

На правах рукописи

Каторов Дмитрий Владимирович

**Гетероциклические α -нитроазиды и
1,2,3-триазолы на их основе**

05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2012 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Жилин Виктор Фёдорович,
профессор кафедры химии и технологии
органических соединений азота
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: **Иоффе Сёма Лейбович**,
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник Института
органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Попков Сергей Владимирович,
кандидат химических наук, заведующий кафедрой
химической технологии органического синтеза
РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Защита состоится «22» мая 2012 г в 14:00 на заседании диссертационного совета
ДС 212.017.02. при Российском химико-технологическом университете
им. Д. И. Менделеева (123514 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 2,
аудитория 250).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС 212.017.02



Козак Г.Д.

1 Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. Органические азиды занимают важное место в химии энергоёмких соединений. Азидогруппа существенно (на 250 – 330 кДж/моль) повышает энтальпию образования соединения и содержание азота. Поэтому органические азиды находят широкое применение во многих энергоёмких составах в качестве высокоэнергетических добавок и компонентов, повышающих скорость горения. Так как введение азидогруппы существенно понижает температуру плавления соединений, они часто рассматриваются в качестве активных пластификаторов. Различные полимеры, содержащие азидогруппу, используются как активные связующие компоненты для твёрдых ракетных топлив. Органические азиды так же интересны в качестве промежуточных продуктов в синтезе различных гетероциклических систем, важное место среди которых занимают производные 1,2,3-триазола. Они находят широкое применение при разработке лекарственных препаратов, инсектицидов, фунгицидов, ингибиторов коррозии, оптических отбеливателей и хемилюминесцентных составов. Энергетический вклад одного 1,2,3-триазольного цикла в энтальпию образования составляет 168 кДж/моль, что делает привлекательным использование триазолов при разработке энергонасыщенных композиций.

Цель работы.

- Разработка основ синтеза α -нитроазидов гетероциклического ряда;
- Изучение реакционной способности гетероциклических α -нитроазидов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения;
- Разработка методов синтеза энергоёмких 1,2,3-триазолов из α -нитроазидов.

Научная новизна работы. В настоящей работе впервые синтезированы гетероциклические α -азидонитросоединения, а также 1,2,3-триазолы на их основе. Подробно изучено образование побочного *гем*-динитросоединения в реакции окислительного азидирования. Показано, что с уменьшением размера цикла увеличивается выход побочного продукта. Обнаружена возможность образования *гем*-динитропроизводных при окислении анионов вторичных нитросоединений. Предложен механизм протекания этой реакции. Изучено поведение α -нитроазидов в условиях кислотного нитрования. Показано, что α -нитроазиды обладают более низкой стойкостью в условиях кислотного нитрования по сравнению с их *гем*-динитроаналогами. Разработан метод нитрования геминальных нитроазидов с хорошими выходами.

Обнаружено положительное влияние электроно-акцепторного и отрицательное электроно-донорного характера заместителя в цикле на стабильность α -нитроазидов. Впервые проведено изучение термической стабильности геминальных азидонитросоединений. Независимо от природы гетероцикла и заместителей разложение нитроазидов происходит в интервале 140-160°C. Определено, что скорость горения α -нитроазидов в 1,5-3 раза выше, чем у *гем*-динитроаналогов.

Исследована реакционная способность гетероциклических α -нитроазидов на примере 1,3-диполярного циклоприсоединения к замещённым ацетиленам. Установлено, что реакции с терминальными ацетиленами проходят с образованием двух изомеров, а изомерный состав определяется только заместителем в ацетилене.

Практическая значимость работы. Показана принципиальная возможность синтеза замещённых нитро-1,2,3-триазолов, содержащих нитрогруппу в α -положении боковой цепи. Разработана методология синтеза нитроэфир- и азидометилпроизводных 1,2,3-триазола на основе 1,3-динитроазетидина и 2-нитропропана с заданным количеством азидо- и нитрогрупп. Показано, что полученные структуры могут представлять интерес в качестве компонентов энергоёмких составов (в частности, высокоэнергетических добавок и активных пластификаторов).

