofer ICT. Karlsruhe. Germany: ICT*, **2002**, 086/1-086/8.
14. Pedley J.B. *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Vol. I*; Thermodynamic Research Center; College Station; Texas 77843-3111, USA, 1994 ISBN 1-883400-01-5.
15. Gillan E. G. *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3906-3912.
16. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **2006**, 3, 73-80.
1. 17. Трусов Б.Г. *Программная система Terra для моделирования фазовых и химических равновесий*, В сб. тезисов докладов XIV международной конференции по химической термодинамике, С.Петербург, НИИ Химии СПбГУ, **2002**, 483.

THERMO-CHEMICAL AND ENERGY CHARACTERISTICS OF TRINITROETHYLAMINE- AND TRINITROETHYLNITROAMINE- AZIDODERIVATIVES OF TRIAZINE

D. B. Lempert, A. I. Kazakov,* A. V. Nabatova, A. G. Korepin

Institute of problems of chemical physics RAS, 142432 Chernogolovka

*akazakov@icp.ac.ru

The standard enthalpy of formation of 4,6-diazido-N-(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2-amine, 6-azido-N²,N⁴-bis(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine, 6-azido-N²,N⁴-dinitro-N²,N⁴-bis(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine and N²,N⁴,N⁶-trinitro-N²,N⁴,N⁶-Tris(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine have been experimentally measured. They are equal to 690.1±5.9; 326.2±13.6; 630.1±13.8; 415.9±9.3 kJ/mol respectively. The energy equivalent substitution of a hydrogen atom and asido-group by trinitroethylamine- and trinitroethylnitroamine-group in triazine and azidoderivatives of triazine has been determined. It was found by calculation that on the basis of 6-azido-N², N⁴-dinitro-N²,N⁴-bis(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-diamine and N²,N⁴,N⁶-trinitro-N²,N⁴,N⁶-tris(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine with the value of the oxygen supply coefficient $\alpha > 1.0$ it is possible to create compositions with low content of aluminum, the specific impulse value of which is 257-260 s.

Key words: 4,6-diazido-N-(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2-amine, 6-azido-N²,N⁴-bis(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine, 6-azido- N²,N⁴-dinitro- N²,N⁴-bis(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine, N²,N⁴,N⁶-trinitro- N²,N⁴,N⁶-tris(2,2,2-trinitroethyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine, enthalpy of formation.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3,4-БИС(АМИНОМЕТИЛ)ФУАЗАНА

А.В. Хахалев,^{a,b*} А.Б. Шереметев^a

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9

*artemhahalev@mail.ru

Предложен метод синтеза 3,4-бис(аминометил)фуазана (**5**) из диметилглиоксима (**1**). Изучено взаимодействие соединения **5** с 2-фтор-2,2-динитроэтанолом и 2,2,2-тринитроэтанолом, а нитрование полученных оснований Манниха привело к соответствующим нитраминам.

Ключевые слова: фуразан, 2,2,2-тринитроэтанол, 2-фтор-2,2-динитроэтанол, реакция Манниха, нитраминогруппа

Производные фуразана многие годы привлекают внимание мирового научного сообщества в качестве энергоемких соединений. Это обусловлено положительной энтальпией образования, хорошим кислородным балансом и высокой плотностью фуразанового цикла, как строительного блока. В литературе отсутствуют сведения о получении энергоемких соединений на основе фуразанов, включающих аминометильную группу. Нами в качестве ключевого прекурсора был выбран 3,4-бис(аминометил)фуразан **5**, получение которого в литературе не описано. Целью нашего исследования стало изучение возможности получения диамина **5** (Схема 1) и создание энергоемких соединений на его основе (Схема 2).

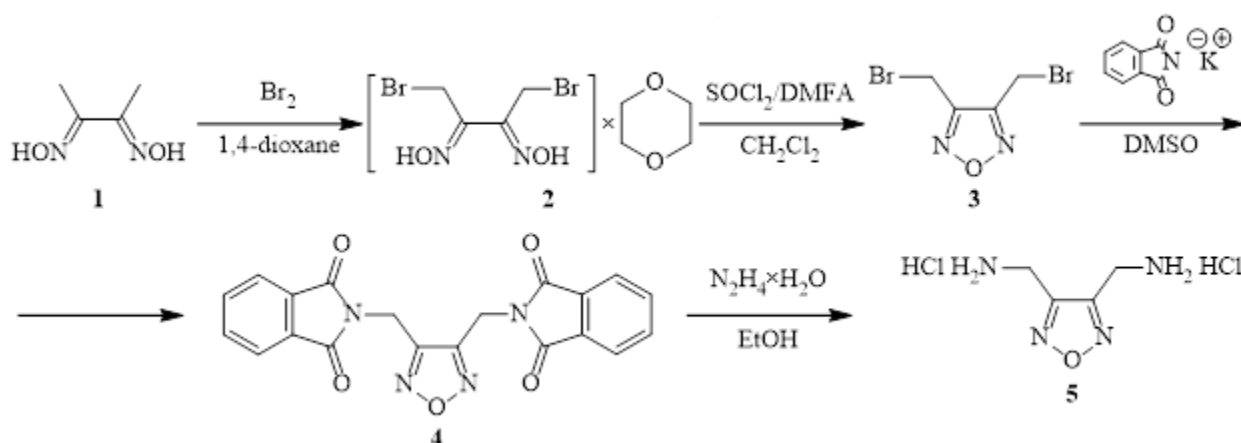


Схема 1

В качестве исходного соединения был использован коммерчески доступный диметилглиоксим (**1**). Нами показано, что бромирование соединения **1** в 1,4-диоксане приводит к введению атомов брома в метильные группы. Дибромид **2** выделяется из реакции в виде комплекса с диоксаном. Дегидратация глиоксимного фрагмента смесью $\text{SOCl}_2/\text{DMFA}$ приводит к замыканию фуразанового цикла, давая 3,4-бис(бромметил)фуразан (**3**). Соединение **3** было введено реакцию Габриэля. Фталимидное производное **4** подвергалось гидразинолизу, а целевой амин выделялся из реакционной

смеси в виде дигидрохлорида **5**. Суммарный выход (4 стадии, без оптимизации) составил 35%. Все стадии хорошо воспроизводятся, что позволило нам наработать необходимый для исследования продукт **5**.

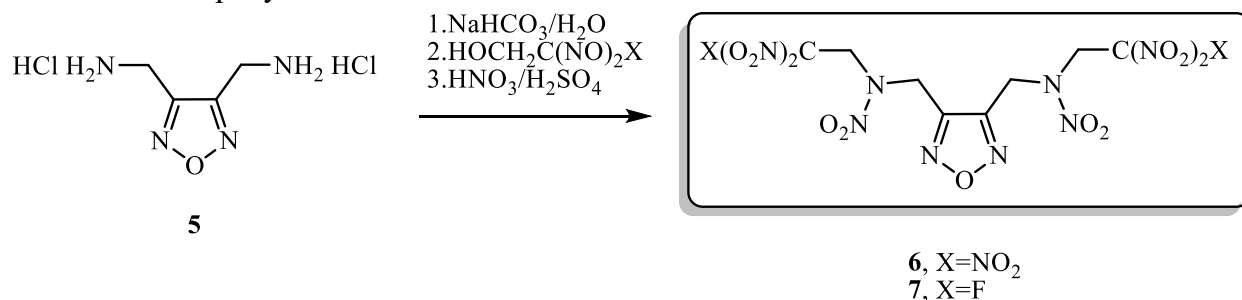


Схема 2

Диамин **5** после нейтрализации водным раствором бикарбоната натрия вводился в реакцию конденсации Манниха с тринитро- или фтординитроэтанолом. Образующиеся основания Манниха выделялись из реакционной смеси, а затем, без очистки, подвергались нитрованию серно-азотной смесью, давая соответствующие нитрамины **6** и **7**.

Структура всех полученных соединений была подтверждена данными ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ИКС и элементным анализом.

SYNTHESIS OF NEW POLYNITROCOMPOUNDS FROM 3,4-BIS(AMINOMETHYL)FURAZAN

A.V. Khakhalev,^{a,b*} A.B. Sheremetev^a

^a N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

^b D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

*artemhahalev@mail.ru

The method for synthesis of 3,4-bis(aminomethyl)furazan (**5**) from dimethylglyoxime have been proposed. The reaction of compound **5** with 2-fluoro-2,2-dinitroethanol and 2,2,2-trinitroethanol was studied, and nitration of the obtained Mannich bases result in the formation of the corresponding nitramines

Key words: furazan, 2,2,2-trinitroethanol, 2-fluoro-2,2-dinitroethanol, Mannich reaction, nitramino group

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАК ОСНОВА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д.В. Хакимов,^{a,b*} Т.С. Пивина,^a С.А. Дегтярев^b

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

^b ФГУП ГНЦ Центр Келдыша, 125438, Россия, г. Москва, Онежская улица, 8
*7933765@mail.ru

Одним из ключевых параметров при оценке целевых характеристик энергоемких материалов является плотность их молекулярных кристаллов. На основе оригинальной методики конструирования кристаллического строения выполнен поиск оптимальных упаковок ряда модельных полиазотных соединений. В основе методики - оптимизированные точечные заряды, аппроксимирующие молекулярный электростатический потенциал (МЭП). Полученные модели использованы далее для расчетов кристаллической упаковки в рамках метода ААП с уточненными параметрами потенциала Леннард-Джонса. Рассчитаны взрывчатые и энергетические характеристики соединений.

Ключевые слова: *предсказание кристаллической структуры, квантовая химия, фуроксан, тетразин диоксид, нитросоединения*

В данный момент гибридный подход к проектированию новых высокоэнергетических азот-кислородных соединений является наиболее актуальным [1-3], когда в структуре одной молекулы объединяются несколько высокоэнергетических групп для достижения наиболее оптимальных характеристик: высоких значений плотности молекулярных кристаллов и энтальпии их образования при приемлемой чувствительности к внешним воздействиям. Моделирование кристаллической структуры позволяет, во многом, решать задачи гибридного подхода.

Экспериментальное определение кристаллической структуры бывает затруднительным по ряду причин: сложность получения подходящего кристалла для РСА исследования, высокая чувствительность соединения, дороговизна наработки и т.д. По этой причине методы компьютерного моделирования кристаллической упаковки довольно востребованы. В данной работе для предсказания кристаллической упаковки был использован ряд оригинальных методик и программ, которые были апробированы на многих соединениях и продемонстрировали отличную предсказательную способность [4, 5].

В рамках настоящей работы нами исследованы (Рисунок 1) два известных и два гипотетических соединения, насыщенные азот-кислородными фрагментами: нитрогруппами, фуроксановыми и тетразин диоксидными циклами. В качестве соединения с экспериментально известной структурой был выбран 4,6-динитробензофуроксан **1** [6]. Для другого соединения - тетразапенталена **2** - известна плотность [7], измеренная с помощью газового пикрометра, но неизвестна кристаллическая структура. В качестве гипотетических соединений были рассмотрены фуроксано-1,2,3,4-тетразин диоксид **3** [8] и тетразапентален с двумя тетразин диоксидными группами **4** [9].

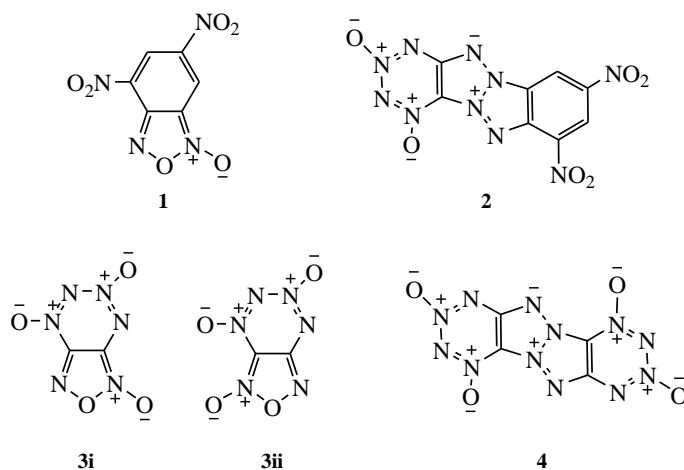


Рисунок 1. Исследуемые соединения **1 - 4**.

Для построения модели кристаллической решетки на первом этапе на основе метода функционала плотности в расширенном базисе волновых функций B3LYP/aug-cc-PVDZ было рассчитано геометрическое и электронное строение соединений **1 – 4** в газовой фазе. Для оценки дисперсионной поправки был использован метод Grimme (версия 2, GD2). Квантово-химические расчеты пространственного строения соединений выполнены с использованием программного комплекса Gaussian 09 [10].

Моделирование кристаллической упаковки производилось путем поиска глобального минимума поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кристалла при заданном структурном классе с помощью программы PMC (Packing of Molecules in Crystals) [11]. По результатам статистической обработки [12] Кембриджской базы данных известно, что примерно 85% всех структур, содержащих одну независимую молекулу, принадлежат к следующим кристаллографическим группам: $P2_1/c$, $P-1$, $P2_12_12_1$, $P2_1$, $C2/c$, $Pbca$, $C2$, $Pna2_1$, $Pnma$, C/c , $Pbcn$, $P2_1/m$, $P2_1/n$, $I2$. Именно в этих группах нами осуществлялся поиск глобального минимума ППЭ исследуемых структур. Дополнительно моделирование кристаллических упаковок осуществлялось в пространственных группах Pc , Ic , $I2/c$, $Pca2_1$, $C2/c$. Поиск проводился с одной и двумя независимыми молекулами в элементарной ячейке.

Набор стартовых значений параметров кристаллической решетки и положений молекул в ней был получен путем автоматического сканирования. Варьируемые параметры включали в себя 6 параметров решетки, три координаты центра масс фрагмента и три угла Эйлера на каждый фрагмент, рассматриваемый как жесткое тело.

Компоненты энергии для функции, описывающей структуру соединения, таковы:

$$U_{A-A} = -A/r^6 + B/r^{12} + q_1q_2/r, \quad (1)$$

где r — межатомные расстояния; q_1 и q_2 — точечные атомные заряды, A и B - параметры Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, описываемых потенциалом «6-12».

В дальнейшем потенциалы были оптимизированы посредством квантово-химических вычислений для приведения кристаллической упаковки к 0 К.

Электростатическое взаимодействие в кристалле является определяющим, так как силы Ван-дер-Ваальса определяются природой пары взаимодействующих атомов (коррелируют с ван-дер-ваальсовым расстоянием и зарядом ядра данного атома), в то время как характер электростатических сил индивидуален для каждой молекулы и зависит как от атомного состава, так и от топологии, стереохимии и электронного строения молекулы.

Для расчета энергии электростатического взаимодействия с использованием программы FitMEP [13] строилась модель уточненных зарядов. Методика получения этих зарядов состояла в следующем: точечные заряды подбирались так, чтобы наилучшим образом аппроксимировать молекулярный электростатический потенциал (МЭП). В отличие от эффективных атомных зарядов, которые могут быть получены различными способами путем ортогонализации матрицы электронной плотности, МЭП является строго

определенным квантово-механическим свойством. Для поиска уточненных зарядов сначала строилась область опорных точек для вычислений МЭП. Поскольку вблизи ядер существуют области, где электростатический потенциал всегда положителен, то включение этих областей в процедуру вычисления зарядов нецелесообразно, т.к. они недоступны для молекулярных контактов. Область сетки реперных (опорных) точек для вычисления МЭП представляла собой объем 3-мерного пространства вокруг молекулы, любая точка которого отстоит от ближайшего атома не менее чем на расстояние $R_1 = R_{vdw} + 1.2 \text{ \AA}$, но не далее, чем на расстояние $R_2 = 6 \text{ \AA}$ от того же атома. Расстояния между соседними точками в направлениях x , y и z выбирались с шагом 0.25 \AA (это несколько десятков тысяч точек для выборки).

В Таблице 1 приведены результаты моделирования кристаллических упаковок.

Таблица 1. Параметры кристаллических упаковок для соединений **1 – 4**.

	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	ρ (T), г/см ³	Space Group
1	7.08	6.35	9.33	90	104.2	90	1.847 (0 K) 1.770 (288 K) ^a	P2 ₁
1 exp	7.41	6.19	9.79	90	108	90	1.759 (288 K)	P2 ₁
2	36.22	5.41	11.41	90	90	90	1.9848 (0 K) 1.8998 (298 K) ^a	Pna2 ₁
2 exp	-	-	-	-	-	-	1.9 (298 K)	-
3i	10.64	7.14	7.74	90	90	90	1.945 (0 K) 1.862 (298 K) ^a	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
3ii	17.23	8.02	8.43	90	90	90	1.964 (0 K) 1.88 (298 K) ^a	Pbcn
4	5.15	8.45	13.48	90	130.5	90	2.087 (0 K) 1.997 (298 K) ^a	P2 ₁ /n

^aПлотность при температуре отличной от 0 К получена с учетом изотропного расширения кристалла с коэффициентом $1.5 \cdot 10^{-4}$ [14].

Параметры решетки для модели соединения **1** хорошо совпали с параметрами, определенными с помощью рентгено-дифракционных методов.

Для соединения **2** наиболее глубокий минимум получается в случае двух независимых молекул в элементарной ячейке. Плотность молекулярных кристаллов, приведенная к комнатной температуре (298 К), хорошо совпадает с экспериментально измеренной плотностью.

Предсказание структуры двух изомеров фуроксано-1,2,3,4-тетразин диоксида **3** указывает на то, что они кристаллизуются в разных пространственных группах, но имеют близкие плотности в диапазоне 1.87 – 1.88 г/см³.

Для соединения **4** стоит отметить, что молекула лежит в частной позиции в элементарной ячейке, что характерно для структур, обладающих симметрией C2h. Так же для данной структуры характерна большая плотность - 2 г/см³.

Общий вид кристаллических упаковок для соединений **1 – 4** представлен на рисунках 2 - 4.

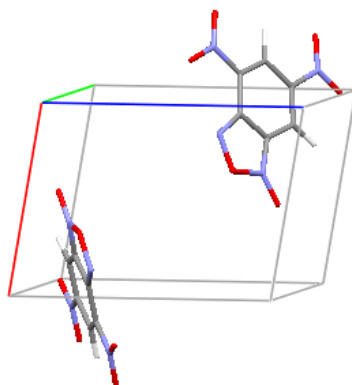


Рисунок 2. Общий вид кристаллической упаковки соединения **1**.

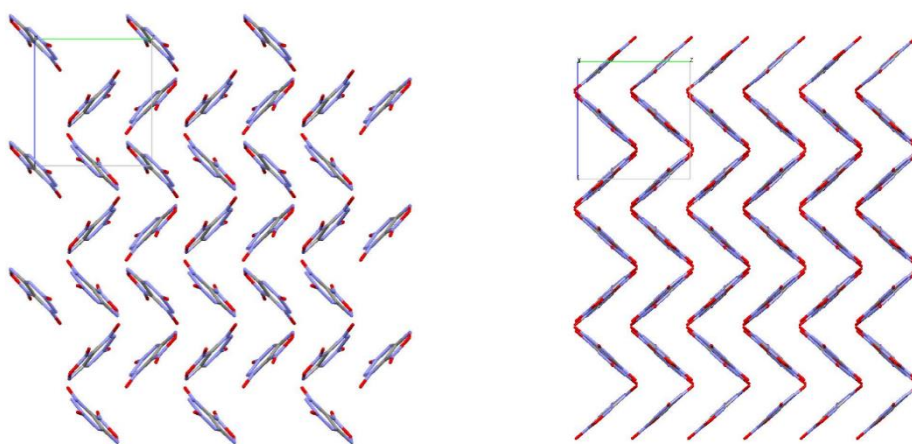


Рисунок 3. Общий вид кристаллической упаковки соединения **3i** (слева) и **3ii** (справа).

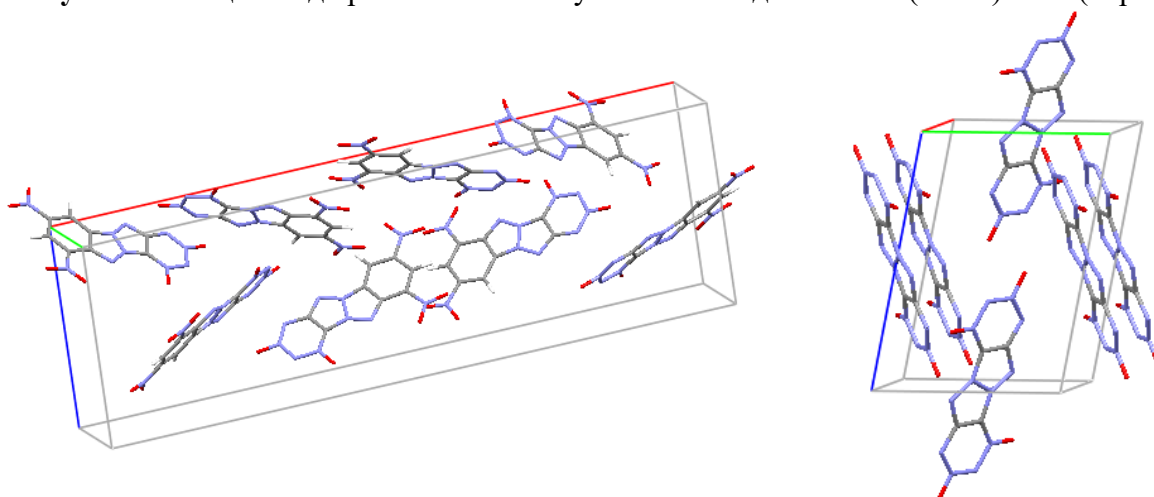


Рисунок 4. Общий вид кристаллической упаковки соединения **2** (слева) и **4** (справа).

В Таблице 2 приведены некоторые энергетические свойства для соединений **1 – 4**.

При расчете условного импульса в расчете гипотетического топлива (Таблица 2, I_{sp}) с высокоэнергетическими компонентами **1 – 4** был выбран следующий компонентный состав: 40 % высокоэнергетической добавки (**1 – 4**), 12 % активной связки ($C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$), 30 % перхлората аммония (NH_4ClO_4) и 18 % алюминия (Al).

Величины D и P – детонационные характеристики соединений (скорость и давление детонации в точке Чепмена-Жуге), а I_{sp} – характеристика соединения (импульс), как

компонента ракетного топлива (стандартный удельный импульс тяги при давлении в камере 40 ат и на срезе сопла 1 ат).

При расчетах использованы следующие уравнения термораспада соединений **1 – 4**:

- 1) $C_6H_2N_4O_6 \rightarrow H_2O + 2.5CO_2 + 2N_2 + 3.5C(s)$
- 2) $C_8H_2N_{10}O_6 \rightarrow H_2O + 2.5CO_2 + 5N_2 + 5.5C(s)$
- 3) $C_2N_6O_4 \rightarrow 2CO_2 + 3N_2$
- 4) $C_4N_{12}O_4 \rightarrow 2CO_2 + 6N_2 + 2C(s)$

Таблица 2. Взрывчатые и энергетические характеристики для соединений **1 – 4**.

	ΔH_f^0 , ккал/моль	ρ (298 K), г/см ³	D, км/с	P, ГПа	Isp, с
1	48.43	1.75	7.74	26.09	251.4
2	205.21	1.9	8.23	31.03	251.3
3i	163.8	1.862	9.59	41.65	257.1
3ii	163.24	1.88	9.66	42.43	257.0
4	321.77	1.997	9.54	42.85	259.5
RDX	227.0	1.903	9.14	38.26	255.3

Таким образом, на основе оригинальной методики оптимизированных точечных зарядов, аппроксимирующих молекулярный электростатический потенциал (МЭП), получены модели, использованные далее для расчетов кристаллической упаковки различных азот-кислородных систем в рамках метода ААП с уточненными параметрами потенциала Леннард-Джонса (“6-12”). Оптимизация параметров элементарной ячейки и локализация соответствующих минимумов поверхности потенциальной энергии кристаллических структур осуществлена путем поиска глобального минимума ППЭ. Рассчитаны кристаллические упаковки четырех соединений и вычислены их некоторые физико-химические и детонационные параметры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N., Suponitsky K.Yu., Ananyev I.V., Khakimov D.V., Fershtat L.L., Makhova N.N., *Chem. Eur. J.*, **2019**, doi: 10.1002/chem.201806378.
2. Zhao G., He C., Yin P., Imler G. H., Parrish D. A., Shreeve J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3560-3563.
3. Fischer D., Klapoetke T. M., Stierstorfer J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 8172-8175.
4. Дзябченко А.В., Хакимов Д.В., Пивина Т.С. *Горение и взрыв*, **2016**, *2*, 128-135.
5. Дзябченко А.В., Хакимов Д.В., Пивина Т.С. *Горение и взрыв*, **2017**, *3*, 104-108.
6. Miao Y.L., Zhang T.L., Qiao X.J., Zhang J.G., Yu K.B. *Chinese J. Org. Chem.*, **2004**, *24*, 205–209.
7. Konnov A.A., Klenov M.S., Churakov A.M., Strelenko Yu.A., Dmitrienko A.O., Puntus L.N., Lyssenko K.A., Tartakovskiy V.A. *Asian J. Org. Chem.*, **2018**, 10.1002/ajoc.201800545.
8. Khakimov D., Zelenov V., Baraboshkin N., Pivina T. *J. Mol. Model.*, **2019**, *25*, 107-115.
9. Tan B., Huang M., Huang H., Long X., Li J., Nie F., Huang J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2013**, *38*, 372–378.
10. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega

N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc, Wallingford CT, **2013**.

11. Dzyabchenko A.V. *Russ J. Phys. Chem. A.*, **2008**, 82, 1663-1671.
12. Belsky V.K., Zorkaya O. N., Zorky P. M. *Acta Cryst. A*, **1995**, 51, 473-481.
13. Dzyabchenko A.V. *Russ J. Phys. Chem. A.*, **2008**, 82, 758-766.
14. Xue C., Sun J., Kang B., Liu Y., Liu X., Song G., Xue Q. *Propellants. Explos. Pyrotech.*, **2010**, 35, 333-338.

MODELING OF CRYSTALL STRUCTURE AS A BASE FOR FORECAST OF PROPERTIES OF HIGH-ENERGY COMPOUNDS

Dmitry V. Khakimov,^{a,b*} Tatyana S. Pivina,^a Sergey A. Degtyaryov^b

^a *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS*

^b *Keldysh Research Center*

*7933765@mail.ru

One of the key parameters in assessing the target characteristics of high-energy materials is the density of their molecular crystals. Based on the original method of designing the crystalline structure, a search was made for the optimal packaging of a number of model polynitrogen compounds. The methodology is based on optimized point charges approximating the molecular electrostatic potential (MEP). The obtained models were then used to calculate crystalline packing in the framework of the Atom-Atom potential functions method with refined parameters of the Lennard-Jones potential. Explosive and energetic characteristics of compounds have been calculated.

Key words: *prediction of crystal structures, quantum chemistry, furoxan, tetrazine dioxide, nitrocompounds*

ТЕРМОРАСПАД НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИНИТРОМЕТАНА

Л.А. Круглякова,* Р.С. Степанов, К.В. Пехотин, О.А. Голубцова

Сибирский государственный университет науки и технологий им М.Ф. Решетнева,
660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31
*lakruglyakova@sibsau.ru

Манометрическим методом в сочетании с масс-спектрометрией изучены кинетика и механизм лимитирующей стадии термораспада бифункционально замещенных динитрометана в растворе. Установлено, что термораспад большинства изученных соединений протекает гомолитически с первичным разрывом связи С-NO₂, а скорость процесса зависит от стерического окружения динитрогруппы. Для лимитирующей стадии определены активационные параметры, а также установлены корреляционные зависимости между константой скорости (энергией активации) и аддитивной стерической константой ΣE_s заместителя, имеющие прогнозирующую способность.

Ключевые слова: динитрометан; термическое разложение; механизм; стерические константы; корреляция

Актуальной задачей при исследовании полифункциональных нитросоединений является определение их реакционной способности в реакции термического разложения. В продолжение работ по проблеме «Строение – термостабильность полинитросоединений» [1-3] нами исследована кинетика термораспада *гем*-динитропроизводных общей формулы R¹C(NO₂)₂R², где R¹=R² CH₃OCH₂ (I); CH₃N(NO₂)CH₂ (II); R¹=3-NO₂-1,2,4-триазалил-1, R²=CH₂CH₂COOCH₃ (III); R¹=2-CH₃-тетразолил-5, R²=CH₃N(NO₂)CH₂ (IV); R¹=2-CH₃-тетразолил-5, R²=CH₂CH₂CN (V); R¹=R² 1-CH₃-3-NO₂-1,2,4-триазалил-5 (VI); R¹=3-NO₂-1,2,4-триазалил-1, R²=C(NO₂)₃ (VII), с целью выяснения влияния заместителей на константу скорости и активационные параметры термораспада.

Для определения истинной реакционной способности соединений (I)-(VII), обусловленной только химическим строением, необходимо исключить влияние на скорость распада кристаллической решетки вещества и вторичных реакций между исходным и промежуточными соединениями, а также конечными продуктами превращения. Обычно это достигается проведением реакции разложения в газовой фазе или растворе инертных термостойких растворителей. В качестве растворителей были взяты нитробензол ($\epsilon=34,9$), 1,3-динитробензол ($\epsilon=20,6$) и дибутилфталат ($\epsilon=6,44$). Было установлено, что изменение концентрации вещества в растворе в пределах 1-10 масс.% практически не сказывалось на величине константы скорости. Диэлектрическая проницаемость растворителя (ϵ) на константу скорости распада влияет очень слабо (рис.1), так, при переходе от полярного нитробензола к малополярному дибутилфталату константа скорости распада соединения (VI) при 90°C уменьшается, соответственно, от $7,2 \cdot 10^{-5}$ до $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Такое незначительное влияние полярности растворителя на константу скорости (всего 13 %) можно рассматривать как тест на гомолитический механизм термораспада, а некоторое увеличение константы скорости с возрастанием диэлектрической проницаемости среды, вероятно, свидетельствует о чуть большей сольватации переходного состояния по сравнению с исходным.

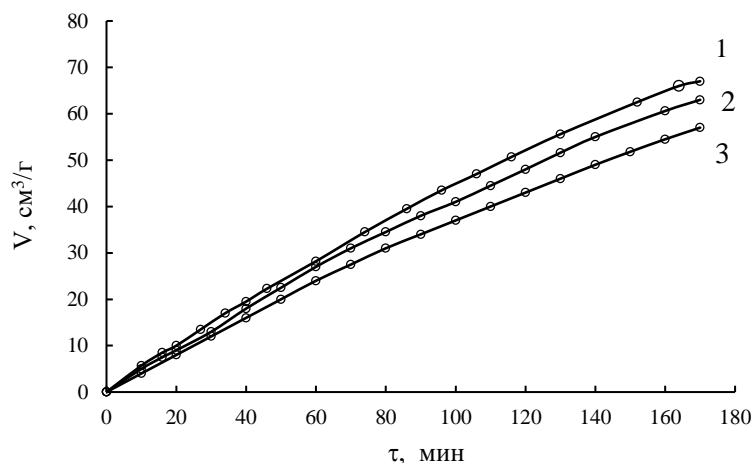
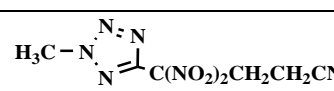
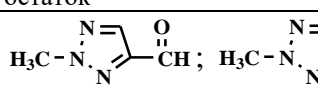
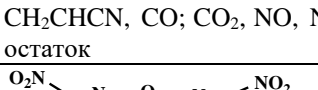
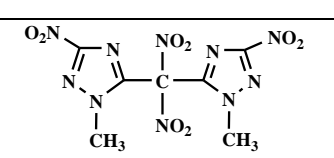
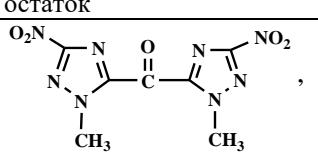


Рисунок 1. Влияние полярности растворителей на распад соединения (VI) при 90°C (концентрация вещества в растворе 2 %): 1 – нитробензол ($\epsilon=34,9$), 2 – 1,3-динитробензол ($\epsilon=20,6$), 3 - дибутилфталат ($\epsilon=6,44$).

Изучение кинетики в разных растворителях показало, что реакция разложения, за исключением соединения (V), до глубины превращения 45-48 % описывается уравнением первого порядка. Термораспад соединения (V) протекает с небольшим ускорением и характеризуется кинетическими кривыми со слабо выраженной S-образностью. Качественный состав конденсированных и газообразных продуктов распада для некоторых соединений, идентифицированный масс-спектрометрически, представлен в табл.1.

Таблица 1. Конденсированные и газообразные продукты термораспада соединений (II), (V), (VI)

Шифр	Соединение	Температура опыта, °C	Глубина превращения, %	Продукты распада
II	$[\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$	175	5-7	$[\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2]_2\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$, CH_3NO_2 , CO , CO_2 , NO , N_2O , H_2O , конд. остаток
V		135	12-17	 ;  ; CH_2CHCN , CO ; CO_2 , NO , N_2O , H_2O , конд. остаток
VI		100	9-20	 ; NO , NO_2 , конд. остаток

При разложении одного моля соединения (VI) образуется два моля газообразных продуктов (NO , NO_2) и бесцветное кристаллическое соединение – бис-(3-нитро-1-метил-1,2,4-триазол-5-ил)метанон, структура которого была подтверждена элементным анализом, встречным синтезом, а также оксимированием кетогруппы и последующей идентификацией элементным анализом образовавшегося оксима.

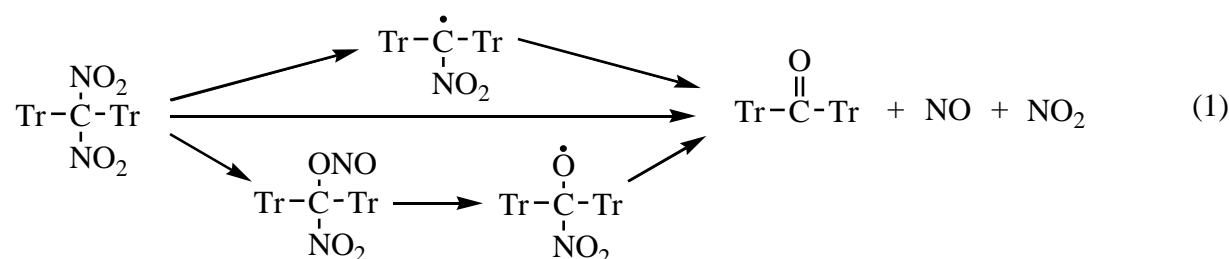
Температурную зависимость константы скорости термораспада соединений (I)-(VII) изучали в 2 %-ных растворах дибутилфталата. Параметры уравнения Аррениуса приведены в табл. 2. Для сравнения реакционной способности соединений (I)-(VII) и ранее изученных *гем*-динитрометильных производных общей формулы $\text{R}^1\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{R}^2$, в табл. 2 включены некоторые замещенные динитроалканы (VIII)-(XIV), активационные параметры которых в условиях их газофазного термораспада найдены Г.М. Назиным [4].

Таблица 2. Кинетические и термодинамические параметры термораспада соединений $R^1C(NO_2)_2R^2$ и стерические константы E_s заместителей

Шифр	Заместитель		Условия распада	ΔT , °C	E_a , кДж/моль	lgA	$k_{160^\circ C}$, с ⁻¹	$\Delta S^{\ddagger}_{160^\circ C}$, Дж/моль·К	E_s		ΣE_s
	R ¹	R ²							R ¹	R ²	
I	CH ₃ OCH ₂	CH ₃ OCH ₂	ДБФ	180-220	179,6	15,89	$1,69 \cdot 10^{-6}$	47,8	-0,31	-0,31	-0,62
II	CH ₃ N(NO ₂)CH ₂	CH ₃ N(NO ₂)CH ₂	ДБФ	170-210	176,3	15,88	$4,12 \cdot 10^{-6}$	47,6	-0,58	-0,58	-1,16
III		CH ₃ OC(O)(CH ₂) ₂	ДБФ	130-170	158,7	15,78	$4,35 \cdot 10^{-4}$	45,7	-3,50	-0,57	-4,07
IV		CH ₃ N(NO ₂)CH ₂	ДБФ	135-170	154,1	15,76	$1,49 \cdot 10^{-3}$	45,3	-4,25	-0,58	-4,83
V		NCCH ₂ CH ₂	ДБФ	100-150	147,8	15,73	$7,99 \cdot 10^{-3}$	44,7	-5,26	-0,61	-5,87
VI			ДБФ	90-130	143,6	16,45	$1,35 \cdot 10^{-1}$	58,5	-3,75	-3,75	-7,5
VII		C(NO ₂) ₃	ДБФ	85-130	130,4	15,66	$8,54 \cdot 10^{-1}$	43,4	-3,50	-5,27	-8,77
VIII	Cl	Cl	газ	110-150	143,7	14,96	$4,24 \cdot 10^{-3}$	30,0	-2,81	-2,81	-5,62
IX	NO ₂	NO ₂	газ	86-177	159,9	16,30	$1,03 \cdot 10^{-3}$	55,7	-2,14	-2,14	-4,28
X	F	Br	газ	170-210	165,5	15,00	$1,09 \cdot 10^{-5}$	30,8	1,56	-3,44	-1,88
XI	F	Cl	газ	170-214	173,9	15,44	$2,92 \cdot 10^{-6}$	39,2	1,56	-2,81	-1,25
XII	CH ₃	H	газ	197-260	197,4	16,44	$4,27 \cdot 10^{-8}$	58,3	0	1,24	1,24
XIII	F	H	газ	244-264	203,2	16,38	$7,42 \cdot 10^{-6}$	57,2	1,56	1,24	2,8
XIV	F	F	газ	235-270	198,6	15,88	$8,21 \cdot 10^{-9}$	47,6	1,56	1,56	3,12

Анализ данных табл. 2 показывает, что с уменьшением суммарного объема заместителей у *гем*-динитрометильной группы в реакционной серии (I)-(XIV) наблюдается уменьшение константы скорости с одновременным увеличением энергии активации термораспада. Так, для соединения (XIV) константа скорости уменьшается по сравнению с соединением (VII) на восемь порядков, а энергия активации увеличивается на 72,8 кДж/моль. В то же время логарифм предэкспоненциального множителя не сильно отличается от средней величины и составляет $15,83 \pm 0,35$, т.е. практически остается постоянным.

Газофазный термораспад *гем*-динитроалканов (VIII)-(XIV), не осложненный цепными и гетерогенными процессами, протекает мономолекулярно и лимитируется гомолизом связи C-NO₂ [4, 5]. Состав конденсированных и газообразных продуктов соединений (II), (V) и (VI) (табл. 1), найденный на разных глубинах превращения, также хорошо объясняется в рамках гомолитического механизма с первичным разрывом связи C-NO₂



где Tr – 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-ил.

Если принять во внимание, что в гомолитических реакциях энергия активации равна энергии диссоциации разрываемой связи, то замена атома хлора в дихлординитрометане [соединение (VIII) в табл. 2] на метилнитротриазолильный заместитель не изменяет величину энергии активации, а увеличение скорости распада соединения (VII) по сравнению с соединением (VIII) обусловлено лишь только большей величиной предэкспоненциального множителя А. Согласно статистическим теориям мономолекулярных реакций [6, 7], основанным на методе переходного состояния, увеличение предэкспонента в данном случае связано с уменьшением частот колебаний или появлением свободных вращений при переходе молекулы из исходного в переходное состояние. Введение в молекулу динитрометана двух объемных метилнитротриазолильных заместителей приводит к более сильному возрастанию барьера внутреннего вращения вокруг связи C-NO₂, чем в случае двух атомов хлора в дихлординитрометане. Поэтому в переходном состоянии при освобождении внутреннего вращения относительно разрываемой связи C-NO₂ вклад в энтропию активации, а следовательно, и в предэкспоненциальный множитель будет больше для соединения (VII), чем для дихлординитрометана (табл. 2).

В работах [1, 2, 8, 9] было показано, что реакционная способность полифункциональных моно- и полинитросоединений в реакции термораспада определяется, в основном, стерическими эффектами и эффектами сопряжения заместителей с реакционным центром. В этой связи представляет интерес найти количественную зависимость между константами скорости термораспада и стерическими константами заместителей для бифункциональных производных динитрометана. Значения стерических констант E_s взяты из работы [8]. На рис. 2 и 3 представлены зависимости $\lg k_{160^\circ\text{C}} = f(E_s)$ и $E_a = f(E_s)$, из которых видно, что точки хорошо укладываются на прямые линии, описываемые уравнениями регрессии (2), (3)

$$\lg k_{160^\circ\text{C}} = -(0,699 \pm 0,013)\Sigma E_s - (6,206 \pm 0,056) \quad (2)$$

$$r=0,998; S_y=0,550; n=14$$

$$E_a = (6,04 \pm 0,28)E_s + (183,31 \pm 1,26) \quad (3)$$

$$r = 0,986; S_y = 13,40; n=14$$

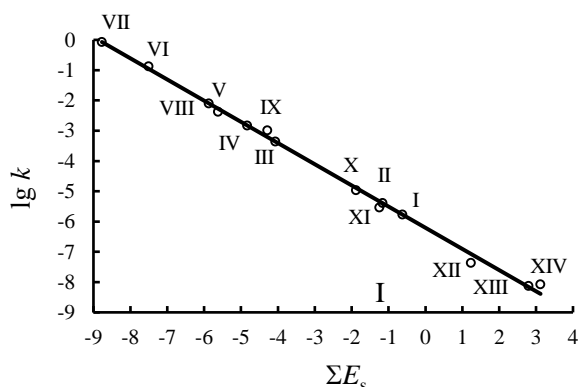


Рисунок 2. Зависимость $\lg k_{160^\circ\text{C}} = f(E_s)$ для соединений (I)-(IX)

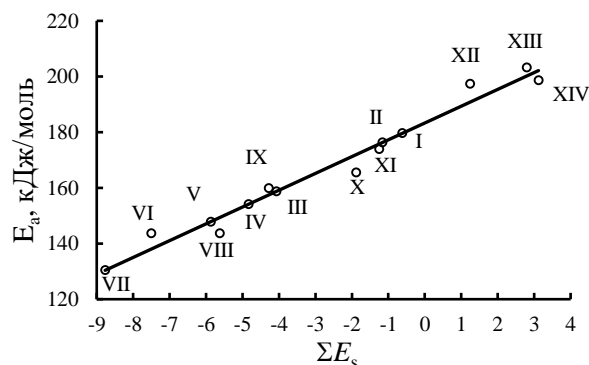


Рисунок 3. Зависимость $E_a = f(E_s)$ для соединений (I)-(IX)

Полученные уравнения позволяют прогнозировать реакционную способность в реакции термораспада разных по структуре *гем*-динитросоединений как в газовой фазе, так и в растворах различных инертных термостойких растворителей.

Экспериментальная часть

Взятые для исследования соединения (I)-(VII) были синтезированы известными методами [10-12] и очищены двукратной кристаллизацией из подходящих растворителей.

Кинетику термораспада изучали манометрическим методом с использованием манометра типа Бурдона [13] в вакууме при остаточном давлении воздуха в реакционном пространстве 10^{-1} - 10^{-2} мм рт. ст.

Анализ газообразных продуктов термораспада проводили на масс-спектрометре МХ-1303 (ионизирующее напряжение 60 эВ, ток эмиссии 2 мА, температура источника ионов 190 °С, баллона напуска 150 °С). Конденсированные продукты, образующиеся в ходе распада, анализировали на эффузио-хромато-масс-спектрометре МХ-1312 (температура капиллярной колонки со скваланом 50-80 °С, эффузионной камеры 100 °С, температура анализатора 100 °С, системы напуска 120-150 °С, остаточное давление в системе $1,3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., ток эмиссии 20 мкА, ускоряющее напряжение 150-200 эВ).

Константы скорости термораспада для реакций, подчиняющихся уравнению первого порядка, рассчитывали методом Гуггенгейма [14], а для S-образных кривых – по начальным скоростям по уравнению

$$k = \frac{w_n}{V_\infty \cdot 60}, \text{ с}^{-1},$$

где w_n – начальная скорость разложения, $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{мин}$; V_∞ - объем газообразных продуктов при степени превращения вещества 100 %, $\text{см}^3/\text{г}$.

Скорость термораспада в разные моменты времени находили графическим дифференцированием кинетической кривой. Начальную скорость определяли путем экстраполяции кривой зависимости скорости термораспада от времени на ось w при $\tau=0$. Погрешность определения констант скорости составляла 8-10 %, значения энергии активации 3-4 кДж/моль, предэкспоненциального множителя – 0,2-0,3 лог.ед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. *Журн. общей химии*, **2004**, 74, 1669-1673.
2. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. *Журн. общей химии*, **2007**, 77, 1881-1686.
3. Круглякова Л.А., Степанов Р.С., Голубцова О.А., Пехотин К.В. *Журн. общей химии*, **2014**, 84, 1273-1278.
4. Назин Г.М., Манелис Г.Б. *Успехи химии*, **1994**, 63, 327-337.
5. Flournoy J. M. *J. Chem. Phys*, **1962**, 36, 1107-1108.
6. Назин Г.М., Манелис Г.Б. *Изв. АН СССР, Сер. Хим.*, **1972**, 4, 811-816.
7. Робинсон П., Холбрук К. *Мономолекулярные реакции*. Москва: Мир, **1975**.
8. Шанько В.Н., Степанов Р.С., Гидаспов Б.В. *Материалы конференции по итогам научно-исслед. работ. Секция орг. хим.* Красноярск: Изд. СТИ, **1971**, 41-45.
9. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Голубцова О.А. *Журн. общей химии*, **2010**, 80, 1034-1035.
10. Кофман Т.П., Трубицын А.Е., Дмитриенко И.В., Глазкова Е.Ю., Целинский И.В. *Журн. орг. химии*, **2007**, 43, 760-766.
11. Семенов В.В., Шевелев С.А., Брускин А.В., Канищев М.А., Барышников А.Т. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, 3, 2014-2033.
12. Feuer H., Swarts W.A. *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 1455-1457.
13. Степанов Р.С. *Физико-химические испытания взрывчатых веществ*. Ч. I. Красноярск: Изд. Красноярск. политех. инст., **1989**.
14. Гуггенгейм Э., Пру Дж. *Физико-химические расчеты*. Москва: Иностр.Лит. **1958**.

THERMAL DECOMPOSITION OF SOME DINITROMETHANE DERIVATIVES

Lyudmila A. Kruglyakova,* Rudolf S. Stepanov, Konstantin V. Pekhotin, Oksana A. Golubtsova

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

*lkruglyakova@sibsau.ru

Thermal decomposition kinetics and limiting stage mechanism of bifunctionally substituted dinitromethanes in solution was studied by a manometric method in combination with mass-spectrometry. It has been established that thermal decomposition of most of studied compounds occurs homolitically with the primary break of C-NO₂ bond, and the rate of the process depends on the steric ambience of the dinitro group. The activation parameters are defined for the limiting stage, as well as correlations between the rate constant (activation energy) and the additive steric constant of substituent E_s . These dependences have a predictive ability.

Key words: *dinitromethane; thermal decomposition; mechanism; steric constants; correlation*

МЕТОДЫ СИНТЕЗА 2,1-БЕНЗИЗОКСАЗОЛОВ ИЗ НИТРОАРЕНОВ

А.С. Куничкина,* И.К. Проскурина, А.Д. Котов, А.А. Шетнев

Ярославский государственный педагогический университет им К.Д. Ушинского, 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108/1
*anna.pakharukova@mail.ru, kotad@mail.ru

Данная работа посвящена разработке нового метода синтеза 2,1-бензизоксазолов на основе взаимодействия нитроаренов с 1-(4-цианобензил)-1H-1,2,4-триазолом и сравнительной характеристике предложенного подхода с известным методом конденсации нитроаренов с фенилацетонитрилом. В результате работы были синтезированы 5 новых соединений, структура и чистота которых доказана ЯМР-спектроскопией и другими физико-химическими методами анализа. Осуществлен прогноз потенциальной фармакологической активности полученных соединений по системе PASS (Predictin of Activity Spectra for Substances) [1].

Ключевые слова: конденсация, 2,1-бензизоксазолы, изоксазол, 1-(4-цианобензил)-1H-1,2,4-триазол, нитроарены

Изоксазольный цикл, который является структурным элементом 2,1-бензизоксазолов, входит в состав многих лекарственных препаратов (лефлуномид, оксациллин, диклоксациллин, даназол, рисперидон и др.) [2-5].

Известно несколько методов синтеза 2,1-бензизоксазолов из *орто*-замещенных производных бензола, содержащих заместители, пригодные для циклизации, с образованием конденсированного изоксазольного кольца (схема 1) [6,7].

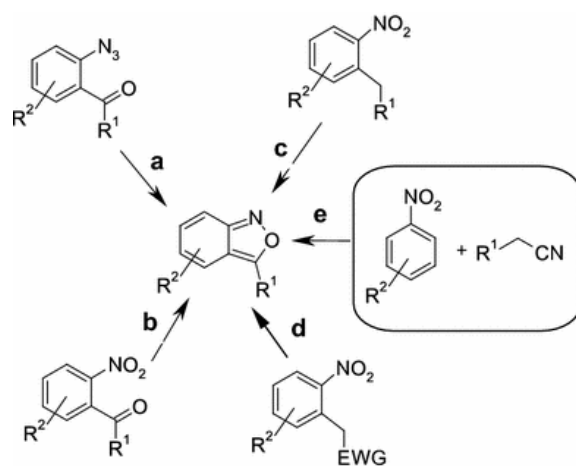
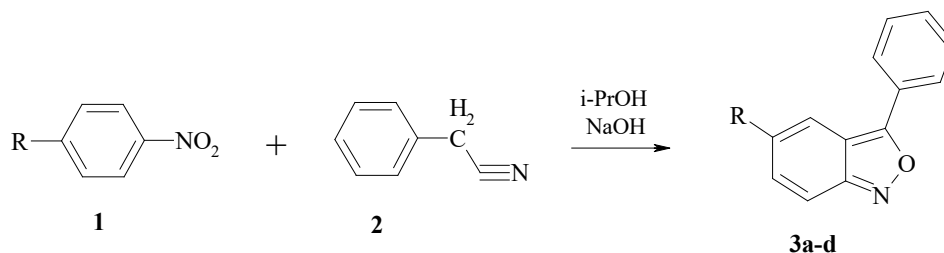


Схема 1. Методы синтеза 2,1-бензизоксазолов

Наиболее часто используются соединения, содержащие такие пары групп, как карбонил и азидо (а), нитро и карбонил (b) и алкил и нитро (с). Дегидратация *орто*-нитробензильных производных, замещенных электроноакцепторными группами на их метиленовой установке (d), дает антранил (2,1-бензизоксазол). Другой подход (е), предложенный Дэвисом и Пиццини, состоит в конденсации нитроаренов и арилацетонитрилов, в которых новый атом углерода изоксазольного кольца происходит из метиленовой группы последнего реагента [6,7].

Реакция представлена на схеме 2:



где **3a**: R=Cl (84,3%), **3b**: R=Br (78,4%), **3c**: R=I (87,0%), **3d**: R=COOH (67,0%)

Схема 2. Конденсация *p*-замещенных нитроаренов с фенилацетонитрилом

Реакция протекает в присутствии 10-ти кратного избытка (по молям) гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 6 - 8 часов. Данным методом было получено 4 соединения с выходами от 43% до 67%. Строение и чистота всех синтезированных 2,1-бензизоксазолов доказаны комплексом методов физико-химического анализа.

Природа заместителя в *para*-положении к нитрогруппе в субстрате определяет возможность протекания целевой реакции. Образование 2,1-бензизоксазолов не наблюдается для нитросоединений, содержащих в *para*-положении первичные, вторичные или третичные аминогруппы, метильную или гидроксильную группы. Кроме этого, заместитель не должен быть очень активным нуклеофугом в условиях реакции или вступать в реакцию нуклеофильного присоединения. Незамещенный нитробензол в данных условиях взаимодействует с фенилацетонитрилом с образованием 4-фенилцианометилен-2,5-циклогексадиен-1-он-оксима (схема 3).

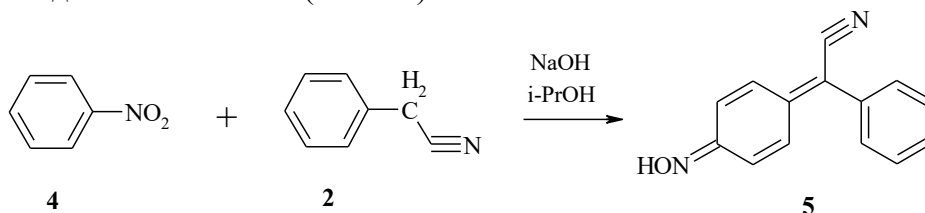


Схема 3. Конденсация нитробензола с фенилацетонитрилом

Предполагаемый механизм образования 2,1-бензизоксазолов при взаимодействии *para*-замещенных нитроаренов с фенилацетонитрилом представлен на схеме 4.

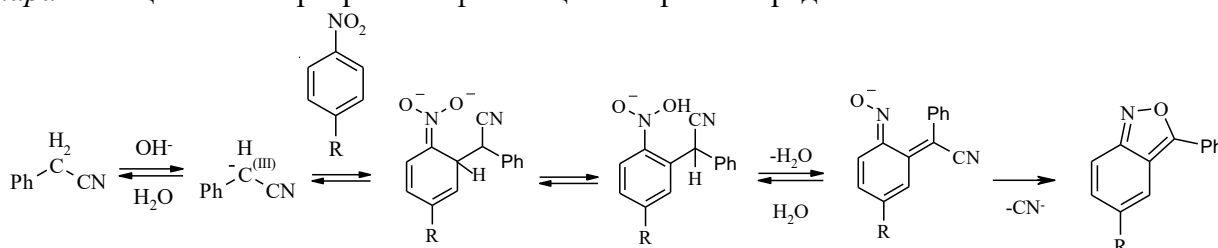


Схема 4. Предполагаемый механизм образования 2,1-бензизоксазолов

Существенным недостатком данного метода получения 2,1-бензизоксазолов является образование в реакционной среде в качестве побочного продукта цианида натрия. Поэтому в рамках данного исследования нами был разработан и предложен новый альтернативный способ синтеза 2,1-бензизоксазолов без образования токсичных побочных продуктов.

Синтез 2,1-бензизоксазолов методом конденсации *p*-замещенных нитроаренов с 1-(4-цианобензил)-1*H*-1,2,4-триазолом

Синтез 5-*R*-3-арил-2,1-бензизоксазолов проводили методом конденсации нитроаренов с 1-(4-цианобензил)-1*H*-1,2,4-триазолом (схема 5):

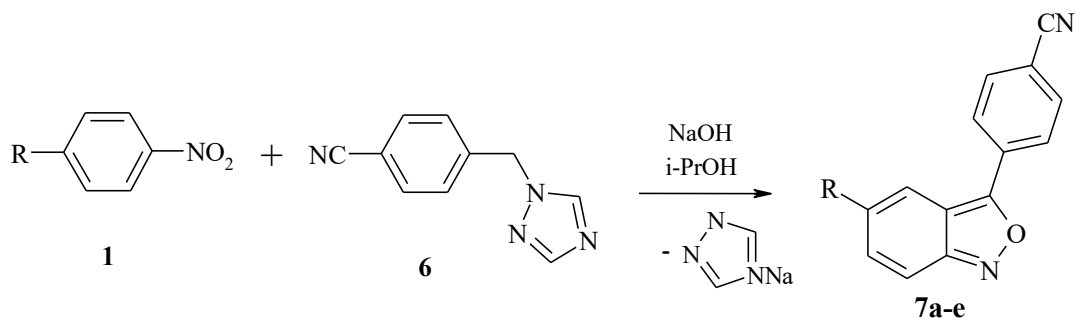


Схема 5. Конденсация нитроаренов с 1-(4-цианобензил)-1H-1,2,4-триазолом

Исходное соединение **6** представляет собой коммерчески доступный реагент, использующийся в синтезе активной фармацевтической субстанции летрозол.

В ходе реакции фрагмент 1,2,4-триазола за счет электроноакцепторных свойств стабилизирует карбанион метиленовой компоненты **6**, а на второй стадии выступает в качестве уходящей группы, в результате отщепления которой происходит замыкание бензизоксазольного цикла **7**.

В таблице представлены структурные формулы, температуры плавления и выход полученных соединений с использованием данного метода.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика 2,1-бензизоксазолов, полученных методом конденсации нитроаренов с 1-(4-цианобензил)-1H-1,2,4-триазолом

№	Структурная формула	Температура плавления °С	Цвет соединения	Выход η, %	Спектр ¹ H ЯМР, δ, м.д.
7a		236	жёлтый	67	8,34-8,32 (3H, 1H _{бензизоксазола} , 2H _{Ar}), 8,08-8,06 (2H, H _{Ar}), 7,84 (1H, H _{бензизоксазола}), 7,5-7,48 (1H, H _{бензизоксазола})
7b		>250	бежевый	53	8,34-8,29 (3H, 1H _{бензизоксазола} , 2H _{Ar}), 8,08-8,06 (2H, H _{Ar}), 7,79 (1H, H _{бензизоксазола})
7c		>250	лимонно-жёлтый	65	8,59-8,58 (1H, H _{бензизоксазола}), 8,39-8,36 (2H, H _{Ar}), 8,3 (1H, H _{бензизоксазола}), 8,10-8,08 (2H, H _{Ar}), 2,73 (3H, H _{Met})
7d		>250	белый	70	8,46 (1H, H _{бензизоксазола}), 8,04-7,96 (4H, H _{Ar}), 7,72-7,65 (2H, H _{бензизоксазола} , 2H, NH ₂)
7e		215	тёмно-жёлтый	64	8,23-8,21, 8,02-8,00 (4H, H _{Ar}), 7,74 (1H, H _{бензизоксазола})

Данным методом были получены 5 новых соединений с выходами от 53% до 70%. Структура и чистота полученных соединений доказаны ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопией и другими физико-химическими методами.

Достоинства нового метода заключаются в том, что в процессе реакции не выделяются токсичные продукты – цианиды щелочных металлов и синильная кислота.

Для определения потенциальной фармакологической активности полученных новых соединений было осуществлено компьютерное моделирование с помощью системы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances). Исследование показало, что полученные новые соединения могут являться лекарственными препаратами для лечения фобических заболеваний, а также могут оказывать противоревматическое действие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимонов Д.А., Поройков В.В. *Российский химический журнал*, **2006**, *1*, 66-75.
2. Корсаков М.К., Шумилова Л.А., Дорогов М.В., Блюмина М.В. *Ярославский педагогический вестник*, **2013**, 231.
3. Регистр лекарственных средств России [Электронный ресурс], <https://www.rlsnet.ru/>
4. Корсаков М.К., Шумилова Л.А., Постнов В.А. *Журнал органической и фармацевтической химии*, **2013**, *11*, 38-41.
5. Шумилова Л.А., Корсаков М.К., Дорогов М.В. *Известия Академия наук. Серия химическая*, **2014**, 118-122.
6. Котов А.Д., Проказников М.А., Антонова Е.А., Русаков А.И. *Химия гетероциклических соединений*, **2014**, 704—715.
7. Wieclaw M., Bobin M., Kwast A., Bujok R., Wrobel Z. *Mol. Divers.*, **2015**, *19*, 807–816.

METHODS FOR SYNTHESIS OF 2,1-BENZISOXAZOLES FROM NITROARENES

Anna S. Kunichkina,* Irina K. Proskurina, Aleksandr D. Kotov, Anton A. Shetnev

Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky

*anna.pakharukova@mail.ru

This work is devoted to the development of a new method for the synthesis of 2,1-benzisoxazoles and a comparative characteristic with the method of condensation of nitroarenes with phenylacetonitrile. The proposed method includes interaction of nitroaren with 1-(4-cyanobenzyl)-1H-1,2,4-triazole. As a result, 5 new compounds were synthesized, the structure and purity of which were proved by NMR spectroscopy and other physical and chemical analysis methods. The potential pharmacological activity of the obtained compounds was predicted by the Predictin of Activity Spectrum for Substances system.

Key words: *condensation, 2,1-benzisoxazoles, isoxazoles, 1-(4-cyanobenzyl)-1H-1,2,4-triazole, nitroarenes*

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНЫХ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ БИЦИКЛООКТОГЕНА ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТОЧНЫХ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

И.Н. Мельников,^{a*} Н.В. Муравьев,^a И.В. Кучуров,^b А.Н. Пивкина,^a В.Г. Киселев^{a,c,d}

^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

^b Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

^c Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

^d Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
12ewt@mail.ru

Цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол (ВСНМХ) – перспективное высокоэнергетическое соединение, механизм разложения которого в настоящее время изучен достаточно слабо. Методами высокоточного квантовохимического моделирования исследованы первичные реакции газофазного термоллиза ВСНМХ. Установлено, что доминирующая роль в этом процессе принадлежит реакции радикального отрыва нитрогруппы, а величина активационного барьера составляет 40.5 ккал/моль. Обнаружено шесть ранее не известных конформеров ВСНМХ в газовой фазе, пять из которых соответствуют цис-изомерам и обладают близкими значениями относительных энтальпий (0.3-2.1 ккал/моль), и один транс-изомер с более высоким значением (28.1 ккал/моль).

Ключевые слова: бициклооктоген, квантовохимическое моделирование, термоллиз, кинетика газофазных реакций, первичные реакции разложения

Для решения современных технических задач требуются новые высокоэнергетические материалы, обладающие высокими значениями плотности и термической стабильности при низкой чувствительности к механическим воздействиям. Одним из таких перспективных соединений является полициклический нитрамин – цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол (бициклооктоген, ВСНМХ), обладающий втрое большей энтальпией образования, чем его структурный аналог 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазабициклооктан (октоген, НМХ) [1]. По количеству энергии, выделяемой при разложении (5758 кДж/кг), ВСНМХ сравним с мощным взрывчатым веществом тетранитропентаэритритом (ТЭН, РЕТН) [1]. Среди преимуществ ВСНМХ отмечается также достаточно высокая термическая стабильность (температура разложения 268 °С) [1]. В то же время, активное применение этого вещества сдерживается рядом факторов: сложный и дорогой синтез, высокая чувствительность к удару (около 3 Дж) [1] и более низкая плотность (1.86 кг/м³), чем у НМХ (1.91 кг/м³) [2]. Тем не менее, совершенствование методов синтеза и десенсибилизации ВСНМХ позволяют считать его перспективным компонентом смесевых взрывчатых составов и твердых ракетных топлив [1].

Детальная информация о кинетике и механизме первичных реакций разложения ВСНМХ важна для понимания его термической стабильности и чувствительности. К сожалению, существующие в настоящее время в литературе экспериментальные и расчетные данные по разложению ВСНМХ неполны и зачастую противоречивы. Так, на основе экспериментов по термолузу ВСНМХ в растворах сообщается, что на начальной стадии термолуза выделяется значительное количество NO_2 , а реакция радикального разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ (энергия активации 38.0-40.6 ккал/моль) является лимитирующей стадией разложения ВСНМХ [3, 4]. Молекулярно-динамическое моделирование с использованием реакционных силовых полей также показывает ведущую роль разрыва $\text{N}-\text{NO}_2$ связи, однако, квантовохимические расчеты простыми методами теории функционала плотности (PBE-ulg/6-31++G**) демонстрируют, что среди первичных каналов разложения доминирует элиминирование HONO с активационным барьером 33.9 ккал/моль [5].

Цели данной работы: рассчитать достоверные значения активационных барьеров первичных реакций разложения ВСНМХ в газовой фазе и определить доминирующий канал разложения, а также выявить новые конформеры (поворотные изомеры), которые могут существовать в газовой фазе, и установить их роль в механизме термолуза. Механизм термолуза изучался путем рассмотрения серии конкурирующих мономолекулярных реакций разложения: радикальный распад – отрыв NO_2 группы и ряд молекулярных реакций: элиминирование HONO , перенос протона на нитрогруппу, раскрытие одного пятичленного цикла с образованием семичленного цикла либо четырехчленного интермедиата. Реакции разложения рассмотрены для всех аксиальных и экваториальных положений нитрогрупп.

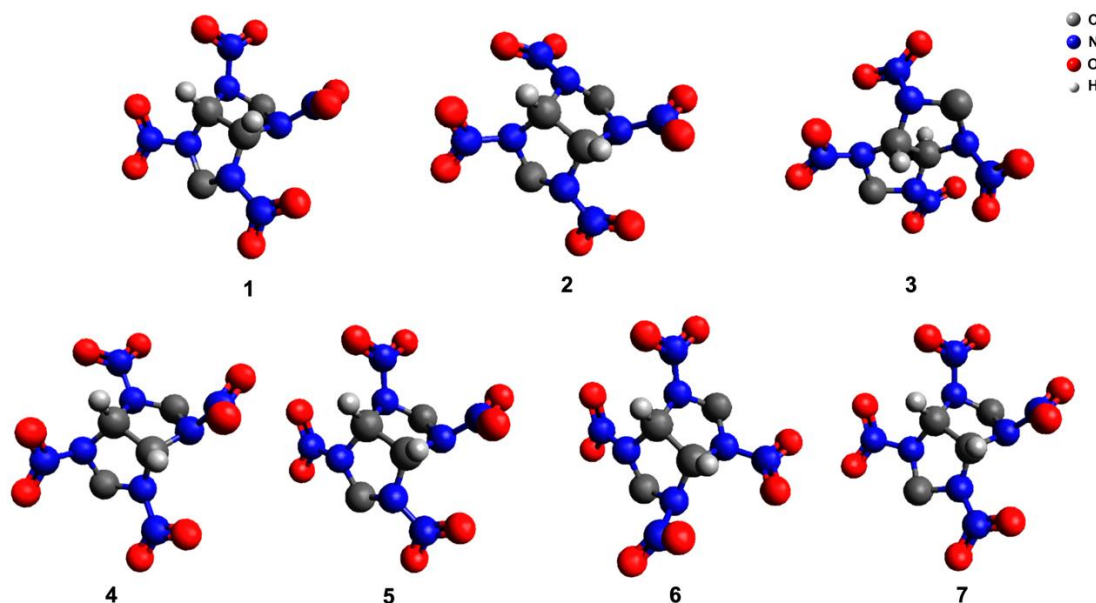


Рисунок 1. Конформеры ВСНМХ

(атомы водорода, связанные с мостиковыми атомами углерода, не показаны)

Квантовохимические расчеты выполнены с использованием новой высокоточной методики DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. Известно, что данная методика позволяет при разумных затратах вычислительных ресурсов получить результаты вычислений с высокой точностью, сравнимой с т.н. «химической» ~ 1 ккал/моль [6].

В настоящее время в литературе описан только один конформер ВСНМХ, соответствующий известной кристаллической структуре [5]. В тоже время для НМХ, обладающего подобной молекулярной структурой сообщается о существовании 13

конформеров [7]. Поэтому по аналогии с конформерами НМХ при помощи программного кода Fafoom [8] был выполнен поиск новых конформеров ВСНМХ. В результате расчетов установлена структура шести ранее не известных конформеров ВСНМХ. Данные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии, и различаются как энергиями N-NO₂ связей, так и пространственным положением нитрогрупп и атомов водорода относительно плоскости цикла. На Рисунке 1 представлены структуры устойчивых конформеров, а в Таблице 1 для них же приведены значения относительных энтальпий. Результаты моделирования показывают, что большинство новых конформеров имеют невысокие значения $\Delta(\Delta H^{0K})$ относительно известной молекулярной структуры (конформер 1) и соответствуют цис-изомерам, т.е. центральные атомы водорода расположены по одну сторону от плоскости пятичленных циклов. Конформер 3, напротив, обладает более высоким значением относительной энтальпии и является транс-изомером.

Таблица 1. Относительные энтальпии и энергия диссоциации связи N-NO₂ для конформеров ВСНМХ.

Конформер	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta(\Delta H^{0K})$, ккал/моль	0	0.3	28.1	1.2	0.9	2.1	0.2
$\Delta_{\text{гxn}} H^{0K}$, ккал/моль N-NO ₂	40.7	40.9	62.0	40.5	40.5	40.7	40.6

Для устойчивых конформеров ВСНМХ были рассчитаны первичные каналы разложения. Моделирование показало, что наименьшая высота активационных барьеров характеризует реакцию радикального разрыва связи N-NO₂ для всех конформеров. Значения активационных барьеров приведены в третьей строке Таблицы 1. Для всех цис-изомеров энергии разрыва N-NO₂ связи близки, причем наименьшее значение среди них составляет 40.5 ккал/моль. Данная величина также находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по разложению ВСНМХ в растворе [3,4]. С точки зрения энергетики наиболее близкой реакцией к радикальному распаду является отщепление HONO (43.3 ккал/моль). Более сложные реакции изомеризации с участием нитроамино-групп имеют барьеры выше 50 ккал/моль, что делает данные реакции маловероятными в механизме термоллиза.

Таким образом, методом высокоточных квантовохимических расчетов получены точные значения энергии связи и активационных барьеров первичных реакций разложения ВСНМХ. Расчеты показали, что новые конформеры играют важную роль в механизме газофазного термоллиза этого вещества. Результаты работы полезны для понимания механизма термического разложения ВСНМХ в газовой фазе, а также для калибровки силовых полей, используемых в молекулярно-динамическом моделировании.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проект № 19-73-20217)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klasovity D., Zeman S. et al. *J. Hazard. Mat.*, **2009**, 164, 954–961.
2. Gilardi R., Flippen-Anderson J. L., Evans R. *Acta Cryst. E*, **2002**, 58, 972–974.
3. Гончаров Т. К., Дубихин В. В., и др. *Изв. РАН Сер. Хим.*, **2011** 6, 1113.
4. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. *ЖОХ*, **2006**, 76, 2063.
5. Ye C., An Q., Goddard W.A. et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 2290–2295.
6. Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327.

7. Molt R. W., Watson T. Jr., Bazanté A. P., Bartlett R. J. *J. Phys. Chem. A*, **2013** *117*, 3467–3474.
8. Supady A., Blum V., Baldauf C. *J. Chem. Inf. Model.*, **2015**, *55*, 2338–2348.

KINETICS AND MECHANISM PRIMARY DECOMPOSITION CHANNELS OF BCHMX FROM HIGH ACCURACY QUANTUM CHEMISTRY CALCULATIONS

Igor N. Melnikov,^{a*} Nikita V. Muravyev,^a Ilya V. Kuchurov,^b Alla N. Pivkina,^a
Vitaly G. Kiselev^{a,c,d}

^a *N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS*

^b *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS*

^c *V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, SB RAS*

^d *Novosibirsk State University*

*12ewt@mail.ru

Cis-1,3,4,6-tetranitrooctahydroimidazo [4,5-d] imidazole (BCHMX) is a perspective high energetic material, the decomposition mechanism of which is currently not well understood. Using the high accuracy quantum chemistry simulation methods are investigated the primary reactions of gas-phase thermolysis of BCHMX. It was established that the dominant role in this process belongs to the radical channel of loss NO₂ group with an activation barrier is 40.5 kcal/mol. Six previously unknown BCHMX conformers in the gas-phase were found, five of which correspond to cis isomers and have similar values of relative enthalpies (0.3-2.1 kcal/mol), and one trans isomer with a higher value (28.1 kcal/mol).

Key words: *bicyclo-HMX, quantum chemistry calculation, thermal decomposition, kinetics gas-phase reactions, primary decomposition channels*

НЕПРИРОДНЫЕ НУКЛЕОЗИДЫ НА ОСНОВЕ АЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНОВ

Е.М. Мухин,* В.В. Федотов, Е.Н. Уломский, В.Л. Русинов

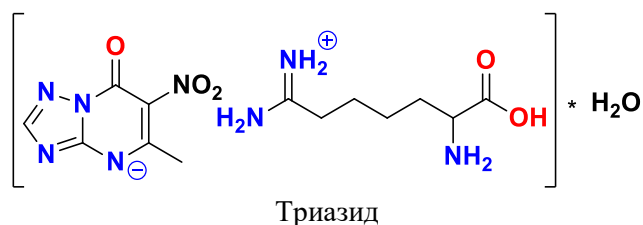
Химико-технологический институт, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19

*Mukhin.evg.m@gmail.com

В качестве перспективного приема создания новых противовирусных средств созданы неприродные нуклеозиды на основе азола[1,5-а]пиримидинов.

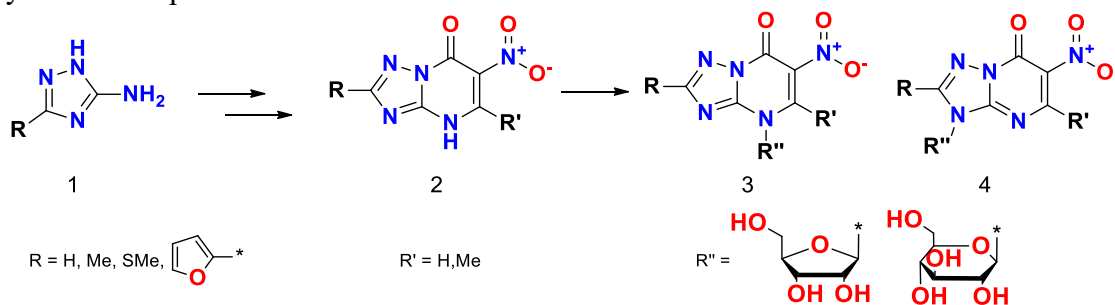
Ключевые слова: азолазины, неприродные нуклеозиды, триазид

Одним из перспективных приемов создания новых противовирусных средств является получение новых неприродных нуклеозидов. Известно, что неприродные нуклеозиды активны в отношении вируса простого герпеса, вируса ветряной оспы, цитомегаловируса, вируса гепатита В и вируса иммунодефицита человека. Азотсодержащие гетероциклы – структурные аналоги пуринов – традиционные объекты замены аденина и гуанина для получения дефектных НК в неактуальных для организма клетках. В этом аспекте, модификация таких азотистых оснований, как азола[1,5-а]пиримидины, с получением неприродных нуклеозидов, является интересной с точки зрения потенциальной биологической активности получаемых small-molecules. Одним из представителей азолопиримидинов обладающим противовирусным действием является триазид.

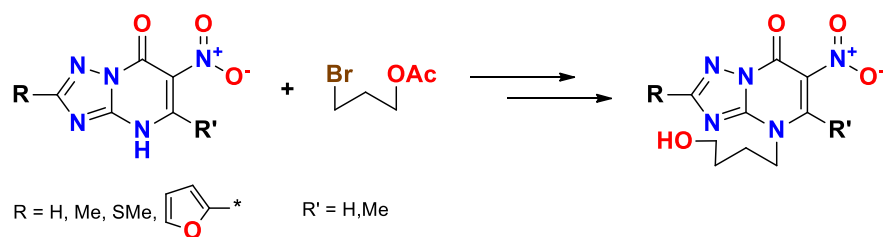


Таким образом, разработка методов синтеза производных нуклеозидов на основе триазоло[1,5-а]пиримидинов является актуальной синтетической задачей.

Синтез нуклеозидных производных в настоящей работе осуществляется двумя способами. Первый – гликозилирование по методу Ворбрюггена [1]. Этот подход включает взаимодействие гликозида с соответствующим силилированным основанием в присутствии хлорного олова и BSTFA



Второй приём создания неприродных нуклеозидов – алкилирование азолапиримидина С-2 углеродсодержащим фрагментом, например, ω-бутилацетатом в присутствии основания с получением ациклонуклеозидов.



В результате нами разработаны методы синтеза неприродных нуклеозидов на основе азоло[1,5-а]пиримидинов для создания противовирусных средств.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (4.6351.2017/8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorbruggen H., Benua B. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 15, 1339–1342.

NON-NATURAL NUCLEOSIDES BASED ON AZOLO[1,5-A]PYRIMIDINES

E.M. Mukhin,* V.V. Fedotov, E.N. Ulomsky, V.L. Rusinov

Institute of Chemical Engineering. Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin. 620002, Russia, Yekaterinburg, 19 Mira St.

**Mukhin.evg.m@gmail.com*

Unnatural nucleosides based on azolo[1,5-a]pyrimidines were created as a promising approach for creating new antiviral drugs.

Key words: *azoloazines, unnatural nucleosides, triazide*

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИММЕТРИЧНЫХ НИТРО- И АЗИДО-ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗЕН-ТЕР-ФУРАЗАНОВ

Д.Б. Лемперт,^a А.В. Набатова,^{a*} А.И. Казаков,^a В.С. Санников,^b Д.В. Дашко,^b А.И. Степанов^b

^a *Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка*

^b *ФГУП СКТБ "Технолог", 193076 Санкт-Петербург, Советский пр. 33-а*

*akazakov@icp.ac.ru

Впервые экспериментально определены теплоты сгорания и энтальпии образования (ЭО) бис(4"-нитро[3,3':4',3"]терфуразан-4-ил)-диазена (DNFNF) и (бис(4"-азидо-[3,3':4',3"]терфуразан-4-ил)-диазена (DAzFNF). Найдено, что энергетический инкремент замещения нитрогруппы на азидную группу в фуразановом цикле составляет в среднем 290 кДж/моль и близок к величине инкремента аналогичного замещения -NO₂ на -N₃ в тринитроэтаноле. Проведен термодинамический анализ зависимости энергетических параметров ракетных топлив без металла с активным связующим и смесью перхлората аммония с DNFNF или с DAzFNF в зависимости от содержания высокоэнтальпийного компонента в рецептуре.

Ключевые слова: бис(4"-нитро[3,3':4',3"]терфуразан-4-ил)-диазен, бис(4"-азидо-[3,3':4',3"]терфуразан-4-ил)-диазен, энтальпия образования, удельный импульс

Введение. Ряд производных 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и 1,2,5-оксадиазола-2-оксида (фуроксана), содержащие высокоэнтальпийные или окислительные фрагменты, представляют несомненный интерес с точки зрения их использования в качестве высокоэнергетических высокоплотных соединений [1-8]. Ранее было показано [9], что нитропроизводные тер-1,2,5-оксадиазола - 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразан (**DNTF**) и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксан (**DNFF**) могут стать базой для смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) в качестве энергоемких наполнителей.

Азидопроизводные вышеупомянутых **DNFF** и **DNTF**, **DAzFF** и **AzNTF** [10], несмотря на существенно пониженные относительно **DNTF** и **DNFF** величины коэффициента насыщенности кислородом α ($\alpha=2O/(4C+H)$) за счет существенно более высокой энтальпии образования (ΔH°_f) тоже могут быть эффективно использованы в качестве компонентов СТРТ, но уже не основным компонентом окислителя, а вспомогательным к основному окислителю с высокой величиной α , например, к перхлорату аммония (ПХА). Было показано [10], что композиции СТРТ, содержащие **DAzFF** или **AzNTF** без металла с активным связующим и с ПХА в качестве основного окислителя имеют энергетические параметры выше, чем составы с октогеном и активным связующим, при этом оптимальное содержание **DAzFF** или **AzNTF** в рецептурах имеет место при относительно невысоких содержаниях взрывчатого вещества, каковыми являются и октоген, и **DAzFF** и **AzNTF**.

В настоящей работе изучены термохимические и энергетические характеристики соединений **DNFNF** (бис(4"-нитро[3,3':4',3"]терфуразан-4-ил)-диазен) и **DAzFNF** (бис(4"-азидо-[3,3':4',3"]терфуразан-4-ил)-диазен) (рис.1), в которых два терфуразановых фрагмента связаны азогруппой.

DNFNF представляет собой два фрагмента нитротрифуразана, соединенные мостиком $-N=N-$, **DAzFNF** - два фрагмента азидотрифуразана, соединенные мостиком $-N=N-$. **DNFNF**, естественно, отличается от **DNFF** и **DNTF** существенно более низкой величиной альфа, но повышенной ΔH°_f . В том же и отличие **DAzFNF** от **AzNTF**. Предыдущий опыт показывает, что такие переходы как **DNTF** \rightarrow **DNFNF** и **AzNTF** \rightarrow **DAzFNF** снижают эффективность соединения как компонента СТРТ, но при этом есть такие задачи, реально стоящие перед химией ракетных топлив, которые можно решить с помощью компонентов с меньшей величиной α , но с более высокой ΔH°_f .

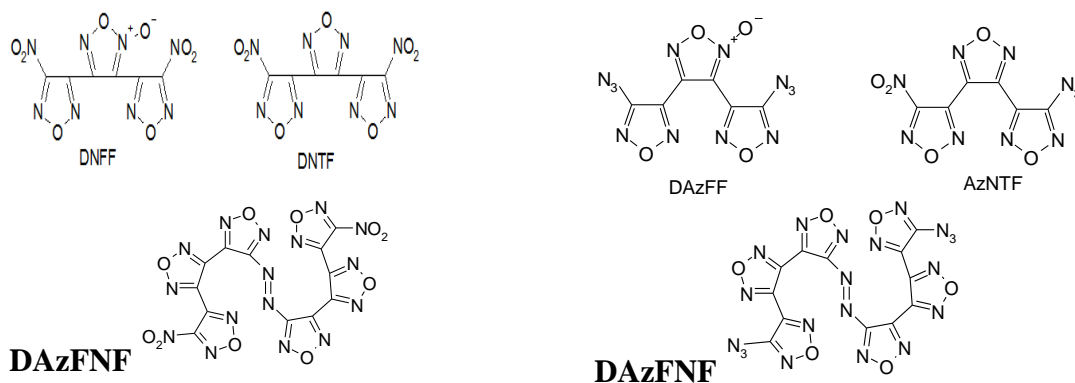


Рисунок 1. Структурные формулы **DNFF**, **DNTF**, **DAzFF**, **AzNTF**, **DNFNF** и **DAzFNF**.

Экспериментальная часть. **DAzFNF** синтезирован замещением нитрогрупп молекулы **DNFNF** на азидогруппы обработкой последнего NaN_3 в ацетонитриле согласно [11]; **DNFNF** синтезирован согласно [12] окислением $KMnO_4$ аминогруппы 4''-нитро[3,3':4',3'']трифуразан-4-амин (ANTF). Поскольку степень чистоты исследуемых компонентов существенно влияет на полученный результат, были отработаны методы получения прецизионно чистых образцов **DAzFNF** и **DNFNF**, включающие в себя переосаждение продуктов из азотной кислоты и последующую 3-х кратную перекристаллизацию из водной уксусной кислоты. Удаление остаточных растворителей осуществлялась сушкой в вакууме (15-20 мм. рт. ст.) при $90^{\circ}C$. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1 %. Анализ образцов проводился на хроматографе «Shimadzu» с диодноматричным детектором серии 20 при температуре разделения и детектирования $40^{\circ}C$. Колонка Luna C18(2) $250 \times 4.6 \times 5\mu$ «Phenomenex», США. Подвижная фаза: 70 % MeCN и 30 % H_2O , скорость подачи элюента 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длинах волн 209, 230 и 254 нм.

Калориметрическое измерение энергии сгорания **DAzFNF** и **DNFNF** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН [13]. Определение теплового значения калориметра $W=5436.6 \pm 0.6$ Дж/град осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислотой марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна 26434 ± 5 Дж/г.

Вещества сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения азотной кислоты, образующейся в побочной реакции в процессе сгорания, и создания давления насыщенного пара, чтобы вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали и промывали дистиллированной водой. Полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции.

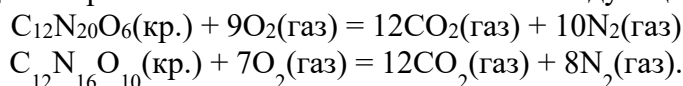
Взвешивание образцов производили на весах ВЛР-20 с погрешностью 0.025 мг. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т.е. без остатков несгоревшего углерода или иных углеродистых соединений.

Энергия сгорания соединений в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась встроенной программой персонального компьютера, входящего в комплект калориметра, согласно уравнению:

$$-\Delta U_B = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{\text{ba}} - q_{\text{ign}}) / m_s,$$

где m_s - масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W \cdot \Delta T$ – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; ΔT - подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; q_{HNO_3} - поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_t - энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити; q_{ign} - энергия поджига; q_{ba} - поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, ΔU_B - теплота сгорания вещества в условиях бомбы, M - молекулярная масса соединения. Расчет перечисленных выше поправок производился с использованием следующих вспомогательных данных по теплотам сгорания веществ в условиях бомбы, определенных в отдельных опытах: бензойной кислоты 26442 ± 5 Дж/г, х/б нити 16336 ± 6 Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе равна 58000.0 Дж/моль [14]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна 16 Дж. Средние значения теплоты сгорания **DAzFNF** и **DNFNF** в стандартных условиях $-\Delta U^\circ$, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [15], равны 6927.5 ± 5.7 и 6363.0 ± 5.1 кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли для 95% доверительного интервала.

Уравнения реакции сгорания **DAzFNF** и **DNFNF** имеют следующий вид:



По среднему значению величины ΔU° с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе ΔnRT были вычислены стандартные энтальпии сгорания ΔH°_c и образования ΔH°_f соединений:

для **DAzFNF** $\Delta H^\circ_c = -6895.4 \pm 5.7$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f = 2173.3 \pm 5.7$ кДж/моль = 4197 кДж/кг;
для **DNFNF** $\Delta H^\circ_c = -6330.9 \pm 5.1$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f = 1608.7 \pm 5.1$ кДж/моль = 3047 кДж/кг.

При расчетах стандартных ΔH°_f исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных ΔH°_f известных соединений: $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.514$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.830$ кДж/моль [16]. При сопоставлении полученных ΔH°_f **DAzFNF** и **DNFNF** и ранее определенных ΔH°_f **DNTEF**, и 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3''-терфуразана (**AzNTEF**) [9, 10] найдено, что энергетический инкремент замещения нитрогруппы на азидную группу в фуразановом цикле составляет в среднем 290 кДж/моль и близок к величине инкремента аналогичного замещения $-\text{NO}_2$ на $-\text{N}_3$ в тринитроэтаноле [17, 18].

Стандартными методами (к удару по русской пробе, процент взрывов при падении груза 10 и 2 кг с высоты 25 см, и к трению по ГОСТ Р 50835-95) исследована чувствительность соединений. Чувствительность к удару 10 кг с 25 см у **DNFNF** и **DAzFNF** составляет 100% , тогда чувствительность к удару 2 кг с 25 см у **DNFNF** 4% , а у **DAzFNF** 8% . То есть по чувствительности к удару оба соединения оказались несколько более чувствительны, чем октоген, и находятся на одном уровне с CL-20. Некоторое завышение значения чувствительности к удару по отношению к октогену у **DNFNF** и **DAzFNF** может быть связано, по-видимому, с особенностями морфологии кристаллов данных соединений, которая во многом определяет чувствительность большинства энергоемких веществ.

Несколько иная картина была получена при исследовании чувствительности к трению. Независимо от природы заместителя – нитро- или азидной группы, чувствительность к трению для обоих соединений остается практически неизменной. **DNFNF** показал величину 2400 ± 200 , а **DAzFNF** - 2200 ± 200 кг/см², т.е. по чувствительности

к трению оба компонента (**DNFNF** и **DAzFNF**) менее чувствительны, чем октоген (1800 ± 200 кг/см²) и CL-20 (1100 ± 200 кг/см²).

Анализ энергетических возможностей СТРТ на базе изучаемых соединений проводили по алгоритму, подробно описанному в [19, 20] с расчетом величин удельного импульса I_{sp} и температур горения T_c (при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно), используя программу термодимических равновесий ТЕРРА [21]. Поскольку помимо I_{sp} на баллистическую эффективность наряду со множеством факторов влияет и плотность СТРТ ρ , причем вклад плотности разный на различных ступенях ракетной системы, то для сравнения используют величину эффективного удельного импульса $I_{ef}(n)$, где n - номер ступени (1-3) по формулам [22]

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100 \cdot (\rho - 1.9)$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50 \cdot (\rho - 1.8)$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25 \cdot (\rho - 1.7)$$

Энергетические возможности DAzFNF и DNFNF как компонентов СТРТ. Было проведено исследование энергетических и баллистических характеристик рецептур СТРТ, аналогичных тем, что были изучены в работе [10], т.е. анализировали композиции, содержащие смеси ПХА с **DAzFNF** или **DNFNF** при объемной доле активного связующего АС ($C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³) [20] 19 об.%.

На рис. 2-5 приведены расчетные данные по энергетическим характеристикам (I_{sp} , $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$) составов с **DAzFNF** или **DNFNF**. Для сравнения приведены также данные по составам с **DAzFF** и октогеном. Качественно кривые I_{sp} , $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ для каждого из изучаемых компонентов близки. Видно, что чем ниже α высокоэнтальпийного компонента, тем при более низких содержаниях этого компонента наблюдается максимум в величинах I_{sp} , $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$. Составы с октогеном оказываются более предпочтительными, чем составы с **DAzFF**, только судя по величине $I_{ef}(2)$ при дополнительном условии, что содержание октогена выше 50%. Поскольку присутствие органических взрывчатых веществ в рецептуре СТРТ создает определенную опасность, например, повышена вероятность перехода горения в детонацию и эта опасность тем выше, чем выше доля ВВ в рецептуре, то существуют определенные ограничения по содержанию таких веществ. Из данных, представленных на рис.4-6 видно, что при условии, что содержание ВВ не превышает 30-35%, составы с **DAzFNF** и **DNFNF** достигают величин $I_{ef}(3)$ 248-250 с, что близко к $I_{ef}(3)$ составов с **DAzFF**, и на ~ 4 с выше, чем у составов с октогеном. Это может стать существенным преимуществом в применении **DAzFNF** и **DNFNF** в СТРТ вместо октогена.

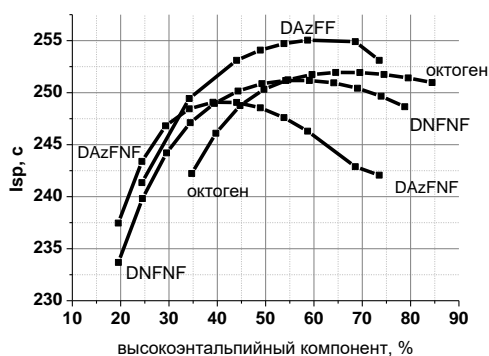


Рисунок 2. Величины I_{sp} композиций 19 об.% АС + высокоэнтальпийный наполнитель + ПХА до 100%.

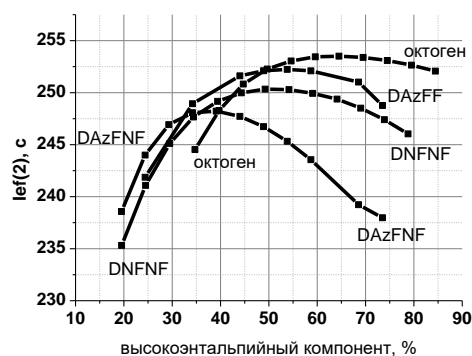


Рисунок 3. Величины $I_{ef}(2)$ композиций 19 об.% АС + высокоэнтальпийный наполнитель + ПХА до 100%.

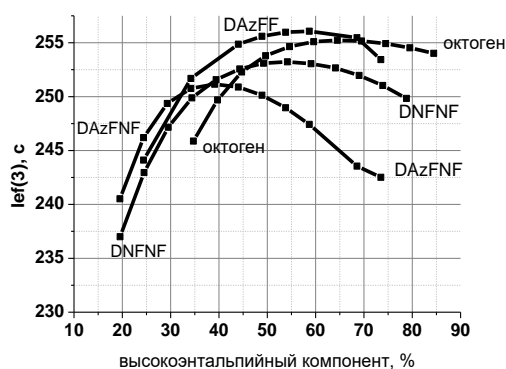


Рисунок 4. Величины Ief(3) композиций 19 об.% АС + высокоэнтальпийный наполнитель + ПХА до 100%.

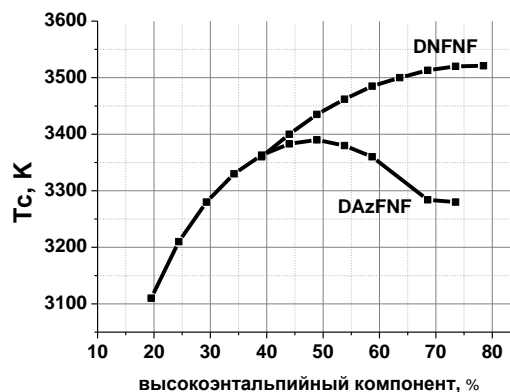


Рисунок 5. Температуры горения Tc композиций 19 об.% АС + ПХА + DAZFNF или DNFNF от содержания DAZFNF или DNFNF.

Температуры горения у составов с DNFNF растут от 3360 до 3520 К при росте доли DNFNF от 40 до 78%, в то время как у составов с DAZFNF величины Tc сначала растут от 3110 до 3390 К с ростом содержания DAZFNF от 20 до 50%, но с дальнейшим ростом содержания DAZFNF до 73% Tc падает до 3280 К (рис. 5). Тот факт, что при содержании DNFNF и DAZFNF выше 40% составы с более высокоэнтальпийным DAZFNF ($\Delta H_f^\circ = 4197$ кДж/кг) имеют Tc ниже, чем составы с DNFNF ($\Delta H_f^\circ = 3047$ кДж/кг), объясняется тем, что DAZFNF имеет величину α существенно ниже, чем DNFNF (0.50 против 0.83), поэтому при содержании высокоэнтальпийного компонента выше 40% замена DNFNF в композиции на то же количество DAZFNF приводит к существенному снижению α всей композиции и, как следствие, к снижению величины тепловыделения в процессе горения, к снижению температуры горения, при этом и Isp начинает снижаться.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 008920140019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шереметев А.Б. *Росс. хим. журн.* **1997.**, XLI, № 2, 43-54.
2. Махова Н.Н., Годовикова Т.И. *Росс. хим. журн.*, **1997**, XLI, № 2, 54-72.
3. Шарнин Г.П., Фалыхов И.Ф., Юсупова Л.М., Ларионова О.А. *Химия энергоемких соединений. Книга 2. N-, O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, диазосоединения: учебное пособие.* Казань: Казан. нац. исслед. технол. ун-т, Мин-во образ. и науки России, **2011**.
4. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. *Central European Journal of Energetic Materials*, **2012**, 9, No 4, 329-342.
5. Ферштат Л.Л., Махова Н.Н. *Успехи химии*, **2016**, 85, №10, 1097-1145. [Fershtat L. L., Makhova N. N. *RUSS CHEM REV*, **2016**, 85, No10, 1097-1145].
6. Астратьев А.А., Степанов А.И., Дашко Д.В., Санников В.С. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)*, **2013**, № 21(47), С.4-15.
7. Fershtat L.L., Ovchinnikov I.V., Epishina M., Romanova A., Muravyev N., Lempert D.B., Makhova N.N. *ChemPlusChem.*, **2017**, 82, No 11, P. 1315-1319.
8. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. *Химия гетероциклических соединений*, **2016**. — Т. 52, № 12. — С. 1070-1077. [Lempert D.B., Sheremetev A.B. *CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS*, **2016**, 52, No 12, 1070-1077.]
9. Казаков А.И., Дашко Д.В., Набатова А.В., Степанов А.И., Лемперт Д.Б. *ФГВ*, **2018**, 54, № 2, 27-38.

10. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С., Набатова А.В., Дашко Д.В., Степанов А.И. *ФГВ*, **2019**, 55, № 2, 29-38.
11. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В., Росляков А.Г., Астрат'ев А.А., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Алдошин С.М. *Изв. РАН, сер. хим.*, **2016**, № 8, С. 2063-2067. [Stepanov A.I.; Sannikov V.S.; Dashko D.V.; Roslyakov, A.G.; Astrat'ev, A.A.; Aliev, Z.G.; Goncharov, T.K.; Aldoshin S.M. *Russ. Chem. Bull., Int. Edn.*, **2016**, 62, No 8, 2063-2067.]
12. Астрат'ев А.А., Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В. *Журнал органической химии*, **2016**, 52, № 8, 1201-1209. [Astrat'ev A.A., Stepanov A.I., Sannikov V.S., Dashko D.V. *Russ. J. Org. Chem.*, **2016**, 52, No 8, 1194-1202.]
13. Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н. *Горение и взрыв*, **2014**, № 7, 260 – 270.
14. Kirpichev E.P., Zyuzin I.N., Avdonin V.V., Rubtsov Yu.I., Lempert D.B. *Russ. J. Phys. Chem.*, **2006**, 80, No9, 1359-1362.
15. *Experimental Thermochemistry*. V. I. Ed. Rossini F.D., New York: Interscience Publishers, **1956**.
16. *Термические константы веществ*. Под ред. акад. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР, **1965**.
17. Matyushin Yu.N. *Proc. 31st Int. Annual Conference of ICT*. **2000**, 51.
18. Пепекин В.И., Матюшин Ю.Н., Хисамутдинов Г.Х., Словецкий В.И., Файнзильберг А.А. *Химическая физика*, **1993**, 12, №10, 1399-1403.
19. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Согласнова С.И., Дорофеев Е.М., Плишкин Н.А. *Изв РАН, сер. хим.*, **2016**, №8, 2018-2024.
20. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. *Central Eur. J. Energ. Mater.*, **2006**, 3, No 4, 73-80.
21. Трусов Б.Г. *В сб. тезисов докладов XIV международной конференции по химической термодинамике*. С.-Петербург: НИИ Химии СПбГУ, **2002**.
22. Павловец Г.А., Цуцуран В.И. *Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив*. М.: Изд-во Министерства обороны, **2009**.

THERMO-CHEMICAL AND ENERGY CHARACTERISTICS OF SYMMETRICAL NITRO - AND AZIDO-DERIVATIVES OF DIAZEN-TER-FURAZANES

David B. Lempert^a, Al'bina V. Nabatova^{a*}, Anatoly I. Kazakov^a, Vladimir S. Sannikov^b,
Dmitry V. Dashko^b, Andrey I. Stepanov^b

^a*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,*

^b*Tekhnolog Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, Russia*

*akazakov@icp.ac.ru

The heat of combustion and enthalpy of formation of bis(4''-nitro[3,3':4',3''] terfurazanes -4-yl)-diazene (**DNFNF**) and (bis(4''-azido-[3,3':4',3'']terfurazan-4-yl)-diazene (**DAzFNF**) have been experimentally determined for the first time. It was found that the energy increment of the substitution of the nitro group by azido-group in furazan cycle is equal in an average to 290 kJ/mol and close to the magnitude of the increment of the same substitution of -NO₂ by -N₃ in trinitroethane. A thermodynamic analysis of dependence of energy parameters of metal-free rocket propellants with an active binder and a mixture of ammonium perchlorate with DNFNF or DAzFNF on the content of the high-enthalpy component in the formulation has been performed.

Key words: bis(4''-nitro[3,3':4',3''] terfurazan-4-yl)-diazene, bis(4''-of azido-[3,3':4',3'']terfurazan -4-yl)-diazene, enthalpy of formation, specific impulse

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DNTF, DNFF, DAzFF И AzNTF

Д.Б. Лемперт,^a А.В. Набатова,^{a*} А.И. Казаков,^a В.С. Санников,^b Д.В. Дашко,^b
А.И. Степанов^b

^a Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

^b ФГУП СКТБ "Технолог", 193076 Санкт-Петербург, Советский пр. 33-а

* akazakov@icp.ac.ru

Экспериментально определены величины стандартной энтальпии сгорания и образования бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуразана (**DNTF**), 3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуроксана (**DNFF**), 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксана (**DAzFF**) и 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3'-терфуразана (**AzNTF**): $\Delta H^\circ_c = -3022.2 \pm 2.6$, $\Delta H^\circ_f = 661.1 \pm 2.6$; $\Delta H^\circ_c = -2995.5 \pm 1.2$, $\Delta H^\circ_f = 634.5 \pm 1.2$; $\Delta H^\circ_c = -3666.2 \pm 4.5$, $\Delta H^\circ_f = 1305.1 \pm 4.5$; $\Delta H^\circ_c = -3319.1 \pm 4.6$, $\Delta H^\circ_f = 958.0 \pm 4.6$ кДж/моль соответственно. Показано, что для создания безметалльных составов смесевых твердых ракетных топлив на базе **AzNTF** или **DAzFF** следует использовать активные связующие и вводить дополнительно небольшую добавку окислителя с высоким содержанием кислорода. Такие композиции показывают равные или даже более высокие энергетические показатели, чем подобные композиции на базе октогена.

Ключевые слова: бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуразан, 3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуроксан, 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксан, 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3'-терфуразан, энтальпия образования, удельный импульс

Введение. Ряд производных 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и 1,2,5-оксадиазола-2-оксида (фуроксана), содержащие высокоэнтальпийные или окислительные фрагменты, представляют несомненный интерес с точки зрения их использования в качестве высокоэнергетических высокоплотных соединений [1-3]. Пути дальнейшего развития энергетических характеристик этого класса соединений в СТРТ могут стать синтез и использование их более высокоэнтальпийных аналогов. Типичный синтетический прием увеличения энтальпии образования (ЭО) энергоемкого соединения основан на введении в структуру молекулы высокоэнтальпийной группировки, в частности, азидного фрагмента. При этом следует отметить, что получение несимметрично замещенных производных тер-1,2,5-оксадиазола позволяет ступенчато поднимать уровень ЭО и проследить влияние этого параметра на энергетические показатели топлива.

В данной работе рассмотрена возможность создания композиций СТРТ на основе производных тер-1,2,5-оксадиазола - 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана (**DNFF**) и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (**DNTF**) и на основе производных **DNTF** и **DNFF** с азидными группами в качестве боковых заместителей - 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксана (**DAzFF**) и 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3'-терфуразана (**AzNTF**) (рис.1).

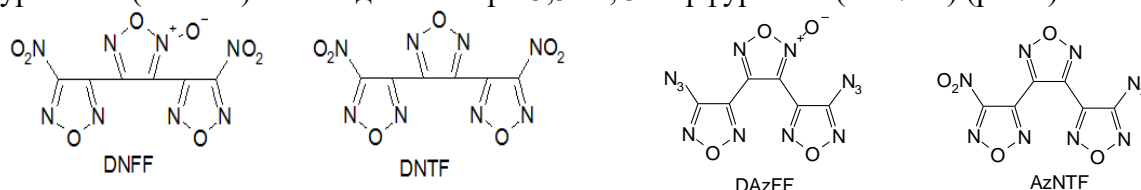


Рисунок 1. Структурные формулы **DNFF**, **DNTF**, **DAzFF** и **AzNTF**.

Следует отметить, что, хотя **DAzFF** и **AzNTF** должны иметь ЭО выше, чем **DNTF** и **DNFF**, но и коэффициент насыщенности кислородом α ($\alpha=2O/(4C+H)$) у них ниже, поэтому заранее предсказать, будут ли эти азидозамещенные производные более энергоемкими компонентами СТРТ, трудно, тем более, не зная реальную величину их ЭО.

Введение азидных групп, как и ожидалось, снижает температуру плавления и плотность соединений, однако, чувствительность их остается примерно на том же уровне, что и у динитро-аналогов.

Экспериментальная часть. Синтез **DNFF** и **DNTF** [4, 5] основан на доступной сырьевой базе – динитриле малоновой кислоты. Синтез **AzNTF** проводили новым способом, ранее не описанным, включающим окисление **AAzTF** пероксидом водорода в серной кислоте как в [6, 7], но с определенным изменением условий окисления. Синтез **DAzFF** осуществлен по способу, описанному в [8]. Температуры плавления образцов были измерены в капилляре, а также с использованием калориметра Netzsch DSC204F1 (нагрев со скоростью 5К/мин в токе аргона 90мл/мин). ИК спектры записаны на инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1201 (в табл. КВг). Спектры ¹Н-ЯМР и ¹³С-ЯМР получены на Bruker DRX-500 и использованием ДМСО-d₆ в качестве растворителя, химические сдвиги определены относительно сигналов растворителя (2.51 м.д. для ядер ¹Н, 40.0 м.д. для ядер ¹³С). Масс-спектры были получены на Varian MAT CH_6 и Varian MAT CH_111 (70 eV)). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Perkin Elmer 2400. Чувствительность к механическим воздействиям определена согласно требованиям, ГОСТ 4545-88 и ГОСТ Р 50835-95.

Поскольку степень чистоты исследуемых компонентов существенно влияет на полученный результат, были отработаны методы получения прецизионно чистых образцов **DNFF**, **DNTF**, **DAzFF** и **AzNTF**, включающие переосаждение продуктов из 70%-ной азотной кислоты и проведение последующей перекристаллизации из дихлорэтана (для **DNFF**), из ССl₄ (для **DNTF**), из метанола (для **DAzFF**) или ССl₄ (для **AzNTF**). Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом ВЭЖХ. Содержание примесей не превышало 0.1%. Анализ образцов проводился на ВЭЖХ хроматографе серии 20 с термостатом колонок и диодноматричным детектором фирмы “Shimadzu”. Колонка Luna C18(2) 250x4,6x5μ “Phenomenex”, США. Условия анализа: элюент 70% ацетонитрил – 30% Н₂О. Температура термостата и детектора – 40 °С; скорость подачи элюента 0,8 мл/мин. Высокая чистота полученных соединений подтверждается результатами ВЭЖХ площадь пика основного вещества выше 99.9%.