Апробация работы. Отдельные материалы диссертации были представлены на конференциях МКХТ 2005, 2007 и 2008 г. (Москва), NTREM 2008 и 2009 г. (Прага, Чехия), ICT 2006 (Карлсруе, ФРГ), «Современные проблемы специальной и технической химии» 2007 г (Казань), «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» 2009 г ИОХ РАН (Москва).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 10 статьях (в том числе 3 в журналах, рекомендованных ВАК РФ) и 3 тезисах докладов научных конференций.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из разделов: обозначения и сокращения, введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение и список литературы. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста и включает 90 таблиц, 64 схемы, 26 рисунков. Список литературы содержит 141 ссылку.

2 Основное содержание работы.

2.1 Синтез и свойства гетероциклических α -нитроазидов.

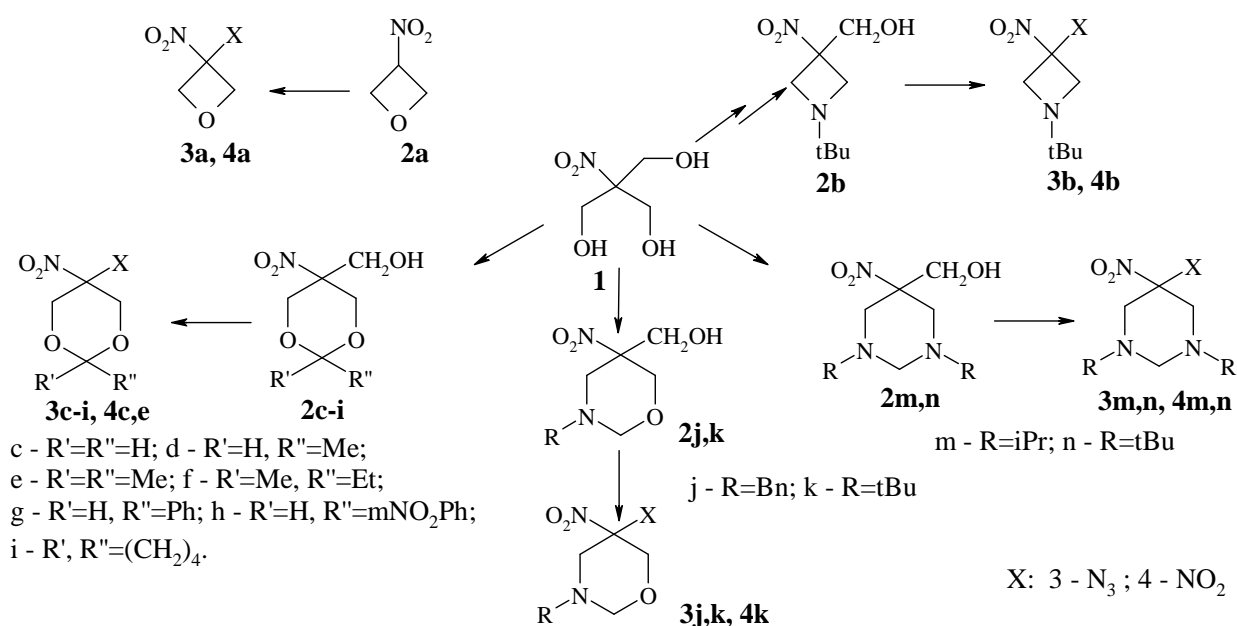


Схема 1. Синтез α -нитроазидов и их гем-динитроаналогов.

Для выяснения влияния строения гетероцикла, природы гетероатома и заместителей на протекание реакции было проведено исследование окислительного азидирования на примере нитропроизводных различных гетероциклов. Для определения влияния азидогруппы на свойства нитроазидов, окислительное азидирование было проведено в сравнении с протекающим в аналогичных условиях и хорошо изученным окислительным нитрованием. Исходными соединениями, за исключением оксетана **2a**, стали α -(гидроксиметил)нитрогетероциклы **2**, которые получали из легкодоступного нитроизобутилглицерина **1** (Схема 1).