Калориметрическое измерение энергии сгорания **DNFF**, **DNTF**, **AzNTF** и **DAzFF** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН [9]. Определение теплового значения калориметра *W* осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна 26434±5 Дж/г.

Вещества сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения азотной кислоты, образующейся в побочной реакции в процессе сгорания, и создания давления насыщенного пара, чтобы вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали и промывали дистиллированной водой. Полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции. Взвешивание образцов производили на весах ВЛР-20 с погрешностью 0.025 мг. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т.е. без остатков несгоревшего углерода.

Энергия сгорания соединения в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась программой согласно уравнению:

$$-\Delta U_B = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{\text{ba}} - q_{\text{ign}}) / m_s,$$

где m_s - масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W \cdot \Delta T$ – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; ΔT - подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; q_{HNO_3} - поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_t - энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити; q_{ign} - энергия поджига; q_{ba} - поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, ΔU_B - теплота сгорания вещества в условиях бомбы. Расчет перечисленных выше поправок производился с использованием следующих вспомогательных данных по теплотам сгорания веществ в условиях бомбы, определенных в отдельных опытах: бензойной кислоты 26442 ± 5 Дж/г, х/б нити 16336 ± 6 Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе равна 58000.0 Дж/моль [10]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна 16 Дж.

Анализ энергетических возможностей СТРТ на базе изучаемых соединений проводили по алгоритму, подробно описанному в [11, 12,] с расчетом величин удельного импульса I_{sp} (при $P_c:P_a = 40:1$) и температур горения T_c , используя программу термодинамических равновесий ТЕРРА [13]. Поскольку помимо I_{sp} на баллистическую эффективность влияет и плотность СТРТ, причем вклад плотности разный на различных ступенях ракетной системы, то для сравнения использовали величину т.н. баллистической эффективности $I_{\text{ef}}(n)$, где n - номер ступени (1-3) по формулам [14]

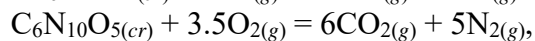
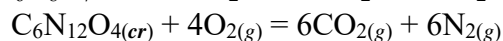
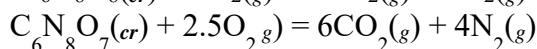
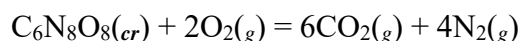
$$I_{\text{ef}}(1) = I_{\text{sp}} + 100 \cdot (\rho - 1.9)$$

$$I_{\text{ef}}(2) = I_{\text{sp}} + 50 \cdot (\rho - 1.8)$$

$$I_{\text{ef}}(3) = I_{\text{sp}} + 25 \cdot (\rho - 1.7)$$

Полученные результаты и их обсуждение. Средние значения энергии сгорания **DNFF**, **DNTF**, **DAzFF** и **AzNTF** в стандартных условиях $-\Delta U^\circ$, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [15], равны 3015.3 ± 1.2 , 3040.7 ± 2.6 , 3685.9 ± 4.5 и 3337.6 ± 4.6 кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли для 95% доверительного интервала.

Уравнения реакции сгорания **DNFF**, **DNTF**, **DAzFF** и **AzNTF** имеют следующий вид:



где *cr*, и *g* отвечают кристаллическому и газообразному состоянию соответственно.

По среднему значению величины ΔU° с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе ΔnRT , где Δn – разница количества молей газа в правой и левой частях уравнения сгорания одного моля вещества, были вычислены стандартные энтальпии сгорания ΔH°_c и образования ΔH°_f соединений (табл.1): При расчетах стандартных ЭО исследуемых соединений использовали следующие значения для известных соединений: $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.514$ кДж/моль; $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.830$ кДж/моль [16]. В табл.1 сопоставлены энергетические и окислительные свойства изученных соединений.

Таблица 1. Основные параметры, от которых зависят энергетические и баллистические характеристики ракетных топлив на базе исследуемых соединений

Брутто-формула	$-\Delta H^{\circ}_c$, кДж/моль	ΔH°_f , кДж/моль	ΔH°_f , кДж/кг	α	ρ , г/см ³	Чувствительность к удару (ГОСТ 4545-88) (10кг, 25см)	Чувствительность к трению (ГОСТ Р 50835-95) кг/см ²
DNFF C ₆ N ₈ O ₈	-2995.5 ±1.2	634.5 ±1.2	2032.9	0.67	1.84	20	3100
DNTF C ₆ N ₈ O ₇	-3022.2 ±2.6	661.1 ±2.6	2232.6	0.58	1.855	48	2900
DAzFF C ₆ N ₁₂ O ₄	3666.2 ±4.5	1305.1 ±4.5	4291.1	0.33	1.743	94	2100
AzNTF C ₆ N ₁₀ O ₅	3319.1 ±4.6	958.0 ±4.6	3279.4	0.42	1.848	36	3150

Из-за высокой величины ЭО и относительно низкой величины α **DNFF** и **DNTF** их оптимально можно использовать в композициях на базе активного связующего, причем введение алюминия практически не повышает энергетику, а только существенно повышает температуру горения - даже при введении малых (до 5-6%) добавок алюминия T_c уже превышает предельно допустимые значения (3700-3800 К). В составах без металла достигаются величины I_{sp} до 258 с, $I_{ef}(3)$ до 260 с для составов с **DNTF** и I_{sp} до ~256 с, $I_{ef}(3)$ до ~257 с для составов с **DNFF**. Переход от **DNTF** и **DNFF** к **AzNTF** и тем более, к **DAzFF** с существенным ростом ЭО (что положительно влияет на I_{sp}) и одновременным снижением коэффициента обеспеченности кислородом α (что негативно сказывается на I_{sp}) требует существенного изменения принципа компоновки рецептуры СТРТ - необходимо повысить содержание кислорода пусть даже введением неорганического низкоэнтальпийного окислителя, например, ПХА (ЭО=-2500 кДж/кг). Были изучены композиции активное связующее АС (C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}; $\Delta H^{\circ}_f = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³ [17]) + ПХА + высокоэнтальпийный компонент (**AzNTF**, **DAzFF**, **DNTF** или **DNFF**). При этом объемная доля АС была фиксирована величиной 19 объемных процентов (это примерно 15-16 мас.%), чтобы сравнивать композиции с примерно близкими физико-механическими свойствами отвержденных составов и реологическими свойствами неотвержденной топливной массы. При меньших объемных долях связующего очень трудно достигнуть удовлетворительных свойств по этим параметрам. Для сравнения такие же расчеты проводили с такими же трехкомпонентными рецептурами, содержащими в качестве высокоэнтальпийного компонента октоген вместо **AzNTF**, **DAzFF**, **DNTF** или **DNFF**. Результаты иллюстрированы на рис. 1-2.

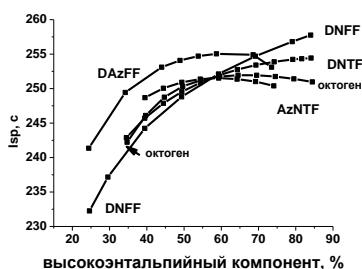


Рисунок 1. Величины I_{sp} композиций АС 19% объемных + ПХА + высокоэнтальпийный компонент.

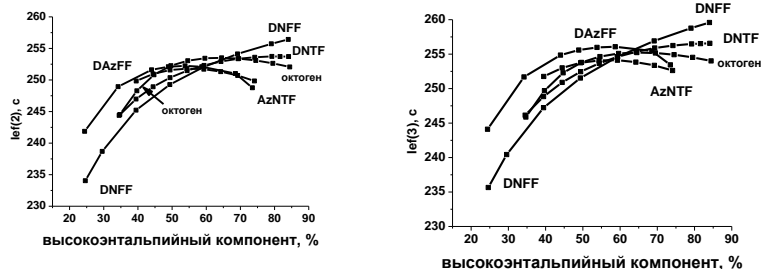


Рисунок 2. Величины $I_{ef}(2)$ (слева) и $I_{ef}(3)$ (справа) композиций АС 19% объемных + ПХА + высокоэнтальпийный компонент.

Видно, что компоненты с величиной ЭО выше 2000 кДж/кг и в то же время с величиной α выше 0.58 (это **DNFF** и **DNTF**) не нуждаются в добавках ПХА для достижения

оптимальной величины I_{sp} , в то время как октоген, имея практически ту же величину α , но существенно более низкую ЭО уже нуждается в добавке ПХА, чтобы ненамного повысить I_{sp} . Намного более высокоэнтальпийные **DAzFF** и **AzNTF**, к тому же и с существенно более низкой величиной α так же требуют добавки ПХА для повышения I_{sp} .

Вид кривых зависимости $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ качественно похож на кривую зависимости I_{sp} от содержания высокоэнтальпийного компонента, но тут наложены поправки на плотность, поэтому если более плотный октоген (1.90 г/см^3) по величине I_{sp} выигрывал только немного у **AzNTF**, то по величине $I_{ef}(3)$ октоген уже существенно выигрывает у **AzNTF**, а по величине $I_{ef}(2)$ он заметно уже выигрывает еще и у наименее плотного **DAzFF** и вплотную приближается к **DNTF**. **DNFF** показывает наиболее высокие энергетические характеристики. Величины T_c во всех рецептурах вполне приемлемые, лишь в исключительных случаях они превышают 3700 К и никогда не превышают 3740 К (наиболее энергоемкий состав с **DNFF**)

Из данных, представленных на рис. 1 и 2 видно, что высокоэнтальпийные **DAzFF** и **AzNTF** в композициях без металла оказываются весьма эффективными, несмотря на очень низкое содержание кислорода, **DAzFF** позволяет достигнуть величин $I_{ef}(3)$ выше, чем это может обеспечить октоген, **AzNTF** – на том же уровне, что и октоген; **DAzFF** энергетически близок к **DNTF** и немного ($2.0\text{-}2.5 \text{ с}$) уступает **DNFF**.

Работа выполнена на средства ИИХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов...") и Президиумом РАН (программа N56 «Фундаментальные основы технологий двойного назначения...», тема "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheremetev A. B., Pivina E. S. *In Proc. 27th Intl. Ann. Conf. ICT. – Karlsruhe, Germany, June 24-28, 1996*, 30/1 - 30/13.
2. Agrawal J. P. *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Weinheim: Wiley-VCH, **2010**.
3. Астратъев А. А., Степанов А. И., Дашко Д. В., Санников В.С. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, **2013**, 7, 4-15.
4. Степанов А. И., Санников В.С., Дашко Д.В., Астратъев А.А. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)*, **2014**, 25(51), 32-46.
5. Степанов А.И., Дашко Д.В., Астратъев А.А. *Химия гетероциклических соединений*, **2013**, 49, №5, 830-845. [*Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2013**, 49, N 5, 776-790. (Engl. Transl.)]
6. Astrat'ev A., Sannicov V., Stepanov A., Dashko D. *In Proceedings of International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*. Pardubice, Czech Republic. **2014**, 58-69.
7. Астратъев А. А., Дашко Д. В., Санников В.С., Степанов А. И. *Успехи в специальной химии и химической технологии: труды Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 80-летию основания Инженерно химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И.Менделеева*, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ДеЛи плюс, **2015**, 35-41.
8. Степанов А. И., Астратъев А. А., Дашко Д. В., Спиридонова Н. П., Мельникова С. Ф., Целинский И. В. *Известия Академии Наук, серия химия*, **2012**, №5, 1019-1034. [*Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **2012**, 61, No. 5, 1024-1040. (Engl. Transl.)]
9. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. *Горение и взрыв*, **2014**, № 7, 260 - 270.
10. Kirpichev E. P., Zyuzin I. N., Avdonin V. V., Rubtsov Yu. I., Lempert D. B. *Russ. J. Phys. Chem.*, **2006**, 80, N 9, 1359-1362.

11. Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2016**, 52, N. 12, 1070–1077. [Химия гетероцикл. Соединений, **2016**, 52(12), 1070–1077]
12. Алдошин С. М., Лемперт Д. Б., Гончаров Т. К., Казаков А. И., Согласнова С. И., Дорофеенко Е. М., Плишкин Н. А. *Изв РАН сер.хим.*, **2016**, №8, 2018-2024.
13. Трусов Б.Г. *В сб. тезисов докладов XIV международной конференции по химической термодинамике*. С.-Петербург: НИИ Химии СПбГУ, **2002**.
14. Павловец Г.А., Цуцуран В.И. *Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив*. М.: Изд-во Министерства обороны, **2009**.
15. *Experimental Thermochemistry*. V. I. Ed. Rossini F.D., New York: Interscience Publishers, **1956**.
16. *Термические константы веществ*. Под ред. акад. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР, **1965**.
17. Lempert, D.; Nechiporenko, G.; Manelis, G. *Central Eur. J. Energ. Mater.*, **2006**, 3, N. 4, 73-80.

THERMO-CHEMICAL AND ENERGY CHARACTERISTICS DNTF, DNFF, DAzFF and AzNTF

David B. Lempert^a, Al'bina V. Nabatova^{a*}, Anatoly I. Kazakov^a, Vladimir S. Sannikov^b,
Dmitry V. Dashko^b, Andrey I. Stepanov^b

^a*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,*

^b*Tekhnolog Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, Russia*

*akazakov@icp.ac.ru

The values of the standard enthalpies of combustion and formation of bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)furazan (**DNTF**), 3,4-bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)furoxan (**DNFF**), 3,4-bis(4-azidofurazan-3-yl)furoxan (**DAzFF**) and 4-azido-4"-nitro-3,3':4',3'-terfurazan (**AzNTF**): $\Delta H_c^\circ = -3022.2 \pm 2.6$, $\Delta H_f^\circ = 661.1 \pm 2.6$; $\Delta H_c^\circ = -2995.5 \pm 1.2$, $\Delta H_f^\circ = 634.5 \pm 1.2$; $\Delta H_c^\circ = -3666.2 \pm 4.5$, $\Delta H_f^\circ = 1305.1 \pm 4.5$; $\Delta H_c^\circ = -3319.1 \pm 4.6$, $\Delta H_f^\circ = 958.0 \pm 4.6$ kJ/mol respectively have been experimentally determined. It is shown that in the creation of metal-free formulations of mixed solid rocket fuels on the basis of **AzNTF** or **DAzFF** it should be used the active binder and necessary to introduce additionally a small addition of oxidizer with high oxygen content. Such compositions show equal or even higher energy performance than similar compositions based on the octogen.

Key words: bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)furazan, 3,4-bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)furoxan, 3,4-bis(4-azidofurazane-3-yl)furoxan, 4-azido-4"-nitro-3,3':4',3'-terfurazan, enthalpy of formation, specific impulse

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОИМИДАЗОЛОВ

О.А. Нагорнова,* З.Г. Ахтямова, Р.З. Гильманов, Г.К. Микрюков

Казанский национальный исследовательский технологический университет 420029,
Россия, г. Казань, Сибирский тракт, 41.

*nagornova.olga00@mail.ru

Основное содержание исследования составляет анализ реакционной способности нитроимидазолов. Изучены реакции нуклеофильного замещения с галогенпроизводными. В результате синтезированы 1-пикрил-5-хлор-4-нитроимидазол, 1-пикрил-2,4-динитроимидазол, 1-алкил-2,4-динитроимидазол и 2-алкил-5(6)-нитро-2,3-динитроимидазо-[2,1-b]-оксозол, а также 1-оксиэтил-4-нитро- и 1-(2-оксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазолы. Данные соединения представляют интерес в качестве основных материалов при создании энергонасыщенных материалов и биологически активных веществ.

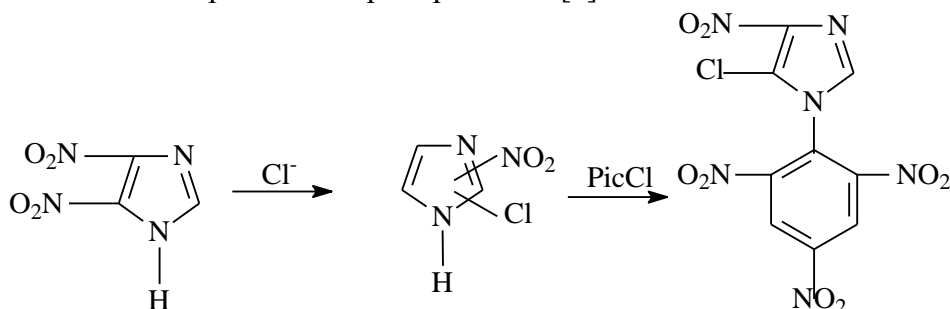
Ключевые слова: нитроимидазолы, нуклеофильное замещение, галогенпроизводные

Нитроимидазолы находят широкое применение в различных областях гражданской и оборонной промышленности. Например, производные 4-нитроимидазола используются для лечения паразитарных инфекций [1], в качестве противоопухолевых агентов [2], проявляют анти-ВИЧ-активность [3]. Помимо этого нитроимидазолы также были изучены в качестве энергонасыщенных материалов для применения их во взрывчатых веществах [4], порохах и твердых ракетных топливах [5].

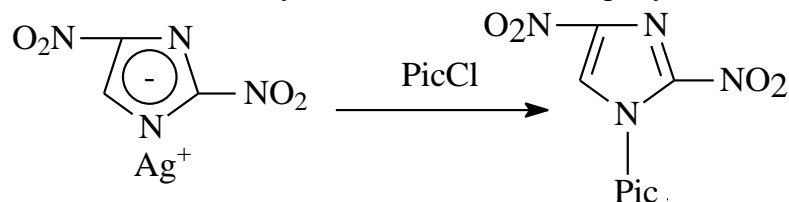
Одной из важных характеристик нитроимидазолов является их химическая активность. Так, например, подвижность нитрогрупп, их способность замещаться при действии нуклеофильных реагентов определяет возможность эксплуатации энергонасыщенных соединений.

Нитроимидазолы, а также другие функциональные производные имидазола со свободной (>N-H) группой обладают способностью вступать в различные реакции с галогенпроизводными (в частности, пикрилхлоридом) и образовывать соответствующие N-замещенные имидазолы.

Интересные результаты получены Полянским при попытке синтеза 1-пикрил-4,5-динитроимидазола проведением реакции пикрилхлорида с калиевой солью 4,5-динитропроизводного имидазола. Вместо ожидаемого продукта им выделен 1-пикрил-5-хлор-4-нитроимидазол. Таким образом, сначала происходит нуклеофильное замещение нитрогруппы в 4,5-динитроимидазоле на атом хлора, а затем образующийся 5(4)-хлор-4(5)-нитроимидазол подвергается пикрированию [6]:

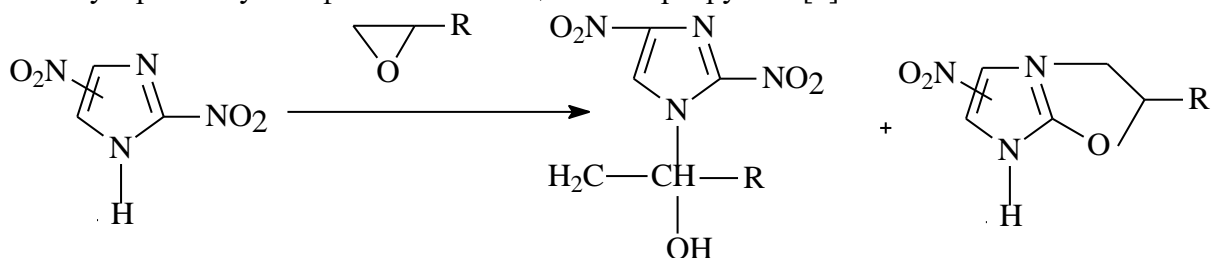


Шарнин с сотрудниками конденсацией серебряной соли динитрозамещенного с пикрилхлоридом в среде ДМФА успешно синтезировали 1-пикрил-2,4-динитроимидазол при температуре 20-25 °С в течение 20 суток. Выход целевого продукта составил 42%.



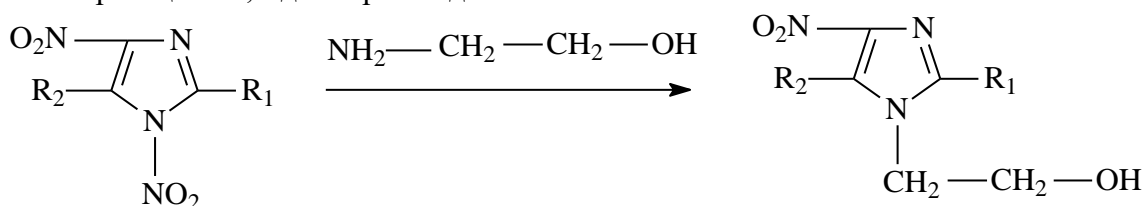
Особый интерес, в плане создания биологически активных веществ представляют производные N-оксиалкилзамещенных нитроимидазолов.

Образованием двух продуктов: 1-алкил-2,4-динитроимидазола и 2-алкил-5(6)-нитро-2,3-динитроимидазо-[2,1-b]-оксозола завершается алкилированием 2,4(5)-динитроимидазола эпихлоргидрином, причем последний из них образуется в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения нитрогруппы [7]:



R=CH₃, CH₂Cl, CH₂OCH₃, CH₂OH

Также реакцией 1,4-динитроимидазолов с моноэтаноламином по схеме:



R₁, R₂=CH₃

синтезированы 1-оксиэтил-4-нитро- и 1-(2-оксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазолы.

В настоящее время на кафедре ХТОСА ведутся работы по синтезу и изучению физико-химических свойств N-замещенных нитропроизводных имидазолов и бисимидазолов в зависимости от количества нитрогрупп в кольце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Carneri, I. *NATO Adv. Study Inst. Ser., Series A: Life Sciences* **1982**, 42, 115.
2. Lui, K.; Zhu, H.-L. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2011**, 11, 687.
3. Al-Masoudi, N. A.; Pfeleiderer, W.; Pannecouque, C. *Z. Naturforsch., B* **2012**, 67, 835.
4. Damavarapu, R.; Neno, R. S.; Duddu, R.; Zhang, M.-X.; Dave, P. R. *International Annual Conference of ICT, 37th (Energetic Materials)* **2006**, Karlsruhe, Germany, 17/1–17/5.
5. Damavarapu, R.; Jayasuriya, K.; Vladimiroff, T.; Iyer, S. US Patent US5387297, **1995**.
6. Фассахов Р.Х. *Нитросоединения ряда 1,3-диазолов* Казань: КХТИ, **1990**.
7. Фассахов Р.Х., Гафаров А.Н., Наумов В.Н., Сабирзянов Р.Г. *Способ получения 1-(2-ацетиламиноэтил)-2-метил-4-нитроимидазола* Казань: КХТИ, **1992**.

STUDY OF PROPERTIES OF N-SUBSTITUTED NITROIMIDAZOLES

Olga A. Nagornova,* Zuhra G. Akhtyamova, Ruslan Z. Gilmanov, Georgii K. Mikrukov

Kazan National Research Technological University

*nagornova.olga00@mail.ru

The main content of the study is the analysis of the reactivity of nitroimidazoles. The reactions of nucleophilic substitution with halogen derivatives were studied. As a result of synthesized, 1-picryl-5-chloro-4-nitroimidazole, 1-picryl-2,4-dinitroimidazole, 1-alkyl-2,4-dinitroimidazole and 2-alkyl-5 (6) nitro-2,3-dinitroimidazo-[2,1-b]-oxosole, as well as 1-hydroxyethyl-4-nitro- and 1-(2-hydroxyethyl)-2-methyl-5-nitroimidazoles. These compounds are of interest as basic materials in the creation of energy-saturated materials and biologically active substances.

Key words: *nitroimidazoles, nucleophilic substitution, halogen derivatives*

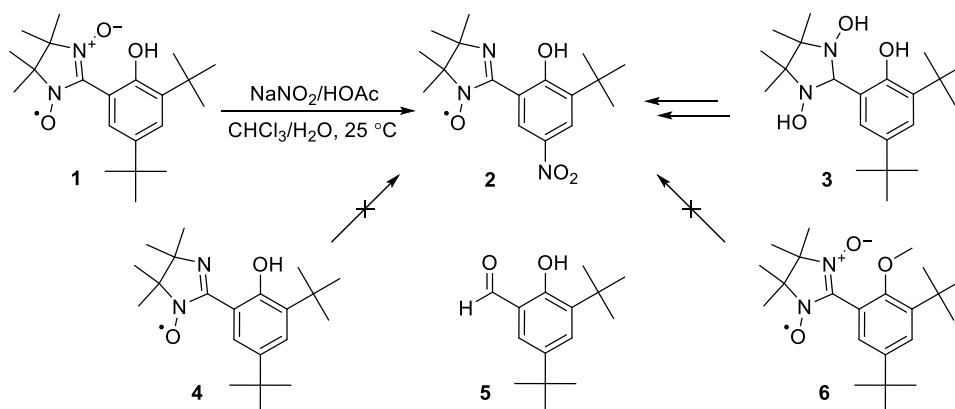
ЗАМЕЩЕНИЕ *t*-Bu-ГРУППЫ НА NO₂-ГРУППУ В НИТРОКСИЛЬНОМ РАДИКАЛЕ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

С.Е. Толстикова, И.В. Обшарова, Г.В. Романенко, А.С. Богомяков, В.И. Овчаренко*

Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090, Россия,
г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а
*Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

Установлено, что обработка нитритом натрия в слабокислой среде спин-меченого стерически затрудненного фенола **1** (или его предшественника дигидроксиимдазолидина **3**) приводит к образованию нитропроизводного **2** с выходом ~35%. Подобный процесс *ипсо*-нитрования в мягких условиях для нитронилнитроксильных радикалов был зарегистрирован впервые. То, что иминонитрокси **4**, гидроксибензальдегид **5** или нитронилнитрокси с защищенной гидрокси-группой **6** в данных условиях не дают соответствующие нитропроизводные, позволил предположить, что благоприятным фактором для трансформации **1** в **2** может служить известная легкость окисления стерически затрудненного фенола в соответствующий феноксильный радикал [1].

Ключевые слова: нитроксильный радикал, нитрование



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (18-13-00380).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Е. Толстикова С. Е., Обшарова И. В., Романенко Г. В., Богомяков А. С., Овчаренко В. И. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2016**, 1644–1647.

***t*-Bu –GROUP SUBSTITUTION for NO₂–GROUP IN NITROXIDE UNDER SOFT CONDITIONS**

Svyatoslav E. Tolstikov, Irina V. Obsharova, G. V. Romanenko, Artem S. Bogomyakov,
Victor I. Ovcharenko*

International Tomography Center, SB RAS

*Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru

It was established that treatment of a spin-labeled sterically hindered phenol **1** (or its precursor **3**) with sodium nitrite in a weakly acidic medium leads to the formation of nitro-derivative **2** with a yield of ~35%. Such a process of *ipso*-nitration under mild conditions for nitronyl nitroxides was registered for the first time. The fact that imino nitroxide **4**, hydroxybenzaldehyde **5** or nitronyl nitroxide **6** with a protected hydroxy group do not give the corresponding nitro-derivatives under these conditions suggested that the well-known ease of oxidizing a sterically hindered phenol to the corresponding phenoxyl radical can serve as a favorable factor for transforming **1** into **2** [1].

Key words: *nitroxide, nitration*

БЕЗОПАСНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 5-НИТРОТЕТРАЗОЛА. ТЕКУЩИЙ СТАТУС И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.А. Островский, Ю.Н. Павлюкова, О.М. Нестерова,* М.А. Илюшин, С.Д. Светлов, Р.Ш. Абиев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

*hostel145@gmail.com

Изучено алкилирование 5-нитротетразольного субстрата в условиях «классического» однофазного синтеза, а также с применением принципов межфазного катализа. Показана принципиальная возможность получения энергоемких производных 5-нитротетразола относительно безопасным способом, отвечающим современным экологическим требованиям.

Ключевые слова: 5-нитротетразол, безопасность, экологичность

Производные 5-нитротетразола (5-НТ), обладая более привлекательными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками в сравнении с большинством алифатических и ароматических полиазотистых соединений, представляют интерес как перспективные компоненты высокоэффективных энергонасыщенных систем и материалов, синтез которых отвечает требованиям современной «зелёной» химии [1]. Ключевой стадией синтеза производных 5-НТ является диазотирование в водном растворе 5-аминотетразола **1** с последующим выделением тетрагидрата натриевой соли 5-НТ **2** в кристаллическом состоянии. При нагревании выше 50 °С тетрагидрат натриевой соли 5-НТ **2** теряет воду с образованием безводной соли **3**, весьма чувствительной к удару и трению (Рис. 1).

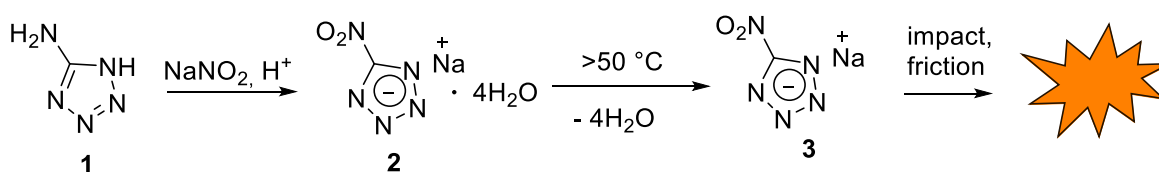


Рисунок 1. Получение безводной соли 5-НТ **3**.

Однако натриевая соль 5-НТ является трудно заменимым субстратом для получения полиазотистых тетразолсодержащих соединений различного строения, в первую очередь, путем функционализации азотистоуглеродного циклического каркаса высокоэнтальпийными заместителями посредством алкилирования. Поэтому вопрос повышения безопасности работы с данным соединением и его производными является одним из ключевых в современной химии энергонасыщенных тетразолов.

Рациональным решением обозначенной проблемы представилось исключение стадии выделения кристаллической натриевой соли 5-НТ из реакционного раствора после диазотирования.

Так, на примере синтеза 2-метил-5-нитротетразола нами показана принципиальная возможность получения N-замещенных производных 5-НТ в условиях, исключающих необходимость выделения в кристаллическом состоянии солей **2** или **3**. Для этого использованы различные варианты синтезов в двухфазных системах «органический

растворитель - вода». Показано, что в качестве водной фазы можно использовать реакционный раствор соли **2**, полученный в результате диазотирования 5-аминотетразола **1**. Сопоставительный анализ выявил достоинства и недостатки двух альтернативных вариантов этой методологии: синтез в условиях «межфазного катализа», предполагающий применение катализатора межфазного переноса, а также технология микрореакторного синтеза. Кроме того, данный подход может быть рекомендован для дальнейшей оптимизации и масштабирования.

Мы полагаем, что движение в этом направлении сделает в ближайшем будущем методы синтеза производных 5-НТ более безопасными и экологически чистыми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский В.А., Илюшин М.А., Трифонов Р.Е. Триазолы и тетразолы как компоненты энергетических систем и материалов. Тез. докл. XX-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.1. Фундаментальные проблемы химической науки. Екатеринбург, 26.09. – 30.09.2016. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, **2016**, 92.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00566.

SAFE AND ECO-FRIENDLY METHODS OF SYNTHESIS OF 5-NITROTETRAZOLE DERIVATIVES. CURRENT STATUS AND PROSPECTS

V.A. Ostrovskii, Yu.N. Pavlyukova, O.M. Nesterova,* M.A. Ilyushin, S.D. Svetlov, R.Sh. Abiev

Saint-Petersburg State Institute of Technology

*hostel145@gmail.com

The alkylation of a 5-nitrotetrazole substrate was studied under the conditions of “classical” single-phase synthesis, as well as using the principles of interphase catalysis. The fundamental possibility of obtaining energy-intensive derivatives of 5-nitrotetrazole in a relatively safe way that meets modern environmental requirements is shown.

Keywords: *5-nitrotetrazole, safety, eco-friendly*

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛО[1,5-А]ХИНОКСАЛИН-4-ОНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В.А. Панова,^{a*} А.А. Шетнев,^b М.К. Корсаков,^b С.И. Филимонов^c

^a Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Республиканская 108/1.

^b ЦТФТ им. М.В. Дорогова, 150064, Россия, г. Ярославль, ул. Технопарковая, 11/2.

^c Ярославский государственный технический университет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88.

*y.panova@yspu.org

Разработан двустадийный метод получения новой гетероциклической системы замещенных 5-гидроксипиразоло[1,5-а]хиноксалин-4-онов из эфиров 3-арилпиразол-5-карбоксилатов и *o*-нитрохлорарильных субстратов. Исследованы антибактериальные свойства полученных соединений и их активность в отношении фермента моноаминоксидазы человека (МАО).

Ключевые слова: 5-гидроксипиразоло[1,5-а]хиноксалин-4-оны, *N*-ариллирование пиразолов, восстановительная циклизация, ингибирование МАО, антибактериальные свойства

Пиразоло[1,5-а]хиноксалины являются в настоящее время малоизученным классом гетероциклических соединений, что обуславливается отсутствием надежных и эффективных методов синтеза данных интересных и перспективных с точки зрения медицинской химии объектов. Так было обнаружено, что некоторые представители класса пиразоло[1,5-а]хиноксалинов проявляют свойства ингибиторов киназ ИКК1 и ИКК2, фактора роста нервов (NGF) [1, 2].

В этой связи целью настоящей работы была разработка эффективного метода для получения широкого круга новых замещенных 5-гидроксипиразоло[1,5-а]хиноксалин-4-онов. Нами предложен двустадийный метод синтеза замещенных 5-гидроксипиразоло[1,5-а]хиноксалин-4-онов [3], который основан на реакции *N*-ариллирования пиразолкарбоксилатов *o*-нитрогалагенаароматическими субстратами и последующей восстановительной циклизацией нитросоединений (Схема 1). Образование связи С-*N* в пиразолах, предполагает получение двух структурных изомеров из-за прототропной таутомерии гетероцикла. Установлено, что реакция *N*-ариллирования пиразолкарбоксилатов **1** протекает региоселективно по *N*-1 положению пиразольного цикла. Изомерный продукт ариллирования по *N*-2 положению пиразола с выходом до 10 % образовывался только при получении соединения **3с**.

Последующая внутримолекулярная циклизация интермедиатов **3** проводилась с применением хлорида олова в кислой среде. Применение данной восстановительной системы обеспечило исключительное образование 5-гидрокси-производных **4** и не приводило к образованию *NH*-гетероцикла **5**.

Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ИК, масс и ЯМР-спектроскопия (на ядрах ¹H, ¹³C, методом NOESY).

Структурное разнообразие полученных 5-гидроксипиразоло[1,5-а]хиноксалин-4-онов было протестировано на биологическую активность: были изучены антибактериальные свойства и сродство к обеим изоформам моноаминоксидазы человека (МАО-А и МАО-В). Скрининг на антимикробную активность проводился методом

двойных серийных разведений на чувствительных штаммах *Escherichia coli* С600 и *Staphylococcus Aureus* ATCC-25923. Среди исследованных образцов выявлены экземпляры с высокой бактериостатической активностью (**4c**, **4g**), а также субмикромольные изоформ-селективные ингибиторы А-изоформы MAO (**4f**). Мы полагаем, что некоторые представители класса могут быть перспективными прототипами лекарственных кандидатов для лечения нейродегенеративных заболеваний.

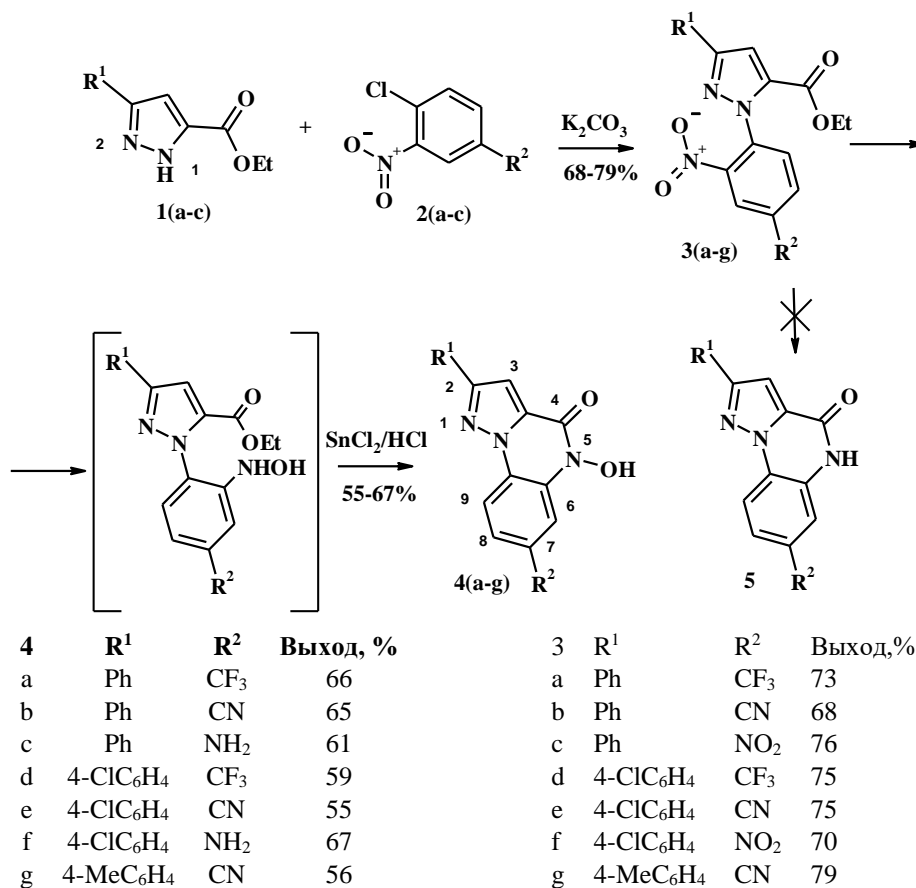


Схема 1. Синтез 5-гидроксипиразоло[1,5-а]хиноксалин-4-онов **4**.

Таблица 1. Результаты тестирования

№	Структура	Gramm “+”	Gramm “-”	MAO-A IC50 (μM)	MAO-B IC50 (μM)
		S. Aureus	E. coli		
1	4a	200	>200	71.9	>100
2	4b	>200	>200	14.9	20.8
3	4c	50	100	13.71	>100
4	4d	200	>200	10.8	>100
5	4e	>200	>200	1.83	>100
6	4f	>200	>200	0.345	>100
7	4g	50	50	13.4	4.99
8	Контроль: антибиотик	0,008	0,008	-	-

	“Пефлоксацин”				
--	---------------	--	--	--	--

Мы выражаем благодарность научной группе профессора Jacobus P. Petzer (North-West University, Potchefstroom, South Africa) за проведенное исследование биологической активности синтезированных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Patinote, N. B. Karroum, G. Moarbess, C. Deleuze-Masquefa, K. Hadj-Kaddour, P. Cuq, M. Diab-Assaf, I. Kassab, P-A. Bonnet, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 138, 909.
2. N. H. Metwally and M. S. Mohamed, *Synth. Commun.*, **2018**, 48, 721.
3. Valeria A. Panova, Mikhail K. Korsakov, Anton A. Shetnev and Sergey I. Filimonov *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29, 114–115.

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 5-HYDROXYPYRAZOLO[1,5-A]QUINOXALIN-4-ONES AND INVESTIGATION OF THEIR BIOLOGICAL PROPERTIES

V.A. Panova^{a*}, A.A. Shetnev^b, M.K. Korsakov^b, S.I. Filimonov^c

^a *K. D. Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University*

^b *Pharmaceutical Technology Transfer Center named after M. V. Dorogova*

^c *Yaroslavl state technical University*

*v.panova@yspu.org

A two-stage method of obtaining new heterocyclic system substituted 5-hydroxypyrazolo[1,5-*a*]chinoxalin-4-ones of esters of 3-arylpyrazole-5-carboxylates and nitrochlorobenzene substrates was developed. Antibacterial properties of the obtained compounds and their activity against the human monoamine oxidase enzyme (MAO) were investigated.

Key words: *5-hydroxypyrazolo[1,5-*a*]quinoxalin-4-ones, N-arylation of pyrazoles, reductive cyclization, MAO inhibition, antibacterial properties*

СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ 4-ГО ТИПА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНАТОВ

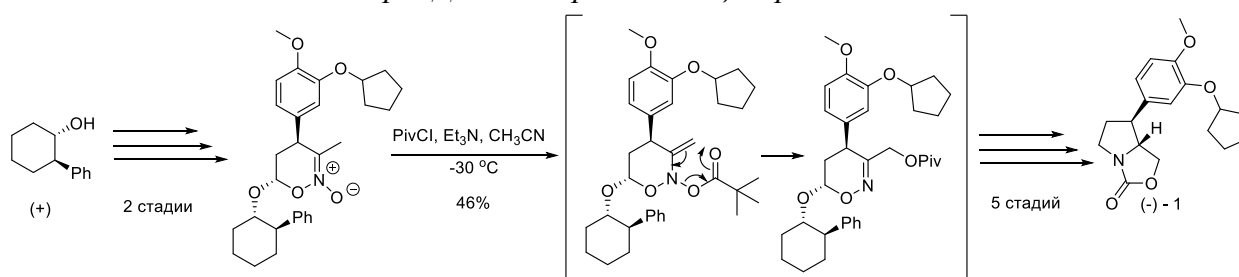
Е.В. Поспелов,* А.Ю. Сухоруков, С.Л. Иоффе

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

*evpos00@mail.ru

Циклические нитронаты используются как удобные синтетические предшественники многих биологически активных веществ, как природных соединений, так и используемых в медицине препаратов [1]. Недавно в нашей лаборатории был разработан метод оксигенирования нитронатов в α -положение с использованием тандемного процесса ацилирование/[3,3]-сигматропная перегруппировка [2]. В настоящей работе осуществлен полный синтез ингибитора фосфодиэстеразы 4-го типа (энзим, регулирующий воспалительные функции клеток) с использованием данной реакции.

Ключевые слова: ингибитор ФДЭ-4, нитронаты, ацилирование, полный синтез



Целевой ингибитор 1 был получен в виде (-)-энантиомера, обладающего наибольшей биологической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-13-01411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. SE Denmark, A Thorarensen – *Chem. Rev.* **1996**. 96, 137-166.
2. Aleksandr O. Kokuev, Yulia A. Antonova, Valentin S. Dorokhov, Ivan S. Golovanov, Yulia V. Nelyubina, Andrey A. Tabolin, Alexey Yu. Sukhorukov and Sema L. Ioffe., *JOC*, **2018** 83 (18), 11057-11066.

SYNTHESIS OF PHOSPHODIESTHESIS INHIBITOR OF THE 4th TYPE WITH USING CYCLIC NITRONATE ACYLATION REACTION

Evgeny V. Pospelov,* Alexey Yu. Sukhorukov, Sema L. Ioffe

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

*evpos00@mail.ru

Cyclic nitronates are used as convenient synthetic precursors of many biologically active substances, both natural compounds and drugs used in medicine [1]. Recently, in our laboratory, a method was developed for oxygenating nitronates to the α -position using the tandem process of acylation / [3,3] -sigmatropic rearrangement [2]. In the present work, a total synthesis of a type 4 phosphodiesterase inhibitor (an enzyme that regulates the pro-inflammatory functions of cells) was carried out using this reaction.

Key words: *PDE-4 inhibitor, nitronates, acylation, total synthesis*

4,5-ДИОКСО-4,5-ДИГИДРО-4 λ^4 ,5 λ^4 -БИС([1,2,5]ОКСАДИАЗОЛО)[3,4-с:3',4'-e]ПИРИДАЗИН В КАЧЕСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА 4,4'-ДИНТРОЗО-3,3'-БИ(1,2,5-ОКСАДИАЗОЛА)

Н.А. Троицкая-Маркова, О.Г. Власова, О.А. Ракитин*

*Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия,
г. Москва, Ленинский проспект, 47*

**orakitin@ioc.ac.ru*

Синтезирована новая гетероциклическая система - 4,5-диоксо-4,5-дигидро-4 λ^4 ,5 λ^4 -бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-e]пиридазин; показано, что она может выступать в качестве синтетического эквивалента динитрозофуразанильного фрагмента, образуя бис-диазеноксиды в реакции Ковачича.

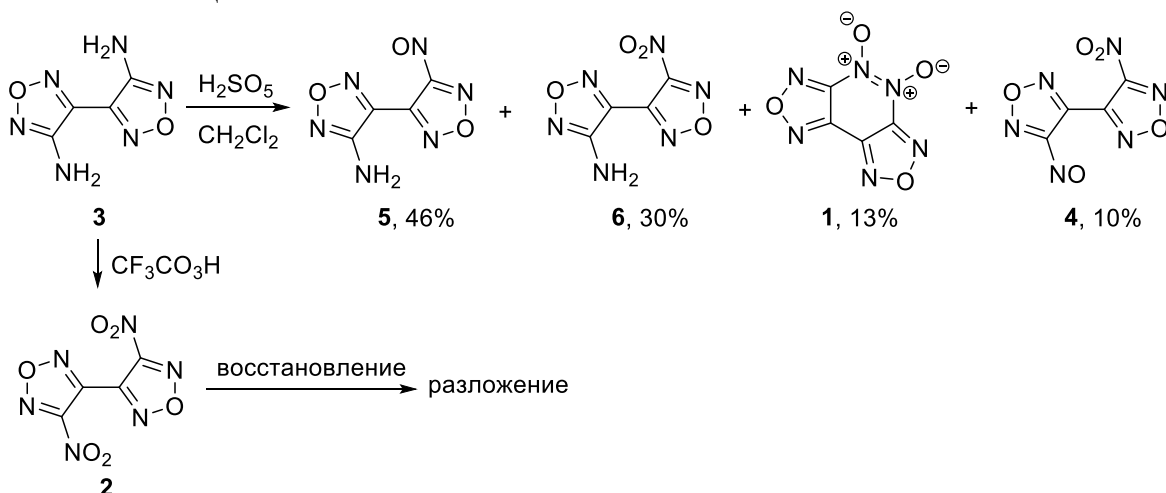
Ключевые слова: 1,2,5-оксадиазол, *N,N*-диоксид пиридазина, нитрозофуразаны, бис-диазеноксиды, реакция Ковачича

Нитрозоарены и гетероарены известны уже более 140 лет, и различные аспекты их химии были обобщены в ряде обзоров. Обратимая димеризация является одним из наиболее характерных и загадочных свойств этих соединений.¹ Хорошо исследована внутримолекулярная реакция соединений с двумя нитрозогруппами в орто-положении друг к другу с образованием циклических *цис*-азодиоксидов, в том числе *N,N*-диоксидов пиридазинов. Свойства этих циклических соединений отличаются от азодиоксидов, полученных межмолекулярно из простых моонитрозоаренов. В частности, циклические структуры диссоциируют гораздо труднее, отчасти потому, что энтропия диссоциации значительно снижена и предпочтительные ортогональные траектории не являются легкодоступными. Химия бензо[с]циннолин-5,6-диоксида и его производных практически не исследована, а для ди-*N*-оксидов пиридазинов, конденсированных с двумя гетероциклическими кольцами, не известна вообще. В данной работе нами получен 4,5-диоксо-4,5-дигидро-4 λ^4 ,5 λ^4 -бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-e]пиридазин **1** и исследована возможность его раскрытия до динитрозо дифуразанила с последующим превращением в бис-диазеноксиды дифуразанила в реакции Ковачича.²

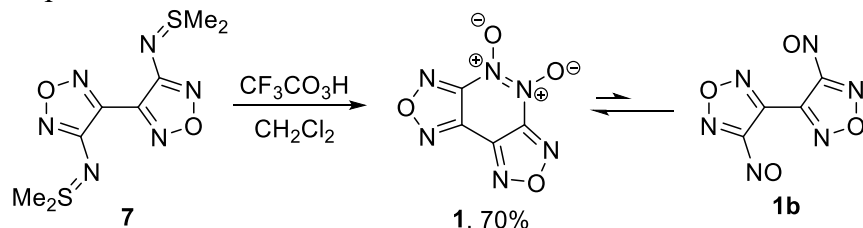
2,2'-Динитро-1,1'-биарилы и 2,2'-динитро-1,1'-бигетероарилы являются наиболее часто используемыми предшественниками для получения 4,5-диоксидов диарено -, дипиридо-и дитиенопиридазинов.³ Нами установлено, что обработка 4,4'-динитро-3,3'-би(1,2,5-оксадиазола) **2** различными восстановителями (NaBH₄, Ni/N₂H₄, цинковой пылью, H₂/Ni Raney) приводила к полному разложению дифуразана **2** с образованием сложной смеси, из которой индивидуальные соединения выделены не были. Поэтому мы решили использовать 4,4'-амино-3,3'-би(1,2,5-оксадиазол) **3** в качестве исходного соединения для синтеза 4,5-диоксо-4,5-дигидро-4 λ^4 ,5 λ^4 -бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-e]пиридазина **1**. Нами была подробно исследована реакция диаминодифуразанила **3** с кислотой Каро. В зависимости от соотношения перекиси водорода/серной кислоты и условий реакции были выделены четыре основных продукта. Наилучший общий выход нитрозосоединений был достигнут при проведении реакции при низкой температуре (10-15 °С). Одним из выделенных соединений оказался искомый ди-*N*-оксид **1**, правда выход его оказался невысоким и все наши попытки увеличить его оказались безуспешными.

Интересно, что два ранее неизвестных производных нитрозофуразанов **4** и **5** проявляли совершенно различную стабильность, по-видимому, из-за различия групп в

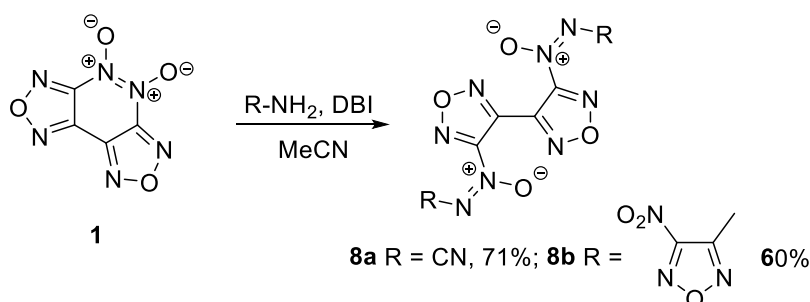
соседнем фуразановом кольце. 4-Амино-4'-нитрозо-3,3'-би(1,2,5-оксадиазол) **5** представляет собой стабильное соединение синего цвета, которое может храниться в морозильной камере в течение нескольких месяцев, и строение которого было доказано данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР-спектроскопии. Между тем, 4-нитро-4'-нитрозо-3,3'-би(1,2,5-оксадиазол) **4** оказался легкоплавким соединением синего цвета (т.пл. 55-57 °С), растворы которого в хлористом метиле при комнатной температуре медленно подвергались окислению с образованием 4,4'-динитро-3,3'-би(1,2,5-оксадиазола) **2**; его структура была подтверждена данными масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Нитрозофуразаны являются редкими соединениями; в литературе описаны только четыре соединения этого класса,⁴ между тем фуразаны, содержащие две нитрозогруппы, неизвестны вообще.



4,5-Диоксо-4,5-дигидро-4 λ^4 ,5 λ^4 -бис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-e]пиридазин **1**, светло-желтое твердое вещество, можно рассматривать как внутренний димер 4,4'-динитрозо-3,3'-би(1,2,5-оксадиазола) **1b**. Для разработки рационального способа его синтеза было исследовано окисление бис-сульфилимина **7**, который получается из диамин **3**.⁵ м-Перхлорбензойная кислота (mCPBA), обычно используемая при окислении сульфилиминов до нитрозогетероциклов, не реагировала с бис-сульфилимином **7**, а кислота Каро (H₂SO₅) окисляла его до 4,4'-динитро-3,3'-би(1,2,5-оксадиазола) **2**. Однако обработка дисульфилимина **7** перокситрифторуксусной кислотой (CF₃CO₂H) приводила к селективному образованию целевого ди-N-оксида **1** с высоким выходом.



Известно, что нитрозофуразаны реагируют с аминами и окислителем (чаще всего дибромизоциануратом, DBI) с образованием азоксипроизводных.^{4b,6} Обработка ди-N-оксида **1** цианамидом или 3-амино-4-нитро-1,2,5-оксадиазолом в присутствии DBI в ацетонитриле приводила к получению бис-дiazеноксидных производных **8** с высокими выходами.



Таким образом, нами синтезирован неизвестный ранее пиридазин-ди-N-оксид **1**, конденсированный с двумя электроноакцепторными фуразановыми кольцами. Впервые показано, что пиридазин-ди-N-оксидный цикл может вступать в реакцию Ковачича в качестве динитрозосоединения с образованием соответствующих бис-диазеноксидов. Описанная реакция может служить в качестве одностадийного метода одновременного введения двух диазеноксидных групп в гетероциклическое кольцо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beaudoin, D.; Wuest, J. D. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 258.
2. Troitskaya-Markova, N. A.; Vlasova, O. G.; Godovikova, T. I.; Zlotin, S. G.; Rakitin, O. A. *Mendeleev Commun.*, **2017**, *27*, 448.
3. Ohe, K.; Uemura, S.; Sugita, N.; Masuda, H.; Taga, T. *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 4169; (b) Whittleton, S. N.; Dunitz, J. D. *Acta Crystallogr. B*, **1982**, *38*, 2052; (c) Kempster, F. E.; Castle, R. N. *J. Heterocycl. Chem.*, **1968**, *5*, 583; (d) Kanoktanaporn, S.; MacBride, J. A. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1126; (e) Nonciaux, J.-C.; Guillard, R.; Laviron, É. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 3318.
4. Sheremetev, A. B.; Novikova, T. S.; Mel'nikova, T. M.; Khmel'nitskii, L. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1990**, *39*, 1073; (b) Khodot, E. N.; Svirskaya, L. G.; Chlenov, I. E.; *Russ. Chem. Bull.*, **1994**, *63*, 632; (c) Mel'nikova, T. M.; Novikova, T. S.; Khmel'nitskii, L. I.; Sheremetev, A. B. *Mendeleev Commun.*, **2001**, *11*, 30; (d) Batog, L. V.; Konstantinova, L. S.; Rozhkov, V. Yu. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, **54**, 1915.
5. Vlasova, O. G.; Rakitin, O. A.; Khmel'nitski, L. I. *Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci.*, **1992**, *41*, 1505.
6. Luk'yanov, O. A.; Smirnov, G. A.; Vasil'ev, A. M. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1990**, *39*, 1966; (b) Zlotin, S. G.; Luk'yanov, O. A. *Russ. Chem. Rev.*, **1993**, *62*, 143.

4,5-DIOXO-4,5-DIHYDRO-4 λ^4 ,5 λ^4 -BIS([1,2,5]OXADIAZOLO)[3,4-*c*:3',4'-*e*]PYRIDAZINE AS A SYNTHETIC EQUIVALENT OF 4,4'-DINITROSO-3,3'-BI(1,2,5-OXADIAZOLE)

Nadezhda A. Troitskaya-Markova, Olga G. Vlasova, Oleg A. Rakitin*

^a N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

*orakitin@ioc.ac.ru

The novel heterocyclic system - 4,5-dioxo-4,5-dihydro-4 λ^4 ,5 λ^4 -bis([1,2,5]oxadiazolo)[3,4-*c*:3',4'-*e*]pyridazine was synthesized; this pyridazine-di-N-oxide acts as a synthetic equivalent of dinitrosodifurazanyl affording bis-diazenoxides in the Kovacic reaction.

Key words: 1,2,5-oxadiazole, pyridazine-di-N-oxide, nitrosodifurazans, bis-diazenoxides, Kovacic reaction

НИТРОСУЛЬФОДИЕНЫ РЯДА ТИОЛЕН-1,1-ДИОКСИДА В РЕАКЦИЯХ С *N,N*- и *N,O*-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

А.Е. Рябинин,* И.Е. Ефремова

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

*kohrgpu@yandex.ru

Реакции 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксидов с *NN*-, *NO*-бинуклеофилами ряда гидразина и гидроксиламина направлены на разработку методов синтеза оригинальных гетероциклических соединений, содержащих наряду с сульфолановым кольцом цикла пирозолидина и изоксазолидина.

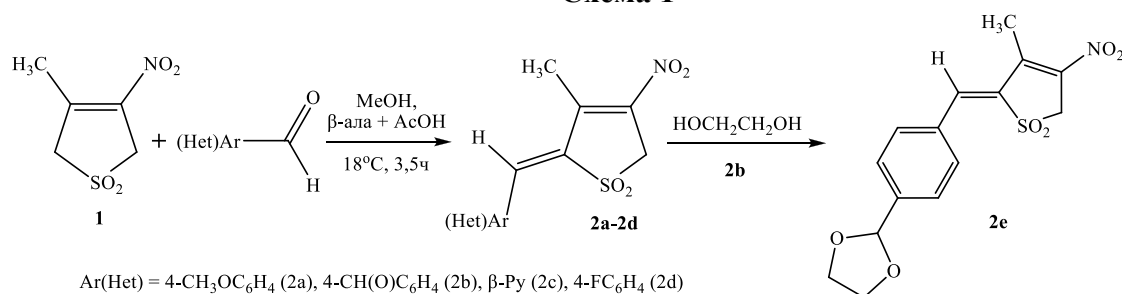
Ключевые слова: нитросульфолан, моонитросульфодиены, аддукт Михаэля, аннелированные бициклы

s-Транс-фиксированные моонитросульфодиены ряда тиолен-1,1-диоксида — 2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды (БНТД) **2a-2d** являются перспективными электрофильными субстратами, активно взаимодействующими с нуклеофильными реагентами по пути 1,4-присоединения с образованием аддуктов Михаэля (реакции с СН-кислотами, ароилгидразинами) [1,2], или по пути гетероциклизации с образованием конденсированных полициклических производных нитросульфолана (реакции с енолизирующимися СН-кислотами, гидразином, гидроксиламином и их замещенными) [3-5]. Отметим, что сульфолансодержащие полициклы, среди которых найдены биологически активные вещества [6,7], представляют практический интерес.

Настоящее исследование посвящено разработке способа получения новых представителей БНТД и исследованию их химического поведения в реакциях с *N,N*- и *N,O*-бинуклеофилами ряда гидразина и гидроксиламина.

В отличие от описанных ранее малоэффективных способов синтеза БНТД [1], предложенная нами методика позволяет получать ранее известные диены и новые представители ряда БНТД **2a-2d** с выходами 80-90% (схема 1). Конденсация 3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксида **1** с ароматическими альдегидами осуществлялась в растворе абсолютного метанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты и β-аланина в течение 3.5 ч при 18°C (схема 1). Диен **2e** получали посредством ацетальной защиты карбонильной группы соединения **3** этиленгликолем.

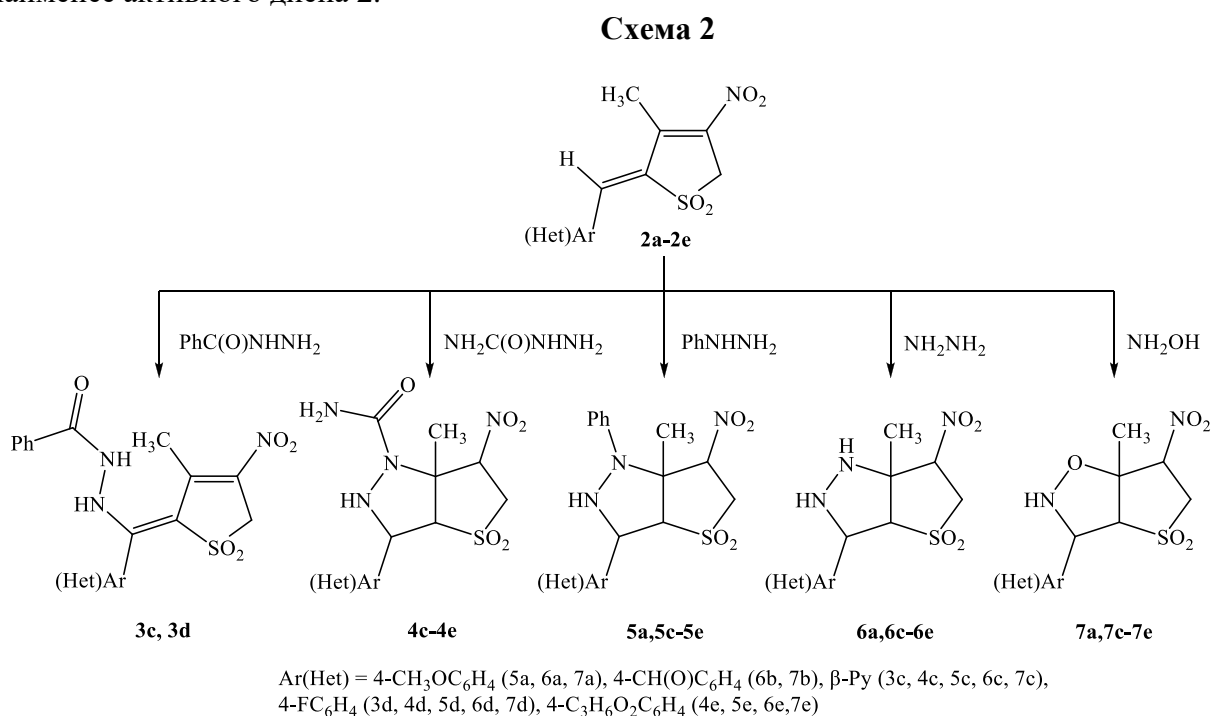
Схема 1



В реакциях с гидразином, гидроксиламином и их замещенными диены **2a,2c-2e** проявили высокую активность, при этом результат превращений зависел от основности реагентов и электрофильных свойств исходных субстратов.

В случае низкоосновного нуклеофила – гидразида бензойной кислоты – трансформация диенов **2c-2d** осуществлялась по пути 1,4-присоединения с образованием *aza*-аддуктов **3c,3d** (схема 2). БНТД **2a**, содержащий электронодонорный заместитель (*n*-C₆H₄OC₆H₄), с данным нуклеофилом не взаимодействовал.

Реакции диенов **2a,2c-2e** с более основными реагентами – семикарбазидом, фенолгидразином, гидразин гидратом, гидроксиламином – протекали по схеме тандемного процесса, включающего начальную стадию нуклеофильного присоединения реагента по 1,4-положениям диенов с образованием *aza*-аддуктов и их последующую гетероциклизацию, с образованием бициклических конденсированных структур – сульфоланопиразолидинов **4-6** и сульфоланоизоксазолидинов **7**, выделяемых в виде индивидуальных диастереомеров с синтетически значимыми выходами (схема 2). Отметим, что увеличение активности реагентов способствовало синтезу бициклов **5-7** даже на основе наименее активного диена **2**.



Строение всех синтезированных соединений **2-7** принято на основании данных ЯМР (¹H, ¹³C{¹H}, ¹H-¹³C НМРС, ¹H-¹³C НМВС), ИК спектроскопии, их состав подтвержден элементным анализом.

В целом, синтезированные нами новые представители ряда -2-бензилиден-3-метил-4-нитро-3-тиолен-1,1-диоксиды оказались эффективными субстратами, на основе которых получены новые конденсированные бициклические производные нитросульфолана, содержащие кольца пиразолидина или изоксазолидина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берестовицкая В. М., Селиванова М. В., Вакуленко М. И., Ефремова И. Е., Беркова Г. А., *Журн. орган. химии*, **2009**, *45*, 1818-1821.
2. Серебрянникова А. В., Лапшина Л. В., Ефремова И. Е., Гуржий В. В., Рябинин А. Е. *Журн. общ. химии*, **2018**, *88*, 1291-1296.
3. Berestovitskaya V. M., Efremova I. E., Lapshina L. V., Serebryannikova A. V., Gurzhiy V. V., Abzianidze V. V., *Mend. Comm.* **2015**, *25*, 191-192.
4. Ефремова И. Е., Серебрянникова А. В., Лапшина Л. В., Гуржий В. В., Берестовицкая В. М., *Журн. общ. химии*, **2016**, *86*, 481-488.

5. Берестовицкая В. М., Ефремова И. Е., Серебрянникова А. В., Лапшина Л. В., Гуржий В. В., *Химия гетероцикл. соединений*, **2018**, 54, 76-82.
6. Patil S. T., *Nature Medicine*, **2007**, 13, 1102-1107.
7. Brant M. G., *Organic Letters*, **2012**, 14, 5876-5879.

THIOLENE-1,1-DIOXIDE SERIES NITROSULPHODIENES IN REACTIONS WITH N,N- AND N,O-BINUCLEOPHILES.

A.E. Ryabinin,* I.E. Efremova

Herzen State Pedagogical University of Russia
*kohrgpu@yandex.ru

Reactions of 2-benzylidene-3-methyl-4-nitro-3-thiole-1,1-dioxides with N,N- and N,O-binucleophiles of hydrazine and hydroxylamine series are aimed at development of methods of synthesis of original heterocyclic compounds containing pyrazolidine and isoxazolidine cycles along with sulfolane ring.

Key words: *nitrosulpholane, mononitrosulphodienes, Michael adduct, annulated bicycles*

ЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИНИТРОПАРАФИНОВ И ПОЛИНИТРАМИНОВ

А.Н. Гафаров, Л.Н. Садыков*

Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ),
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68.

*lainer92@yandex.ru

Проанализированы экспериментально установленные значения энтальпии образования моно- и поли-нитроалканах. Установлена эмпирическая зависимость энергии индукционного взаимодействия (E_I) двух нитрогрупп в виде функциональной зависимости от количества углеродных атомов (n), отделяющих нитрогруппы. Рассчитана энтальпия образования полинитропарафинов. Установлен термохимический вклад вторичной нитраминной группы в кристаллических диалкилнитраминах и предложена эмпирическая формула расчета энтальпии образования полинитраминов.

Ключевые слова: термохимия, нитропарафины, индукционные взаимодействия

Стандартная энтальпия образования является одним из наиболее важных характеристик полинитроалканов, определяющих целесообразность их синтеза и практического применения. Квантово-химические расчеты термохимических свойств полинитроалканов весьма сложны и малоприспособлены для прикладных исследований. Прогнозирование энтальпии образования полинитроалканов с помощью аддитивных термохимических вкладов структурных фрагментов и группировок дает удовлетворительные результаты только для моонитроалканов и простейших представителей полинитроалканов. Применение данного метода для прогнозирования энтальпии образования полинитроалканов сложной структуры возможно только при оценке энергии индукционных взаимодействий нитрогрупп.

Анализ экспериментально установленных значений энтальпии образования моно- и поли-нитроалканов на основе принципов ЛСЭ и закономерностей индукционных взаимодействий позволил установить эмпирическую зависимость энергии индукционного взаимодействия (E_I) двух нитрогрупп в виде функциональной зависимости от количества углеродных атомов (n), отделяющих нитрогруппы. $E_I = E_0Kn$, где E_0 - термохимическая константа отражающая энергию индукционного взаимодействия нитрогрупп, K - коэффициент снижения энергии индукционного взаимодействия двух нитрогрупп в алифатических полинитросоединениях при увеличении величины n на одну единицу. Установленные на основе экспериментально найденных величин $\Delta H_f^0(ж)$ значения E_0 и K соответственно равны 114,1 кДж/моль и 0,43 кДж/моль.

Общий энергетический вклад индукционных взаимодействий нитрогрупп в энтальпию образования полинитроалканов равна сумме энергий всех независимых индукционных взаимодействий двух нитрогрупп. Энтальпия образования полинитропарафинов равна алгебраической сумме аддитивных термохимических вкладов структурных фрагментов и энергий индукционных взаимодействий в соответствии с общей формулой:

$\Delta H_f^0(ж) = a(-48,1) + b(-25,5) + c(-5,4) + d(+14,6) + e(-69,1) + 114,1 \cdot \sum f \cdot 0,43n$ (кДж/моль),
где a, b, c, d - соответственно количество в молекуле группировок $-CH_3, >CH_2, \equiv CH, >C<$;
 e - количество нитрогрупп; f - количество индукционных взаимодействий с одинаковым

значением n . На примере семи полинитроалканов сложной структуры выявлено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений энтальпий образования, что позволяет рекомендовать разработанную методику при решении прикладных задач по синтезу и применению полинитропарафинов.

Установлен термохимический вклад вторичной нитраминной группы в кристаллических диалкилнитраминах и предложена эмпирическая формула расчета энтальпии образования полинитраминов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко, Ю.К. Кнобель. Термохимия нитросоединений. Наука, М., 1970, 168 с.
2. С.С. Новиков, Г.А. Швейхгеймер, В.В. Севостьянова, В.А. Шляпочников. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. Химия, М., 1974, 416 с.
3. Н.Д. Лебедева, В.А. Пальм, П.М. Гутнер. Реакционная способность органических соединений. 6, 1, 84-113.
4. А.Н. Гафаров, Л.Н. Садыков. Вестник Технологического университета, 2018, 3, 5-7.

EMPIRICAL METHODS OF PREDICTION ENTHALPIA OF EDUCATION OF POLYNITROPARAFINS AND POLYNITROAMINES

A.N. Gafarov, L.N. Sadykov*

Kazan National Research Technological University (KNRTU)

*lainer92@yandex.ru

The experimentally established values of the enthalpy of formation of mono- and polynitroalkanes are analyzed. An empirical dependence of the energy of induction interaction (EI) of two nitro groups in the form of a functional dependence on the number of carbon atoms (n) separating the nitro groups is established. The enthalpy of formation of polynitroparaffins was calculated. The thermochemical contribution of the secondary nitramine group to crystalline dialkyl nitramines is established and an empirical formula for calculating the enthalpy of formation of polynitramines is proposed.

Key words: *thermochemistry, nitroparaffin, induction of interaction*

5-АМИНО-3,4-ДИНИТРОПИРАЗОЛ – КЛЮЧЕВОЙ СИНТОН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛО[1,5-*a*]ПИРИМИДИНОВ

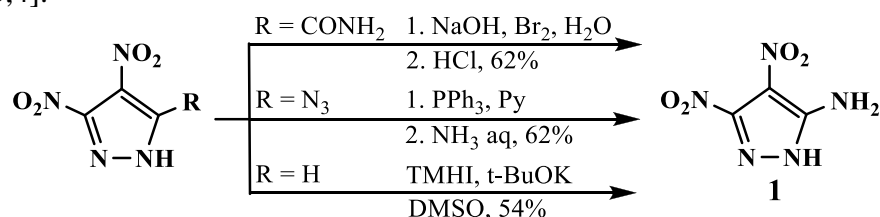
Т.К. Шкинева, И.А. Вацадзе, И.Л. Далингер*

Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47
*dalinger@ioc.ac.ru

На основе 5-амино-3,4-динитропиразола получен ряд динитропиразолоазинов - потенциальных энергоемких соединений и биологически активных веществ. На примере модельного 5,7-диметил-2,3-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидина показано, что замещение 2-нитрогруппы под действием *N*-, *S*- и *O*-нуклеофилов является эффективным методом функционализации пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов.

Ключевые слова: 5-амино-3,4-динитропиразол, пиразоло[1,5-*a*]пиримидины, пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазины, нитрогруппа, нуклеофильное замещение

Сравнительно недавно синтезированный нами 5-амино-3,4-динитропиразол (**1**) [1], представляет интерес как малочувствительное ВВ благодаря наличию в молекуле *S*-связанных amino- и нитрогрупп [2]. Поэтому продолжается поиск новых методов его получения [3,4].

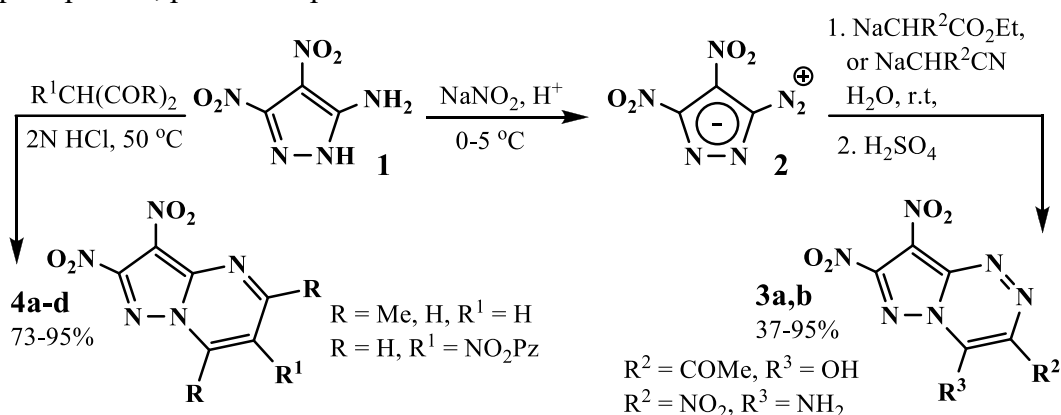


В тоже время, наличие реакционноспособных amino- и нитрогрупп позволяют рассматривать пиразол **1**, в качестве ценного синтона для получения широкого круга соединений этого ряда. Так, аминогруппа пиразола **1** легко диазотируется с образованием стабильного 5-диазо-3,4-динитропиразола **2**. Азосочетание бетаина **2** с метиленактивными карбонильными соединениями приводит к образованию соответствующих пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов **3a,b**, в том числе производного **3b** [3], по энергетическим параметрам сравнимого с НМХ, но менее чувствительного к механическим воздействиям и более термостабильного [4]. Наличие NH_2 -группы рядом с незамещенным атомом азота цикла позволяет использовать пиразол **1** в качестве перспективного интермедиата для синтеза и других аннелированных пиразолосодержащих соединений, в том числе производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидина **4a-d** [3].

Следует отметить, что аннелированные системы **3** и **4** входят в структуру различных биологически активных соединений. Гетероциклы на основе пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов проявляют противогрибковую [5], противовирусную [6] и антимикробную [7] активность. Физиологическая активность производных пиразоло[1,5-*a*]пиримидина еще более разнообразна, и в области медицинской химии они являются привелигированными соединениями [7,8]. Поэтому поиск новых методов синтеза соединений этого ряда является актуальной задачей.

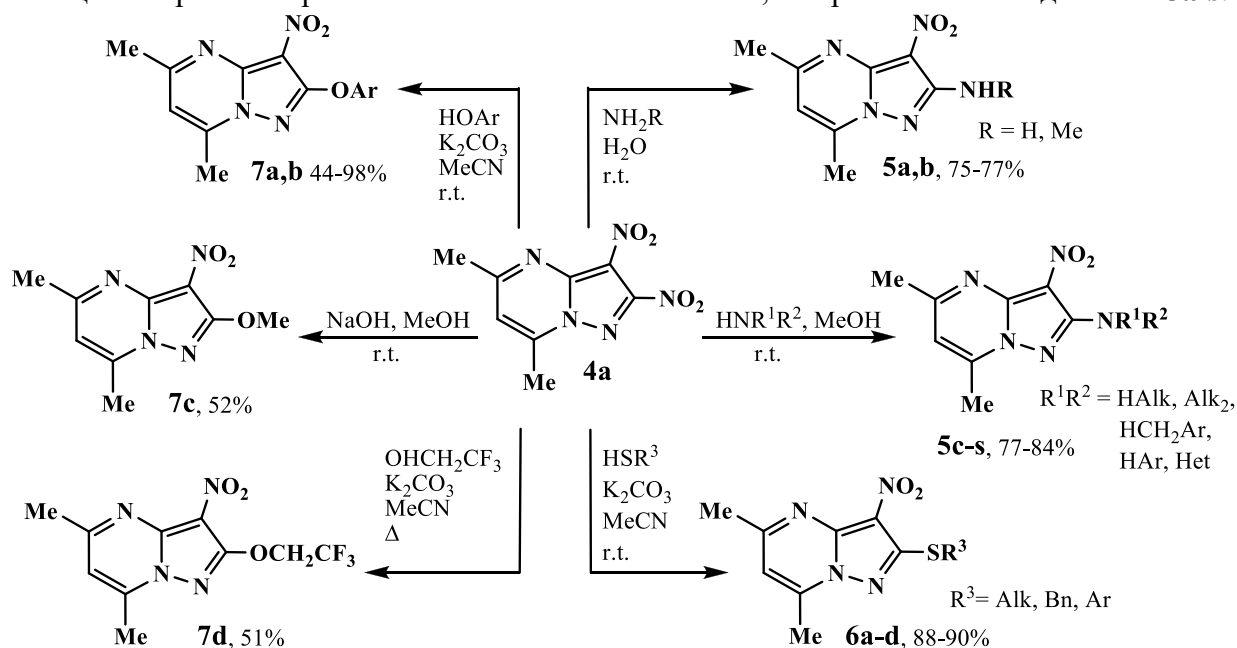
Наличие структурах **3** и **4** двух «орто»-нитрогрупп, аналогично 3,4-динитропиразолам, создает дополнительные возможности модификации этих соединений с помощью нуклеофильного замещения [9]. В тоже время, изучение нуклеофильного

замещения в гетероциклических системах, содержащих аннелированный фрагмент динитропиразола, ранее не проводилось.



На примере модельного 5,7-диметил-2,3-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидина **4a** нами подробно исследованы реакции 2,3-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидинов с широким кругом гетероатомных нуклеофилов [10].

В качестве *N*-нуклеофилов были использованы амины различных классов: аммиак, метиламин, алифатические первичные и вторичные амины, бензиламины, ариламины и имидазол. Реакция проводилась с использованием избытка *N*-нуклеофила, в воде или метаноле при комнатной температуре в течение 6–18 ч. Во всех случаях нуклеофильное замещение протекает региоселективно – в положение 2, с образованием соединений **5a-s**.



В столь же мягких условиях происходит взаимодействие пиразолопиримидина **4a** с *S*-нуклеофилами, фенолами и метилатом натрия. Для *S*-нуклеофилов и фенолов реакция проводилась в ацетонитриле при комнатной температуре в присутствии K_2CO_3 в качестве основания. Продукты замещения **6a–d** образуются за 7 ч. В случае фенолов время реакции слегка увеличивается до 10–12 ч. Взаимодействие соединения **4a** с метилатом натрия, полученным *in situ* в метаноле добавлением 1 эквивалента NaOH , через 5 ч приводит к продукту **7c**. Реакция с трифторэтанолом протекает существенно медленнее, даже после 16 ч перемешивания при комнатной температуре в реакционной смеси присутствует исходный пиразолопиримидин **4a**, поэтому реакционную смесь кипятили в течение 5 ч.

Следует отметить, что в 5,7-диметил-2,3-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидине **4a** нуклеофильное замещение протекает селективно и аналогично замещению в

моноциклических 3,4-динитропиразолах, хотя подвижность нитрогруппы в аннелированном пиразольном цикле намного выше.

Таким образом, нами предложен метод синтеза широкого круга пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов на основе селективного нуклеофильного замещения нитрогруппы в 2,3-динитропиразоло[1,5-*a*]пиримидинах, полученных циклизацией 5-амино-3,4-динитропиразола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Далингер И.Л., Черкасова Т.И., Попова Г.П., Шкинева Т.К., Вацадзе И.А., Шевелев С.А., Канищев М.И. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, 404–406.
2. 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, 789–792.
3. Далингер И.Л., Вацадзе И.А., Шкинева Т.К., Попова Г.П., Уграк Б.И., Шевелев С.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2010**, 1589–1595.
4. Schulze M.C., Scott B.L., Chavez D.E. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 17963–17965.
5. Kurasawa Y., Kanoh M., Kamigaki Y., Okiyama M., Takada A., Okamoto Y. *J. Heterocycl. Chem.*, **1988**, 25, 1015–1018.
6. Русинов В.Л., Уломский Е.Н., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2008**, 967–995.
7. Al-Adiwish W.M., Tahir M.I.M., Siti-Noor-Adnalizawati A., Hashim S.F., Ibrahim N., Yaacob W.A. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, 64, 464–476.
8. Cherukupalli S., Karpoornath R., Chandrasekaran B., Hampannavar G.A., Thapliyal N., Palakollu V.N. *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, 126, 298–352.
9. (a) Шкинева Т.К., Корманов А.В., Болдинова В.Н., Вацадзе И.А., Далингер И.Л. *Химия гетероцикл. соединений*, **2018**, 703–709; (b) Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K., Porova G.P., Shevelev S.A., Nelyubina Y.V. *J. Heterocycl. Chem.*, **2013**, 59, 911–924; (c) Шкинева Т.К., Далингер И.Л., Вацадзе И.А., Корманов А.В., Шевелев С.А. *Изв. АН Сер. Хим.*, **2012**, 464–465; (d) Далингер И.Л., Вацадзе И.А., Шкинева Т.К., Кортусов И.О., Попова Г.П., Качала В.В., Шевелев С.А. *Изв. АН Сер. Хим.*, **2010**, 1739–1743.
10. Shkineva T.K., Vatsadze I.A., Dalinger I.L. *Mendeleev Commun.*, **2019**, 29, 429–431.

5-AMINO-3,4-DINITROPURAZOLE – A KEY SYNTHON FOR OBTAINING FUNCTIONALLY SUBSTITUTED PYRAZOLO[1,5-*a*]PYRIMIDINES

Tatyana K. Shkineva, Irina A. Vatsadze, Igor L. Dalinger*

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

*dalinger@ioc.ac.ru

On the basis of 5-amino-3,4-dinitropyrazole received a number of dinitropyrazoloazines - potential high energy compounds and biologically active substances. On the model of 5,7-dimethyl-2,3-dinitropyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine is shown that substitution of the 2-positioned nitro group under the action of *N*-, *S*- and *O*-nucleophiles is an effective method for functionalization of pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidines.

Key words: 5-amino-3,4-dinitropyrazole, pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidines, pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4]triazines, nitro group, nucleophilic substitution

СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ЭНЕРГОЁМККИХ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ

В.А. Тартаковский, П.В. Булатов, Д.Б. Виноградов,* Е.Ю. Петров

*Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, 47.*

**lab42@mail.ru*

Предложена методология синтеза солевых соединений с высоким содержанием водорода, оптимальным образом сочетающие высокие энергетические характеристики с приемлемыми эксплуатационными свойствами веществ. Особое внимание уделено технологичности синтеза, включая доступность исходных веществ, их стоимость и возможность использования стандартного оборудования. Исследование было сосредоточено на синтезе катионной части солей. Это позволяло, получив новый катион, иметь в своём распоряжении целый набор соединений, варьируя стандартные эксплозифорные анионы, используемые в настоящее время на практике (нитраты, перхлораты, динитрамиды, азиды и т.д.).

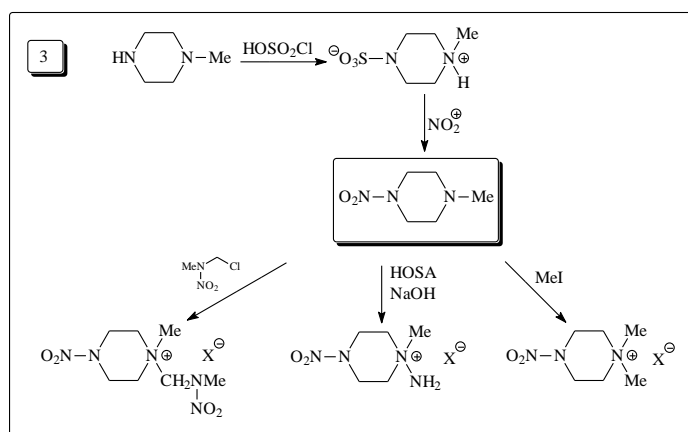
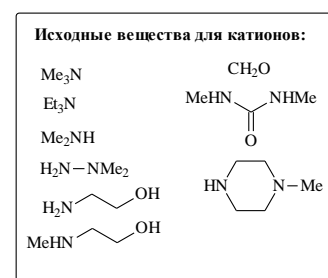
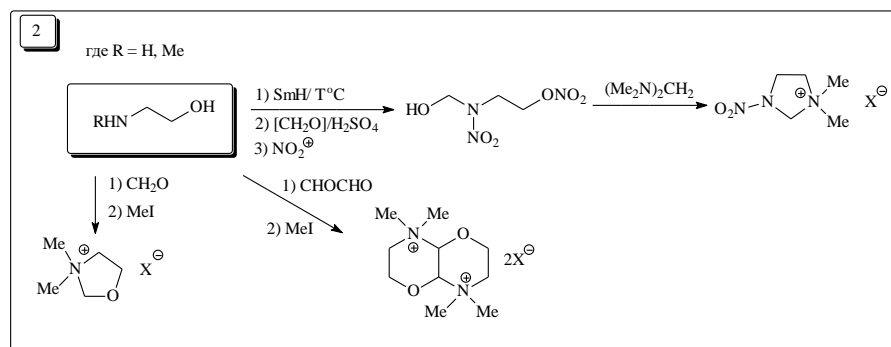
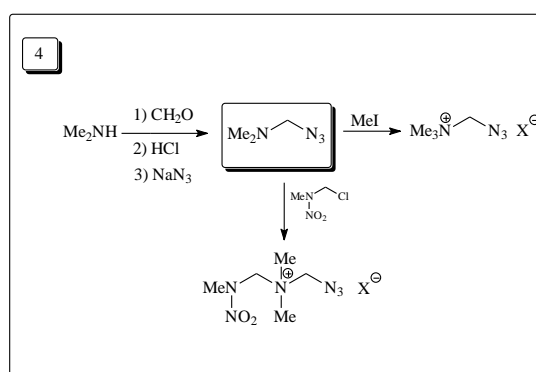
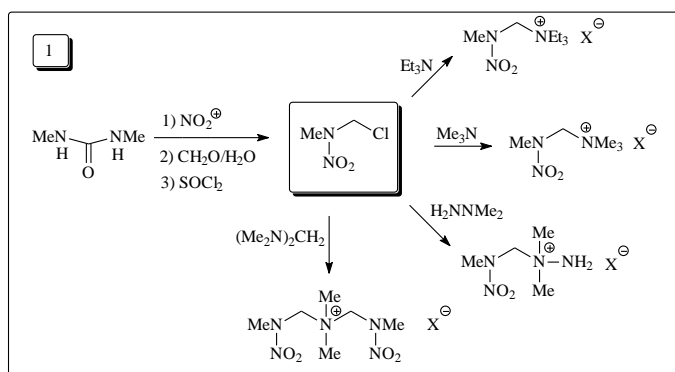
Ключевые слова: четвертичные основания, алкиламины, гидразины, нитрамины, кватернизация

Отправной идеей работы было, на основе доступных промышленно производимых веществ, представленных на схеме, разработать синтез набора полифункциональных синтонов для последующего гибкого дизайна широкого ряда энергоёмких структур содержащих функциональные группы, такие как нитраминные, в сочетании с четвертичными аммониевыми/гидразониевыми солевыми заместителями ряда эксплозафорных кислот. Далее, на основе полученных полиазотистых энергоёмких органических солей выявить взаимосвязь «структура-свойство».

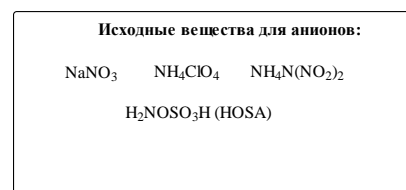
Разработан ряд гибких синтетических методов (1-4) позволивших получать, в 2-4 стадии с хорошими выходами, целевые структуры линейного и циклического строения, содержащие четвертичные аммониевые либо гидразониевые солевые фрагменты наряду с нитраминными, азидными и другими заместителями.

Представленными методами получен обширный ряд солей азотной, хлорной, динитразовой и других кислот. Сочетая в себе высокое содержание водорода с достаточным кислородным балансом и удовлетворительной теплотой образования, эти соединения стабильны как в конденсированном виде, так и водных, водно-спиртовых, водно-ацетонитрильных и т.д. растворах. Кроме того, термостабильность большинства вновь полученных соединений вполне приемлема – температуры начала их интенсивного разложения находятся в области от 180 °С и выше.

Таким образом, соединения по комплексу физико-химических свойств, могут найти применение в качестве высоководородных компонентов различных метательных составов, не снижающих общую теплоту образования состава и его плотность. Кроме того, возможность растворения их в воде или в системе вода/спирт, в сочетании с гидролитической стабильностью, открывает возможность применения этих структур в жидких водоосновных монотопливных метательных системах в качестве основного носителя энергетики.



где X[⊖] = Cl[⊖] (Br[⊖]), NO₃[⊖], ClO₄[⊖], N(NO₂)₂[⊖]



- Предложены новые функционализированные соли четвертичных азотистых оснований в качестве энергоёмких водородсодержащих компонентов СТРТ.
- На основе промышленно производимых исходных соединений, разработан ряд гибких методов дизайна широкого набора энергоёмких структур содержащих функциональные группы, такие как нитраминные или азидные в сочетании с четвертичными аммониевыми и гидразониевыми солевыми заместителями эксплозафорных кислот.
- Разработанными методами, синтезирован и описан обширный ряд солей функционализированных четвертичных азотистых оснований.
- Некоторые представители синтезированной гаммы солей, по комплексу свойств, могут представлять интерес в качестве потенциальных компонентов СТРТ.

Работа проведена при поддержке РФФИ, грант № 16-29-01017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тартаковский В.А., Булатов П.В., Петров Е.Ю., Виноградов Д.Б. *Боеприпасы и спецхимия* **2019**, №3, с. 5, инв. №2247с.
2. Тартаковский В.А., Булатов П.В., Петров Е.Ю., Виноградов Д.Б. *Химия гетероциклических соединений* **2020**, 56, (в печати).

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED ENERGETIC QUATERNARY NITROGEN SALTS

V.A. Tartakovsky, P.V. Bulatov, D.B. Vinogradov,* E.Yu. Petrov

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

**lab42@mail.ru*

Methods are proposed for the synthesis of salt compounds with a high hydrogen content that optimally combine high energy characteristics with acceptable operational properties of substances. Particular attention is paid to the manufacturability of the synthesis, including the availability of starting materials, their cost and the possibility of using standard equipment. We focused on the synthesis of the cationic part of salts. This allowed, having obtained a new cation, to have at its disposal a whole set of compounds, varying the standard explosive anions currently used in practice (nitrates, perchlorates, dinitramides, azides, etc.).

Key words: *quaternary bases, alkylamines, hydrazines, nitramines, quaternization*

СТАБИЛЬНАЯ КАЛИЕВАЯ СОЛЬ НИТРОАЦЕТОНИТРИЛА В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.К. Воинков,^{a,*} Е.Н. Уломский,^{a,b} В.Л. Русинов^{a,b}

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

^b Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20

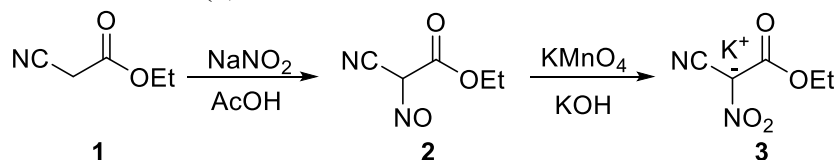
*voinkov-egor@mail.ru

В работе сообщается о разработке простого и безопасного метода получения нитроацетонитрила в форме стабильной калиевой соли и ее применении для синтеза 3-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, которые рассматриваются в качестве перспективных биологически активных соединений.

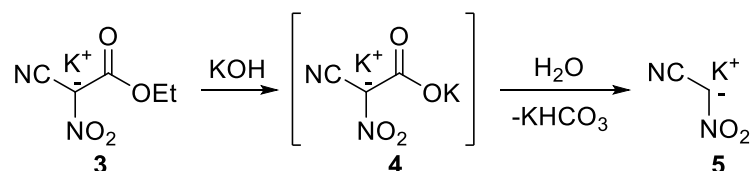
Ключевые слова: нитроацетонитрил, азоло[5,1-с][1,2,4]триазины, стабильность

Одной из проблем органического синтеза является нестабильность некоторых ключевых высокореакционных соединений, что делает невозможным их хранение. В ряде случаев создание таких соединений является быстрой и нетрудоемкой операцией, исключая потребность в хранении: их получают непосредственно перед расходом или генерируют в реакционной смеси и используют *in situ*. К такой категории можно отнести большинство солей диазония и гидротриоксиды, дегидроарены. Затруднения вызывает синтез нестабильных веществ, сопровождаемый фактором взрывоопасности и требующий больших временных затрат. К таким соединениям, содержащим в составе молекулы одновременно нуклеофильные и электрофильные реакционноспособные центры, относятся ряд нитросоединений: нитроацетальдегид, метазоновая кислота и нитроацетонитрил. При всем очевидном потенциале в качестве синтетического «строительного» элемента нитроацетонитрил незаслуженно редко используется в органическом синтезе и представлена немногочисленными примерами. Основной причиной тому является низкая термодинамическая стабильность этого соединения [1], а также большая трудоемкость его синтеза. Таким образом, создание стабильной формы нитроацетонитрила и разработка методов ее синтеза является актуальной задачей.

Для синтеза стабильной калиевой соли нитроацетонитрила был использован коммерчески доступный циануксусный эфир (1). Его нитрозирование [2] и окисление нитрозициануксусного эфира (2) приводит к образованию калиевой соли нитроциануксусной кислоты (3) [3].



При щелочном гидролизе соединения (3) в мягких условиях происходит омыление сложноэфирной группы и получению дикалиевой соли нитроциануксусной кислоты (4), нестабильной в водном растворе. Калиевая соль нитроацетонитрила (5) была получена щелочным гидролизом соединения (3) без выделения дикалиевой соли (4).



Нитроацетонитрил является перспективным нитросинтоном в синтезе органических и гетероциклических соединений. В настоящей работе он был применен для синтеза 3-нитро-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. Метод получения азолотриазинов принадлежит к наиболее распространенному способу: диазотирование различных аминоазолов (6), азосочетание образующихся солей диазония (7) с калиевой солью нитроацетонитрила (5) и термическая циклизация гидразонов (8) в соответствующие 3-нитро-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазины (9).

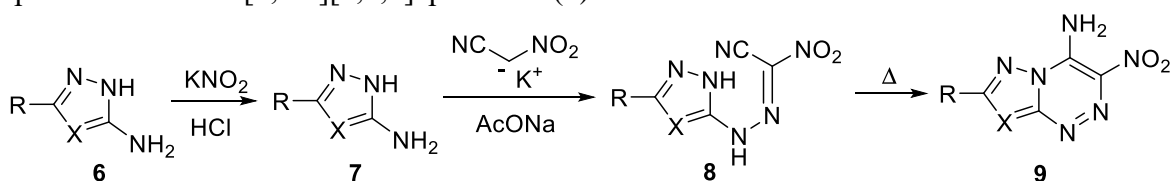


Таблица 1. Синтез 3-нитро-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазины (9).

Соединения 6-9	X	R
a	N	H
b	N	Me
c	N	SMe
d	N	F ₃ C
e	N	β-Py
f	N	SH
g	CCOOEt	H
h	CCN	H
i	CCOOEt	SMe
j	CCN	SMe

Полученные азоло[5,1-с][1,2,4]триазины имеют структурное сходство с биогенными пуринами и известными эффекторами аденозиновых A_{2A} рецепторов, поэтому могут рассматриваться в качестве перспективных биологически активных соединений.

Таким образом, был разработан простой, эффективный и безопасный способ синтеза стабильной калиевой соли нитроацетонитрила, с ее участием были синтезированы 3-нитро-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазины.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-13-01096.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Asahrara H., Muto K., Nishiwaki N. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 6522-6528.
- Murray A., Williams D. L. *Organic syntheses with isotopes. Part 1*. Michigan: Interscience Publishers, **1958**.
- Voinkov E. K., Ulomskiy E. N., Rusinov V. L., Savateev K. V., Fedotov V. V., Gorbunov E. B., Isenov M. L., Eltsov O. S. *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 172-173.

**STABLE NITROACETONITRILE POTASSIUM SALT
IN SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLES**

E.K. Voinkov,^{a*} E.N. Ulomsky,^{a,b} V.L. Rusinov^{a,b}

^a *Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin. 620002,
Russian Federation, Yekaterinburg, Mira St., 19*

^b *Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Division, Russian Academy of Sciences, 620990,
Russian Federation, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy St., 22*

*voinkov-egor@mail.ru

The paper reports on the development of a simple and safe method for producing nitroacetonitrile in the form of a stable potassium salt and its use for the synthesis of 3-nitroazolo [5,1-c][1,2,4]triazines, which are considered as biologically active compounds .

Key words: *nitroacetonitrile, azolo[5,1-c][1,2,4]triazines, stability*

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-АЦЕТИЛ-1-НИТРО-4-ФЕНИЛ-1,3-БУТАДИЕНА С 4-МЕТИЛ(ХЛОР)ТИОФЕНОЛАМИ

В.С. Зеленская, Р.И. Байчурин, В.Д. Сергеев, С.В. Макаренко*

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

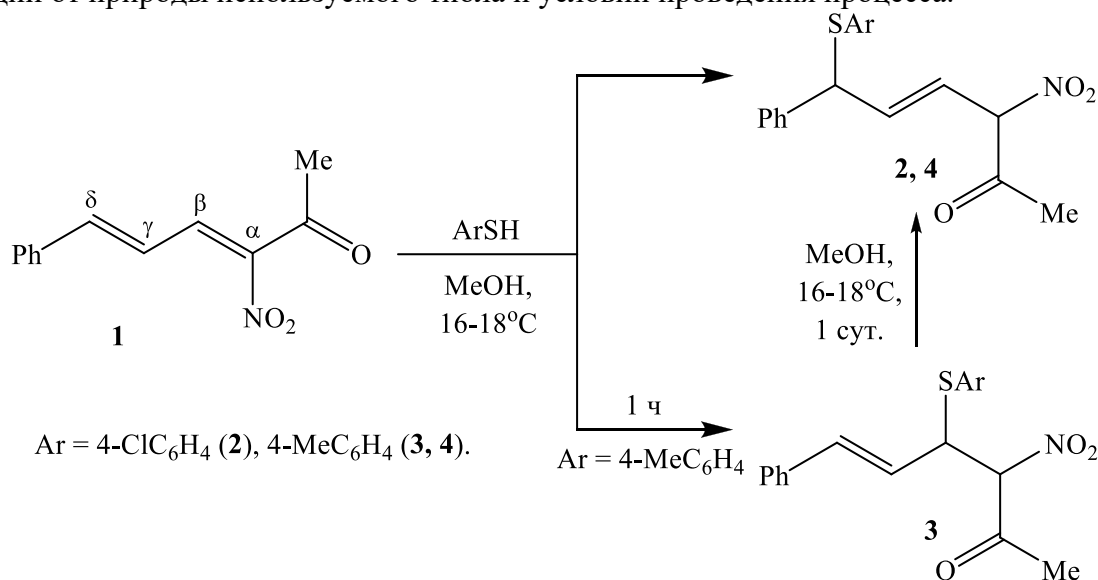
*kohrgpu@yandex.ru

Взаимодействие 1-ацетил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена с 4-метил- и 4-хлортиофенолом в зависимости от природы используемого *S*-нуклеофила и времени выдержки приводит к образованию продуктов 1,4- или 1,6-присоединения по диеновой системе, строение которых доказано данными методов ИК и ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии.

Ключевые слова: нитродиенон, тиофенол, нуклеофильное присоединение

В последнее десятилетие возрастает интерес к химии карбонил- [1] и нитросодержащих диенов [2], что, несомненно, связано с их богатыми синтетическими возможностями. Присутствие в молекулах этих веществ двух сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей делает их удобными моделями для исследования проблем региоселективности реакций нуклеофильного присоединения. Известно, что 1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиен и 2-нитро-5-фенил-2,4-пентадиен в реакциях с представителями *S*-нуклеофилов (бензилтиолами, метилмеркаптоацетатом, тиоуксусной кислотой) легко образуют продукты 1,4-присоединения (атака в β -положение по отношению к нитрогруппе) [3, 4].

Изученное нами взаимодействие препаративно доступного 1-ацетил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена [5] с 4-метил- и 4-хлортиофенолом выявило зависимость результата реакций от природы используемого тиола и условий проведения процесса.



Оказалось, что выдержка нитродиена **1** с 4-хлортиофенолом в течение 1 ч (выход 41%) или 1 сут. (выход 49%) завершается выделением продукта 1,6-присоединения **2** (атака в δ -положение по отношению к нитрогруппе). В тоже время, в реакции нитродиена **1** с 4-метилтиофенолом при выдержке 1 ч образуется продукт 1,4-присоединения **3** (выход 82%), а при выдержке в течение 1 сут. – продукт 1,6-присоединения **4** (выход 76%).

Следует отметить, что при выдержке индивидуального продукта 1,4-присоединения **3** в растворе метанола в течение 1 суток наблюдается его превращение в продукт 1,6-присоединения **4**.

Строение впервые полученных веществ **2-4** подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии. Так, в их ИК спектрах присутствуют полосы поглощения валентных колебаний несопряженных нитро- ($1561\text{-}1564$ и 1360 см^{-1}) и карбонильной ($1738\text{-}1741\text{ см}^{-1}$) групп.

Судя по данным спектроскопии ЯМР ^1H , *S*-аддукты **2-4** являются диастереооднородными. Значение константы спин-спинового взаимодействия сигналов протонов C^5H и C^6H свидетельствует о *транс*-конфигурации стирольного фрагмента аддукта **3** (рис. 1).

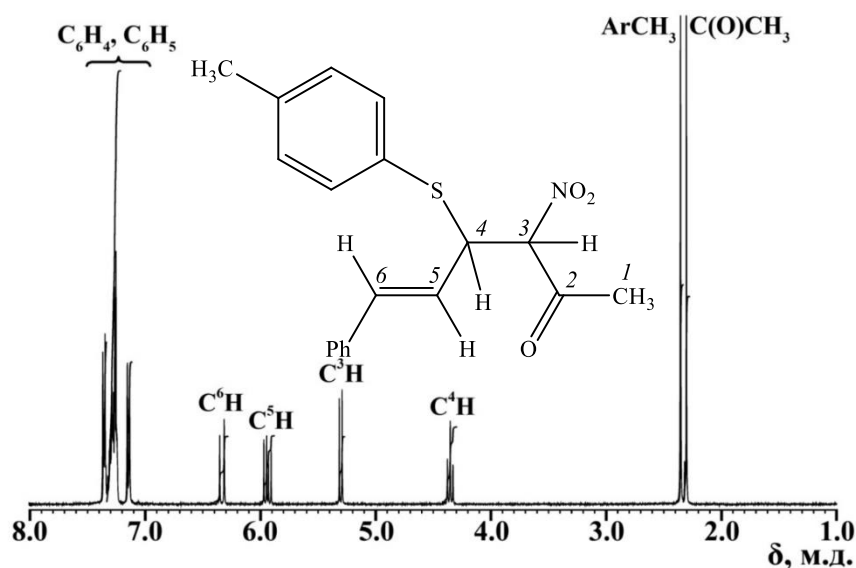


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) продукта **3**.

В спектре ЯМР ^1H региоизомера – продукта 1,6-присоединения **4** (рис. 2), закономерно, изменяется положение сигналов протонов C^4H , C^5H и C^6H и синглета протонов метильной группы ацетильного фрагмента (рис. 2).

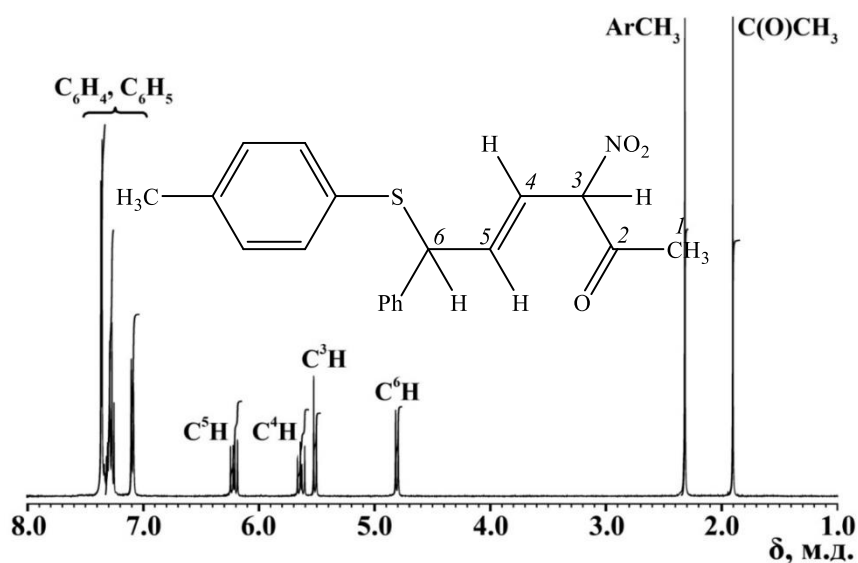


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) продукта **4**.

В спектрах ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ соединений **2-4** присутствуют сигналы всех атомов углерода.

Правильность отнесения сигналов протонов и ядер атомов углерода в спектре ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ соединений **2-4** подтверждают результаты ^1H - ^{13}C НМРС и ^1H - ^{13}C НМВС экспериментов.

Таким образом, нами показано, что взаимодействие 1-ацетил-1-нитро-4-фенил-1,3-бутадиена с 4-метил- и 4-хлортиофенолом в зависимости от природы используемого *S*-нуклеофила и времени выдержки приводит к образованию продуктов 1,4- или 1,6-присоединения по диеновой системе.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Csáký A.G., de la Herrána G., Murcia M.C. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 4080-4102.
2. Ballini R., Araújo N., Gil M.V., Román E., Serrano J.A. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 3493- 3515.
3. Kowalczyk R., Nowak A.E., Skarzewski J. *Tetrahedron Asymmetry*, **2013**, 24, 505-514.
4. Yang W., Du D.-M. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 6876-6884.
5. Байчурин Р. И., Ализада Л. М., Абоскалова Н. И., Макаренко С. В. *ЖОХ*, **2018**, 88, 39-44.