2.1.1 Окислительное сочетание.

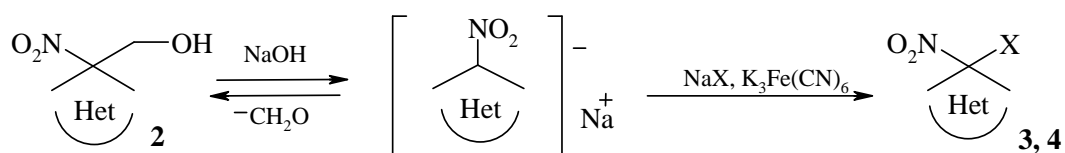


Схема 2. Окислительное сочетание.

Таблица 1. Результаты окислительного сочетания.

2	X = N ₃		X = NO ₂	
	выход 3 , %	T пл., °C	выход 4 , %	T пл., °C
a	26	-	20	66-68
b	60	3-5 (n _D ²⁰ =1,4360)	75	20
c	64	35-36	62	50-52,5
d	66	25-26		
e	71	39-40,5	75	52-55
f	70	n _D ²⁰ =1,4699		
g	81	101,5-103		
h	62	80,5-83		
i	60	25-30		
j	73	72,5-75		
k	32	33-35	38	83-85
m	71	12 (n _D ²⁰ =1,4870)	43	15
n	53	57-58	48	75-76

За исключением оксетана, соль нитрогетероцикла получали по реакции ретро-Анри непосредственно из гидроксиметил производных **2** (Схема 2). В качестве окислителя использовали гексацианоферрат (III) калия. Независимо от строения гетероцикла основным продуктом окислительного азидирования является гем-азидонитро соединение (Таблица 1). Выходы в реакции азидирования сравнимы с выходами при окислительном нитровании. Окислительное сочетание требует 5-кратного избытка реагентов. Использование эквимольных количеств реагентов приводит лишь к 10% выходу продукта. В случае 6-ти членных азотсодержащих гетероциклов оптимальным является 3-х кратный избыток основания, вследствие их неустойчивости в щелочной среде. Исследование окислительного сочетания на примере тетрагидрооксазина **2k** с различными по силе основаниями (Ca(OH)₂, LiOH,

NaOH, KOH), показало, что в присутствии сильных оснований выход продуктов уменьшается как в случае нитрования, так и при азидировании. В случае слабых оснований реакция не проходит до конца.

Существенное различие в выходах получено лишь в случае 3-нитрооксетана **1a**. Низкий выход **3a** и **4a** получен, вероятно, вследствие низкой устойчивости 3-нитрооксетана в щелочной среде.

2.1.2 Кинетика окислительного сочетания.

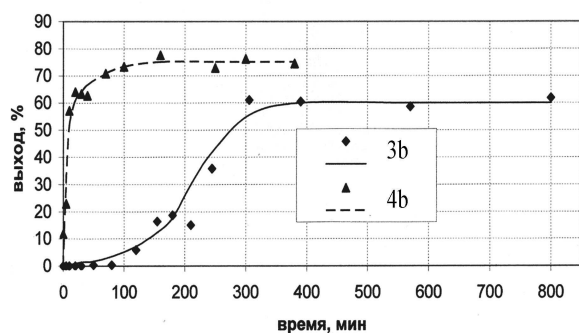


Рисунок 1. Зависимость выхода 3b (4b) от времени проведения окислительного азидирования (нитрования) 2b.

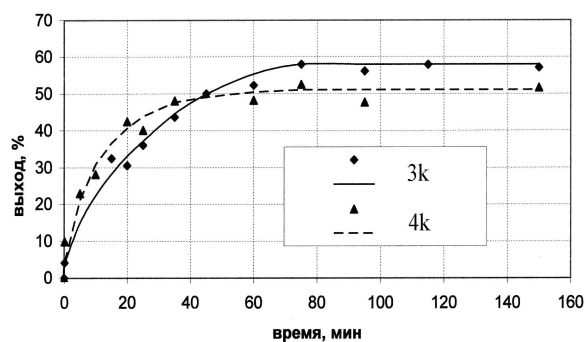


Рисунок 2. Зависимость выхода 3k (4k) от времени проведения окислительного азидирования (нитрования) 2k.