FEATURES OF THE INTERACTION OF 1-ACETYL-1-NITRO-4-PHENYL-1,3-BUTADIENE WITH 4-METHYL(CHLORO)THIOPHENOLS

Veronika S. Zelenskaya, Ruslan I. Baichurin, Vladislav D. Sergeev, Sergey V. Makarenko*

Herzen State Pedagogical University of Russia

*kohrgpu@yandex.ru

The interaction of 1-acetyl-1-nitro-4-phenyl-1,3-butadiene with 4-methyl- and 4-chlorothiophenol, depending on the nature of the *S*-nucleophile used and the exposure time, leads to the formation of 1,4- or 1,6 -additions according to the dienone system, the structure of which is proved by the data of IR and ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy.

Key words: nitrodienon, thiophenol, nucleophilic addition

СИНТЕЗ 2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛНИТРАМИНОВ ЧЕРЕЗ ТРИФТОРАЦЕТАТ 2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТАНОЛА

И.Н. Зюзин*

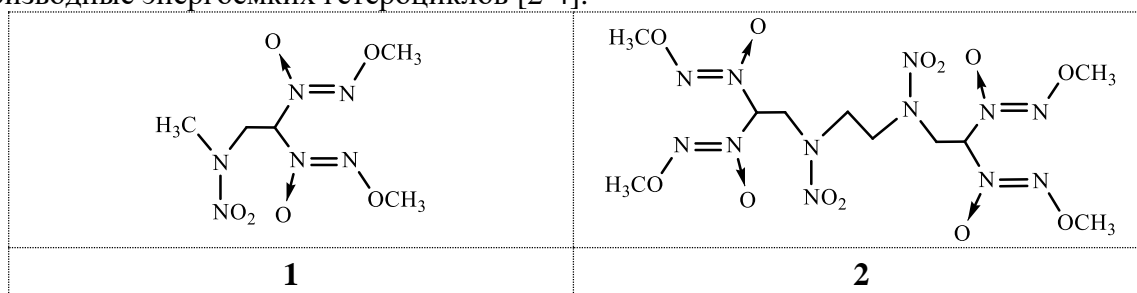
Институт проблем химической физики РАН, 142432, Россия, г. Черноголовка
Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.

*zyuzin@icp.ac.ru

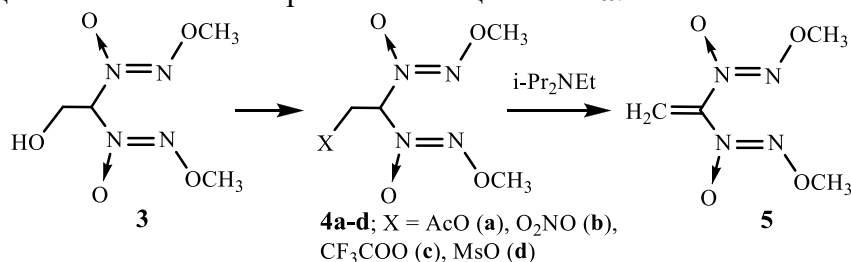
Разработан новый способ получения 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильных производных метилнитрамина и этилендинитрамина из 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола с промежуточным получением его трифторацетата. Трифторацетат 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола и бистрифторацетат 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)пропан-1,3-диола гидролитически нестабильны и охарактеризованы спектроскопией ЯМР.

Ключевые слова: алкокси-NNO-азоксисоединения, 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутан, 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктан, нитрамин, трифторацетат 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола

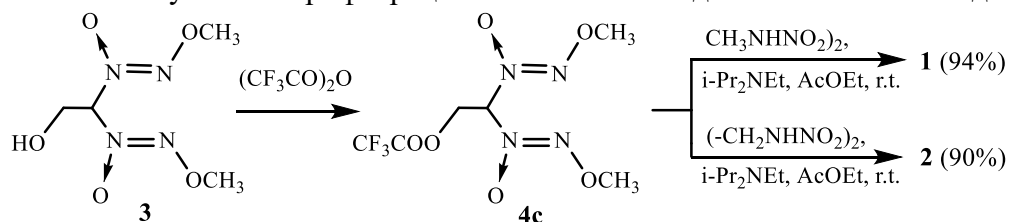
1,1-Бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутан (**1**) 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктан (**2**) были предложены в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив [1]. Расчетами было установлено, что соединения **1** и **2** представляют интерес как газифицирующие компоненты в составах с активным связующим без металла и в этом качестве немного превосходят 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)этильные производные энергоемких гетероциклов [2-4].



Соединения **1** и **2** ранее были синтезированы взаимодействием метилнитрамина и этилендинитрамина с ацетатом или нитратом 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола (**4a** или **4b**) и триэтиламино в этаноле [5]. Ацетат **4a** [6] и нитрат **4b** [3, 6] могут быть легко получены из 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола (**3**) [6-8], но в методиках синтеза и ацетата **4a** и нитрата **4b** используется ныне труднодоступный уксусный ангидрид (прекурсор с особо строгим учетом). Для введения 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группы разработаны еще два эффективных реагента – мезилата 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола (**1d**) [3, 4, 8] и 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этена (**5**) [8, 9], но методики их синтеза гораздо более сложны по сравнению с ацетатом **4a**.



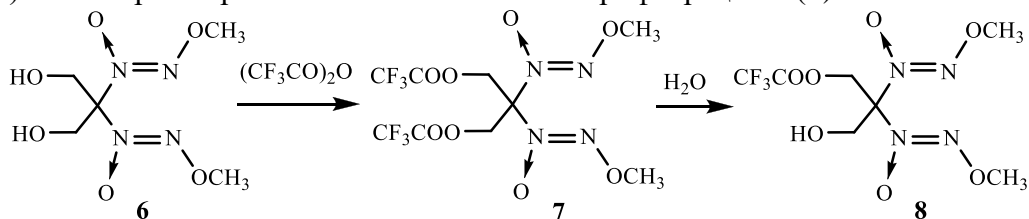
В данной работе предложен новый метод синтеза соединений **1** и **2** из спирта **3** с промежуточным получением трифторацетата **4с** без его выделения в чистом виде.



Соединение **4с** легко образуется при комнатной температуре при перемешивании спирта **3** с трифторуксусным ангидридом (ТФАА), выход количественный. Однако трифторацетат **4с** быстро гидролизуется следами воды и не может быть очищен хроматографией на силикагеле. Соединение **4с** с остатками ТФА представляет собой вязкое бесцветное масло. Строение соединения **4с** доказано методом ЯМР 1H , ^{13}C и ^{19}F .

Поскольку в реакции с нитраминами соединение **4с** вводится без выделения его в чистом виде (но после отгонки на роторном испарителе избытка ТФАА и большей части ТФА), предложенная методика может служить удобной альтернативой однореакторному методу введения 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группы с промежуточным получением мезилата **1d** из спирта **3** [10]. Выходы соединений **1** и **2** (94 и 90%) удалось повысить по сравнению с литературными методиками (72 и 86% [5]). Чистота соединений **1** и **2** также оказалась более высокой по сравнению с литературными данными (т.пл. 104 и 210°C против 98 и 201°C [5]).

По методу получения соединения **4с** из 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)пропан-1,3-диола (**6**) синтезирован ранее неизвестный его бистрифторацетат (**7**).



Показано, что соединение **7** также легко гидролизуется следами воды и при попытке перекристаллизации из этанола полностью гидролизуется до диола **6**. При обычных манипуляциях на воздухе наблюдается частичный гидролиз соединения **7** до моно-трифторацетата 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)пропан-1,3-диола (**8**). Строение соединения **7** доказано методом ЯМР 1H , ^{13}C и ^{19}F , а соединения **8** – ^{13}C и ^{19}F .

Трифторацетат 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола (4с). Спектр ЯМР 1H (5% в $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 4.209 с (6H, CH_3O , $J_{CH} = 148.0$); 5.200 д (4H, OCH_2C , $J = 6.6$, $J_{CH} = 159.0$); 6.288 т (1H, $\underline{C}HCH_2$, $J = 6.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (5% в $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 61.00 ($\underline{C}H_2OC(O)$); 63.01 (2C, CH_3O); 91.69 (CN_2); 114.10 к (CF_3 , $^1J_{CF} = -285.1$); 156.26 к ($0.3 \times 1C$, $C=O$, $^2J_{CF} = -44.2$). Спектр ЯМР F, δ , м.д. (5% в $CDCl_3$): -74.70 с (3F, $^1J_{CF} = -285.3$, $^2J_{CF} = -44.2$).

Бистрифторацетат 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)пропан-1,3-диола (7). Спектр ЯМР 1H (5% в $CDCl_3$, δ , м.д.): 4.232 с (6H, CH_3O); 5.367 с (4H, OCH_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (5% в $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 61.70 (2C, $\underline{C}H_2OC(O)$); 63.35 ($0.78 \times 2C$, CH_3O); 95.85 ($0.51 \times 1C$, CN_2); 114.06 к ($1.08 \times 2C$, CF_3 , $^1J_{CF} = -285.1$); 155.59 к ($0.29 \times 2C$, $C=O$, $^2J_{CF} = -44.5$). Спектр ЯМР ^{19}F (5% в $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): -74.72 с (6F, $^1J_{CF} = -285.0$, $^2J_{CF} = -44.4$).

Моно-трифторацетат 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)пропан-1,3-диола (8). Спектр ЯМР ^{13}C (5% в $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 61.62 ($\underline{C}H_2OC(O)$); 63.23 (2C, CH_3O); 98.40 (CN_2); 114.17 к (CF_3 , $^1J_{CF} = -285.1$); 155.59 к ($0.3 \times 1C$, $C=O$, $^2J_{CF} = -44.5$). Спектр ЯМР ^{19}F (5% в $CDCl_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 74.84 с ($0.30 \times 3F$, $^1J_{CF} = -285.5$, $^2J_{CF} = -43.8$).

1,1-Бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутан (1). Спектр ЯМР 1H (18% в $MeCN-d_3$, δ , м.д., $J/Гц$): 3.350 с (3H, MeN , $J_{CH} = 143.0$); 4.124 с (6H, MeO , $J_{CH} = 147.7$); 4.639

уш.д (2H, CH₂, $J = 6.5$, $J_{\text{CH}} = 148.5$); 6.424 т (1H, CHCH₂, $J = 6.5$, $J_{\text{CH}} = 168.3$). Спектр ЯМР ¹³C (18% в MeCN-d₃, δ, м.д.): 41.04 (CH₃N); 51.61 (NCH₂); 63.17 (2C, CH₃O); 89.39 (CN₂). Спектр ЯМР ¹⁵N (18 % в MeCN-d₃, δ, м.д.): -215.75 с (1N, NNO₂); -74.37 с (2N, N(O)=NO); -26.95 с (1N, NNO₂); 7.48 с (2N, N(O)=NO).

1,1,8,8-Тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазооктан (2). Спектр ЯМР ¹H (5% в ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 4.045 с (4H, CH₂NNO₂); 4.102 с (12H, CH₃O, $J_{\text{CH}} = 147.6$); 4.720 д (4H, CHCH₂, $J = 6.1$, $J_{\text{CH}} = 149.1$); 6.740 т (2H, CHCH₂, $J = 6.1$, $J_{\text{CH}} = 169.1$). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. (5% в ДМСО-d₆, δ, м.д.): 49.35 и 49.36 (4C, CH₂NNO₂ и CHCH₂); 62.05 (4C, CH₃O); 88.32 (2C, CHCH₂).

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергетических материалов...") при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий...», тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов...») с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. Н. Зюзин, Д. Б. Лемперт, А. В. Набатова, А. И. Казаков. *Физика горения и взрыва*, принята в печать 29.08.2019.
2. Зюзин И. Н., Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Вацадзе И. А., Курочкина Л. С., Набатова А. В. *Физика горения и взрыва*, **2019**, 55, 92–99.
3. Зюзин И. Н., Далингер И. Л., Супоницкий К. Ю. *Химия гетероцикл. соединений*, **2017**, 53, 702–709.
4. Zyuzin I. N., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. V. *J. Heterocycl. Chem.*, **2012**, 49, 561–565.
5. Марченко Г. А., Мухаметзянов А. С., Целинский И. В., Ермошкин А. С. *Журн. орган. химии*, 1985, 21, 1429–1431.
6. Марченко Г.А., Мухаметзянов А.С., Целинский И.В. *Журн. орган. химии*, **1985**, 21, 1426–1428.
7. И. Н. Зюзин, Н. И. Головина, Д. Б. Лемперт, Г. В. Шилов, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2010**, 1875–1879.
8. И. Н. Зюзин, Н. И. Головина, Д. Б. Лемперт, Г. Н. Нечипоренко, Г. В. Шилов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2008, 619–624.
9. Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2009**, 2108–2109.
10. Зюзин И.Н. *Журн. прикл. химии*, **2009**, 82, 1647–1649.

SYNTHESIS OF 2,2-BIS(METHOXY-NNO-AZOXY)ETHYL NITRAMINES VIA THE 2,2-BIS(METHOXY-NNO-AZOXY)ETHYL TRIFLUOROACETATE

Igor N. Zyuzin*

Institute of Problems of Chemical Physics, RAS

[*zyuzin@icp.ac.ru](mailto:zyuzin@icp.ac.ru)

A new method has been developed for the preparation of 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy) ethyl derivatives of methyl nitramine and ethylene dinitramine from 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)ethanol with the intermediate production of its trifluoroacetate. 2,2-Bis(methoxy-NNO-azoxy)ethanol trifluoroacetate and 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)propane-1,3-diol bistrifluoroacetate are hydrolytically unstable and are characterized by NMR spectroscopy.

Key words: *alkoxy-NNO-azoxy, 1,1-bis(methoxy-NNO-azoxy)-3-nitro-3-azabutane, 1,1,8,8-tetrakis(methoxy-NNO-azoxy)-3,6-dinitro-3,6-diazaoctane, nitramines, 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)ethyl trifluoroacetate*

СИНТЕЗ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДИЛНИТРАТОВ

Ю.М. Михайлов, Л.Б. Романова, А.В. Даровских,* Л.С. Барина

*Институт проблем химической физики РАН,
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, 1
avd@icp.ac.ru

Изучено влияние условий проведения процесса нитрования на скорость замещения гидроксильных групп в макромолекулах сверхразветвленных полиглицидолов. Доказано отсутствие деструкции полимерной цепи при проведении процесса в предлагаемых условиях, показана возможность использования разработанной методики для нитрования полиглицидолов различного строения с различными молекулярными массами. Определены условия, позволяющие получать сверхразветвленные полиглицидилнитраты с заданной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные.

Ключевые слова: *сверхразветвленные полимеры, полиглицидол, нитрование, полиглицидилнитрат*

Перспективным направлением развития химии энергетических веществ на сегодняшний день является создание макромолекул сложной архитектуры, содержащих большое количество функциональных групп. К таким соединениям относятся сверхразветвленные полимеры, которые обладают рядом свойств, обусловленных объемной структурой полимера. Большой интерес представляют сверхразветвленные полиэфиры, в частности сверхразветвленные полиглицидолы, содержащие многочисленные гидроксильные группы, наличие которых позволяет проводить модификацию с целью придания макромолекулам требуемых свойств.

Нитратные производные сверхразветвленного полиглицидола представляют собой новый неизученный класс сверхразветвленных полимеров, поэтому актуальными являются исследования, направленные на поиск способов получения и определение свойств таких полимерных структур в зависимости от строения и молекулярной массы.

Целью данной работы являлось исследование процесса нитрования сверхразветвленных полиглицидолов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы образцы сверхразветвленных полиглицидолов (СПГ), полученные анионной и катионной полимеризацией с различными молекулярными массами (ММ) по известным методикам [1, 2]. При проведении катионной полимеризации в качестве инициатора использовали эфират трехфтористого бора (ЭТБ), анионную полимеризацию глицидола осуществляли с применением в качестве инициатора триметилпропана (ТМП). Полученные полимеры представляли собой бесцветные или светло-желтые вязкие вещества, хорошо растворимые в метаноле, воде, ДМСО и ДМФА и не растворимые в большинстве органических растворителей (ацетоне, хлороформе, толуоле, ТГФ и др.). Молекулярно-массовые характеристики используемых веществ приведены в табл.1.

Для проведения нитрования использовали концентрированную азотную кислоту с плотностью 1,51 г/см³, которую очищали перегонкой при пониженном давлении [3].

Нитрование полиглицидолов осуществляли следующим образом: к охлажденной до 0–5°С нитрующей смеси, состоящей из CH₂Cl₂ (ХМ) и конц. HNO₃, по каплям добавляли

раствор ПГ в CH_3COOH . В течение определенного времени реакционную смесь перемешивали при заданной температуре, затем выливали в воду со льдом, отделяли органический слой, промывали его водой, 1% раствором NaHCO_3 и снова водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали MgSO_4 . После удаления растворителя на роторном испарителе продукт окончательно сушили до постоянного веса в вакууме (1-2 мм рт.ст.) при температуре 40-50°C.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полиглицидолов.

Образец полиглицидола	Mn	Mw
СПГ-1	1100	2300
СПГ-2	1300	2700
СПГ-3	2600	4100
СПГ-4	3500	6300
СПГ-5	5700	9400

Полученные продукты – сверхразветленные полиглицидилнитраты – представляют собой прозрачные вязкие жидкости желтого цвета.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли на жидкостном хроматографе фирмы WATERS. Для измерений использовали стирогелевую колонку PLgel 3 μm (4x250 мм), температура колонки 35°C, в качестве элюента для образцов полиглицидола использовали воду, скорость элюирования 1.0 мл/мин. Калибровку колонки осуществляли по узким стандартам полистирола. Молекулярные массы рассчитывались с использованием программы EMPOWER.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Avance III 500 МГц фирмы "Bruker" с рабочей частотой ^{13}C – 125.8 МГц, ^1H – 500 МГц, внутренний эталон – тетраметилсилан. Для анализа готовили растворы полимеров в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ с концентрацией ~ 10 мас. %.

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрометре ФСМ-1202 в виде пленок на пластинах из KBr, количественный анализ осуществляли в виде растворов исследуемых веществ в ХМ.

Потенциометрическое ферросульфатное титрование (ФС) проводили с применением автоматического высокоточного потенциометра-титратора АТП-02 по методике [4].

Обсуждение результатов

Для нитрования гидроксилсодержащих соединений различного строения широкое применение находят смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 [5]. Попытки нитрования СПГ с применением серно-азотных смесей различных концентраций показали, что в этом случае, наблюдается образование побочных продуктов, а также частичное разрушение эфирных связей (C–O–C) полимеров. О протекании нежелательных процессов судили по интенсивному окрашиванию реакционной смеси в темно-бурый цвет.

В нашем случае для нитрования СПГ (рис. 1) использовали нитрующую систему, состоящую из азотной и уксусной кислот. Применение такой нитрующей системы является наиболее выгодным также и потому, что присутствие CH_3COOH позволяет проводить реакцию в гомогенных условиях, т.к. СПГ, не растворимый в большинстве известных растворителей, хорошо растворяется в ней без образования ацетатов, что доказывается отсутствием полоса поглощения CH_3COO -групп (1720-1760 cm^{-1}) на ИК-спектрах продуктов.

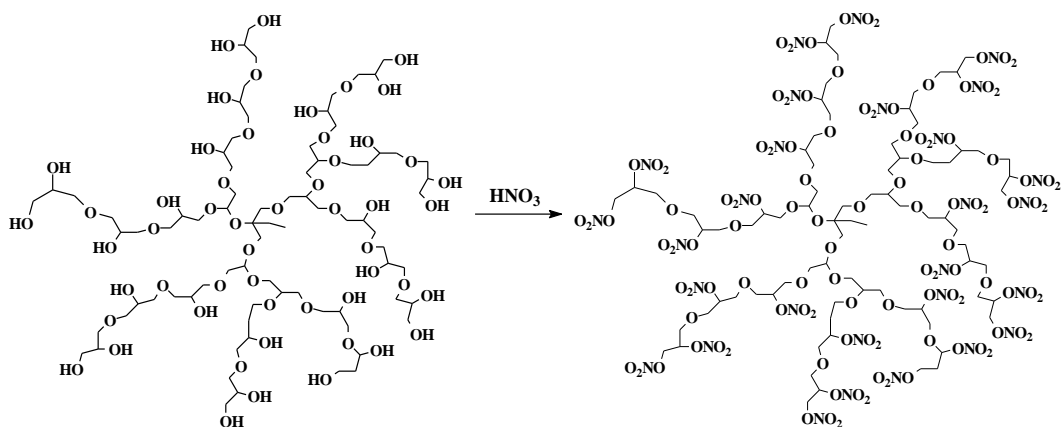


Рисунок 1. Схема получения сверхразветвленных полиглицидилнитратов

Для исключения локальных перегревов исходный СПГ в нитрующую систему необходимо вводить медленно, поэтому для проведения реакции готовили раствор СПГ в CH_3COOH и дозировали его медленно по каплям, поддерживая заданную температуру реакции. Кроме того, для обеспечения безопасности процесс нитрования проводили в присутствии инертного растворителя – дихлорметана (ХМ).

При использовании относительно невысокой концентрации HNO_3 в ХМ (не выше 25%) получается взрывобезопасная, но способная к эффективному нитрованию нитрующая система [6]. В растворе ХМ азотная кислота сохраняет свои свойства и практически не ионизируется даже при сильном разбавлении растворителем, т.е. в растворе ХМ азотная кислота находится в молекулярном виде. Применение ХМ не только обеспечивает необходимое теплоотведение, но и способствует ускорению процесса нитрования, т.к. образующийся в результате реакции СПГН хорошо в нем растворим.

При нитровании СПГ даже в «мягких» условиях сохраняется возможность деструкции фрагментов полимерной цепи или их шивки. Кроме того, совершенно не ясно насколько полно происходит взаимодействие макромолекул СПГ с низкомолекулярным агентом и все ли гидроксильные группы вступают в реакцию. В этой связи с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения было определено строение получаемых в процессе реакции продуктов.

На рис. 2 приведены фрагменты 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC спектров исходного СПГ и синтезированных СПГН с различными значениями степени замещения гидроксильных групп на нитратные. На спектрах можно выделить определенные группы сигналов, соответствующие различным атомам углерода в СПГ и СПГН.

На 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC спектрах СПГН можно выделить определенные группы сигналов, соответствующие атомам углерода с различными заместителями: **CHO** (74.0-80.0 м.д.), **CH₂O** (66.0-74.0 м.д.), **CHOH** (65.5-67.5 м.д.), **CH₂OH** (66.0-68.0 м.д.), **CHONO₂** (77.0-82.5 м.д.), **CH₂ONO₂** (69.0-76.0 м.д.).

Анализ этих данных указывает, на то, что, макромолекулы СПГН состоят из следующих типов звеньев (рис. 3).

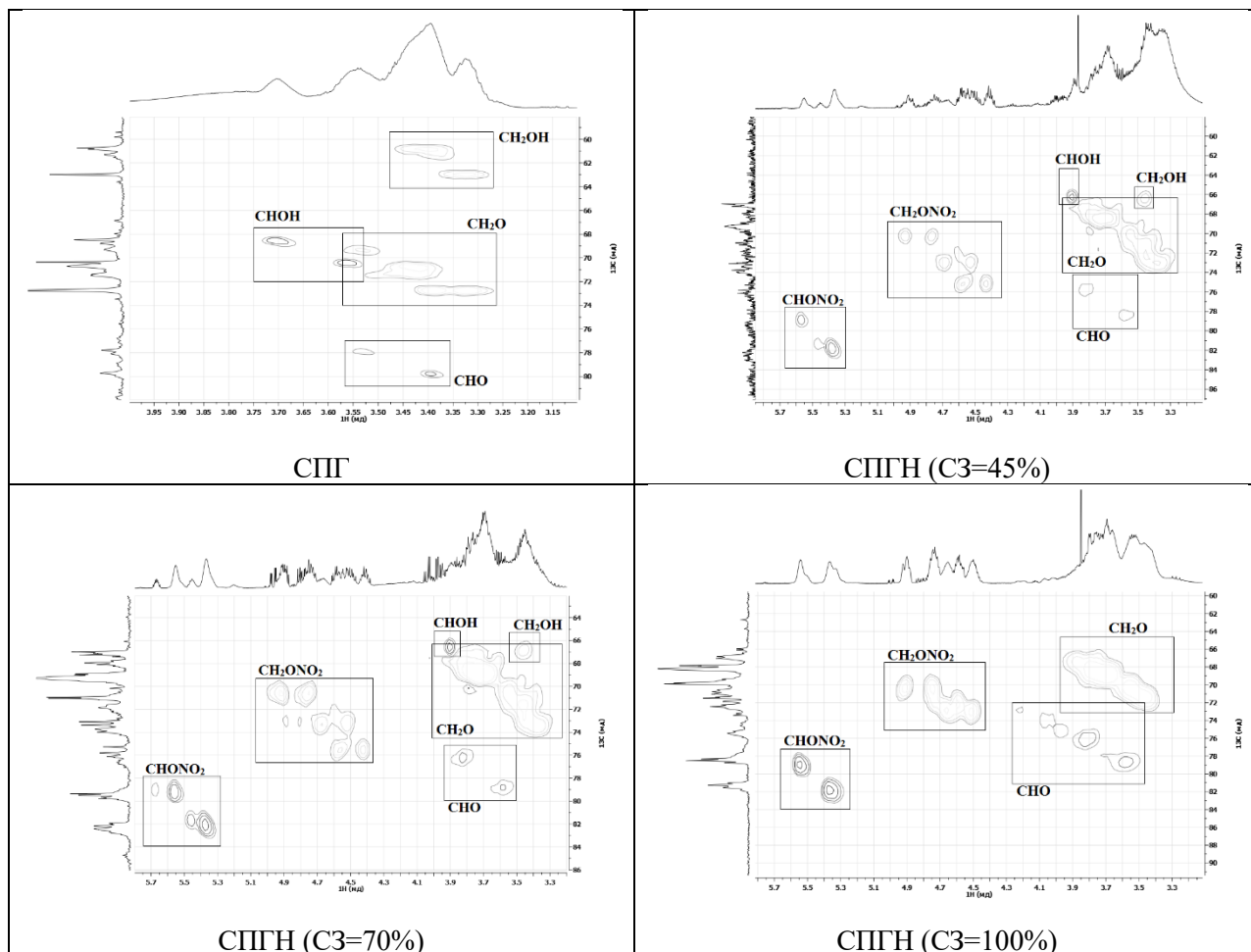


Рисунок 2. Фрагменты 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC спектров СПГ и СПГН с различной степенью замещения гидроксильных групп.

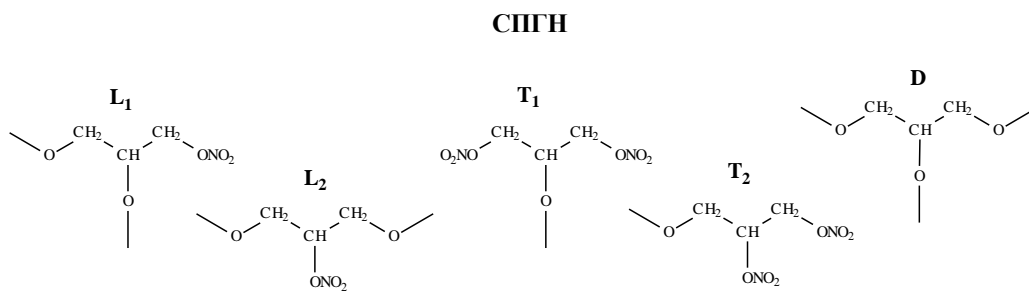


Рисунок 3. Типы звеньев макромолекул СПГН

На основании данных, полученных при обработке количественных ^{13}C ЯМР-спектров, по соотношениям (1) – (4) [7] были рассчитаны структурные параметры СПГН (табл. 2).

$$DB = \frac{T + D}{L + T + D} \quad (1)$$

$$ANB = \frac{D}{L + D} \quad (2)$$

$$C_{OH} = (\text{CH}_2\text{OH})_{L_1} + (\text{CHOH})_{L_2} + (\text{CHOH})_{T_1} + (\text{CH}_2\text{OH})_{T_1} + (\text{CH}_2\text{OH})_{T_2} \quad (3)$$

$$C_{ONO_2} = (\text{CH}_2\text{ONO}_2)_{L_1} + (\text{CHONO}_2)_{L_2} + (\text{CHONO}_2)_{T_1} + (\text{CH}_2\text{ONO}_2)_{T_1} + (\text{CH}_2\text{ONO}_2)_{T_2} \quad (4)$$

где $L = (L_1 + L_2)$, доля линейных звеньев, отн. %

$T=(T_1+T_2)$, доля концевых звеньев, отн.%

D – доля дендритных звеньев, отн.%

$C^*=(C_{OH}+C_{ONO_2})$, относительное содержание С-атомов, связанных с функциональными группами, отн.%

Таблица 2. Структурные параметры исследуемых веществ (по данным ЯМР-спектроскопии)

	DB	ANB	C_{OH} , отн.%	C_{ONO_2} , отн.%	C^* , отн.%	СЗ, %
СПГ	0,6	0,3	39	0	39	0
СПГН-1	0,6	0,3	22	18	40	45,0
СПГН-2	0,6	0,3	12	29	41	70,7
СПГН-3	0,6	0,3	4	37	40	90,2
СПГН-4	0,6	0,3	0	42	42	100

Практически полное совпадение структурных параметров СПГ и СПГН указывает на отсутствие деструкции полимерной цепи при проведении нитрования в предлагаемых условиях. Полученные данные позволяют также рассчитать степень замещения ОН-групп в СПГ на ONO_2 -группы.

Определение степени замещения в СПГН проводили также с помощью потенциометрического ферросульфатного титрования и ИК-спектроскопии.

Сопоставление и согласие данных о степени замещения, полученных с помощью различных методов (табл. 3), показывает, что любой из них может быть использован для характеристики СПГН (относительная ошибка определения не превышает 3%).

Таблица 3. Степень замещения гидроксильных групп в СПГН

	Степень замещения, %		
	ЯМР	ИК	ФС
СПГ	0	0	0
СПГН-1	45,0	44,9	45,3
СПГН-2	70,7	71,1	71,5
СПГН-3	90,2	90,1	90,5
СПГН-4	100	100	100

Была изучена зависимость СЗ гидроксильных групп в макромолекулах сверхразветвленных полиглицидолов от условий проведения реакции. Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии, поскольку этот метод анализа является более дешевым и менее трудоемким.

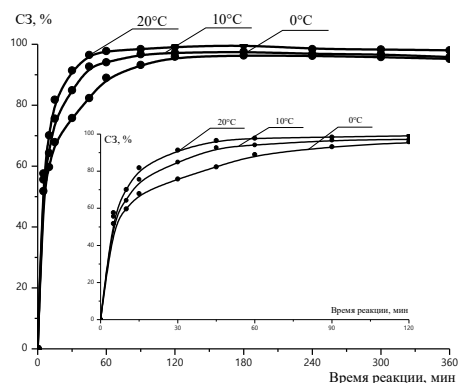


Рисунок 4. Зависимость степени замещения от времени нитрования при различных температурах для полиглицидола СПГ-1

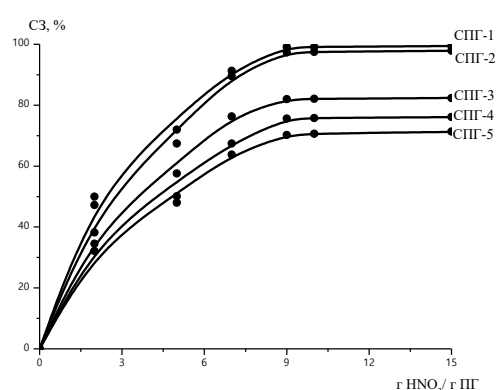


Рисунок 5. Зависимость степени замещения от модуля нитрования (M) для полиглицидолов с различными молекулярными массами

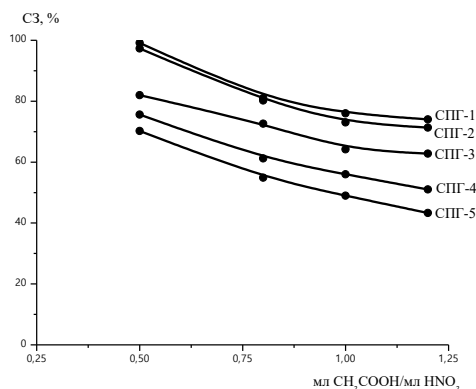


Рисунок 6. Зависимость степени замещения от соотношения CH_3COOH и HNO_3 (по объему) для полиглицидолов с различными молекулярными массами

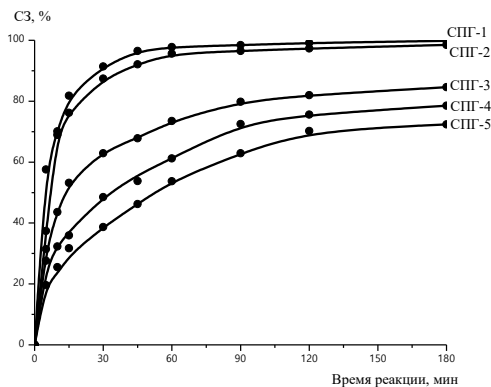


Рисунок 7. Зависимость степени замещения от времени нитрования для полиглицидолов с различными молекулярными массами

Было изучено влияние температуры и времени реакции (рис. 4), модуля нитрования (рис. 5), соотношения азотной и уксусной кислот (рис. 6) на СЗ в макромолекулах СПГ с различными молекулярными массами. Найдено, что оптимальной температурой процесса является 20°C , увеличение модуля нитрования свыше 10 не приводит к видимым изменениям степени замещения гидроксильных групп в полиглицидоле на нитратные. Оптимальное соотношение (по объему) $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3 = 1:2$, т.к. при уменьшении количества CH_3COOH реакционная среда становится гетерогенной из-за ограниченного растворения в ней исходного полиглицидола, а увеличение количества CH_3COOH , т.е. уменьшение концентрации в системе HNO_3 , приводит к снижению степени замещения.

Установлено также, что молекулярная масса полиглицидола оказывает значительное влияние на протекание процесса нитрования (рис. 7): при увеличении молекулярной массы скорость нитрования снижается. Объясняется это тем, что с увеличением ММ увеличивается влияние конфигурационных и конформационных эффектов на реакционную способность макромолекул, поскольку увеличиваются силы, действующие внутри и между молекулами СПГ, уменьшается доступность реакционноспособных функциональных групп макромолекул СПГ [8].

При нитровании высокомолекулярных соединений, например при получении НЦ, ПВН или НЦД [9, 10], сложно получить продукт, в котором все гидроксильные группы заместились на нитратные, кроме того, зачастую эти процессы протекают в гетерогенной среде. При нитровании СПГ [11] удалось найти условия, в которых реакция протекает в гомогенной среде и удается получить полиглицидилнитраты со степенью замещения 99-100% для всех рассматриваемых СПГ.

Результаты проведенного исследования позволяют проводить контролируемый синтез сверхразветвленных полиглицидилнитратов и получать продукты с заданной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН за предоставленные полимеры.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2014-0126 и программы фундаментальных исследований Президиума академии наук №56.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tokar R., Kubisa P., Penczek S., Dworak A. *Macromolecules*, **1994**, 27, 320-322.
2. Баранов О.В., Истратов В.В., Сюбаева В.Т., Васнев В.А., Измайлов Б.А., Гаркуша О.Г. *Пластические массы*, **2007**, 8, 27-32.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. *Чистые химические вещества*. Изд. 4-е, пер. и доп. М.: Химия, **1974**.
4. Грибов Е.А., Черкасский А.А., Баврина Ю.П., Стерлина Л.И. *Завод. лаб.*, **1980**, 46, 595-596.
5. Топчиев А.В. *Нитрование углеводов и других органических соединений*. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд-во АН СССР, **1956**.
6. Еременко Л.Т., Королев А.М., Нестеренко Д.А. Пат. 2147577 РФ. **1998**.
7. Zhang Z., Wang G., Luo N., Fan W., Fan X., Tian W., Zhang W., Bai Y., Zhu X. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131, 1-8.
8. Plate N. A., Litmanovich A. D., Noah O. V. *Macromolecular reactions*. New York - Brisbane - Toronto – Singapore: John Wiley and Sons Chichester, **1997**.
9. Роговин З.А. *Химия целлюлозы*. М.: Химия, **1972**.
10. Mikhailov Yu. M., Romanova L. B., Tarasov A. E., Rakhimova M. A., Darovskikh A. V., Barinova L. S. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2018**, 91, 1218–1222.
11. Mikhailov Yu.M., Romanova L.B., Darovskikh A.V., Barinova L.S. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2019**, 92, 445–452.

SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED POLYGLYCIDYL NITRATES

Yu.M. Mikhailov, L.B. Romanova, A.V. Darovskikh, L.S. Barinova

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
142432, Russia, Chernogolovka, pr-kt acad. Semenova, 1
avd@icp.ac.ru*

The effect of nitration process conditions on the substitution rate of hydroxyl groups in macromolecules of hyperbranched polyglycidols is studied. The absence of polymer chain destruction during the process of nitration under the proposed conditions is proved, the possibility of using the developed method for nitration of polyglycidols of various structures with different molecular weights is shown. The conditions are determined that make it possible to obtain hyperbranched polyglycidyl nitrates with a given degree of substitution of hydroxyl groups for nitrate ones.

Key words: *hyperbranched polymers, polyglycidol, nitration, polyglycidyl nitrate*

БОРАТЫ НИТРОНИЯ

В.П. Зеленов,^{a*} М.И. Заваруев,^a Е.Ю. Горшков,^a Н.В. Муравьев,^b И.А. Троян,^c
М.И. Стручкова^a

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 47

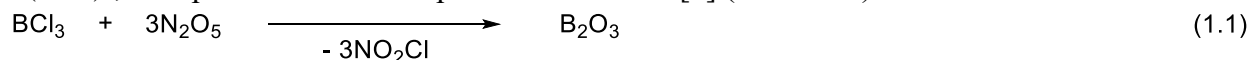
^b Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4

^c ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН, 119333, Россия, Москва, Ленинский пр., 59
* zelenov@ioc.ac.ru

Синтезированы бораты нитрония вида $\text{NO}_2[\text{B}(\text{OX})_4]$, с $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}$ или NO_2 в качестве лигандов. Кристаллический $\text{NO}_2[\text{B}(\text{ONO}_2)_4]$ относительно стабилен при комнатной температуре и претерпевает превращение в V_2O_3 при нагревании до $\sim 170^\circ \text{C}$. Анион $[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]^-$ впервые получен и охарактеризован как структурный фрагмент твёрдого соединения, разработан ряд альтернативных методов синтеза $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$. Впервые продемонстрирована возможность обратимой модификации комплексного аниона заменой нитратных или трифторацетатных лигандов у центрального атома бора на примере получения $\text{NO}_2[\text{B}(\text{ONO}_2)_4]$ и $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$.

Ключевые слова: бораты нитрония, нитрование, колебательная спектроскопия, термолиз, ЯМР спектроскопия, модификация аниона.

Перхлоратобораты $\text{Kat}[\text{B}(\text{ClO}_4)_4]$ и нитратобораты $\text{Kat}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ рассматривались как потенциальные окислители ракетных топлив [1], но полученные ранее нитратобораты щелочных металлов оказались малостабильными веществами [2,3], а алкиламмонийные боратоперхлораты – высокочувствительными соединениями [1]. Кроме того, использование последних приводило бы к выбросам HCl и к повышенной заметности ракетного следа. Тетранитратоборат нитрония до сих пор не был получен. Возможная причина – низкая стабильность $\text{B}(\text{NO}_3)_3$. Тринитрат бора ранее пытались получить из BCl_3 и N_2O_5 (схема 1.1), но соединение превращалось в V_2O_3 [4]. Стабильный $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ был нами получен нитрованием борной кислоты азотным ангидридом с образованием *in situ* $\text{B}(\text{NO}_3)_3$, который постепенно присоединял N_2O_5 [5] (схема 1.2).



Известно, что смесь безводной HNO_3 и $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (2:1) приводит к образованию N_2O_5 в растворе CF_3COOH [6,7]. Метод нами использован для получения кристаллического высококачественного N_2O_5 , с помощью которого проводили нитрование $\text{B}(\text{OH})_3$.

В колебательных спектрах $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ полосы асимметричных колебаний нитроэфирных фрагментов – мультиплеты из четырёх полос: в КР в диапазоне 1599–1653 (*See Refs.* [2,8]), в ИК 1610–1675 cm^{-1} . Симметричные колебания $\nu^{\text{NO}_2} \text{NO}_2^+$ в КР спектре проявляются при 1400 cm^{-1} , нитроэфирных групп – в виде двух полос (1311 и 1325 cm^{-1}). В ИК спектре ν^{NO_2} аниона $[\text{B}(\text{NO}_3)_4]^-$ находятся в области 1240–1320 cm^{-1} .

В спектрах ЯМР ^{14}N растворов $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ присутствуют характерные для нитроэфирных групп сигналы $\delta(\text{N}) -45 \pm 2$ ppm, однако сдвиг от -90 (sulfolane) до -100 (TFA)

ppm, характеризующий присутствие катиона NO_2^+ , занимает промежуточное положение между сдвигами солей нитрония (-130 ± 3 ppm) [9,10] и значениями $\delta(\text{N})$ ковалентных $\text{CF}_3\text{COONO}_2$ и $\text{C}_2\text{F}_5\text{COONO}_2$ (-80 ppm) [6,11–13]. Данное явление может быть вызвано мезомерным эффектом симметричной изолированной молекулы $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$, содержащей несколько равноценных O- NO_2 функций, аналогично поведению $\text{O}_2\text{N-O-NO}_2$.

Термолиз $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ (рис. 1) происходит в одну стадию ($T_{\text{eo}} = 83^\circ\text{C}$), после 300°C остаётся около 20 % массы, что соответствует полной конверсии соединения в B_2O_3 .

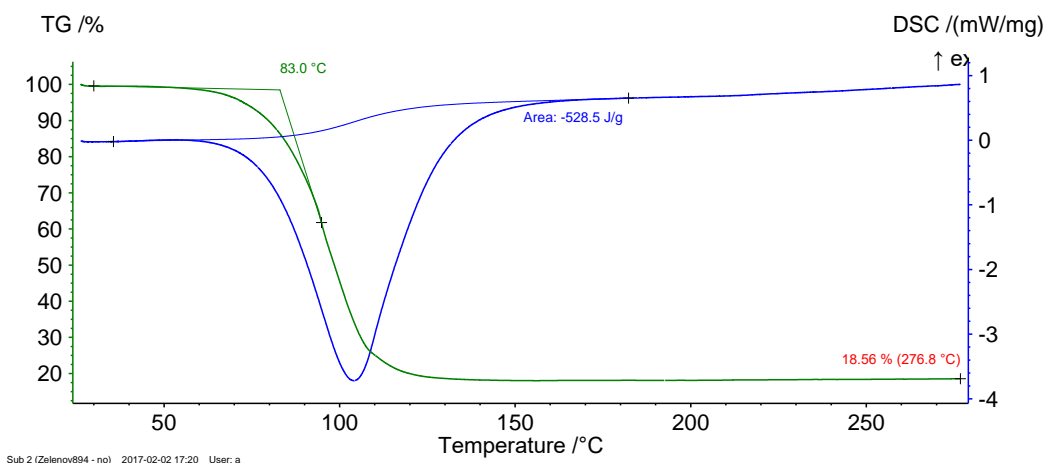
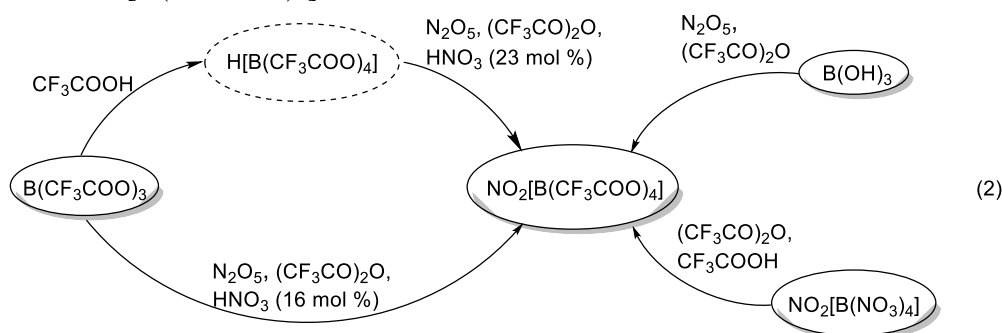
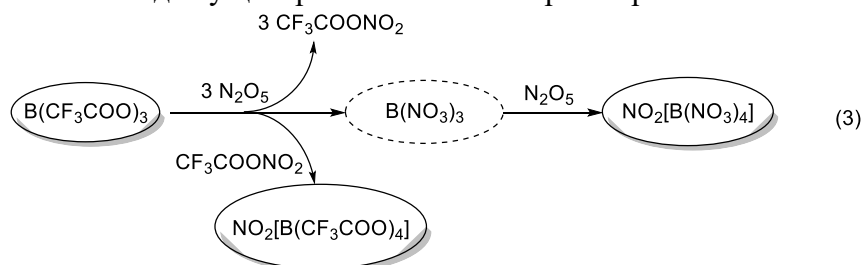


Рисунок 1. Термогравиметрическая (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия образца $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ при линейном нагреве образца в токе аргона со скоростью 10 K min^{-1} .

Разработано несколько методов получения $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ (схема 2). Следует отметить, что реакция $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ с $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ в присутствии CF_3COOH приводит к образованию $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$.



При попытке синтеза соли нитрония из $\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и N_2O_5 вместо ожидаемой структуры $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{NO}_3)]$ была получена аддитивная смесь двух соединений, $\text{NO}_2[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ (схема 3), что свидетельствует о замещении трифторацетатных лигандов у центрального атома бора нитратными.



Таким образом, впервые продемонстрирована возможность обратимой модификации комплексного аниона $[\text{B}(\text{OX})_4]^-$ замещением кислотных лигандов у центрального атома бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-03-00713-а, 16-29-01042-офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarner S.F. *Propellant Chemistry*. New York–London: Chapman & Hall Ltd., **1966**.
2. Titova K. V., Rosolovskii V. Ya., *Zhurnal Neorganicheskoyoy Khimii*, **1971**, 16, 1450–1451 (*in Russ.*).
3. Титова К. В. *Ж. Неорг. Хим.*, **2002**, 47, 1236–1245.
4. Schmeisser M. *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 493–501.
5. Зеленов В. П., Горшков Е. Ю., Пат. РФ 2654982, **2018**.
6. Zelenov V. P., Bukalov S. S., Leites L. A., Aysin R. R., Subbotin A. N., Struchkova M. I., Fedyanin I. V., *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27, 31–34.
7. Harriss M. G., Milne J. B. *Can. J. Chem.*, **1971**, 49, 2937.
8. Шляпочников В.А. *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*. Москва: Наука **1989**.
9. Zelenov V. P., Khakimov D. V., Fedyanin I. V., Troyan I. A., *J. Raman Spectroscopy*, **2019**, 1–10. <https://doi.org/10.1002/jrs.5681>
10. Kuhn S. J., Olah G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4564–4571.
11. Zelenov V. P., Bukalov S. S., Leites L. A., Bushmarinov I. S., Struchkova M. I., Dmitrienko A. O., Tartakovsky V. A. *ChemistrySelect* **2017**, 2, 11886–11890.
12. Zelenov V. P., Subbotin A. N., Troyan I. A. *Fluorine Notes* **2017**, http://notes.fluorine1.ru/public/2017/6_2017/article_4.html
13. Zelenov V. P., Khakimov D. V., Troyan I. A., Khodot E. N., Subbotina I. R. *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 641–643.

NITRONIUM BORATES

Victor P. Zelenov,^{a*} Mikhail V. Zavaruev,^a Evgeny Yu. Gorshkov,^a Nikita V. Muravyev,^b
Ivan A. Troyan,^c Marina I. Struchkova^a

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

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

^c *Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”,
Russian Academy of Sciences*

* zelenov@ioc.ac.ru

Nitronium borates of the $\text{NO}_2[\text{B}(\text{OX})_4]$ species, with $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}$ or NO_2 as ligands, were synthesized. Crystalline $\text{NO}_2[\text{B}(\text{ONO}_2)_4]$ is relatively stable at room temperature and undergoes transformation to B_2O_3 on heating to ~ 170 °C. The $[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]^-$ anion was for the first time obtained and characterized as structural fragment of a solid compound. A number of alternative methods for the synthesis of $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ were developed. The possibility of reversible modification of the complex anion by replacing the nitrate or trifluoroacetate ligands at the central boron atom was demonstrated for the first time using the example of obtaining of $\text{NO}_2[\text{B}(\text{ONO}_2)_4]$ and $\text{NO}_2[\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$ as an example.

Key words: nitronium borates, nitration, vibrational spectroscopy, thermolysis, NMR spectroscopy, modification of an anion.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ HNIW–HMX

П.И. Калмыков,^{a*} Ю.Т. Лапина,^a Е.В. Артёмова,^{a*}
К.А.Сидоров,^a Г.В. Романенко,^b С.Н. Апонякина^a

^a АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322, Россия, г. Бийск, Алтайского края, ул. Социалистическая, д. 1

^b Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а

*post@frpc.secna.ru

Проведен синтез бимолекулярного комплекса Болтона-Матцгера (БМК) с выходом 32% методом осадительной кристаллизации насыщенного раствора β -HMX и ϵ -HNIW в ацетоне, этилацетате или ацетонитриле с добавлением осадителя, последующей выдержкой кристаллизационной системы и фильтрацией образовавшейся кристаллической фазы. Температура интенсивного разложения БМК ниже, чем таковые октогена и HNIW. Во всех синтезированных образцах БМК присутствует избыток HNIW. Исследована морфология кристаллов и проведен рентгенофазовый анализ исходных соединений и образцов БМК. Методом рефрактометрии насыщенных растворов изучена температурная зависимость растворимости БМК в нитроглицерине. Показано, что растворимость БМК в НГЦ значительно ниже (в 1,5–3,0 раза) растворимости HNIW в зависимости от содержания примесных форм исходных соединений. Применение БМК дает возможность существенно снизить или исключить возможные стихийные фазовые взаимодействия компонентов топливной композиции и может стать эффективным способом модификации физико-химических, взрывчатых свойств, скорости горения и термического разложения материалов, а также позволит регулировать чувствительность к внешним механическим воздействиям, растворимость, кислородный баланс и детонационные свойства новых энергоёмких материалов.

Ключевые слова: БМК, кристаллизация, микроструктура, растворимость, горение

В начале века группе ученых под руководством американского профессора Адама Матцгера впервые удалось получить молекулярные кристаллы, содержащие на каждые две молекулы HNIW (CL-20) одну молекулу более дешевого и стабильного октогена (HMX) [1].

Однако способ получения бимолекулярного комплекса Болтона-Матцгера (БМК [2HNIW:1HMX]) в оригинальном источнике включает многодневную обработку изопропанольного раствора HMX и HNIW с применением специальных методов [2]. Выход комплекса крайне невелик, и учитывая, что растворимость компонентов в ИПС не превышает 1%, данный способ не может иметь сколько-нибудь значимое практическое воплощение.

В рамках данного исследования изучалась возможность синтеза комплекса Болтона-Матцгера методом осадительной кристаллизации насыщенного раствора β -HMX в обычном растворителе (ацетоне, этилацетате или ацетонитриле) и ϵ -HNIW, с последующим добавлением осадителя (бензола, толуола, ИПС или ЧХУ), выдержкой кристаллизационной системы и фильтрацией образовавшейся кристаллической фазы. В экспериментах варьировались: вид растворителя и осадителя; выдержка при атмосферном или

пониженном давлении, исходные концентрации компонентов, а также порядок их смешения; временные и температурные режимы; степень отгонки растворителя. Для определения молекулярного состояния синтезированных образцов на первом этапе проводили сравнение параметров их термических превращений с исходными соединениями методом ДТА (на приборе STA-60 Shimadzu в атмосфере азота с темпом нагрева 10 °С/мин, рис. 1).

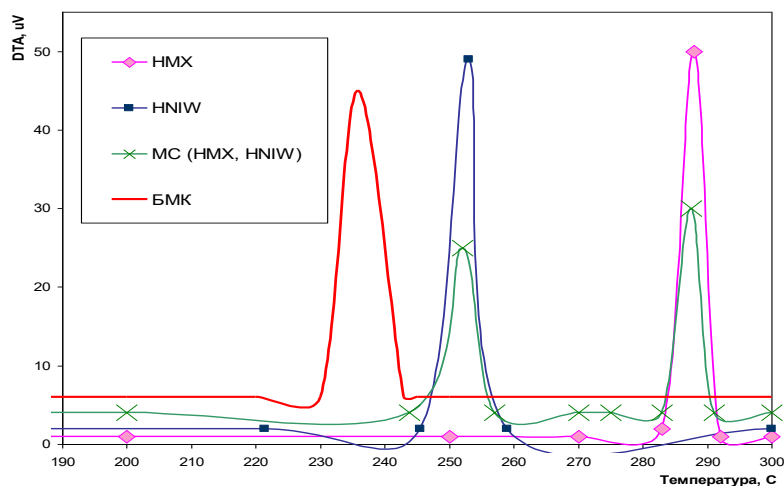


Рисунок 1. Термограммы ДТА индивидуальных соединений НМХ и ННИВ; механической смеси (МС) этих компонентов и их бимолекулярного комплекса БМК

Результаты проведенных исследований показали, что введение осадителя к бинарному раствору ННИВ и НМХ приводит лишь к кристаллизации НМХ как наименее растворимого компонента. Концентрирование кристаллизационной системы вакуумированием позволяло выделять кристаллы обоих компонентов, но судя по кривым ДТА, в виде МС индивидуальных кристаллов, без образования БМК (рис. 1).

В табл. 1 показаны результаты ВЭЖХ, ДТА и ИК-спектроскопии для индивидуальных соединений, их МС и синтезированного БМК

Таблица 1. Свойства ННИВ, НМХ, МС и БМК

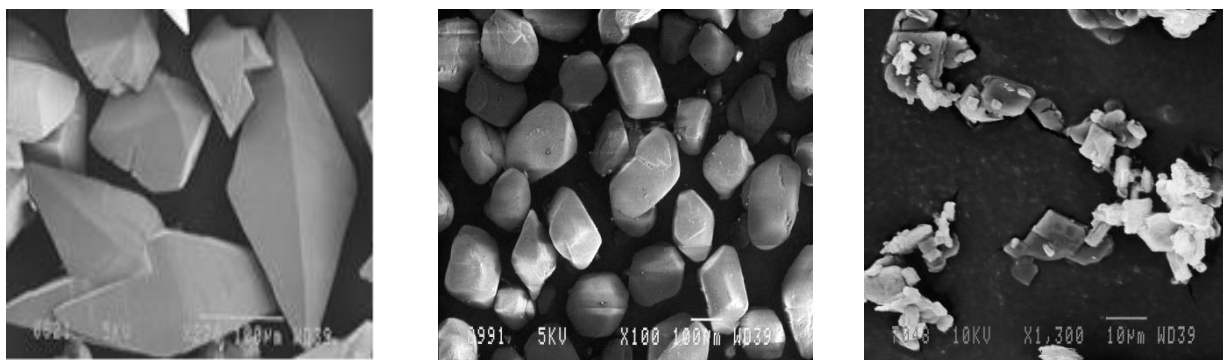
	ВЭЖХ (масс. доли)	ДТА		ИК, см ⁻¹ (680-820)	Плотность, ρ, г/см ³
		T _{экзо} , °С	Q _{разл.} , кДж/Г		
ННИВ	1	253	5,88	738-741	2,04
НМХ	1	287	4,04	759,771	1,904
МС	0,410/0,586	252;286	0,82; 0,53	722,742,819; 759,771	—
БМК (2:1)	0,634/0,366	230	5,07	нет	2,00

Как показала экспериментальная работа, БМК характеризующийся наличием единого экзотермического пика на термограмме ДТА (рис. 1, табл. 1), образуются только при внесении раствора НМХ определенной концентрации в перемешиваемую суспензию ННИВ в подходящем осадителе с последующей отгонкой части раствора под вакуумом. Причем БМК образуется только в достаточно узком температурно-временном диапазоне и любое изменение условий кристаллизации приводит к выделению НМХ, ННИВ или их МС.

По данным термоанализа, во всех синтезированных образцах БМК присутствует избыток ННИВ. Результаты ВЭЖХ, напротив, показали избыточное содержание НМХ (от 4 до 13 % масс). Сравнительный анализ ИК-спектров различных полиморфов ННИВ, НМХ и

синтезированных образцов БМК в структурно-чувствительном интервале $680\text{--}820\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии иного химического соединения, не содержащего существенных примесей индивидуальных HNIW и HMX. Термостабильность БМК почти также высока, как у HMX, за счет формирования между двумя типами молекул дополнительных водородных связей, которые стабилизируют чувствительную молекулу HNIW [3]. Плотность кристалла БМК примерно на 20% выше, чем у HMX.

Изучение морфологии образцов БМК, HNIW и HMX проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-840 (рис. 2).



а)

б)

в)

Рисунок 2. Микроструктура типичных образцов а – ϵ -HNIW, б – β -HMX, в – БМК.

Различия в морфологии этих соединений очевидны. ϵ -HNIW имеет выраженную бипирамидальную форму, β -HMX представляет собой кристаллы октаэдрической, почти сферической формы. Продукт совместной кристаллизации БМК 2HNIW–1HMX – это бесцветные ромбовидные пластины, собранные в нитевидные дендриты со средним размером частиц $d_{\text{ср.}} = 11\text{ мкм}$.

Рентгенофазовый анализ исходных соединений и образцов БМК проведён на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE в МТЦ-ИНХ СОРАН при комнатной температуре ($\text{Cu K}\alpha$, $5 < 2\theta < 50^\circ$). По зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния можно качественно судить о чистоте исследуемых образцов БМК.

На рис. 3 приведены дифрактограммы HNIW-SC, HMX-SC и 2HNIW:1HMX-SC (SC=single crystal), и рассчитанные по структурам монокристаллов (данные взяты из Кембриджской базы структурных данных REFCODEs – PUBM0020, OCHTET и ZEBJON, соответственно) и полученного нами образца БМК.

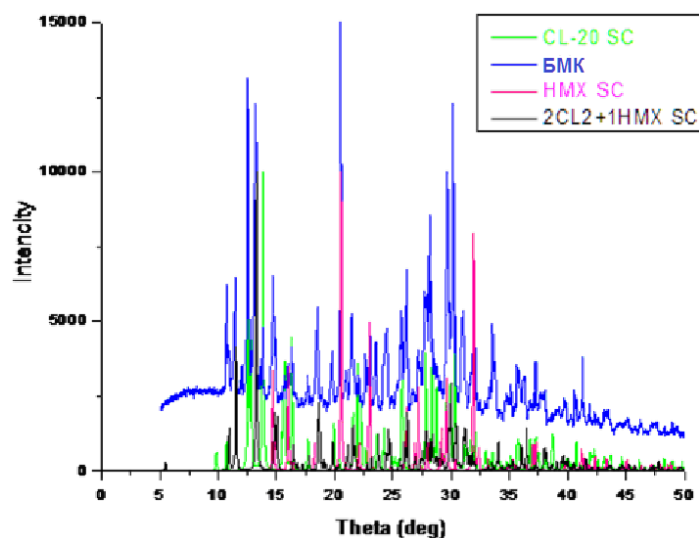


Рисунок 3. Дифрактограмма образцов ϵ -HNIW, β -HMX, 2HNIW:1HMX SC и БМК (2:1).

Сопоставление дифрактограмм (Рис. 3) показало, что во всех образцах синтезированных БМК присутствуют в заметных количествах кристаллы исходных HNIW и HMX, т.е. образцы не однофазные, а представляют собою смесь кристаллов. Возможно, во всех случаях это смесь БМК, HNIW и небольшого количества HMX.

Очевидно, что некоторые несоответствия в количественном соотношении компонентов синтезированных образцов БМК связаны не только с трудностями при выделении чистых сокристаллизатов или отсутствием эффективных методов их очистки, но и с необходимостью разработки надежных методов анализа, позволяющих определять молекулярное состояние компонентов порошков БМК и их примесный состав.

Методом рефрактометрии насыщенных растворов изучена температурная зависимость растворимости БМК в нитроглицерине на рефрактометра METTLER TOLEDO RM 40 в диапазоне температур 20-50 °С. На рис. 4 продемонстрирована сравнительная оценка уровня растворимости исходных соединений HNIW, HMX и одного из синтезированных образцов БМК в НГЦ при t=50 °С.

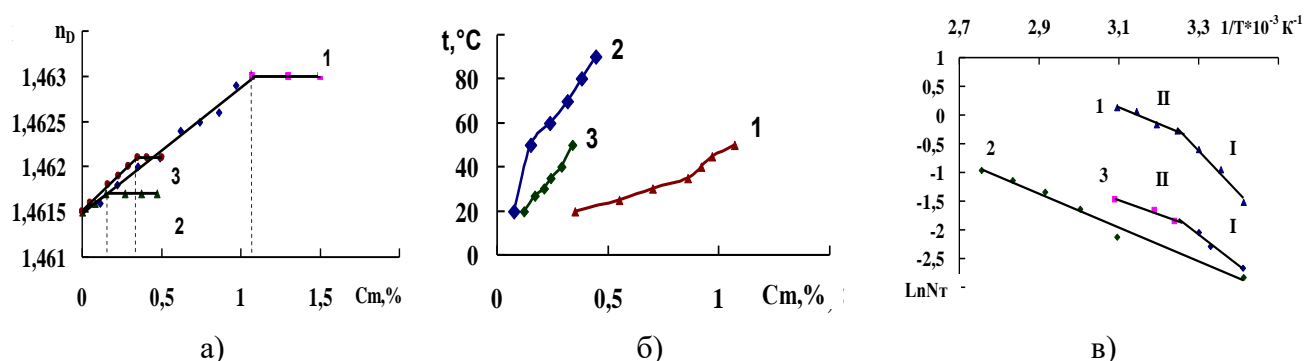


Рисунок 4. Растворимость БМК в нитроглицерине

а) концентрационная зависимость показателя преломления $n_D^{50^\circ C}$ растворов от содержания компонентов в НГЦ; б) температурная зависимость растворимости компонентов; в) линейная анаморфоза температурной зависимости растворимости компонентов 1– HNIW, 2– HMX, 3– БМК.

При расчете энтальпий растворения бимолекулярных комплексов и исходных компонентов были использованы значения растворимости в температурном интервале 20-50°C, а для HMX - 20-90°C.

Результаты исследований количественной оценки растворимости HNIW и БМК в диапазоне температур от 20°C до 50°C, HMX (20-90°C) в НГЦ, а также значение ΔH_p приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры растворимости HNIW, HMX и БМК в НГЦ.

Соединение	$t, ^\circ C$		$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$		$C_m^{50}, \%$
	I	II	I	II	
HNIW	20-35	35-50	62.1	24.7	1.07
HMX	20-90		23.5		0.15
БМК	20-35	35-50	45.7	21,1	0.34

Полученные результаты говорят об идентичном характере механизма растворения в нитроглицерине HNIW и комплексов на его основе. Эффект характерного излома кривых (рис. 4в) свидетельствует о наличии, по крайней мере, двух механизмов растворения, связанных с взаимодействием фаз и образованием молекулярных комплексов или сольватов, природа которых связана с термодинамической устойчивостью и энергией совместно-упорядоченных молекулярных структур HNIW – НГЦ [3-5], что не характерно

для других нитраминов. Растворимость БМК в НГЦ при $t=50^{\circ}\text{C}$ составила от 0,34 до 0,79% масс в зависимости от содержания примесных форм исходных соединений, что в 1,5–3,0 раза меньше растворимости HNIW.

Закономерности горения модельных композиций на основе активного нитроэфиртетразольного связующего, HNIW, НМХ и БМК исследовались на образцах диаметром 14 мм и высотой 10 мм на установке возрастающего давления в атмосфере азота в диапазоне давлений $P=20-120$ кгс/см². В табл. 3 приведены результаты определения скорости горения (U_{70}) при $P=70$ кгс/см² и барического коэффициента (v) композиций, содержащих 17,3 % синтезированных образцов БМК (№ 1,2,3) с эквивалентным содержанием HNIW (12,9%) для базовой композиции. Средний диаметр частиц использованных образцов HNIW и БМК составил 27 и 11 мкм соответственно.

Таблица 3. Характеристики горения модельных композиций.

Характеристики	Базовая композиция с HNIW	Композиции с БМК		
		1	2	3
U_{70} , мм/с	13,3	13,6	14,0	14,8
v ($P=20-120$ кгс/см ²)	0,61	0,61	0,62	0,62

Показано, что уровень скорости горения исследованных композиций с БМК несколько выше базовой композиции с HNIW на 0,3-1,5 мм/с ($P=70$ кгс/см²), при этом степенной показатель зависимости скорости горения от давления остался практически неизменным ($v=0,61-0,62$).

Термодинамические расчеты (с оптимизацией) показали, что замена HNIW и части НМХ на комплекс БМК существенно не снижает энергомассовые характеристики композиций на их основе. Применение БМК дает возможность существенно снизить или исключить возможные стихийные фазовые взаимодействия компонентов топливной композиции и может стать эффективным способом модификации физико-химических, взрывчатых свойств, скорости горения и термического разложения материалов, а также позволит регулировать характеристики чувствительности к внешним механическим воздействиям, растворимость, кислородный баланс и детонационные свойства новых энергоемких материалов.

Таким образом, предложенный нами метод синтеза БМК HNIW–НМХ (2:1) позволяет получать высокодисперсный продукт с выходом 70-95 %, и вполне пригоден как для препаративного синтеза, так и для масштабного воспроизведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolton O., Matzger A.J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 50, 8960-8963.
2. Matzger A.J., Bolton O. Patent WO 2012/109354 A2 16.08.2012.
3. Bolton O., Simke L.R., Pagorif P.F., Matzger A.J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4311-4314.
4. Калмыков П.И., Комаров В.Ф., Сидоров К.А., Бычин Н.В., Федорищева Н.А. Труды ВНТК «Успехи в спецхимии и химической технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 10-11.06.2010, г. Москва, С. 234-249.
5. Foltz M.F., Coon C.L., Garsia F., Nichols A.L. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **1994**, 19, 19-25; 133-144.

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF BIOMOLECULAR HNIW-HMX CRYSTALS

P.I. Kalmyikov,^{a*} Yu. T. Lapina,^a E.V. Artyomova,^{a*} K.A. Sidorov,^a
G.V. Romanenko,^b S.N. Aponyakina^a

^a JSC "Federal Research and Production Center "Altai ", 659322, Russia, Biysk,
Altai Territory, 1, Sotsialisticheskaya st.,

^b Institute "International Tomographic Center" of SB RAS, 630090, Novosibirsk,
3a, Institutskaya st.,
*post@frpc.secna.ru

The Bolton-Matzger biomolecular complex (BMC) was synthesized with a 32% yield by precipitation crystallization of a saturated β -HMX and ε -HNIW solution in acetone, ethyl acetate or acetonitrile adding a precipitant, followed by exposure of the crystallization system and filtration of the resulting crystalline phase. Intensive BMC decomposition temperature is lower than that of HMX and HNIW. In all synthesized BMC specimens there is an excess of HNIW. The crystal morphology was studied and an X-ray phase analysis of the starting materials and BMC specimens was performed. The temperature dependence of BMC solubility in nitroglycerin was studied by refractometry of saturated solutions. BMC solubility in nitroglycerin was shown to be (1.5-3.0 times) lower significantly than HNIW solubility in dependence of impurity content of the starting materials. Application of BMC makes possible to reduce significantly or eliminate possible spontaneous phase interactions of the components of the fuel composition and can be an effective way to modify the physical, chemical, explosive properties, burning rate and thermal decomposition of the materials, as well as to control the sensitivity to external mechanical impacts, solubility, oxygen balance and detonation properties of new energetic materials.

Key words: BMC, crystallization, microscopic structure, solubility, combustion

СВЯЗЬ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РАСПАДА ЛИГАНДОВ АММИН ТЕТРАЗОЛАТОВ КОБАЛЬТА (III) С ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ КОМПЛЕКСОВ

М.А. Илюшин,^{a*} И.В. Шугалей,^a А.С. Тверьянович,^b Ю.Н. Павлюкова,^a
З.В. Капитоненко,^a А.В. Смирнов,^a И.В. Целинский^a

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26.

^b Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский проспект, 26.
[*explaser1945@yandex.ru](mailto:explaser1945@yandex.ru)

Расчетно-экспериментальными исследованиями было подтверждено предположение, что на механизм начальных стадий термораспада амминатов кобальта с тетразольными лигандами влияет природа заместителей в тетразольном лиганде. Впервые расчетами показано, что распад амминатов кобальта может начаться с деструкции тетразольного лиганда и элиминирования молекулы азота, а не с диссоциации молекулы координированного аммиака из внутренней сферы комплекса кобальта (III).

Ключевые слова: тетразолы, комплексы, квантово-химические расчеты

Известно, что на первой стадии термического разложения, являющейся общей для всех энергетических материалов (ЭМ), происходит разрыв слабых связей в молекуле. Это стадия фрагментации, которая протекает с поглощением тепла. На первой стадии термораспада у изученных к настоящему времени амминатов кобальта (III) происходит диссоциация и последующее элиминирование молекулярного аммиака из внутренней сферы комплекса [1]. Можно предположить, что разложение аммиакатов кобальта (III), содержащих тетразольные лиганды, начинается с диссоциации молекул аммиака из внутренней сферы октаэдра, находящихся в транс-положении по отношению к азольным лигандам.

Амминаты кобальта (III) с тетразольными лигандами являются ЭМ и некоторые из них обладают иницирующей способностью. Например, экспериментально найденная иницирующая способность перхлоратов пентааммин-(5-циано-2*H*-тетразolato-N²)кобальта(III) **1**, пентааммин-(5-нитротетразolato-N²)кобальта(III) **2**, тетрааммин-*цис*-бис-(5-нитро-2*H*-тетразolato-N²)кобальта(III) **3** и тетрааммин-*цис*-бис-(1-метил-5-аминотетразоло-N³, N⁴)кобальта(III) **4** по циклотриметилентринитроамину (RDX) увеличивается в ряду **1** < **2** < **4** < **3** [1, 2]. Уровень чувствительности рассматриваемых комплексов к механическому воздействию соответствовал уровню современных мощных бризантных ЭМ, т. е. они значительно безопаснее в обращении по сравнению с классическими ИВВ [3]. Поскольку комплексы **1** - **4** не содержат в составе атомов суперэкоксикантов свинца и ртути, то они более экологичны, чем штатные иницирующие ЭМ (например, азид и стифнат свинца, или гремучая ртуть) [4]. Увеличение иницирующей способности в ряду комплексов **1** – **3** не противоречит приведенному единому механизму термораспада амминатов кобальта (III). В стройную картину влияния NO₂-группы на иницирующую способность комплексов кобальта не вписывается необычно высокая иницирующая способность комплекса **4**, который по эффективности оказался на втором месте, лишь незначительно уступая комплексу VNCP.

Мы предположили, что у амминатов кобальта с тетразольными лигандами, имеющими заместители, могут быть и иные механизмы начальных стадий разложения, а не только элиминирование молекулярного аммиака из внутренней сферы комплекса. Квантово-химические расчеты позволили выявить основные первичные механизмы и энергетику разложения комплексов **1** – **4**. Квантово-химические расчеты были выполнены с привлечением пакета программ Gaussian 09 в приближении теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и спин-поляризационного базисного набора электронных функций 6-31+G(d). Простейший валентно-расщепленный базисный набор 3-21G использовали для большого числа предварительных и вспомогательных расчетов [5]. Так, набор 3-21G был применен для большого объема вычислений различных возможных путей первичных стадий разложения: определения энергетических барьеров этих реакций, переходных состояний и кривых потенциальной энергии для процессов отрыва фрагментов или раскрытия цикла. Свойства рассмотренных веществ определяли для состояния изолированных молекулярных комплексов.

Оптимизированные в базисе 6-31+G(d) структуры молекул **1** – **4** показаны на рис. 1 [6].

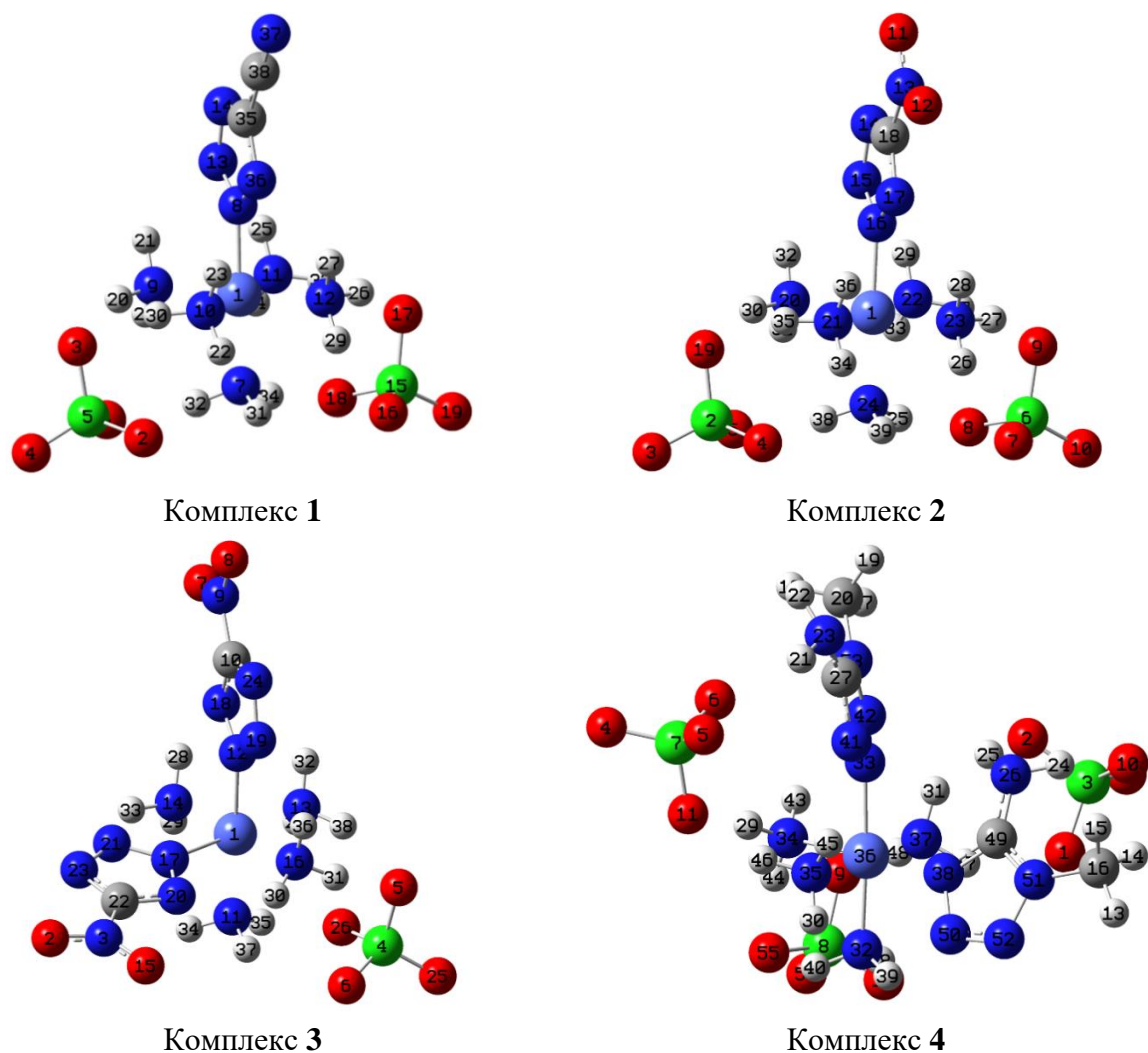
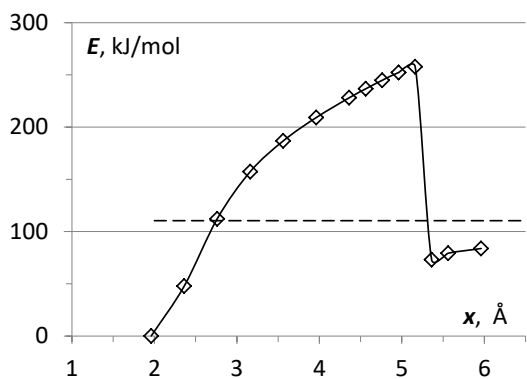


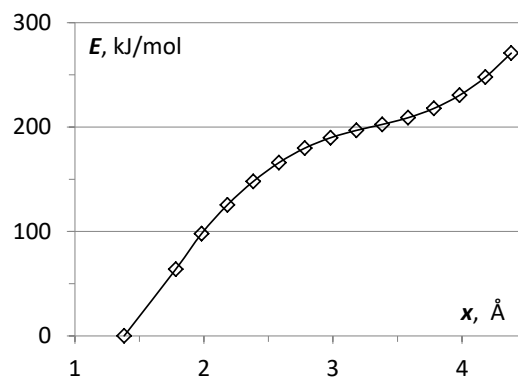
Рисунок 1. Оптимизированные в базисе 6-31+G(d) структуры молекул **1** – **4**.

Вычисления механизмов начальных стадий разложения были выполнены для оптимизированных молекулярных структур **1** – **4** в основном состоянии, а также в возбужденном триплетном и заряженном (положительно и отрицательно) состояниях. Некоторые из полученных результатов приведены ниже. Найдено, что наиболее низкие

энергии активации и диссоциации характерны для отрыва NH_3 от комплексов **1**, **2** и **3** (см. рис. 2,3,4).

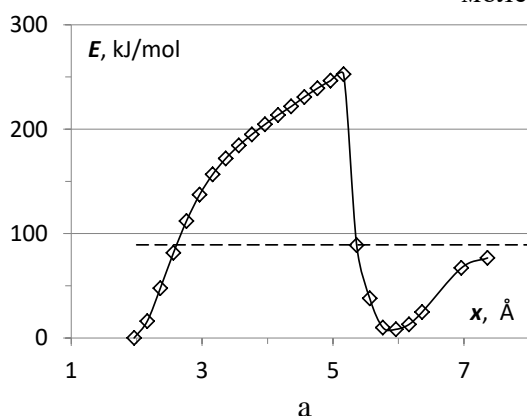


Растяжение связи центрального иона с аммиаком Co1-N9

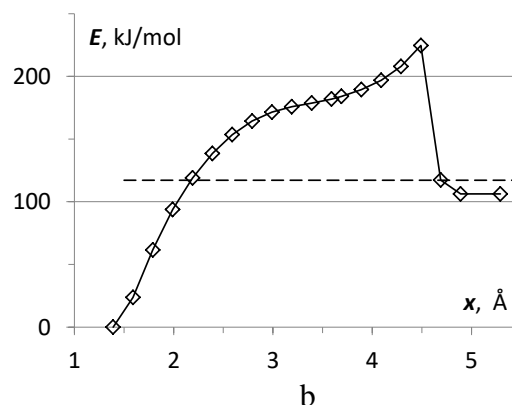


Растяжение связи в тетразольном цикле N8-N13

Рисунок 2. Элиминирование молекулы аммиака (a) и раскрытие тетразольного цикла (b) в молекуле комплекса **1**.

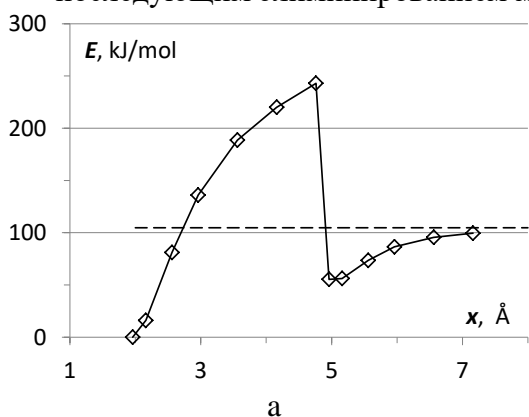


Растяжение связи центрального атома с аммиаком Co1-N20

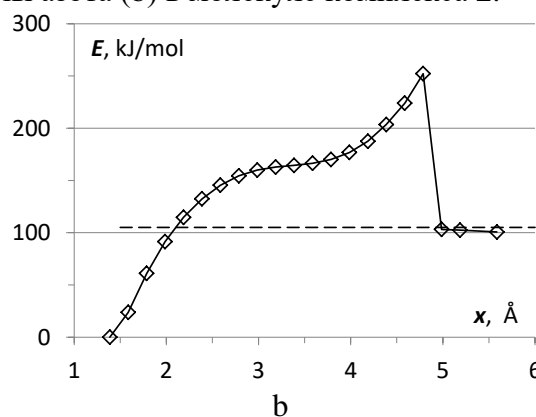


Растяжение связи в тетразольном цикле N15-N16

Рисунок 3. Элиминирование молекулы аммиака (a) и раскрытие тетразольного цикла с последующим элиминированием молекулы азота (b) в молекуле комплекса **2**.



Растяжение связи Co1-N13



Растяжение связи N12-N19

Рисунок 4. Элиминирование молекулы аммиака (a) и раскрытие тетразольного цикла с последующим элиминированием молекулы азота (b) в молекуле комплекса **3**.

Из рис. 2 следует, что для комплекса CP раскрытие тетразольного цикла на начальных стадиях разложения энергетически не выгодно (см. рис. 2b). Для этого

соединения реализуется только классический механизм первой стадии распада – элиминирование молекулы аммиака из внутренней сферы комплекса (см. рис. 2а).

У комплексов **2** и **3** элиминирование NH_3 сопровождается одновременной перестройкой оставшегося молекулярного фрагмента (см. рис. 3а и 4а), а при росте энергии воздействия у данных комплексов происходит разрыв слабой связи в тетразольном кольце лиганда с элиминированием молекулы N_2 (см. рис. 3б и 4б). Методом масс-спектрометрии было показано, что термоллиз комплекса **2** начинается в диапазоне 150-250 °С с отщепления молекулы аммиака. Выше 200 °С в продуктах термораспада обнаружен HCN, что является прямым доказательством предсказанной расчетами деструкции тетразольного кольца в комплексе **2** при росте температуры [7].

Для комплекса **4** возможно элиминирование молекулы NH_3 , находящейся в транс - положении к тетразольному лиганду (см. рис. 5а). Однако, наиболее энергетически выгодным для комплекса **4** является процесс элиминирования молекулы азота N_2 после раскрытия тетразольного кольца у атома азота N4 (см. рис. 5б).

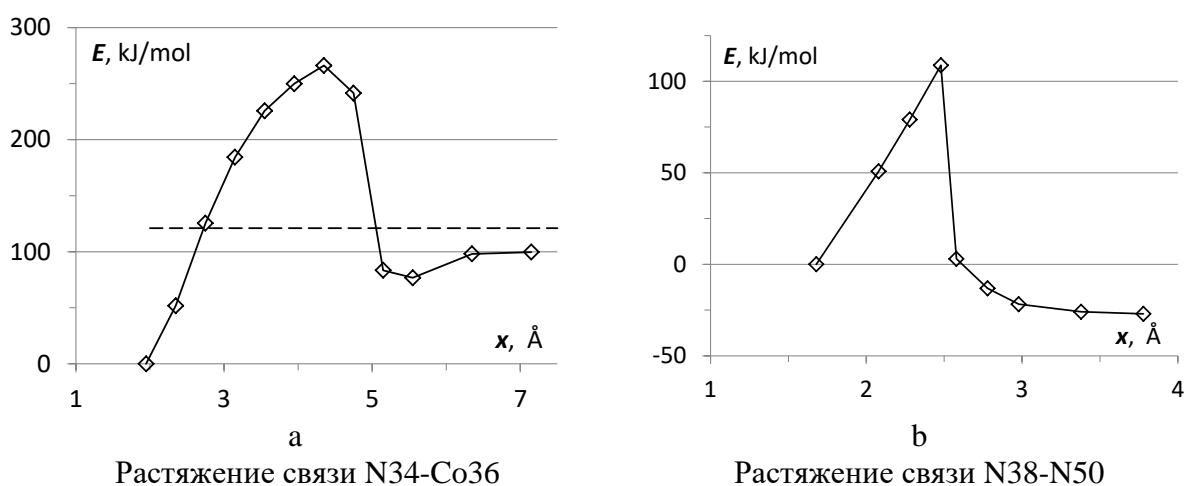


Рисунок 5. Элиминирование молекулы аммиака (а) и раскрытие тетразольного цикла с последующим элиминированием молекулы азота (б) в молекуле комплекса **4**.

Следовательно, реализация в комплексе **4** более энергетически выгодной начальной стадии разложения, по сравнению с другими изученными в данной работе комплексами кобальта (III) (раскрытие тетразольного цикла лиганда с последующим элиминированием молекулы азота вместо элиминирования молекулы аммиака) привела к росту его иницирующей способности и позволила ему занять второе место в ряду эффективности по иницирующей способности среди изученных координационных соединений.

Таким образом при прогнозировании эффективности комплексов кобальта(III) в качестве ИВВ следует учитывать возможность изменения начальных стадий разложения амминатов кобальта(III) с тетразольными лигандами в зависимости от природы заместителей в тетразольном кольце.

В заключение можно отметить, что в первом приближении реализуются два основных механизма разложения перхлоратов амминтетразolatoкобальта (III): элиминирование молекулы аммиака и раскрытие тетразольного кольца с последующим удалением молекулы азота, которые имеют достаточно близкие энергетические барьеры. Уточнение деталей механизмов начальных стадий разложения перхлоратов амминтетразolatoкобальта (III) требует более сложных методов исследования, что не входило в задачу проведенной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты № 16-29-01056-офи_м, 17-03-00566.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илюшин М., Шугалей И., Судариков А. *Высокоэнергетические металлокомплексы. Синтез, свойства, применение*, Saarbrucken: Lambert Academic Publishing RU. **2017**. 268 с. ISBN 978-3-330-07123-0.
2. Смирнов А.В., Федотов С.А., Агеев М. В., и др. *Научно-технический журнал «Боюприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы»*, **2018**, №1, 31-36. ISSN 1999-6500.
3. Matyáš R., Pachman J. *Primary explosives*. Heidelberg: Springer, **2013**. https://doi.org/10.1007/431_978-8-642-28436-6.
4. Ilyushin M.A., Shugalei I.V. Eco-friendly Energetic Substances for Initiation Devices. In *"Handbook of Ecomaterials"* L. M. T. Martínez et al. (eds.). Springer Nature Switzerland AG. **2019**, 3433-3449. doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_46
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. *Gaussian 09*. Revision 1//**2009**, Wallingford CT: Gaussian Inc.
6. Golubev V.K., Ilyushin M. A. *Proceedings of the 20-th Seminar "New trends in research of energetic materials"*. Pardubice. Czech Republic. April 26-28. **2017**, Part 1, 580-591. ISBN 978-80-7560-057-8.
7. Ilyushin M. A., Tverjanovich Yu. S., Tverjanovich A. S., et al. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2017**, 87, 1860–1864. DOI: 10.1134/S1070363217110147.

COMMUNICATION OF INITIAL STAGES OF DECOMPOSITION OF LIGANDS OF AMMINE TETRAZOLATES COBALT (III) WITH THE INITIATING ABILITY OF COMPLEXES

Mikhail A. Ilyushin,^{a*} Irina V. Shugalei,^a Andrey S. Tverjanovich,^b Juliya N. Pavlyukova,^a
Zoya V. Kapitonenko,^a Andrey V. Smirnov,^a Igor V. Tselinskiy^a

^a Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

^b Saint-Petersburg State University

[*explaser1945@yandex.ru](mailto:explaser1945@yandex.ru)

Using experimental studies and calculation methods we have confirmed the assumption that the mechanism of the initial stages of thermal decomposition of cobalt amminates with tetrazole ligands depends upon the nature of the substituents in the tetrazole ligand. For the first time, it was shown with the help of calculations that the decomposition of cobalt amminates can start with the destruction of the tetrazole ligand and elimination of the nitrogen molecule, but not with the dissociation of the coordinated ammonia molecule from the inner sphere of the cobalt (III) complex.

Key words: tetrazoles, complexes, quantum chemical calculations

ГЕМИНАЛЬНО АКТИВИРОВАННЫЕ 4-ФЕНИЛ-1-НИТРО-1,3-БУТАДИЕНЫ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

О.В. Комарова, Р.И. Байчурин, * Н.И. Абоскалова

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48.

*kohrgpu@yandex.ru

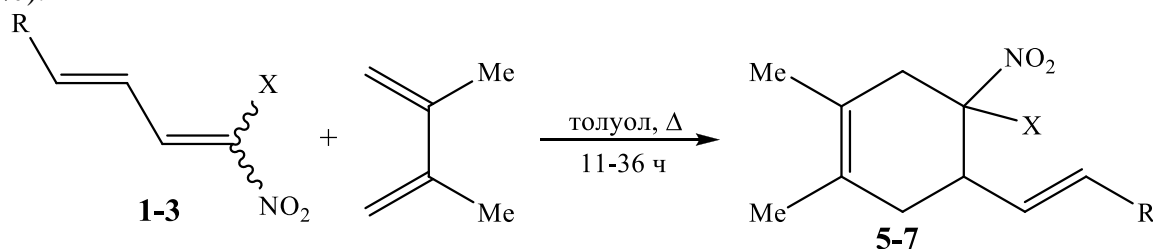
Взаимодействие геминально активированных 4-фенил-1-нитро-1,3-бутадиенов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном и азидом натрия приводит к получению продуктов циклоприсоединения – стирилзамещенных циклогексенов и 1,2,3-триазолов, строение которых доказано спектральными методами.

Ключевые слова: 1-нитро-1,3-бутадиен, реакция Дильса-Альдера, диполярное циклоприсоединение

Высокая реакционная способность 1-нитро-1,3-диенов позволяет использовать их в качестве удобных субстратов для синтеза различных классов органических веществ [1-4]. При этом, в литературе встречаются единичные примеры участия 1-нитро-1,3-диенов в реакциях с электронообогащенными диенофилами (реакции диенового синтеза с обращенными электронными требованиями) [5].

Сведения о подобных химических превращениях для нитродиенов, содержащих в *гем*-положении к нитрогруппе вторую электроноакцепторную функцию (сложноэфирную, ацильную или нитрильную) [6-9] в литературе отсутствуют.

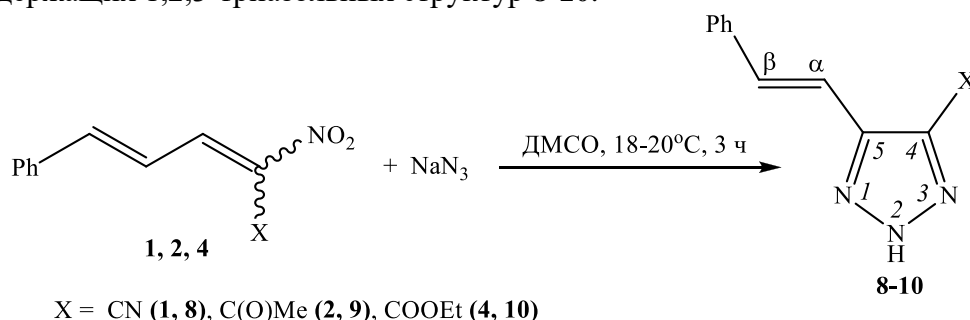
Представлялось целесообразным изучить взаимодействие препаративно доступных *гем*-активированных 1-нитро-1,3-бутадиенов [10] с представителем алифатических 1,3-диенов – 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. Оказалось, что реакции нитродиенов **1**, **2** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном протекали в условиях, аналогичных реакциям *гем*-активированных нитроэтенон [11, 12], – при кипячении в безводном толуоле в течение 11-15 ч при соотношении реагентов 1 : 6 в присутствии гидрохинона как ингибитора полимеризации. Выходы стирилзамещенных циклогексенов **5**, **7** составляли 50 и 77%, соответственно. Реакции бензоилсодержащего нитродиена **3** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном потребовала увеличения продолжительности процесса до 36 ч и изменения соотношения исходных реагентов до 1 : 20, что позволило получить аддукт диенового синтеза **7** (выход 37 %).



R = Ph: X = CN (**1**, **5**), C(O)Me (**2**, **6**), C(O)Ph (**3**, **7**)

Изучение взаимодействия нитродиенов **1**, **2**, **4** с азидом натрия показало, что процесс протекает в растворе ДМСО при комнатной температуре в течение 3 ч по пути формального 1,3-диполярного циклоприсоединения и, вследствие элиминирования азотистой кислоты от

первоначально образующегося триазиолинов, завершается образованием стирилсодержащих 1,2,3-триазольных структур **8-10**.



Строение синтезированных стирилзамещенных циклогексенов **5-7** и 1,2,3-триазолов **8-10** было доказано спектральными методами (ИК, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопия, включая гомо- [^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY] и гетероядерные [^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC] эксперименты). Наблюдаемые значения константы спин-спинового взаимодействия ($^3J_{\alpha\beta}$ 15.7-16.8 Гц) в спектрах ЯМР ^1H продуктов 5-10 свидетельствуют о реализации *транс*-конфигурации стирольного фрагмента в молекулах этих веществ (рис. 1, 2).

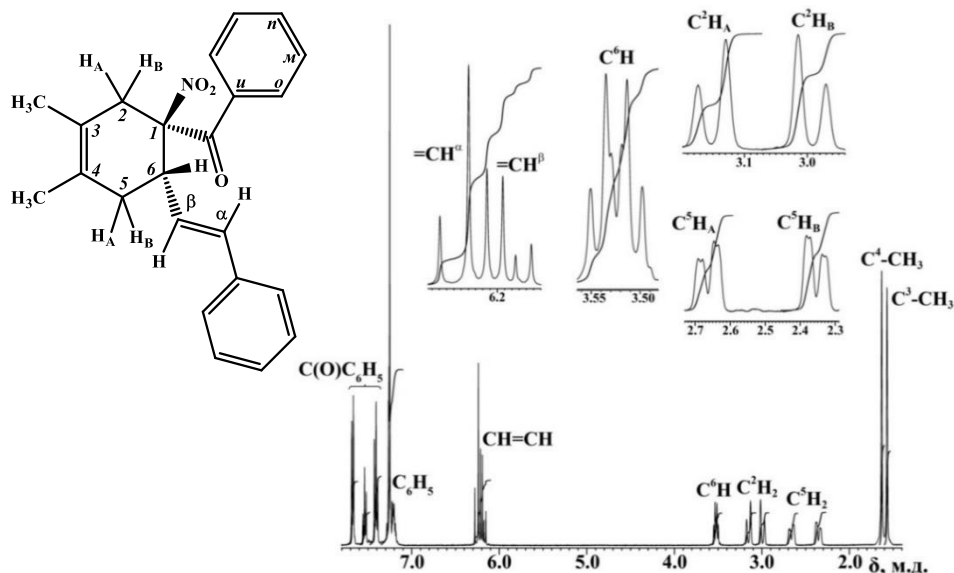


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H нитроциклогексена **7** в CDCl_3 .

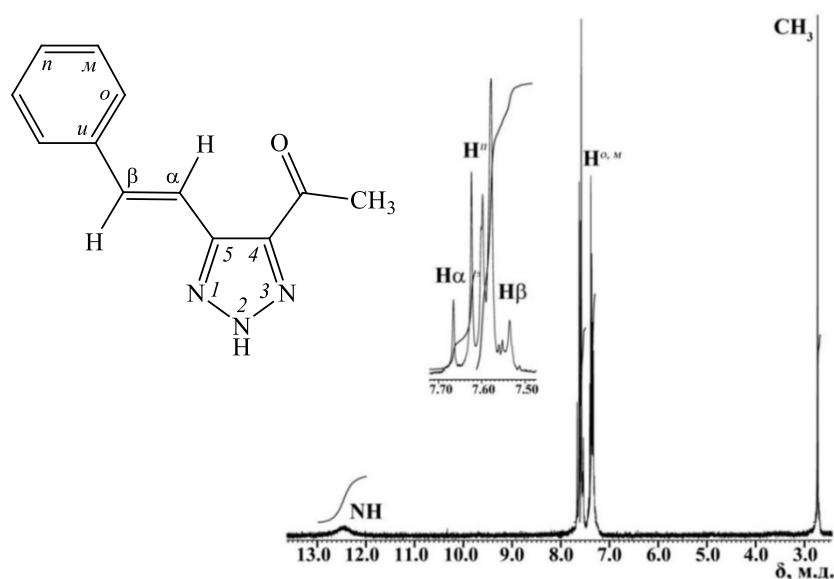


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^1H тризола **7** в CDCl_3 .

Таким образом, в результате проведенного исследования нами впервые показана возможность использования *гем*-активированных 1-нитро-1,3-диенов в качестве диено- или диполярфилов и получен ряд стирилзамещенных циклогексенов и 1,2,3-триазолов.

Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballini R., Araújo N., Gil M. V., Román E., Serrano J.A. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 3493-3515.
2. Кабердин Р. В., Поткин В. И., Запольский В. А. *Успехи хим.*, **1997**, *66*, 919-935
3. Перекалин В. В., Сопова А. С., Липина Э. С. *Непредельные нитросоединения*. Л.: Химия, **1982**.
4. Perekalin V. V., Lipina E. S., Berestovitskaya V. M., Efremov D. A. *Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds*. Chichester: John Wiley and Sons, **1994**.
5. Приходько Л. В., Липина Э. С., Перекалин В. В. *ЖОХ*, **1971**, *7*, 622-624.
6. Lehnert W. *Synthesis*, **1976**, 827-829.
7. Foucaud A., Razorilalana-Rabearivony C., Loukakou E., Person H. *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 3639-3644.
8. Nagy I., Hajós G., Riedl Z. *Heterocycles*, **2004**, *63*, 2287-2307.
9. He W., Herrick I. R., Atesin T. A., Caruana P. A., Kellenberger C. A., Frontier A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1003-1011
10. Байчурин Р. И., Ализада Л. М., Абоскалова Н. И., Макаренко С. В. *ЖОХ*, **2018**, *88*, 39-44.
11. Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Трухин Е.В., Берестовицкая В.М. *ЖОХ*, **2015**, *85*, 1288-1297.
12. Байчурин Р.И., Абоскалова Н.И., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. *ЖОрХ*, **2009**, *45*, 1196-1198.

GEMINALLY ACTIVATED 4-PHENYL-1-NITRO-1,3-BUTADIENES IN CYCLOADDITION REACTIONS

Ol'ga V. Komarova, Ruslan I. Baichurin*, Nataliya I. Aboskalova

Herzen State Pedagogical University of Russia

*kohrgpu@yandex.ru

The interaction of geminally activated 4-phenyl-1-nitro-1,3-butadiene with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and sodium azide leads to the production of cycloaddition products – styryl-substituted cyclohexenes and 1,2,3-triazoles, the structure of which proved by spectral methods.

Key words: 1-nitro-1,3-butadiene, Diels-Alder reaction, dipolar cycloaddition

ПОЛУЧЕНИЕ 2-МЕТИЛАМИНО-5-ХЛОРБЕНЗОФЕНОНА

Н.И. Люкшенко,* Б.В. Певченко, Р.Г. Никитин, В.Н. Беляев, Ю.В. Мороженко, А.П. Вандель

АО «ФНПЦ «Алтай», 359322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1
*lyukshenko76@list.ru

В настоящее время лидирующее положение по широте применения среди лекарственных средств группы анксиолитиков продолжают занимать производные бензодиазепина. Большинство анксиолитиков бензодиазепиновой структуры являются производными 1,4-бензодиазепина. Основа химической структуры бензодиазепинов состоит из бензольного кольца, соединенного с семичленным гетероциклическим кольцом, содержащим два атома азота (дiazепин) в позициях 1 и 4. Все используемые в клинике производные бензодиазепина имеют также второе бензольное кольцо, присоединенное к углероду. Для проявления активности существенным является наличие галогена или нитрогруппы.

Диазепам (1-метил-5-фенил-7-хлор-1,3-дигидро-2Н-[1,4]-бензодиазепин-2-он) находится в списке необходимых и важных лекарственных средств. Актуальным является вопрос о разработке нового способа синтеза 1-метил-5-фенил-7-хлор-1,3-дигидро-2Н-[1,4]-бензодиазепин-2-она, который бы позволил производить препарат в необходимых количествах, делая его доступным.

Большой практический и научный интерес представляет поиск возможных эффективных путей синтеза 1-метил-5-фенил-7-хлор-1,3-дигидро-2Н-[1,4]-бензодиазепин-2-она, представляющий интерес для внедрения в производства.

Цель нашей работы поиск рационального способа синтеза полупродукта (2-метиламино-5-хлорбензофенона) и экспериментальное исследование химических процессов для разработки наиболее оптимальных методов получения полупродукта.

Разработана технология получения 2-метиламино-5-хлорбензофенона для промышленного производства.

Показано, что наибольший выход 2-метиламино-5-хлорбензофенона получается, если реакцию восстановления метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантранила гидросульфитом натрия вести в спиртово-водной среде.

Определяющую роль в образовании метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантранила играет состав реакционной смеси.

Ключевые слова: 2-метиламино-5-хлорбензофенона, восстановление, метилсульфат 1-метил-5-хлор-3-фенилантранил, синтез, 5-хлор-3-фенилантранил, диметилсульфат.

В настоящее время к применению в лечебной практике рекомендовано более 30 разнообразных производных 1,4- бензодиазепинов. 1,4-бензодиазепины имеют широкий фармакологический спектр действия. Наряду с успокаивающим действием, выраженным в различной степени для отдельных его представителей, они отличаются миорелаксантным, противосудорожным, снотворным и другими видами действия. За сравнительно короткий срок бензодиазепины получили необычайно широкое применение в терапии нервно-психических расстройств, хирургии, акушерстве, гинекологии, педиатрии и других областях медицины. Все более широкое применение начинают находить транквилизаторы

1,4-бензодиазепинового ряда в качестве противострессовых средств в животноводстве. Вышесказанное в значительной степени объясняет большой интерес исследователей к вопросам химии, фармакологии и клиники 1,4-бензодиазепинов. Одним из представителей этого класса является препарат диазепам.

Диазепам по химическому строению представляет собой 1-метил-5-фенил-7-хлор-1,3-дигидро-2Н-[1,4]-бензодиазепин-2-он (рисунок 1).

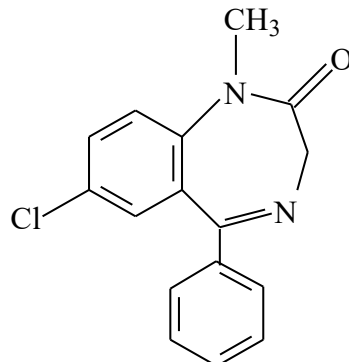


Рисунок 1. Структурная формула 1-метил-5-фенил-7-хлор-1,3-дигидро-2Н-[1,4]-бензодиазепин-2-она.

Как и другие бензодиазепины, диазепам оказывает успокаивающее действие, снимает эмоциональное напряжение, уменьшает чувство тревоги, страха и беспокойства. Оказывает миорелаксантный и противосудорожный эффект.

Наша работа посвящена разработке технологии получения полупродукта - 2-метиламино-5-хлорбензофенона. 2-метиламино-5-хлорбензофенон является основным продуктом для получения 1-метил-5-фенил-7-хлор-1,3-дигидро-2Н-[1,4]-бензодиазепин-2-она. Цель нашей работы поиск рационального способа синтеза полупродукта – 2-метиламино-5-хлорбензофенона и экспериментальное исследование химических процессов для разработки наиболее оптимальных методов получения полупродукта.

Из литературных данных известно, что четвертичная соль 5-хлор-3-фенилантранила получается при взаимодействии 5-хлор-3-фенилантранила с диметилсульфатом в толуоле при 90-100°C (рисунок 2).

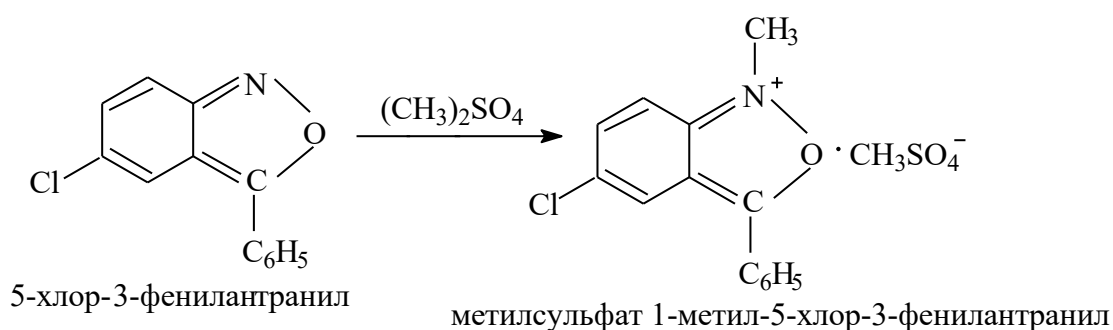


Рисунок 2. Синтез четвертичной соли 5-хлор-3-фенилантранила.