В результате изучения кинетики окислительного сочетания было установлено, что и азидирование, и нитрование протекают значительно быстрее на 6-ти, чем на 4-х членных гетероциклах (Рисунок 1, Рисунок 2).

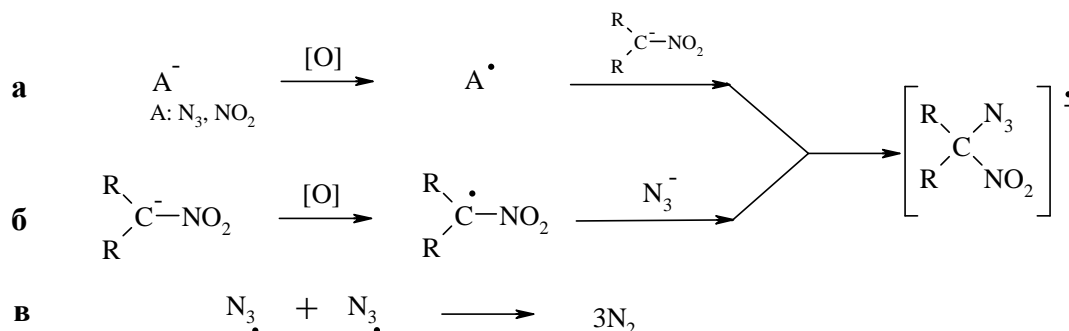


Схема 3. Пути образования анион-радикала в окислительном сочетании.

Окислительное нитрование в обоих случаях протекает значительно быстрее азидирования, что может объясняться различием механизмов протекания данных реакций. Первым шагом азидирования является окисление азид-иона, так как он обладает более низким окислительным потенциалом по сравнению с анионом нитроалкана ($E_{1/2}(N_3^-) = 0,2В$ и $E_{1/2}(RCH=NO_2^-) = 0,82-0,9В$)¹, (Схема 3 а). В случае окислительного нитрования первым окисляется анион нитроалкана ($E_{1/2}(NO_2^-) = 0,87-1,05$, Схема 3 б)¹, который находится в пятикратном избытке нитрит-ионов. Поэтому вероятность образования анион-радикала значительно выше в случае окислительного

¹ Иловайский А.И., Меркулова В.М., Огибин Ю.Н., Никишин Г.И. Электроокислительное сочетание солей нитросоединений с галогенид-, нитрит-, цианид- и фенилсульфинат-анионами // Изв. АН. Сер. хим., 2005, 7, С. 1539-1546

нитрования. К тому же часть азид-радикалов рекомбинирует до молекулярного азота (Схема 3 в).

2.1.3 Образование гем-динитросоединений при окислительном азидировании.

Основным побочным продуктом окислительного азидирования является гем-динитросоединение, выход которого зависит от размера гетероцикла. В случае 4-х членных циклов выход гем-динитросоединения **4** существенно выше (**a** – 12%; **b** – 11%), чем для 6-ти членных (**e** – 2%; **k** – 3%), что может быть связано с большей напряженностью четырехчленных гетероциклов.

Полученные нитроазиды не вступают в реакцию нуклеофильного замещения до гем-диазидосоединений. Добавление нитрита на разных этапах реакции приводит к пропорциональному увеличению выхода гем-динитросоединения. Из кинетических кривых (Рисунок 1, Рисунок 2) видно, что несмотря на большие избытки реагентов, не происходит исчезновения нитроазидов в реакционной массе, что говорит об образовании гем-динитросоединения не из нитроазидов, как считалось ранее. Мы предлагаем следующий механизм образования гем-динитросоединений в процессе реакции окислительного сочетания (Схема 4).