Опробовано ведение реакции в бензоле, бутаноле, толуоле.

Установлено, что в бензоле реакция идет в нужном направлении, при этом выход метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантранила составляет 85-90% (в пересчете на метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантранила). Результате приведены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость выхода метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантравила от содержания бензола в реакционной массе.

Количество 5-хлор-3-фенилантравила, г	Количество бензола, г	Выход метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантравила, %	Время реакции, час.
60	89,4	65	3,5
60	108,3	79	3
60	117,15	90	3
60	125,0	86	3
60	133,5	83	3,5
60	145,0	78	3,5

Время реакции отслеживали по ТСХ. Таким образом, в результате экспериментальных работ и замене растворителя с толуола на бензол, удалось значительно повысить выход метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантравила по сравнению с известными данными.

Получить 2-метиламино-5-хлорбензофенон можно двумя путями. Первый путь ведут восстановление метилсульфата 5-хлор-3-фенилантравила железным порошком в воде (также в качестве растворителя используют 30-50% - ный водный изопропиловый спирт и в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты). Образующийся аминокетон практически нерастворим в воде и его отделяют от окислов железа экстракцией органическими растворителями, несмешивающимися с водой (бензол, толуол и пр.) (рисунок 3).

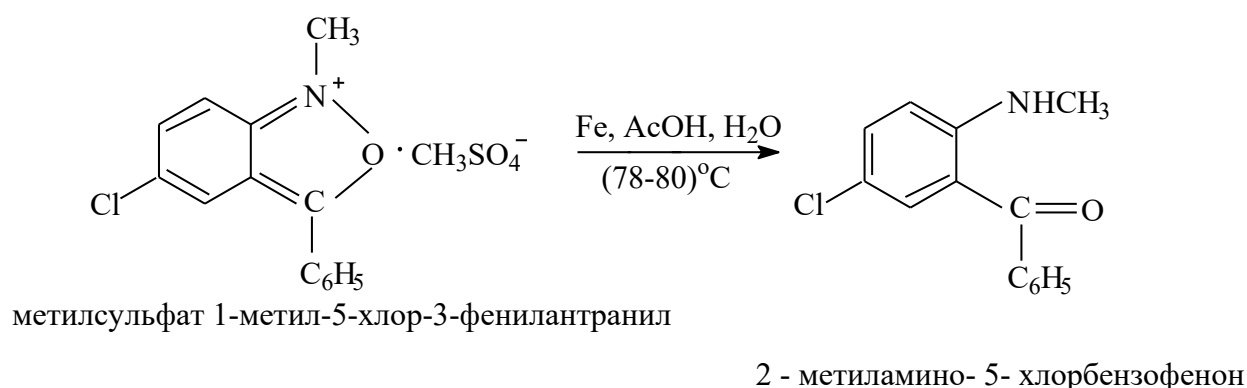


Рисунок 3. Получение 2-метиламино-5-хлорбензофенон ведут восстановлением метилсульфата 5-хлор-3-фенилантравила железным порошком в воде.

Второй путь восстанавливают метилсульфат 5-хлор-3-фенилантравила гидросульфитом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) в 25% водном растворе изопропилового спирта.

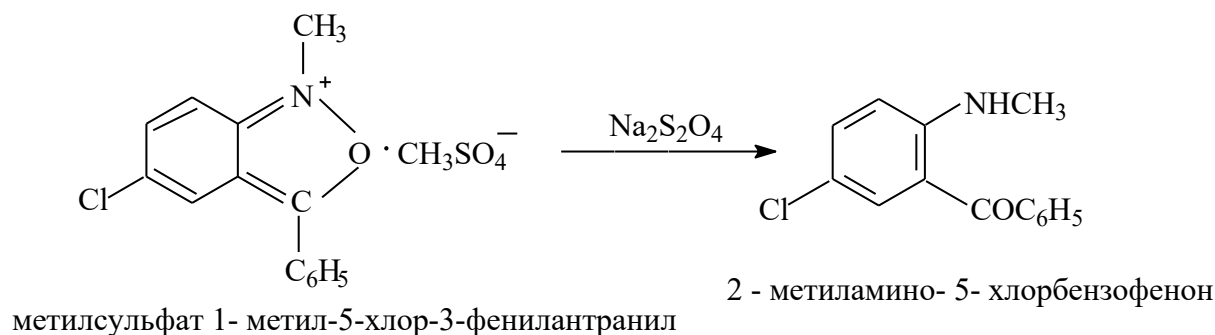


Рисунок 4. Синтез 2-метиламино-5-хлорбензофенона.

Для промышленного применения более приемлем второй путь. Важную роль при получении 2-метиламино-5-хлорбензофенона, играет молярное соотношение гидросульфита натрия и исходного продукта. Снижение количества гидросульфита натрия менее чем 1,2 моль на 1 моль исходного вещества, снижает выход 2-метиламино-5-хлорбензофенона, повышение – не имеет смысла из-за низкой растворимости гидросульфита натрия в реакционной массе. Гидросульфит натрия остается в осадке и не вступает в реакцию.

Зависимость выхода 2-метиламино-5-хлорбензофенона от молярного соотношения гидросульфита натрия и метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантрапила приведены на рисунке 5.

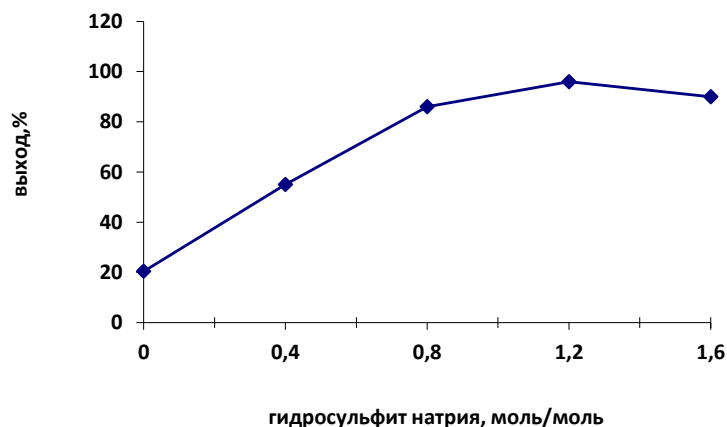


Рисунок 5. Зависимость выхода 2-метиламино-5-хлорбензофенона от молярного соотношения гидросульфита натрия и метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантрапила.

Определяющую роль в образовании 2-метиламино-5-хлорбензофенона играет состав реакционной смеси при взаимодействии гидросульфита натрия и метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантрапила. Найдено оптимальное соотношения реагентов.

Наибольший выход метилсульфата 1-метил-5-хлор-3-фенилантрапила достигается при проведении реакции N-метилирования в бензоле.

Результаты работы проверены с использованием укрупненных загрузок и находятся на стадии внедрения в промышленное производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. Blazevic, J. Keyfez. *J. Heter Chem.*, **1970**; 7;1173.
2. N. Blazevic, J. Keyfez. *J. Heter Chem.*, **1971**; 8; 845.
3. Пат. №537397 Швеция. Svend Aage Christensen (Dumex LTD. AS).
4. Пат. №107040 ГДР. George Oswald, Verfahren zur Herstellung von Benzodiazepin-Derivaten. /(**1973**).
5. G.A. Archer and L. H.. *Chem. Rev.*, **1968**; 68(6); 747-784.
6. Pat. Glasnic, Beograd; **1964**; 2; 126.
7. Патент № 26875556 . Люкшенко Н.И. **2018**.
8. G.M.Clarke, J. B. Lee, F.J.Swinbounе and B. Williamson, / *J. Chem. Research.*, **1980**; 339.
9. M.Hannonn, M.Zinic, D.Kolbah, N.Blazevic and F. Kajfez. Synthesis of Imidazolidin-4-ones and Their Conversion into 1,4-Benzodiazepin-2-ones// *J. Heterocycl Chem.*, **1981**; 18; 963.
10. L.H. Sternbach, R.Jan Fryer, W. Metlesies, E.Reeder, G.Sach, G. Savsy//*J. Org. Chem.* **1962**-№27; 3788-3790.

STUDIES OF OPTIMAL CONDITIONS FOR THE PRODUCTION OF 2-METHYLAMINE-5-CHLOROBENZOPHENONE

N. I. Lyukshenko,* B. V. Pevchenko, R. G. Nikitin, V. N. Belyaev,
Y. V. Morozhenko, A. P. Vandel

Joint-stock company "Federal Research and Production Center" Altai "
659322, Russia, Biysk, Altai Territory, Socialisticheskaya st.,1

**lyukshenko76@list.ru*

Currently, the leading position in latitude among the medicines of the group of anxiolytics continue to take benzodiazepines. Most anxiolytics with benzodiazepine structure are derivatives of 1,4-benzodiazepine. The basis of the chemical structure of benzodiazepines consists of a benzene ring connected to a seven-membered heterocyclic ring containing two nitrogen atoms (diazepine) at positions 1 and 4. All benzodiazepine derivatives used in the clinic also have a second benzene ring attached to carbon. For the manifestation of activity is essential the presence of halogen or nitrogroup.

Diazepam (1-methyl-5-phenyl-7-chlorine-1,3-dihydro-2H-[1,4]-benzodiazepine-2-on) is on the list of essential and important medicines. The development of a new method for the synthesis of 1-methyl-5-phenyl-7-chlorine-1,3-dihydro-2H-[1,4]-benzodiazepine-2-one, which would make it possible to produce the drug in the required quantities, making it available, is relevant.

Great practical and scientific interest is the search for possible effective ways of synthesis of 1-methyl-5-phenyl-7-chlorine-1,3-dihydro-2H-[1,4]-benzodiazepine-2-it, of interest for implementation in production.

The aim of our work is to find a rational method of synthesis of the intermediate (2-methylamine-5-chlorobenzophenone) and experimental study of chemical processes for the development of the most optimal methods of obtaining the intermediate.

The technology of production of 2-methylamine-5-chlorobenzophenone for industrial production.

It is shown that the highest yield of 2-methylamino-5-chlorobenzophenone obtained if the reduction reaction of metylsulfata 1-methyl-5-chloro-3-phenylanthranilic the sodium hydrosulfite conducted in an alcohol-water medium.

Decisive role in the formation of metylsulfata 1-methyl-5-chloro-3-phenylanthranilic played by the composition of the reaction mixture.

Key words: *2-methylamino-5-chlorobenzophenone, recovery, methylsulfate 1-methyl-5-chloro-3-phenylethynyl, synthesis, 5-chloro-3-phenylethynyl, dimethyl sulfate*

ИНГИБИТОРЫ АДФ-ИНДУЦИРОВАННОЙ АГРЕГАЦИИ ТРОМБОЦИТОВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗО[4,5-Е]БЕНЗО[1,2-С;3,4-С']ДИФУРОКСАНА

В.Л. Королев,^{a,b} А.А. Алексеев,^b Н.Л. Меркулова,^{a,b*} М.И. Брылев,^b Д.С. Лоторев,^b П.Е. Кузнецов,^b В.А. Максимов,^b Т.С. Пивина^a

^a Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

^b Курский Государственный Университет, 305000, Российская федерация, г. Курск, ул. Радищева, д.33

*fraumerk@gmail.com

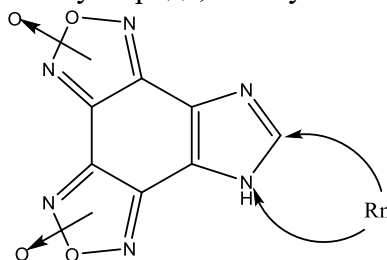
Турбиметрическим методом Борна исследовано ингибирование АДФ-индуцированной агрегации тромбоцитов производными имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана с алкильными, функциональными, аминокислотными и пептидными (ингибиторы GP IIb/IIIa-рецепторов тромбоцитов) заместителями. Для 44 изученных соединений IC_{50} находится в пределах 0,1-3,3 мкМ.

Ключевые слова: имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксаны, агрегация тромбоцитов, ингибирование

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смертности населения в мире. Доказано, что в основе сердечно-сосудистых заболеваний лежит атеротромбоз – процесс патологического тромбообразования, ведущий к инфаркту миокарда и инсульту. Существуют различные методы профилактики и лечения процессов тромбообразования, включая создание новых эффективных антиагрегационных лекарственных средств, основанных, в том числе, на ингибировании процесса тромбоза.

Известно, что ингибирование процессов тромбообразования происходит под воздействием оксида азота (NO). Инициирование агрегации тромбоцитов приводит к активации фермента – растворимой гуанилатциклазы (рГЦ) и накоплению циклического гуанозинмонофосфата (цГМФ). В свою очередь цГМФ дает сигнал к дезагрегации тромбоцитов. Активаторы фермента рГЦ, в том числе оксид азота и его доноры, могут быть лекарственными веществами, ослабляющими агрегацию тромбоцитов. Фуороксаны - один из классов химических соединений, являющихся донорами NO.

В тетрациклической имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифурооксановой системе варьирование биологической (в том числе и антиагрегантной) активности возможно за счет модификации заместителей как у атома углерода, так и у атома азота имидазольного цикла.



Общий метод синтеза имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифурооксанов был впервые описан в 2003 году [1]. Имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифурооксаны (1-7) были получены конденсацией 3,5-дибром-о-фенилендиамина с карбоновыми кислотами или их

хлорангидридами, нитрованием 4,6-дибромбензимидазолов до 4,6-дибром-5,7-динитробензимидазолов, дальнейшим азидированием динитропроизводных до 4,6-диазидо-5,7-динитробензимидазолов и термоциклизацией диазидопроизводных [1,2] (схема 1). Нитрованием незамещенного имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана (**1**) получен С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксан (**8**) [3,4]. N-Замещенные имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксаны (**9-19**) получали алкилированием солей имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов (схема 1) [3,5]. Гидролизом N-(этоксикарбонилметил)имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов (**17-19**) в кислой среде получены соответствующие кислоты (**20-22**) [3,5] (схема 1), на основе которых синтезированы продукты конденсации с аминокислотами (аргинин (**23**), глутамин (**24**)) и гетеромерные пептиды (**25-44**) [6] (схема 1).

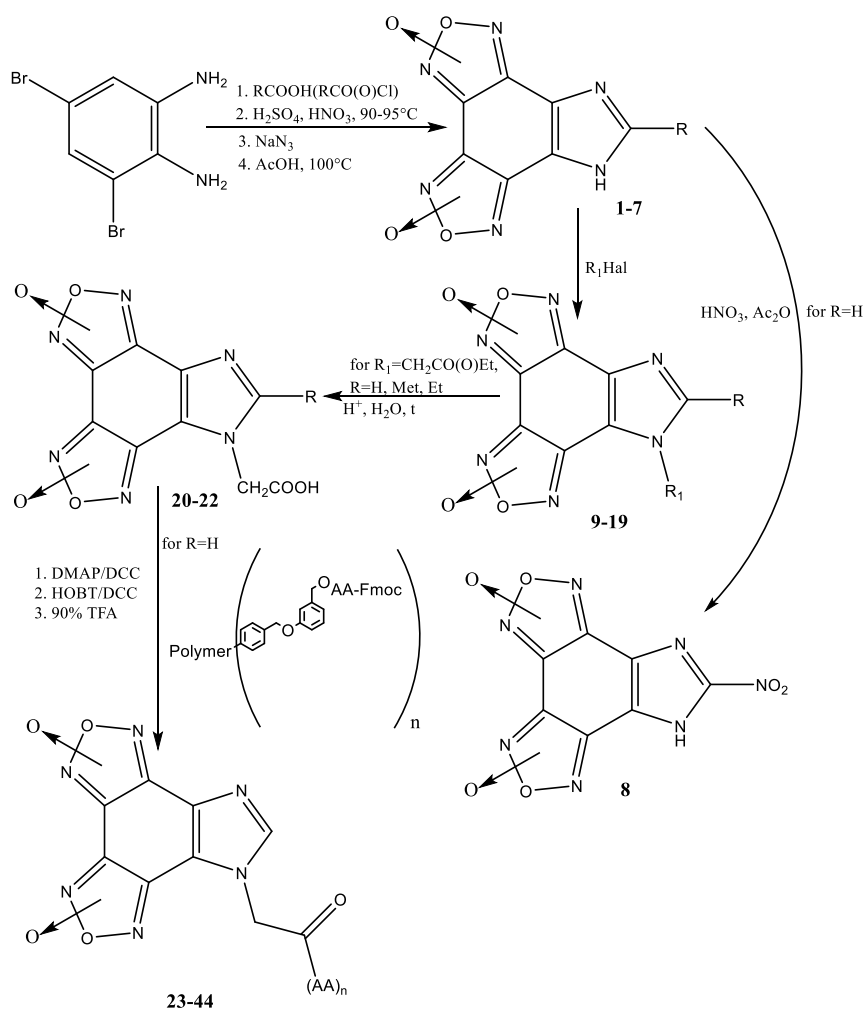


Схема 1. Синтез имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов.

Выбор пептидных заместителей в соединениях (**25-44**) не случаен. Одним из современных направлений создания инновационных лекарственных средств является разработка «гибридных» молекул, в которых в одну молекулярную систему включено несколько фармакофорных фрагментов.

Наряду с донорами NO в качестве фармакофоров, ингибирующих агрегацию тромбоцитов, рассматриваются блокаторы тромбоцитарных интегриновых рецепторов.

Рецепторный комплекс GP IIb/IIIa (интегрин α_{IIb}/β_3) относится к семейству интегриновых рецепторов тромбоцитов и является наиболее многочисленным среди всех рецепторов тромбоцитов.

Конечным звеном в агрегации тромбоцитов является связывание фибриногена с активированными гликопротеиновыми (GP) IIb/IIIa-рецепторами тромбоцитов. Ингибиторы GP IIb/IIIa-рецепторов тромбоцитов являются мощными антиагрегационными препаратами.

Антагонисты GP IIb/IIIa рецепторов тромбоцитов представлены разными классами химических соединений, среди которых, особый интерес представляют вещества, имеющие пептидную природу.

Механизм действия GP IIb/IIIa-рецепторов тромбоцитов заключается в способности распознавать две аминокислотные последовательности. Первая аминокислотная последовательность представляет собой Arg-Gly-Asp (RGD) и находится в фибронектине, фибронектине, факторе фон Виллебранда. Вторая аминокислотная последовательность обнаружена на карбоксильном конце γ -цепей фибриногена и представляет собой последовательность Lys-Gln-Ala-Gly-Asp-Val (KQAGDV).

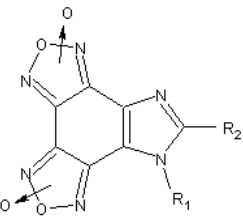
В дизайне новых антагонистов α IIb β 3 используют различные фрагменты, которые имитируют важные для связывания с интегрином аминокислотные остатки.

Предварительно нами было выполнено компьютерное моделирование взаимодействия белка интегрин α IIb β 3 с гетеромерными пептидами, включающими имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксановый фрагмент с помощью программы «Алгокомб» [7], модифицированной для учета внутренних нековалентных взаимодействий лиганда и молекул воды в сайте связывания. Расчет оценки связывания с белком проводили для пептидов вида «A-B-C-Asp-D», где «A», «B», «C», «D» – L-аминокислотные остатки; «C» – глицин или аланин. Наличие остатка аспарагиновой кислоты положительно влияет на связывание с белком (согласно визуальному анализу), так как он может образовывать ионную связь с ионом магния в активном сайте. Для докинга из базы данных PDB выбрали комплекс белка «2vdr». В процессе докинга учитывали наличие двух молекул воды в активном сайте белка. Всего было сконструировано 48 000 молекул.

Синтез 20 наиболее эффективных по результатам компьютерного моделирования (оценка связывания в интервале 6,06...17,30) пептидов (**25-44**) осуществляли на пептидном синтезаторе ABI 433A PeptideSynthesizer (Applied Biosystems) с использованием Fmoc-стратегии [6].

Турбиметрическим методом Борна исследовано ингибирование АДФ-индуцированной агрегации тромбоцитов синтезированных нами производных имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана с алкильными, функциональными, аминокислотными и пептидными (ингибиторы GP IIb/IIIa-рецепторов тромбоцитов) заместителями (Таблица 1).

Таблица 1. Антиагрегационная активность имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов *in vitro*.

							
№	R ₁	R ₂	IC ₅₀ , мкМ	№	R ₁	R ₂	IC ₅₀ , мкМ
1	H	H	1,05±0,08	23	CH ₂ C(O)-Arg	H	0,42±0,03
2	H	CH ₃	0,41±0,01	24	CH ₂ C(O)-Gln	H	1,12±0,03
3	H	C ₂ H ₅	1,81±0,01	25	CH ₂ C(O)-Phe-Ile-Ala-Asp-Thr	H	1,74±0,01
4	H	C ₃ H ₇	0,61±0,01	26	CH ₂ C(O)-Lys-His-Ala-Asp-Asp	H	1,52±0,01
5	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	0,42±0,03	27	CH ₂ C(O)-His-Ile-Gly-Asp-Asp	H	2,83±0,02
6	H	C ₄ H ₉	1,12±0,03	28	CH ₂ C(O)-Arg-Val-Gly-Asp-Arg	H	2,95±0,02
7	H	CH ₂ OH	0,61±0,01	29	CH ₂ C(O)-Cys-His-Ala-Asp-Asp	H	3,28±0,01
8	H	NO ₂	1,81±0,01	30	CH ₂ C(O)-Arg-Phe-Ala-Asp-Asp	H	2,03±0,02
9	CH ₃	H	0,71±0,01	31	CH ₂ C(O)-Arg-Tyr-Gly-Asp-Arg	H	1,78±0,01
10	C ₂ H ₅	H	0,81±0,02	32	CH ₂ C(O)-Arg-Met-Ala-Asp-Asp	H	1,92±0,01
11	C ₃ H ₇	H	0,62±0,02	33	CH ₂ C(O)-Arg-Phe-Gly-Asp-Asp	H	2,41±0,01
12	C ₄ H ₉	H	1,41±0,03	34	CH ₂ C(O)-Met-His-Ala-Asp-Asp	H	2,26±0,02
13	C ₅ H ₁₁	H	0,72±0,01	35	CH ₂ C(O)-Lys-Ile-Ala-Asp-Asp	H	1,95±0,02
14	C ₆ H ₁₃	H	1,81±0,01	36	CH ₂ C(O)-Arg-Ser-Gly-Asp-Arg	H	1,74±0,01
15	CH ₂ CH=CH ₂	H	1,21±0,01	37	CH ₂ C(O)-Arg-Phe-Gly-Asp-Arg	H	2,13±0,02
16	CH ₂ CN	H	0,41±0,01	38	CH ₂ C(O)-Arg-Trp-Gly-Asp-Trp	H	2,65±0,02
17	CH ₂ C(O)OC ₂ H ₅	H	0,11±0,01	39	CH ₂ C(O)-Arg-Ile-Gly-Asp-Trp	H	3,35±0,03
18	CH ₂ C(O)OC ₂ H ₅	CH ₃	0,30±0,01	40	CH ₂ C(O)-Arg-Tyr-Gly-Asp-Trp	H	2,95±0,02
19	CH ₂ C(O)OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,71±0,02	41	CH ₂ C(O)-Tyr-Leu-Gly-Asp-Asp	H	2,78±0,02
20	CH ₂ C(O)OH	H	1,06±0,07	42	CH ₂ C(O)-Leu-His-Gly-Asp-Asp	H	2,81±0,02
21	CH ₂ C(O)OH	CH ₃	2,42±0,09	43	CH ₂ C(O)-Arg-His-Gly-Asp-Arg	H	2,54±0,02
22	CH ₂ C(O)OH	C ₂ H ₅	1,55±0,06	44	CH ₂ C(O)-Arg-Arg-Ala-Asp-Thr	H	2,61±0,01

Для 44 изученных соединений IC₅₀ находится в пределах 0,1...3,3 мкМ.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности поиска эффективных антитромбоцитарных препаратов в ряду соединений с имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксановым фрагментом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.Л., Топоров В.В., Ившин В.П., Даниленко В.М., Выбойщик А.А. Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, **21-26 сентября 2003**, 359
2. Королев В.Л., Топоров В.В., Меркулова Н.Л., Даниленко В.Д., Ившин В.П., Пивина Т.С. Изв. АН. Сер. хим., **2017**, 7, 1250-1255.
3. Топоров В.В., Королев В.Л., Ившин В.П., Даниленко В.М. Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва, **23-28 сентября 2007**, 462
4. Королев В.Л., Меркулова Н.Л., Даниленко В.М., Пивина Т.С., Лоторев Д.С., Кудрявцева Т.Н. Патент №2675159 РФ
5. Королев В.Л., Топоров В.В., Меркулова Н.Л., Даниленко В.Д., Ившин В.П., Пивина Т.С. Изв. АН. Сер. хим., **2017**, 11, 2126-2130
6. Алексеев А.А., диссертация на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук, Москва 2015 г
7. Ramensky V., Sobol A., Zaitseva N., Rubinov A., Zosimov V. *Proteins*, **2007**, 69, 349-357.

INHIBITORS OF ADP-INDUCED PLATELET AGGREGATION BASED ON IMIDAZO [4,5-E] BENZO [1,2-C; 3,4-C '] DIFUROXAN

Vjacheslav L. Королев,^{a,b} Alexej A. Alekseev,^b Natalia L. Merkulova,^{a,b*} Maksim I. Brylev,^b Dmitry S. Lotorev,^b Pavel E. Kuznecov,^b Vladimir A. Maksimov,^b Tatyana S. Pivina^a

^a N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

^b Kursk State University

*fraumerk@gmail.com

The inhibition of ADP-induced platelet aggregation by imidazo[4,5-e]benzo[1,2-c; 3,4-c']difuroxan derivatives with alkyl, functional, amino acid and peptide (GP IIb / IIIa inhibitors platelet receptors) substituents was studied using the Born's turbimetric method. The IC_{50} is in the range of 0.1-3.3 μ M for 44 studied compounds.

Key words: imidazo [4,5-e] benzo [1,2-c; 3,4-c '] difuroxans, platelet aggregation, inhibition

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ 5-ФТОР-5,5-ДИНИТРО-1-ХЛОРПЕНТАНОНА-2

В.Г. Никитин,* Н.М. Ляпин, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов,
Н.С. Хайруллина, З.Г. Ахтямова

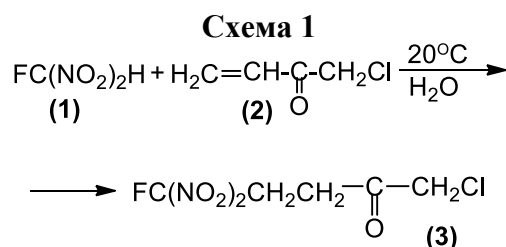
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68.

*wnik43@mail.ru

Синтезировано новое химическое соединение 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанон-2 присоединением фтординитрометана по кратной связи хлорметилвинилкетона. На основе 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 изучена реакция нитрозирования метилнитритом в среде сухого эфира. В качестве продуктов нитрозирования выделены 3 соединения: 5-фтор-5,5-динитро-3-оксимино-1-хлорпентанон-2, 5-фтор-5,5-динитро-1-оксимино-1-хлорпентанон-2, 5-фтор-5,5-динитро-1,3-диоксимино-1-хлорпентанон-2. Указанные оксиминокетоны были разделены дробной кристаллизацией из смеси $CCl_4 - CHCl_3$ (1:1). Структура синтезированных оксиминокетонов подтверждена данными ИК- и ЯМР¹H-спектроскопии. Дан предполагаемый механизм енолизации 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2, объясняющий возможность образования трех продуктов реакции нитрозирования. В дальнейшем были исследованы реакции оксимирования, азидирования и циклизации указанных соединений.

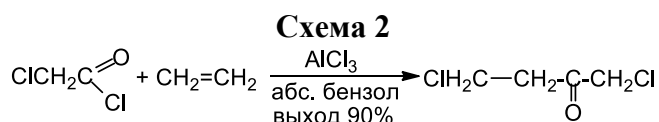
Ключевые слова: фтординитроалкилкетоны, нитрозирование, оксимирование, циклизация

Фтординитроалкилкетоны являются интересными субстратами в синтезе фуроксанов и фуразанов, соединений интересных как для фармацевтической химии, так и в качестве потенциальных энергонасыщенных соединений. Данные соединения вступают в различные химические реакции, обусловленные наличием в их молекуле активированных метиленовых группировок. Поэтому актуальной остается задача синтеза функциональных производных кетонов, содержащих различные функциональные заместители. С целью синтеза 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 мы осуществили реакцию присоединения фтординитрометана по кратной связи хлорметилвинилкетона (схема 1):

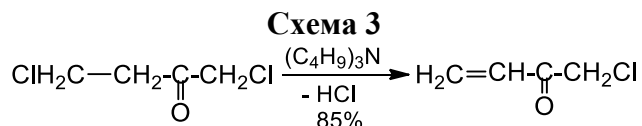


Фтординитрометан (1) описан в литературе и легко получается по известной прописи [1]. Нами разработана удобная методика получения хлорметилвинилкетона (2), т.к. промышленного метода его получения пока нет.

В качестве исходного соединения для получения хлорметилвинилкетона был выбран 1,4-дихлорбутанон-2, получаемый по схеме 2.



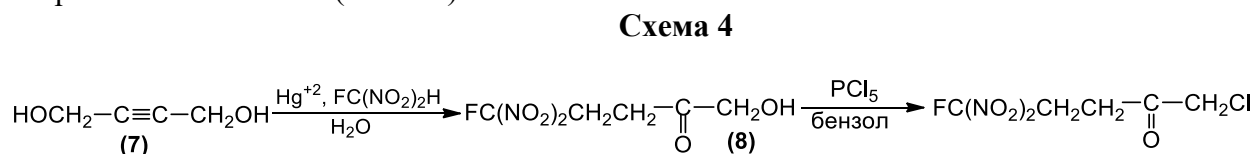
Очищенный перегонкой 1,4-дихлорбутанон-2 при действии дегидратирующих агентов дает в качестве основного продукта хлорметилвинилкетон (схема 3).



В качестве дегидрохлорирующих агентов в этой реакции нами были исследованы амины: триаллиламин, тригексиламин, триоктиламин, трибутиламин и т.д. Наибольший выход хлорметилвинилкетана был достигнут при использовании трибутиламина (85%).

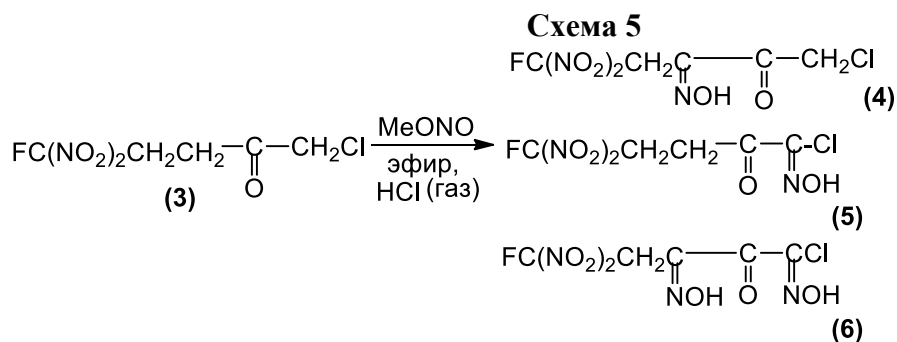
Реакция присоединения фтординитрометана по кратной связи хлорметилвинилкетона проводилась в водной среде с использованием эквимольных количеств реагентов. Выход 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 составил 78,5%. Строение синтезированного соединения подтверждено данными элементного анализа, снятием спектров ИК- и ЯМР¹H, а также синтезом соответствующего 2,4-динитрофенилгидразона. Чистота и индивидуальность продукта контролировалась данными ВЭЖХ.

Нами разработан и альтернативный метод синтеза 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2, позволяющий синтезировать данное соединение без использования хлорметилвинилкетона (схема 4).



Бутин-2-диол-1,4 (7) является продуктом, производимым нашей химической промышленностью, как сырье для витаминов и белковых препаратов, а стадия замещения гидроксила в оксиметильном заместителе соединения (8) на хлор не представляет трудностей.

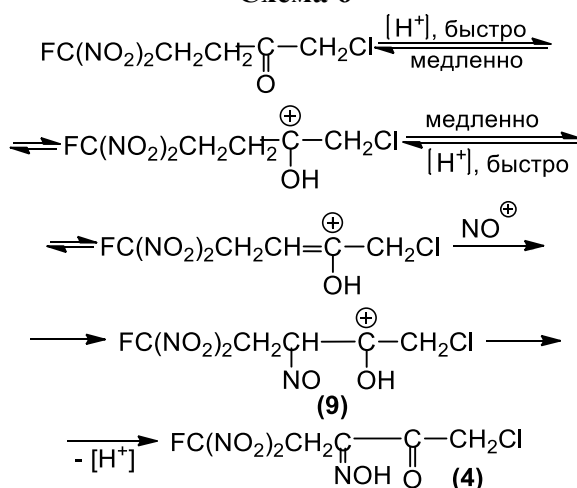
С целью изучения химических свойств 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 была исследована реакция нитрозирования. Нитрозирование проводили метилнитратом в среде эфира, с барботированием в реакционную среду сухого хлористого водорода (схема 5).



Проведенная серия опытов по нитрозированию 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 показала, что реакция нитрозирования протекает по обоим реакционным центрам молекулы (C₁ и C₃). Из реакционной среды были выделены изомерные фтординитроалкил-α-оксиминокетоны 4, 5, 6) в соотношении 3:1:1. Синтезированные фтординитро-алкил-α-оксимино-кетоны (4, 5, 6) были разделены дробной кристаллизацией из смеси четыреххлористый углерод-хлороформ (1:2). Образование изомерных α-

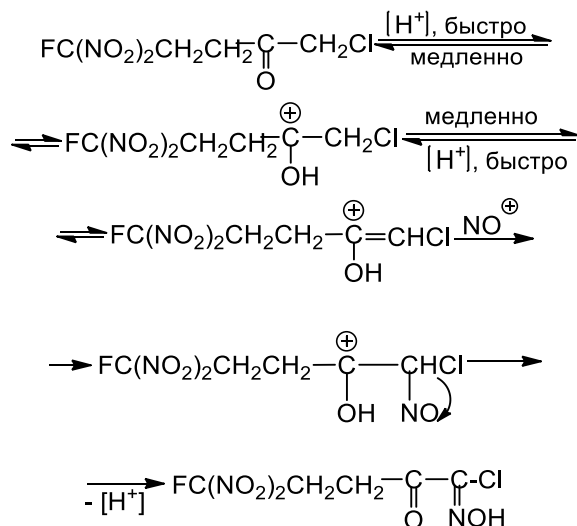
оксиминокетонов при нитрозировании 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 метилнитритом в среде диэтилового эфира становится понятным, если учесть, что согласно современным представлениям в органической химии [2,3] все реакции α -метиленовых групп карбонильных соединений протекают с участием енольной формы. Поэтому успешное нитрозирование 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 можно объяснить таутомеризацией исходного кетона в енол, происходящей в присутствии кислоты (в нашем случае барботированием в эфирный раствор сухого хлористого водорода), с последующим присоединением нитрозоний-катиона по кратной связи енола. Образующийся на первой стадии α -нитрозокетон (9) в дальнейшем изомеризуется в соответствующий α -оксиминокетон (4) (схема 6).

Схема 6



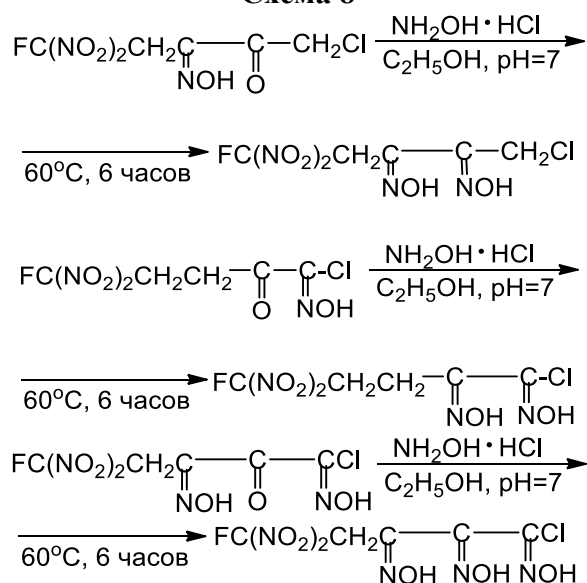
Естественно, как показали результаты наших экспериментов, енолизация 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-пентанона-2 может проходить и по второму направлению (схема 7).

Схема 7



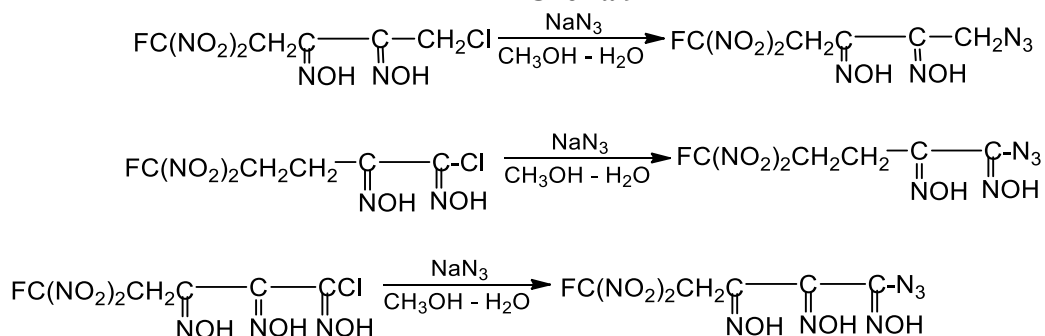
Синтезированные фтординитроалкилхлор- α -оксиминокетоны были прооксимированы в среде этилового спирта с использованием эквимольных количеств α -оксиминокетона и солянокислого гидроксилamina, нейтрализованного спиртовым раствором NaOH до pH=7. Выхода фтординитроалкилхлорглиоксимов составили 65-70% (схема 8).

Схема 8



На основе синтезированных фтординитроалкилхлорглиоксимонов была изучена реакция нуклеофильного замещения с азидом натрия (схема 9)

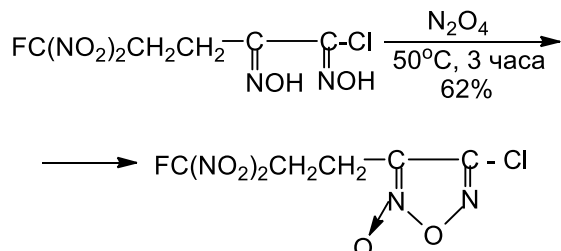
Схема 9



Фтординитроалкилазидоглиоксимины представляют собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в спирте, эфире и не растворимые в четыреххлористом углероде и хлороформе.

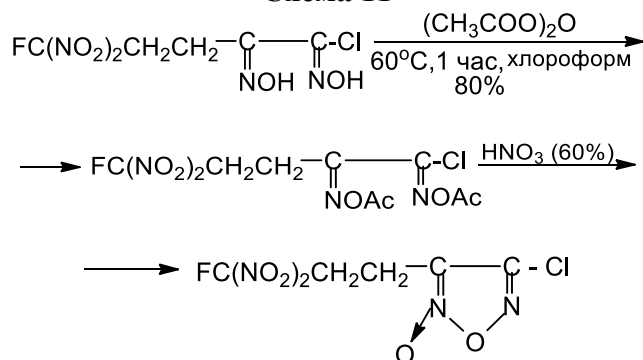
На основе вицинальных фтординитроалкилхлорглиоксимонов была проведена реакция циклизации в фураксаны. Синтез фураксана на основе 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-1,2-диоксипентанона проводили в среде четыреххлористого углерода. В качестве циклизующего агента использовали четырехокись азота (схема 10).

Схема 10



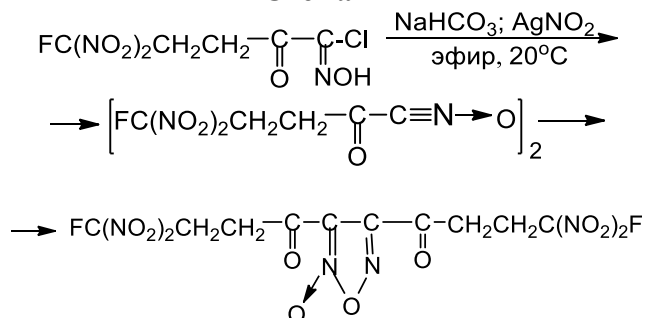
Фтординитропропилхлорфураксан был получен и другим методом – действием свежеприготовленной 60% азотной кислоты на диацетат 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-1,2-диоксиминопентана (схема 11).

Схема 11



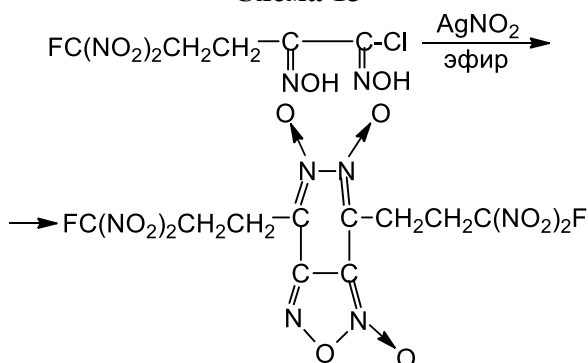
С целью получения дизамещенного фтординитроалкилфуроксана был проведен синтез по схеме 12.

Схема 12



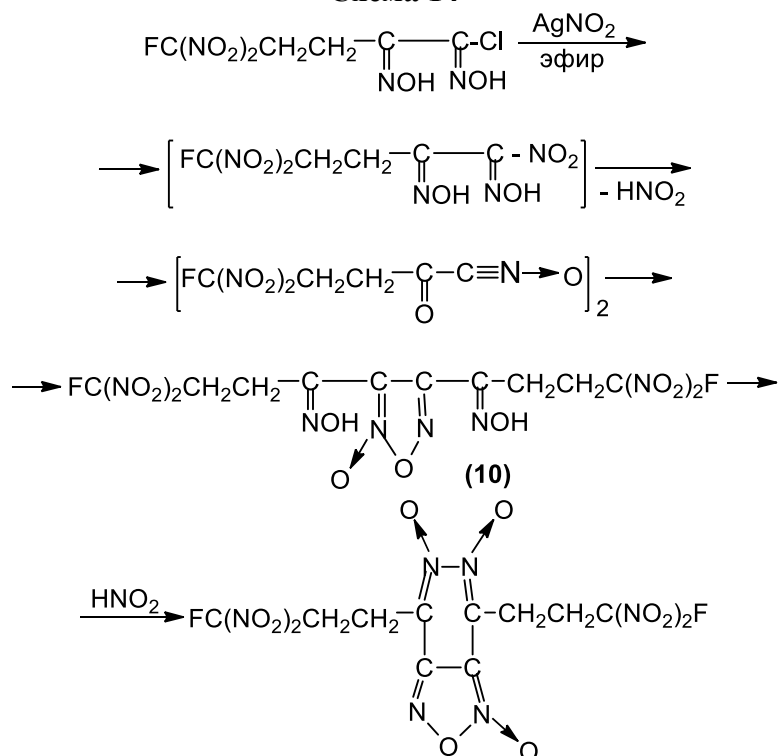
3,4-бис-(4'-фтор-4',4'-динитро-1-кетобутил)-фуроксан был получен с выходом 52,4%. Такой же результат реакции был получен при взаимодействии 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-1-оксиминопентанона-2 с нитритом серебра в эфире. Температура плавления вещества, полученного двумя независимыми методами, полностью совпадает и составляет 109-110°C. Иначе протекает взаимодействие 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-1,2-диоксиминопентана с нитритом серебра в эфире. Был получен кристаллический продукт, которому на основании данных элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии и литературных аналогий была приписана структура N,N'-диоксида бис-фтординитропропилпиридазина (схема 13).

Схема 13



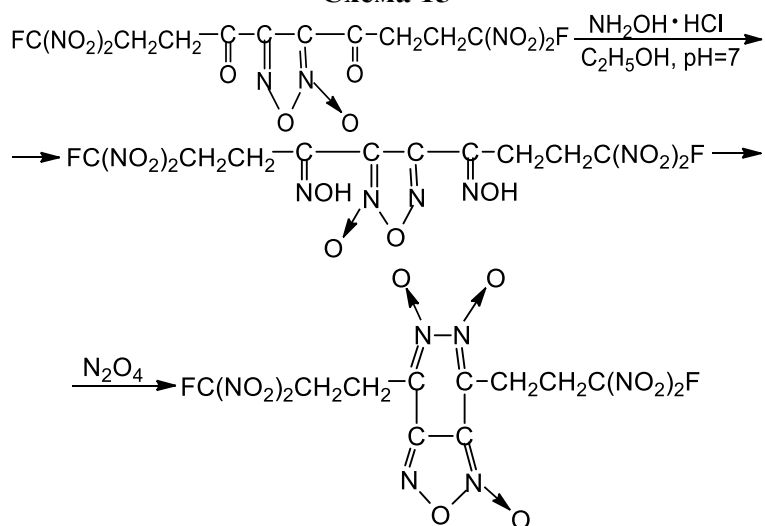
Вещество представляет собой кристаллы желтого цвета, растворимые в спирте, ацетоне, бурно разлагающиеся при плавлении. УФ-спектр соединения содержит два максимума поглощения: $\lambda_{\text{max}1}=258$ нм и $\lambda_{\text{max}2}=355$ нм и соответственно $\epsilon_1=28418$ и $\epsilon_2=5092$, относящиеся к колебаниям пиридазинового кольца и фуроксанового цикла. Можно предположить, что на основании данных, приведенных в монографии Хмельницкого [4], что в основе получения данного соединения лежит превращение диоксида по схеме 14:

Схема 14



Предположение о промежуточном образовании фуруксанового диоксима (10) хорошо согласуется с литературными данными об образовании фуруксанов из нитроловых кислот [5]. Для подтверждения данного пути синтеза пиридазиновой структуры был первоначально синтезирован фуруксанный диоксим, полученный из ранее приготовленного дикетофуруксана, который далее при действии четырехоксида азота был переведен в пиридазиновый цикл (схема 15).

Схема 15



Физико-химические константы и спектральные характеристики (ИК- и УФ) пиридазиновой структуры, полученной различными методами, полностью совпадают и хорошо согласуются с данными Понцио [6].

Таким образом, на основе 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 изучена химия этого соединения, синтезированы α-оксимикетоны, вицинальные глиоксими, фуруксаны, получены интересные как в теоретическом, так и в практическом отношении пиридазиновые структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР¹H зарегистрированы на спектрометре Tesla BS-497 с рабочей частотой 100 МГц при комнатной температуре (внутренний стандарт – ГМДС). ИК-спектры синтезированных веществ регистрировали на ИК Фурье спектрометре Thermo Nicoletis. Элементный состав определялся на элементном анализаторе EA 300 (ЕвроВектор). Использованные растворители очищены и осушены, используя стандартные методы [7].

5-Фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанон-2

К 12.48 г (0.1 моль) фтординитрометана в 100 мл воды при перемешивании и температуре 0÷5°C добавляют 10 г (0.1 моль) свежеперегнанного хлорметилвинилкетона. Реакционную массу перемешивают 2 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой, высушивают на воздухе. Выход 18 г (78,8%), T_{пл} 30-31°C/н-гексан. Спектр ЯМР¹H (σ, м.д.), J/Гц: 4.55 (CH₂Cl), с; 3.3 (CH₂CH₂), м. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 810; 1320; 1600; 1720. Найдено, %: F 8.50; 8.44; N 12.75; 12.86. C₅H₆N₂O₅FCl. Вычислено %: F 8.31; N 12.25.

2,4-динитрофенилгидразон 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2

К 2 г (0.875 моль) 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 в 40 мл метанола добавляют 1.73 г (0.87 моль) 2,4-динитрофенилгидразина и 1÷2 капли серной кислоты. Смесь нагревают при 40-45°C 2 час. Горячий раствор фильтруют, выпавшие лимонно-желтые кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Выход 2.8 г (78.2%), T_{пл} 117-118°C. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 810; 1320; 1600; 1630; 3115; 3290. Найдено, %: F 4.12; 4.30; N 20.05; 20.25; Cl 8.61; 8.15. C₁₁H₁₀N₆O₈FCl. Вычислено %: F 4.65; N 20.56; Cl 8.69.

Нитрозирование 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2

Эфирный раствор 6 г (0.026 моль) 5-фтор-5,5-динитро-1-хлорпентанона-2 насыщают сухим хлористым водородом. После закипания эфира в реакционную смесь барботируют газообразный метилнитрит, полученный из 3.86 г (0.052 моль) нитрита натрия, 2.13 мл (0.052 моль) метанола и 2.13 мл воды. После окончания пропускания метилнитрита хлористый водород пропускают еще 5 мин. Реакционную смесь оставляют стоять на 10 часов при комнатной температуре. Эфир отгоняют в вакуум, полученное масло кристаллизуют из смеси CCl₄-CHCl₃ в соотношении 2:1. Смесь α-оксиминокетон разделяют дробной кристаллизацией из смеси CCl₄-CHCl₃ (1:1). Общий выход 5 г (59.17%). Сначала выпадает вещество 3, а после испарения метанола – вещество 2. Соединение 4 перекристаллизовывают из хлористого метилена.

Вещество (4): T_{пл} 66-67°C/CCl₄-CHCl₃. Спектр ЯМР¹H (DMCO, стандарт – ДСС) (σ, м.д.), J/Гц: 4.3 м.д. (д) JH-H = 16 Гц (CH₂); 4.8 м.д. (с) (CH₂Cl); 13.5 м.д. (с) (NOH). ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 810; 1320; 1600; 1700; 3270. Найдено, %: F 7.15; 7.61; N 16.25; 16.42. C₅H₅N₃O₆FCl. Вычислено %: F 7.37; N 16.31.

Вещество (5): T_{пл} 119-120°C. Спектр ЯМР¹H (CD₃CN, стандарт – ТМС) (σ, м.д.), J/Гц: 3.2 м.д. (шм) (CH₂-CH₂); 10.8 м.д. (с) (NOH). ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 800; 1320; 1595; 1700; 3230. Найдено, %: F 7.20; 7.70; N 16.31; 16.45. C₅H₅N₃O₆FCl. Вычислено %: F 7.37; N 16.31.

Вещество (6): T_{пл} 105-106°C. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 810; 1320; 1600; 1680; 3220. Найдено, %: F 6.41; 6.52; N 19.18; 19.50. C₅H₄N₄O₇FCl. Вычислено %: F 6.63; N 19.54.

3,4-бис-(1'-оксимино-4'-фтор-4',4'-динитробутил)-фуроксан

К раствору 0.01 моль фтординитропропилхлорглиоксима в 60 мл хлористого метилена при 0°C дозируют 0.005 моль бикарбоната натрия в 40 мл воды и реакционную массу выдерживают при этой температуре 2 часов. Далее органический слой отделяют, промывают водой и упаривают. Кристаллический осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из бензола. Выход продукта – 68%. T_{пл} 89-90°C. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 810; 1315; 1605; 3200. УФ-спектр: λ = 268 н.м.; ε = 5450. Найдено, %: F 8.26; 8.31; N 23.64; 23.85. C₁₀H₁₀N₈O₁₂F₂. Вычислено %: F 8.28; N 23.64.

N,N'-диоксид бис-фтординитропропилпиридазина

Первый способ. К раствору 0.007 моль 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-1,2-диоксиминопентана в 40 мл абсолютного эфира добавляют при перемешивании и температуре 20°C 0.007 моль азотнокислого серебра. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 12 часов. Осадок хлористого серебра отфильтровывают, эфир испаряют, полученные оранжево-желтые кристаллы перекристаллизовывают из бензола. Выход *N,N'*-диоксид бис-фтординитропропилпиридазина – 43.6%.

Второй способ. К суспензии 0.005 моль 3,4-бис-(1'-оксимино-4'-фтор-4',4'-динитробутил)-фуроксана в 100 мл хлороформа прибавляют при температуре 60°C 0.0025 моль четырехоксида азота в 100 мл хлороформа. Реакционную смесь выдерживают 30 мин при 60°C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром и перекристаллизовывают из бензола. Выход продукта 76.3%. $T_{пл}$ 167-168°C/бензол. ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 810; 1315; 1605. УФ-спектр: λ_1 = 258 н.м.; ϵ_1 = 28418; λ_2 = 355 н.м.; ϵ_2 = 5092. Найдено, %: F 8.16; 8.41; N 23.15; 23.65. C₁₀H₈N₈O₁₂F₂. Вычислено %: F 8.15; N 23.82.

Методика синтеза 3,4-бис-(4-фтор-4,4-динитро-1-кетобутил)-фуроксана

К раствору 0.005 моль 5-фтор-5,5-динитро-1-хлор-1-оксиминопентанона-2 в 100 мл диэтилового эфира добавляют при перемешивании и температуре 0÷5°C 0.005 моль бикарбоната натрия в 30 мл воды. Дают выдержку при этой температуре в течение 1 часа. Далее эфирный слой отделяют и оставляют стоять над сульфатом магния в течение суток. Эфир отгоняют в вакууме, полученные кристаллы отфильтровывают из смеси CCl₄-CHCl₃ (1:1). Выход продукта – 52.4%. $T_{пл}$ 109-110°C. ИК-спектр, (ν , см⁻¹): 810; 1320; 1600; 1720; 1740. УФ-спектр: λ = 250 н.м.; ϵ = 5200. Найдено, %: F 8.40; 8.51; N 19.00; 19.21. C₁₀H₈N₆O₁₂F₂. Вычислено, %: F 8.59; N 19.15.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-29-06041)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еременко Л.Т. Нацibuллин Ф.Я. Изв. АН СССР, сер.хим. 1968, №4, с.912-913.
2. Беккер, Г. Введение в электронную теорию органических реакций М.: МИР, 1977.
3. Toullenc, J Enolisation of simple carbonyl compounds and related reactions advances in physical organic chemistry / J. Toullenc // London, Acad. Press, 1982, Vol. 18, p.165.
4. Хмельницкий, Л.И. Химия фуроксанов. Синтез и строение / Л.И. Хмельницкий, С.С. Новиков, Т.И. Годовикова. М.: Наука, 1996.
5. Хмельницкий, Л.И. Химия фуроксанов. Реакции и применение / Л.И. Хмельницкий, С.С. Новиков, Т.И. Годовикова. М.: Наука, 1996.
6. Ponzio G, Bernardi V / Gazz. Chem. Ital, 1925, Vol. 55, p. 67-92.
7. Гордон, А., Форд, Р Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. Мир: Москва, 1976.

SYNTHESIS AND REACTIONS 5-FLUORINE-5,5-DINITRO-1- CHLOROPENTANONE-2

V.G. Nikitin^a*, N.M. Lyapin^a, R.Z. Gilmanov^a, F.G. Khayrutdinov^a,
N.S. Khayrullina^a, Z.G. Akhtyamova^a

^a Kazan National Research Technological University

* wnik43@mail.ru

A new chemical compound 5-fluoro-5,5-dinitro-1-chloropentanone-2 was synthesized by the addition of fluorinitromethane at the multiple bond of chloromethyl vinyl ketone. Based on 5-fluoro-5,5-dinitro-1-chloropentanone-2, the nitrosation reaction with methyl nitrite in a dry ether medium was studied. Three compounds were isolated as nitrosation products: 5-fluoro-5,5-dinitro-3-oximino-1-chloropentanone-2, 5-fluoro-5,5-dinitro-1-oximino-1-chloropentanone-2, 5-fluoro-5,5-dinitro-1,3-dioximino-1-chloropentanone-2. The indicated oxy kinetones were separated by fractional crystallization from a CCl₄ - CHCl₃ mixture (1:1). The structure of the synthesized oxyminoketones was confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy. The proposed enolization mechanism of 5-fluoro-5,5-dinitro-1-chloropentanone-2 is given, which explains the possibility of the formation of three products of the nitrosation reaction. Subsequently, the reactions of oximation, azidation, and cyclization of these compounds were investigated.

Key words: *fluoridinitroalkyl ketones, nitrosation, oximation, cyclization*

НОВЫЙ МЕТОД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГНИВ

С.М. Путис,^a А.Ю. Мершин,^a С.А. Душенок,^{a*} А.И. Краснов,^b Т.И. Видяева^b

^a Федеральное государственное унитарное предприятие «СКТБ «Технолог»,
192076, Россия, г. Санкт-Петербург, Советский пр., 33-а.

^b Федеральное казенное предприятие «Завод имени Я.М. Свердлова»,
606002, Россия, г. Дзержинск, пр. Свердлова, 4
*s.dushenok@mail.ru

Разработан новый метод кристаллизации ГНИВ с получением ε -модификации, имеющей форму кристаллов, приближенную к «усеченной бипирамиде».

Ключевые слова: ГНИВ, кристаллизация, форма кристаллов

В настоящее время растет число публикаций посвященных модификации формы кристаллов различных высокоэнергетических материалов [1]. Изменение конфигурации кристаллов в сторону кубической или сферической формы позволяет получать перспективные композиции, обеспечивающие лучшую упаковку и большее наполнение энергонасыщенным наполнителем.

ГНИВ представляет собой высокомогущное энергетическое соединение, обладающее более высокой плотностью и скоростью детонации, чем октоген. Также как и октоген, ГНИВ является полиморфом, при этом, наибольшей плотностью ($2,04 \text{ г/см}^3$) обладает ε -модификация. Сложность и многостадийность процесса синтеза ГНИВ и последующее выделение конкретной модификации проводит к дополнительному удорожанию данного соединения. Кроме того, следует отметить, что для получения ε -модификации наиболее распространен метод испарительной кристаллизации, который не позволяет получить необходимую форму кристаллов («бипирамидальную») без дефектов с первого раза (рисунок 1). При этом дисперсность получаемой модификации лежит в широком диапазоне от 80 до 1200 мкм. Поэтому, разработка методов получения ε -модификации ГНИВ из сырца является одной из актуальных проблем современной химии высокоэнергетических соединений.

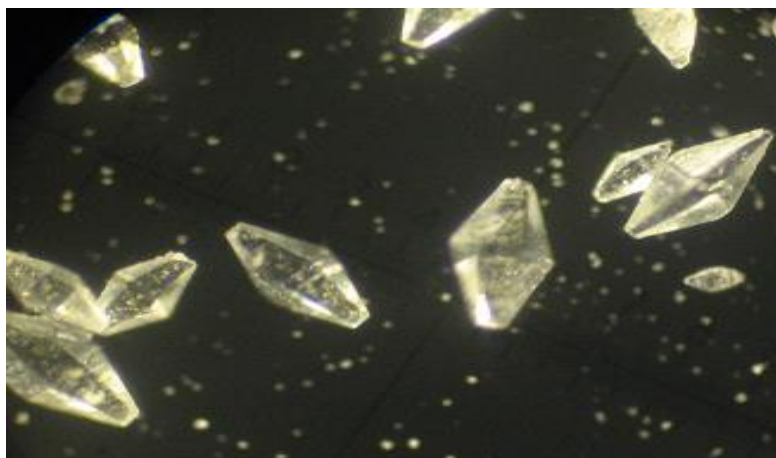


Рисунок 1. Форма кристаллов ГНИВ ε -модификации, получаемых методом испарительной кристаллизации.

Нами, в настоящей работе разработан метод получения ε -модификации ГНИВ из продукта сырца с использованием комбинированного метода (осадительно-испарительной кристаллизации). В основу разработанного метода был положен способ осадительной

кристаллизации описанный в работе [2] с использованием в качестве растворителя – ацетона, а в качестве осадителя – пропанола-2.

Разработанный метод осадительно-испарительной кристаллизации позволил получить кристаллы ГНИВ ϵ -модификации, имеющую форму «усеченной бипирамиды» (рисунок 2), при этом, гранулометрический состав получаемых, по данному методу, кристаллов был стабильным и лежал в диапазоне 60-80 мкм.

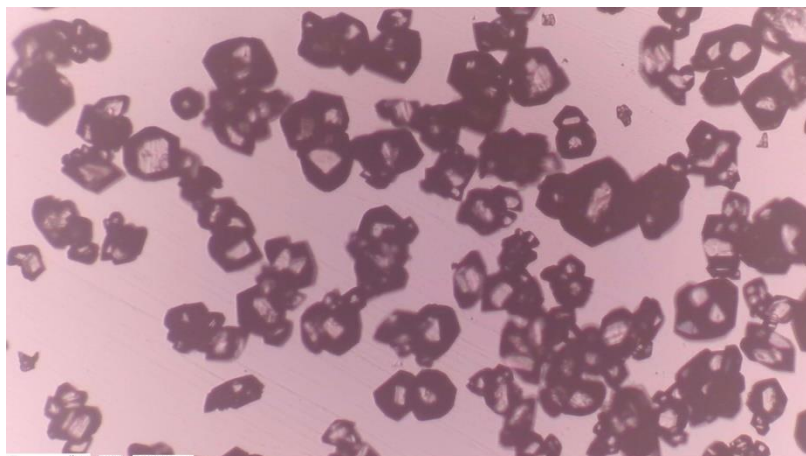


Рисунок 2. Форма кристаллов ГНИВ ϵ -модификации, получаемых методом осадительно-испарительной кристаллизации.

Следует отметить, что при проведение осадительно-испарительной кристаллизации можно регулировать гранулометрический состав ϵ -модификации, в зависимости от дополнительного добавления растворителя в ходе кристаллизации. Были получены кристаллы ГНИВ ϵ -модификации, имеющие средний размер 120-150 мкм (рисунок 3), а так же – 250-300 мкм (рисунок 4).

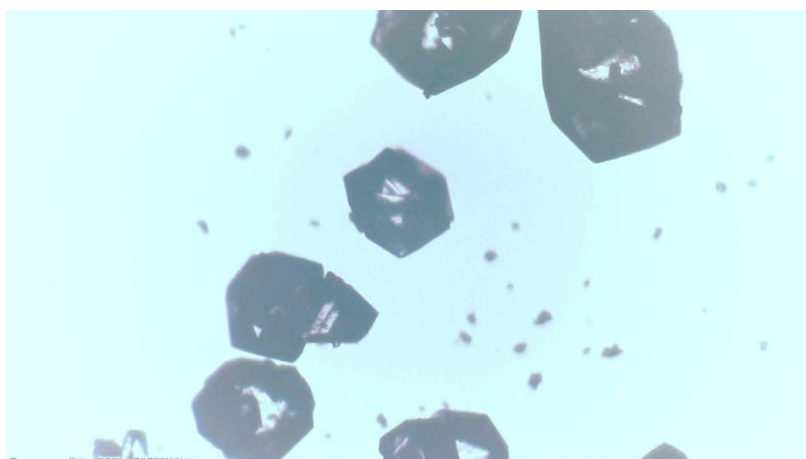


Рисунок 3. Форма кристаллов ГНИВ ϵ -модификации, получаемых методом осадительно-испарительной кристаллизации с дополнительным добавлением растворителя.

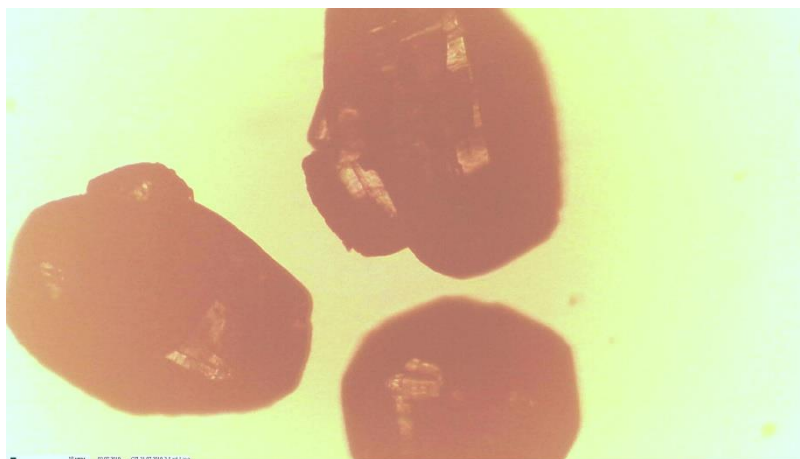


Рисунок 4. Форма кристаллов ГНИВ ϵ -модификации, получаемых методом осадительно-испарительной кристаллизации с двукратным, дополнительным добавлением растворителя.

Получаемые кристаллы ГНИВ были идентифицированы как ϵ -модификация сравнением ИК-спектров и дериватограмм с эталонным образцом, заведомо являющимся ГНИВ ϵ -модификации. Наложение ИК-спектров продуктов полученных методом осадительно-испарительной кристаллизации со спектром эталонного образца показало полную идентичность исследуемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева А.А., Душенюк С.А., Котомин А.А., Дашко Д.В. *Известия СПбГТИ (ТУ)*, **2013**, 21, 33-38.
2. Ren C.H., Huang Y., Jiao Q. *J. Chem. & Eng. Data*, **2017**, 62, 1204-1213.

A NEW METHOD OF CRYSTALLIZATION OF HNIW

Sergey M. Putis,^a Andrey Yu. Mershin,^a Sergey A. Dushenok,^{a*} Aleksandr I. Krasnov,^b
Tat'yana I. Vidyaeva^b

^a Federal State Unitary Enterprise «SCTB «Technolog»

^b Federal State Enterprise «Plant named after Y.M. Sverdlov»

*s.dushenok@mail.ru

A novel method for crystallization of HNIW has been developed to obtain a crystal-shaped ϵ -modification approximating a «truncated bipyramide».

Key words: HNIW, Crystallization, form of crystals

СИНТЕЗ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НИТРОВАНИЯ В НИТРАТАХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Ю.М. Михайлов, Л.Б. Романова,* А.В. Черняк, М.А. Рахимова, А.В. Даровских, Л.С. Барина

Институт проблем химической физики РАН,
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, 1
*lbr@icp.ac.ru

Изучено влияние условий нитрования на степень замещения гидроксильных групп в β -циклодекстрине на нитратные (степень нитрования). Расшифрованы ^{13}C ЯМР спектры нитратов β -циклодекстрина с использованием двумерных корреляционных спектров COSY, HSQC, HMBC. Полная расшифровка позволила из количественного ^{13}C ЯМР эксперимента рассчитать степень нитрования гидроксильных групп в положениях 2, 3 и 6.

Ключевые слова: циклодекстрины, ЯМР, степень нитрования

Циклодекстрины (ЦД) – наноразмерные макроциклы, содержащие в молекуле 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев (α -, β - и γ -ЦД, соответственно). По составу ЦД совпадают с целлюлозой, а их нитраты – с нитроцеллюлозой, поэтому естественны попытки использования нитратов ЦД (НЦД) в качестве экологически безопасных энергоемких соединений [1-3]. Кроме того, нитраты ЦД, являющиеся донорами NO, представляют потенциальный интерес и для применения в качестве лекарственных средств. Наряду с полностью нитрованными ЦД большой интерес могут представить и неполные нитраты ЦД с заданной степенью нитрования. Они могут быть использованы и как индивидуальные соединения, и как реагенты для дальнейших химических превращений.

Целью настоящей работы являлась изучение влияния условий нитрования на строение нитратов β -циклодекстрина (β -НЦД).

Нитрование β -ЦД проводилось с использованием водных растворов азотной кислоты различной концентрации по известной методике [4].

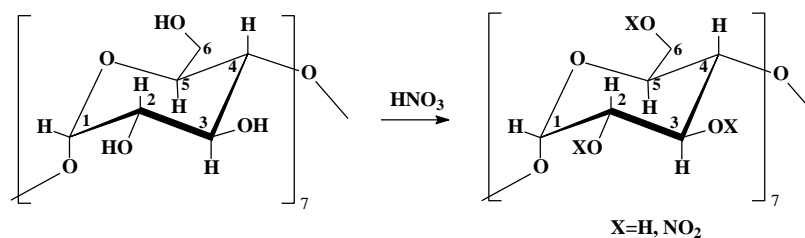


Рисунок 1. Схема нитрования β -ЦД с указанием нумерации атомов в молекулах.

В молекуле β -ЦД 21 гидроксильная группа – 7 первичных и 14 вторичных OH-групп. Решение задачи по получению нитратов β -ЦД (β -НЦД) с определенной топологией замещения основывалось на различиях в реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп макроцикла. Для этого путем изменения условий нитрования (концентрации азотной кислоты, модуля нитрования, т.е. отношения количества молей азотной кислоты на 1 OH-группу в β -ЦД) были получены образцы β -НЦД с различной степенью нитрования β -ЦД (α), т.е. степенью замещения гидроксильных групп в β -ЦД на нитратные. (табл.1).

Спектры ЯМР высокого разрешения записывали на спектрометре AVANCE III 500MHz фирмы "Bruker" (Германия) с рабочими частотами 500 и 126 MHz для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Все измерения проводили при комнатной температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Раствор нитрата β -ЦД в дейтерированном DMSO помещали в стандартную 5-мм ЯМР ампулу. Калибровку шкалы химических сдвигов осуществляли по сигналу тетраметилсилана (0 м.д. для ^1H и ^{13}C). ^1H спектры записывали без накопления сигнала с использованием последовательности $\pi/2$ импульс - сбор данных. Для количественного определения атомов ^{13}C использовали стандартную импульсную последовательность с подавлением по ^1H (подавление на время сбора данных), задержкой между импульсами 40 с и числом накоплений до 7000-8000. Для отнесения и интерпретации сигналов в спектрах использовали стандартные гомо- и гетероядерные двумерные корреляции ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBSC.

На рис. 2 и 3 представлены ^1H и ^{13}C ЯМР спектры частично нитрованного β -ЦД (НЦД-1, $\alpha = 4\%$).

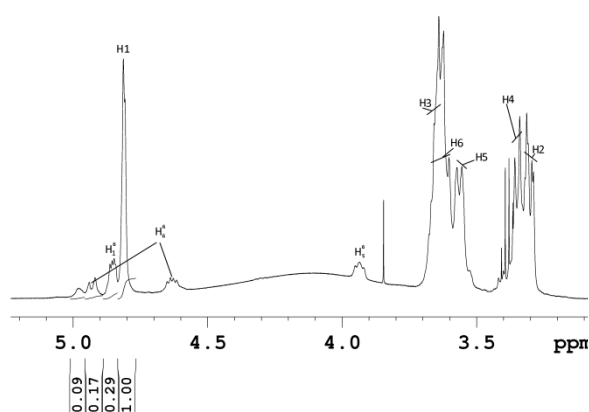


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектр β -НЦД -1.

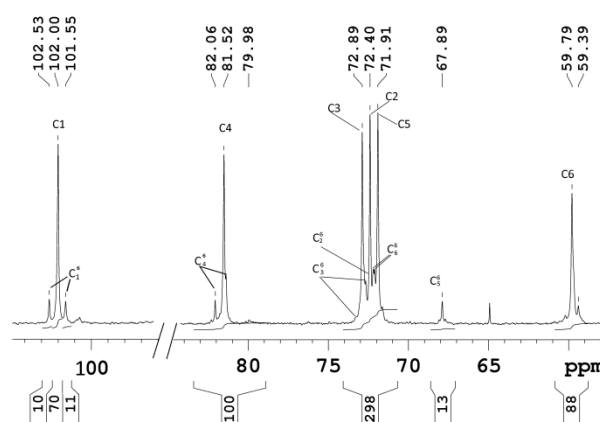


Рисунок 3. ^{13}C ЯМР спектр β -НЦД -1.

На начальной стадии нитруются исключительно первичные OH -группы (рядом с CH_2 -группой: обозначим как $-\text{OH}(6)$ не нитрованная, $-\text{ON}(6)$ – нитрованная).

В самом сильном поле (3,2-3,4 м.д.) расположены сигналы групп $-\text{CH}(4)$ и $-\text{CH}(2)$ в звеньях β -ЦД, содержащих и не содержащих нитрованную первичную OH -группу. Левее в спектре (3,5-3,7 м.д.) сигналы групп $-\text{CH}(3)$ и $-\text{CH}(5)$. Также в этой области наблюдается линия от группы $-\text{CH}(6)$. При нитровании OH -группы в положении 6 сигнал $-\text{CH}(6)$ заметно смещается в слабые поля - 4,63 и 4,93 м.д. (H_6^6) – два протона $-\text{CH}_2$. Сигнал $-\text{CH}(5)$ также смещается в слабые поля и проявляется в спектре в виде уширенного триплета 3,93 м.д. (H_5^6). Протоны группы $-\text{CH}(1)$, соседствующие с двумя атомами кислорода, проявляются в спектре в самом слабом поле. Так, $-\text{CH}(1)$ в не нитрованном звене дает сигнал при 4,8 м.д. (H_1). Для случая нитрованных звеньев наблюдается дуплет от группы $-\text{CH}(1)$ при 4,85 м.д. (H_1^6). Отсутствие других сигналов в области 3,9-5,0 м.д. указывает на то, что группы $-\text{OH}$ в позициях 2 и 3 не нитрованные. Широкий сигнал с максимумом около 4,1 м.д. является суперпозицией от протонов $-\text{OH}$ групп и воды. Этот сигнал налагается на все пики β -ЦД, что заметно уменьшает точность количественной оценки нитрования по ^1H спектру. Однако, грубая оценка интенсивности одного (левого из двух) сигнала $-\text{CH}(6)$ относительно H_1 позволяет сказать, что в β -НЦД-2 доля нитрованных $-\text{ON}(6)$ групп составляет $\frac{0.15}{1 + 0.29/2} = 0.13$, т.е. $\sim 13\%$.

Для более детальных количественных исследований регистрировали ^{13}C спектр (рис. 3).

Атом углерода C_1 в не нитрованном звене дает сигнал в спектре при 102.00 м.д. При нитровании первичной ОН-группы (в положении 6) сигнал C_1 смещается к 101.55 м.д. (C_1^6). При этом в соседнем слева звене атом углерода C_1 дает сигнал при 102.53 м.д. При 81.52 м.д. в спектре наблюдаем сигнал углерода C_4 , который при нитровании первичной группы практически не изменяется. В более сильном поле при 72.89, 72.40, 71.91 м.д. видны сигналы углеродов групп C_3 , C_2 и C_5 , соответственно. Нитрование первичной ОН-группы не приводит к заметному изменению положения сигналов для C_2^6, C_3^6 атомов углерода, тогда как C_5^6 смещается к 67.89 м.д. В самом сильном поле наблюдается сигнал C_6 , который при нитровании соседней группы –ОН проявляется в спектре при ~72 м.д. (C_6^6). Если относительную интенсивность сигнала в области 81.5 м.д. назначить за 100, то интенсивность сигнала атомов углерода C_6 позволит определить долю нитрованных звеньев по первичной группе. Так, для β -НЦД -2 получаем, что ~12% всех ОН-групп в положении 6 пронитрованы.

Таким образом, данные, полученные с использованием как ^1H , так и ^{13}C ЯМР спектров, совпадают.

Исследование более нитрованных продуктов показывают, что в результате дальнейшего нитрования нитруются ОН-группы в положениях 2 и 3. При этом как ^1H , так и ^{13}C спектры заметно усложняются. На рис. 4 и 5 изображены двумерные спектры ^{13}C - ^1H HSQC продуктов β -НЦД-4 ($\alpha = 49,3\%$) и β -НЦД 6 ($\alpha = 74,7\%$) (по оси x - ^1H спектр, по оси y - ^{13}C).

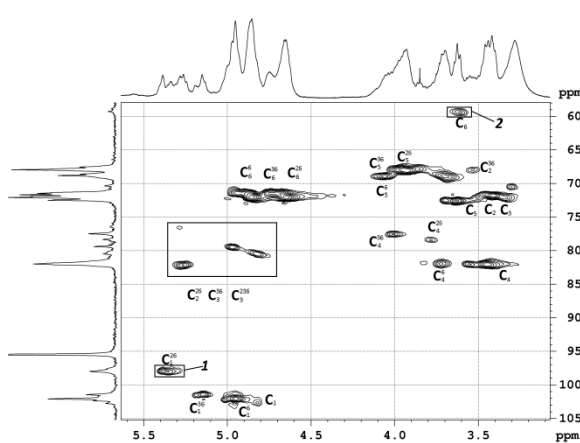


Рисунок 4. Двумерный ^{13}C - ^1H HSQC спектр β -НЦД -4

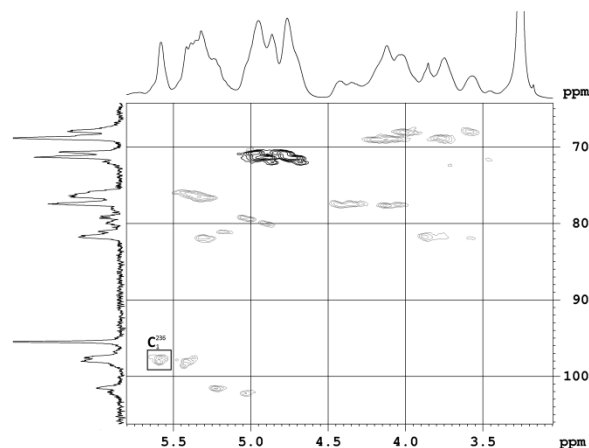


Рисунок 5. Двумерный ^{13}C - ^1H HSQC спектр β -НЦД -6

Кросс-пики на рис. 4 отражают Н-С взаимодействие через одну химическую связь. Согласно полученным данным, две группы сигналов выделяются в углеродном спектре и не перекрываются (рис. 4. области отмечены цифрами 1 и 2). 1 - сигнал углерода C_1 в звене с нитрованной по позиции 2 ОН-группой. Для образца β -НЦД-4 на рис. 4 мы наблюдаем кросс-пик только от углерода C_1 звена с нитрованными по 2 и 6 позициям ОН-группами C_1^{26} . При дальнейшем нитровании появляется кросс-пик (~5.6 м.д. по ^1H и 97 м.д. по ^{13}C), который соответствует C_1 в полностью нитрованном звене циклодекстрина - C_1^{236} (рис. 4). Как видно из рис. 4, проекция кросс-пика C_1^{236} на ось x (спектр ^1H) дает сигнал, практически не перекрывающийся с другими сигналами, что позволяет вычислить по ^1H спектру долю полностью нитрованных звеньев. По интенсивности сигналов группы 1 (рис. 3) в углеродном спектре можно оценить долю нитрованных ОН-групп в положении 2. Область 2 (рис. 4) – C_6 атомы углерода в звене циклодекстрина с не нитрованной ОН-группой в

позиции 6. Как было описано выше, по интенсивности этого сигнала в ^{13}C спектре можно оценить количество нитрованных первичных ОН-групп.

Группе сигналов в области 75-85 м.д. по ^{13}C спектру соответствует все углероды в позиции C_4 (в нитрованных, частично нитрованных и полностью нитрованных звеньях циклодекстрина), а также углероды C_2 и C_3 с нитрованными соседними ОН-группами, т.е. $\text{C}_2^{26}, \text{C}_3^{36}, \text{C}_2^{236}, \text{C}_3^{236}$. Так как долю нитрованных ОН-групп во 2 положении мы знаем, а также знаем долю полностью нитрованных звеньев, то вычитая из общей интенсивности сигналов в области 75-85 м.д. вклад C_4 и $\text{C}_2^{26}, \text{C}_2^{236}$, получаем долю нитрованных ОН-групп в положении 3. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние условий нитрования на степень нитрования β -ЦД

№ образца	Кол-во HNO_3		Кол-во пронитрованных ОН-групп	$\alpha, \%$	Доля ONO_2 -групп в положении		
	Конц, %	Модуль			2	3	6
β -НЦД -1	71	1,0	0,07	0	0	0	0,01
β -НЦД -2	75	1,0	0,84	4,0	0	0	0,12
β -НЦД -3	81	2,8	7,07	33,7	0,09	0,07	0,85
β -НЦД -4	88	4,2	10,36	52,2	0,27	0,35	0,86
β -НЦД -5	93	6,7	15,89	75,7	0,64	0,66	0,97
β -НЦД -6	95	6,0	15,68	74,7	0,66	0,58	1,0
β -НЦД -7	100	15,0	21,00	100,0	1,00	1,00	1,00

Таким образом, хотя ЯМР спектры сложны для расшифровки из-за суперпозиции всех участвующих в равновесии соединений (исходного β -ЦД, неполных и полного нитратов), удалось достичь практически полной их интерпретации, что позволило с использованием ^1H и ^{13}C ЯМР спектров получить детальную количественную информацию о ходе процесса нитрования β -ЦД.

Было показано, что нитрование первичного гидроксила происходит при концентрациях азотной кислоты более 70%, при этом количество пронитрованных вторичных гидроксильных групп ничтожно мало. Нитрование вторичных гидроксильных групп происходит сложнее, начинается, в основном, при концентрациях азотной кислоты выше 80% и идет приблизительно с равными скоростями по 2-му и 3-му положениям. Использование концентрированной азотной кислоты (99-100%) приводит к образованию практически чистого β -НЦД.

Методика определения степени нитрования β -ЦД позволила оптимизировать поиск условий получения, выделения и очистки нитратов β -ЦД с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-01041офи-м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US Pat. 5114506 (publ. 1992).
2. US Pat. 6293201 (publ. 2001).
3. US Pat. 6468370 (publ. 2002).
4. Михайлов Ю.М., Романова Л.Б., Тарасов А.Е., Рахимова М.А., Даровских А.В., Барина Л.С. *Журнал прикладной химии*, **2018**, 91(7), 1049–1054 (*Russian Journal of Applied Chemistry*, **2018**, 91(7), 1218–1222).

SYNTHESIS AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE DEGREE OF NITRATION IN β -CYCLODEXTRIN NITRATES BY HIGH RESOLUTION NMR.

Yu.M. Mikhailov, L.B. Romanova,* A.V. Chernyak, M.A. Rakhimova, A.V. Darovskikh, L.S. Barinova

Institute of Problems of Chemical Physics RAS

*lbr@icp.ac.ru

The effect of nitration conditions on the degree of substitution of hydroxyl groups in β -cyclodextrin for nitrate ones (degree of nitration) was studied. The ^{13}C NMR spectra of β -cyclodextrin nitrates were deciphered using the 2D correlation spectra of COSY, HSQC, HMBC. A complete decoding made it possible to calculate the degree of nitration of hydroxyl groups at positions 2, 3, and 6 from a quantitative ^{13}C NMR experiment.

Key words: cyclodextrines, high resolution NMR, degree of nitration

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИЕ НИТРОХИНОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

И.И. Устинов,* Н.В. Хлытин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, 300026, Россия, г. Тула, проспект Ленина, 125.

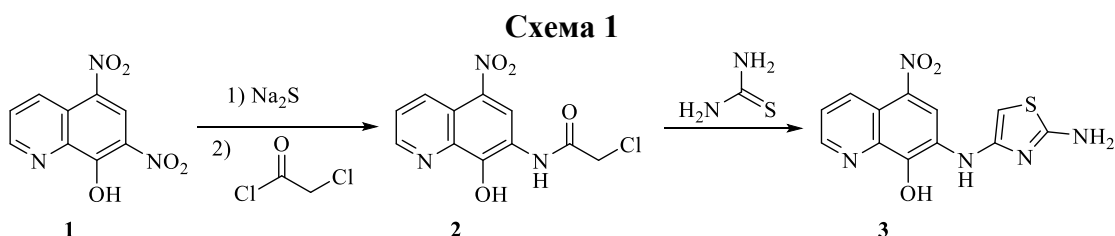
*bai2688@yandex.ru

Осуществлен простой и эффективный синтез аминотиазолов из нитрохинолинацетамидов и тиомочевины в среде этанола.

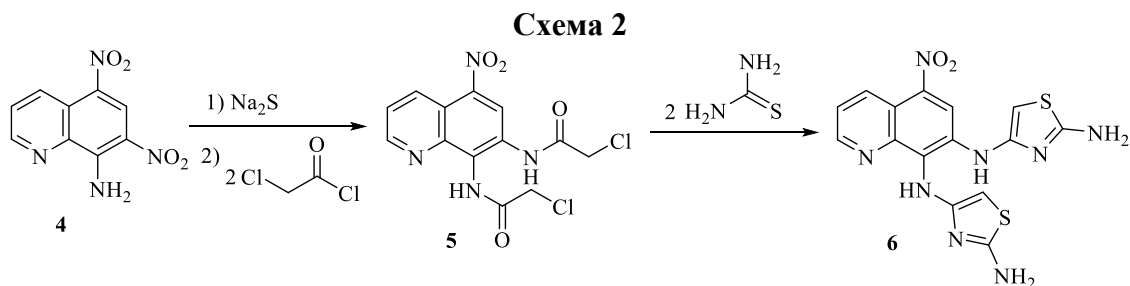
Ключевые слова: нитрохинолины, тиазолы, тиомочевина

Тиазол является одной из наиболее значимых N, S – гетероциклических систем, поскольку его фрагмент входит в состав соединений, проявляющих различные виды биологической активности [1-5]. Кроме того, некоторые представители данного класса соединений существуют в виде жидких кристаллов [6-7], что открывает новые пути для их применения.

В настоящей работе одним из субстратов для создания тиазольного кольца в составе хинолиновой системы послужил 5,7-динитро-8-оксихинолин **1** (схема 1), который подвергали селективному восстановлению при помощи сульфида натрия. Образующийся при этом 5-нитро-7-аминохинолин-8-ол ацилировали хлорацетилхлоридом в ДМФ с образованием 2-хлор-N-(8-гидрокси-5-нитрохинолин-7-ил)ацетамида **2**. На заключительной стадии соединение **2** нагревали с тиомочевинной в этаноле 4 часа, в результате был получен 7-((2-аминотиазол-4-ил)амино)-5-нитрохинолин-8-ол **3** с выходом 60%.



В качестве другого исходного соединения был взят 5,7-динитрохинолин-8-амин **4**, который был подвергнут аналогичным превращениям (схема 2). Результатом проведённых реакций стало получение N^d,N^{d'}-(5-нитрохинолин-7,8-диил)бистиазол-2,4-диамина с выходом 50%.



Следует отметить, что осуществить реакцию между соединением **4** и хлорацетилхлоридом, с целью получения соответствующего тиазолохинолина не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meissner A., Boshoff H., Vasan M., Duckworth B. P., Barry C. E., Aldrich C. C. *Bioorg. & Med. Chem.*, **2013**, *21*, 6385-6397.
2. Sashidhara K. V., Rao K. B., Kushwaha V., Modukuri R. K., Verma R., Murthy P. K. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, *81*, 473-480.
3. Pi Z., Sutton J., Lloyd L., Hua J., Price L., Wu Q., Chang M., Zheng J., Reh fuss R., Huang C. S., Wexler R. R., Lam P. Y. S. *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, *23*, 4206-4209.
4. Umadevi B. *Eur. J. Med. Chem.*, **2007**, *42*, 1144-1150.
5. Liu R., Huang Z., Murray M. G., Guo X., Liu G. *J. Med. Chem.*, **2011**, *54*, 5747-5768.
6. Kuvatov Z. K., Safarov M. G., Murza M. M. *Chem. Het. Comp.*, **2004**, *4*, 500-502.
7. Murza M. M., Kuvatov Z. K., Safarov M. G. *Chem. Het. Comp.*, **1999**, *9*, 1097-1103.

NEW THIAZOL DERIVATIVES CONTAINING NITRO QUINOLINE FRAGMENT

Ilya I. Ustinov,* Nikolaj V. Khlytin, Yuriy M. Atroshchenko, Irina V. Shakheldyan

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University

*bai2688@yandex.ru

A simple and effective synthesis of aminothiazoles from nitroquinoline acetamides and thiourea in ethanol was carried out.

Key words: *nitroquinolines, thiazoles, thiourea*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРАЗИДА 2-((5,7-ДИНИТРОХИНОЛИН-8-ИЛ)ТИО)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

И.И. Устинов,* Н.В. Хлытин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, 300026,
Россия, г. Тула, проспект Ленина, 125.

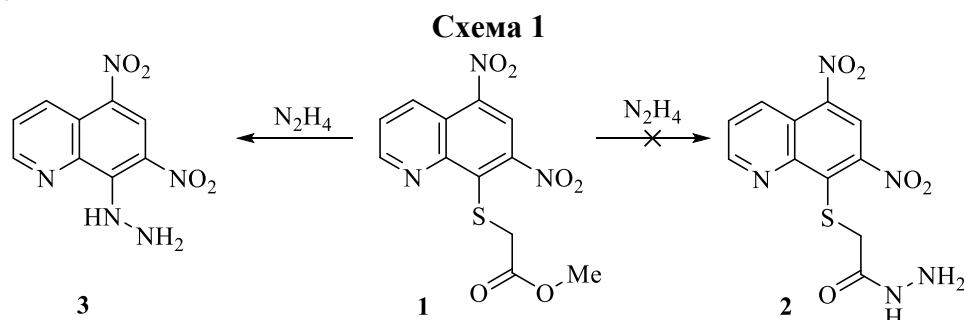
*bai2688@yandex.ru

Выявлены особенности синтеза гидразида 2-((5,7-динитрохинолин-8-ил)тио)уксусной кислоты. Осуществлено его взаимодействие с β -дикарбонильными соединениями и ароматическими изоцианатами.

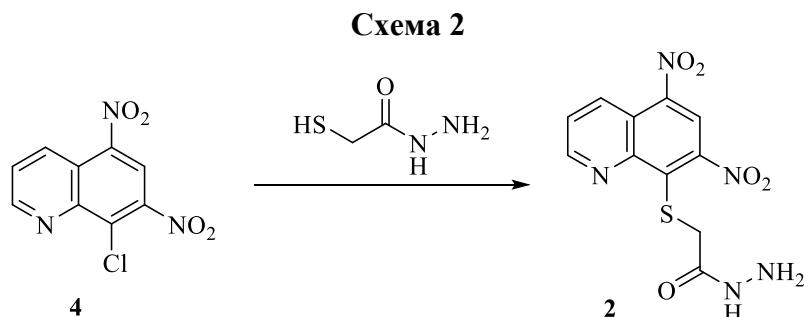
Ключевые слова: нитрохинолины, пиразолы, β -дикетоны, изоцианаты

Гидразиды различных производных уксусной кислоты, содержащие в своем составе гетероциклический фрагмент являются интересными синтонами в синтезе новых соединений с ценными свойствами [1-2], что обуславливает актуальность данной работы.

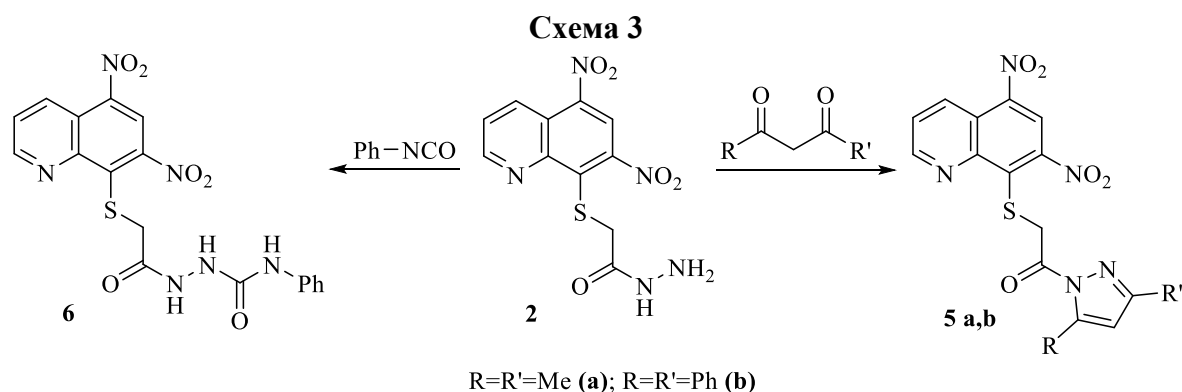
Синтез гидразида 2-((5,7-динитрохинолин-8-ил)тио)уксусной кислоты **2** изначально планировалось осуществить классической реакцией между сложным эфиром **1** и гидразином (схема 1). Однако, в результате данного взаимодействия происходит нуклеофильное замещение остатка меркаптоуксусной кислоты на гидразин с образованием соединения **3**.



Для достижения поставленной цели был осуществлен встречный синтез структуры **2** взаимодействием 8-хлор-5,7-динитрохинолина **4** с гидразидом 2-меркаптоуксусной кислоты (схема 2).



Следующим этапом работы было изучение взаимодействия соединения **2** с β -дикарбонильными соединениями и ароматическими изоцианатами. Установлено, что реакция между гидразидом **2** и β -дикетонами, такими как ацетилацетон и дибензоилметан, протекает в сравнительно жестких условиях – многочасовое кипячение в пропанол-2 с добавлением каталитических количеств HCl (схема 3). Продуктами реакции являются пиразолы **5**, выход которых не превышает 50%.



Взаимодействие с ароматическими изоцианатами напротив, протекает при комнатной температуре в ДМФ за 30 мин. Выход продуктов **6** составляет 60-70%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arafa R. K., Hegazy G. H., Piazza G. A., Abadi A.H. *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, *63*, 826-832.
2. Cacic M., Trkovnik M., Cacic F., Has-Schon E. *Molecules*, **2006**, *11*, 134-147.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
2-((5,7-DINITROQUINOLIN-8-IL)THIO)ACETIC ACID HYDRAZIDE**
Илья И. Устинов,* Nikolaj V. Khlytin, Yuriy M. Atroshchenko, Irina V. Shakheldyan

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
[*bai2688@yandex.ru](mailto:bai2688@yandex.ru)

Peculiarities of the synthesis of hydrazide 2-((5,7-dinitroquinolin-8-yl)thio)acetic acid were revealed. It interacted with β -dicarbonyl compounds and aromatic isocyanate.

Key words: nitroquinolines, pyrazoles, β -diketones, isocyanates

СИНТЕЗ ТРИНИТРОЭТОКСИ-1,3,5-ТРИАЗИНОВ

В.А. Заломленков,* А.А. Гидаспов, З.С. Гудкова, К.В. Ли, Я.С. Михайловская, А.В. Персиянцева

Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, Молодогвардейская, 244.

*vaz.sgtu@gmail.com

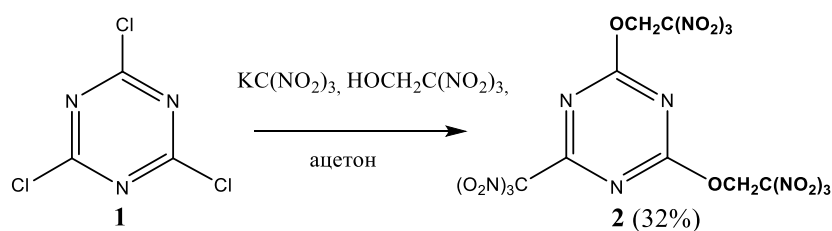
В работе рассмотрены методы получения тринитроэтоксильных производных 1,3,5-триазина. Разработанные методы позволяют получать вещества, содержащие в 1,3,5-триазине от одной до трех тринитроэтоксигрупп, и сочетать их с другими заместителями.

Ключевые слова: цианурхлорид, нитроформ, методы синтеза, тринитрометил-1,3,5-триазины, тринитроэтоксид-1,3,5-триазины

Работы по синтезу энергонасыщенных веществ в ряду гетероцикла 1,3,5-триазина ведутся с начала XX века, и к настоящему времени получены сотни веществ этого класса со множеством типов эксплозифорных фрагментов в различных сочетаниях. Некоторые из энергонасыщенных производных 1,3,5-триазина изучены подробно и представляют интерес в качестве индивидуальных взрывчатых веществ [1-3]. Однако тринитроэтоксид-1,3,5-триазины оставались долгое время не изучены по причине отсутствия подходов к их синтезу. В настоящем сообщении приведены результаты исследований по синтезу тринитроэтоксильных производных 1,3,5-триазина.

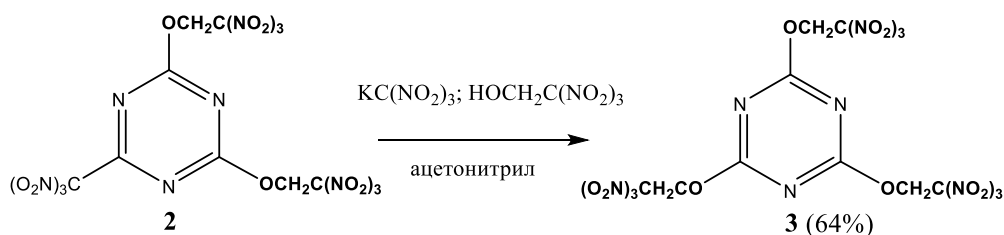
Первый разработанный метод (схема 1) позволяет вводить сразу две тринитроэтоксильные группы, он основан на вовлечении тринитроэтилового спирта в реакцию тринитрометилирования-диалкоксилирования цианурхлорида (**1**) [4]. В результате реакции получен 2,4-бис(тринитроэтоксид)-6-тринитрометил-1,3,5-триазин (**2**) с выходом 32 % [5].

Схема 1



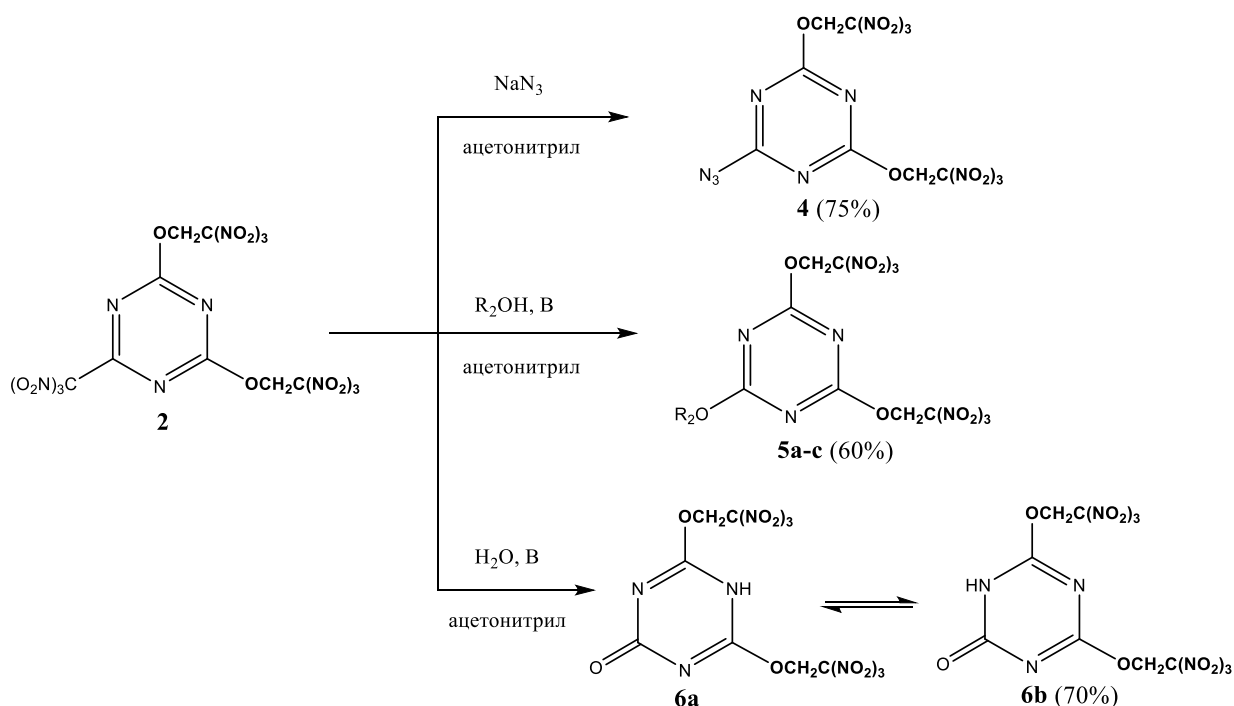
Производное **2** является ключевым в синтезе других тринитроэтоксид-1,3,5-триазинов, поскольку содержит хорошо уходящую тринитрометильную группу. Вторым методом заключается в использовании производного **2** в качестве исходного соединения. По данному методу получен 2,4,6-трис(тринитроэтоксид)-1,3,5-триазин (**3**) (схема 2).

Схема 2



Из производного **2** под действием ряда нуклеофилов (азиды натрия, спиртов и воды) были получены соответствующие бис(тринитроэтокси)-1,3,5-триазины **4-6** (схема 3).

Схема 3

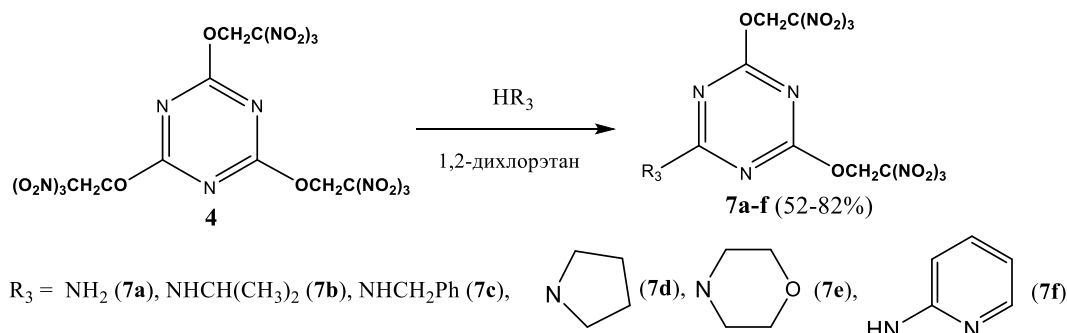


$\text{R}_2 = \text{CH}_3$ (**5a**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (**5b**), $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ (**5c**); $\text{B} = \text{NaHCO}_3, \text{KHCO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$

Однако при использовании активных нуклеофилов, таких как аммиак и амины, данный метод дает неудовлетворительные результаты по выходу бис(тринитроэтокси)-1,3,5-триазинов, обусловленные низкой селективностью замещения тринитрометильной группы, т.к. в данном случае конкурирующему замещению подвергается и тринитроэтоксильная группа.

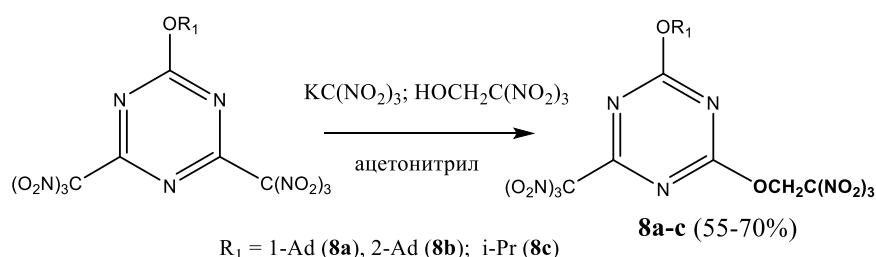
Для получения бис(тринитроэтокси)-1,3,5-триазинов, которые не удастся получить из производного **2**, был разработан третий метод основанный на замещении тринитроэтоксильной группы в **3**. В производном **3** тринитроэтоксильные заместители имеют достаточную подвижность и при действии аммиака и аминов получены соответствующие бис(тринитроэтокси)-1,3,5-триазины **7**.

Схема 4



Четвертый метод позволяет селективно вводить одну тринитроэтоксильную группу путем замещения одной тринитрометильной группы в 2-алкокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазилах, полученных по [6]. По этому методу получены моно(тринитроэтоксиль)-1,3,5-триазины **8** (схема 5).

Схема 5



Таким образом, разработанные методы позволяют получать большое число неизвестных ранее тринитроэтоксильных производных 1,3,5-триазина. Для соединений **2**, **3**, **4**, **5a**, **5c** и **7a** были рассчитаны взрывчатые характеристики [5]. Рассчитанные взрывчатые характеристики говорят о том, что эти тринитроэтоксильные производные являются мощными бризантными веществами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agrawal J.P., Hodgson R.D. *Organic chemistry of explosives*. New York: Wiley Interscience, **2007**.
2. X. Zhang, Y. Li, W. Liu, Y. Yang, L. Peng and S. Pang, *Chin. J. Energ. Mater.*, **2012**, *20*, 491-500.
3. Бахарев В.В., Гидаспов А.А., Парфенов В.Е. *Химия гетероцикл. соедин.* **2017**, *53*, 659-669.
4. Гидаспов А.А., Бахарев В.В., Кукушкин И.К. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2009**, 2089-2098.
5. Gidasпов 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*, 34921-34934.
6. Гидаспов А.А., Бурков П.С., Кулешова И.А., Бахарев В.В. *Вестник СамГУ – Естественнонаучная серия*, **2012**, *6*, 159-165.

SYNTHESIS OF TRINITROETHOXY-1,3,5-TRIAZINES

V.A. Zalomlenkov,* A.A. Gidasov, Z.S. Gudkova, K.V. Lee, Y.S. Mikhailovskaya,
A.V. Persiyantseva

Samara State Technical University, 443100, Russia, Samara

*vaz.sgtu@gmail.com

The methods for producing trinitroethoxyl derivatives of 1,3,5-triazine were discussed. The developed methods make it possible to obtain substances containing from one to three trinitroethoxyl groups in 1,3,5-triazine and combine them with other substituents.

Key words: *cyanuric chloride, nitroform, synthesis methods, trinitromethyl-1,3,5-triazines, trinitroethoxy-1,3,5-triazines*