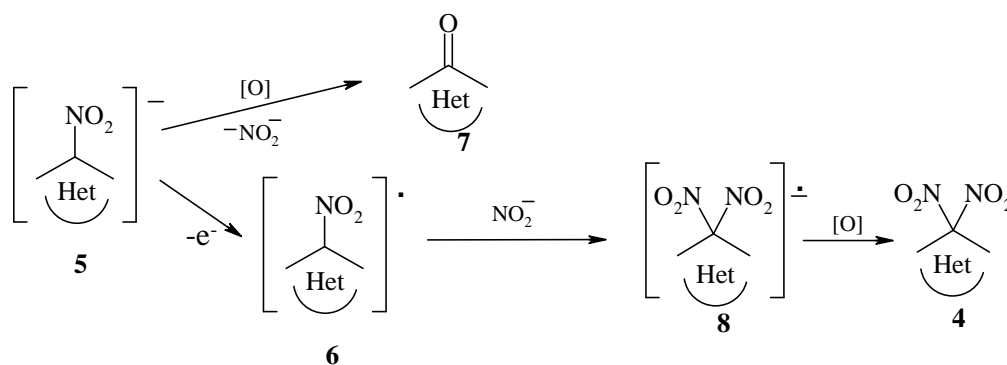


Схема 4. Предполагаемый механизм образования гем-динитросоединений.

Под действием окислительных процессов проходит отщепление нитрит-иона, который взаимодействует с нитроалкил-радикалом **6**, образуя гем-динитросоединение **4**. При этом возможно окисление нитроалкил-радикала **6** до кетона **7**, что может служить объяснением наличия кетонов в продуктах реакции.

Окисление исходных нитросоединений **2b,e** в условиях, сходных с азидированием (NaOH, K₃Fe(CN)₆), привело к образованию гем-динитросоединений **4b** и **4e** с выходами 15 и 8%, что подтверждает предлагаемый в работе механизм. Отсутствие продуктов димеризации, образование которых возможно в подобных условиях, объясняется высокой основностью среды реакции, в которой вицинальные динитросоединения практически не образуются.

2.1.4 Поведение геминальных нитроазидов в условиях кислотного нитрования.

Синтез энергоёмких нитроазидов.

Полученные нитроазиды менее устойчивы в условиях кислотного нитрования, чем их гем-динитроаналоги (Схема 5, Таблица 2). Выходы при заместительном

нитровании *N*-*трет*-бутил нитроазидов **3b,k,n** значительно ниже, чем в случае *гем*-динитроаналогов **4b,k,n**.

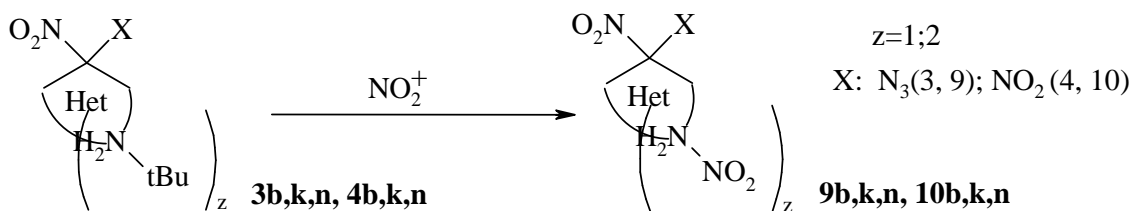


Схема 5. Нитрование *N*-*трет*-бутилзамещённых нитроазидов.

Таблица 2. Выход *N*-нитросоединений в зависимости от нитрующей смеси.

исходное соединение	нитрующая система (NO ₂ ⁺)						продукт
	HNO ₃	H ₂ SO ₄ / HNO ₃	Ac ₂ O/ HNO ₃ ^a	NH ₄ NO ₃ / Ac ₂ O ^b	NH ₄ NO ₃ / (CF ₃ O) ₂ O	N ₂ O ₅ / CH ₃ CN	
3b	–	–	50	21	–	61	9b
4b	–	–	61	82	–	64	10b
3k	0	–	16	0	23	60	9k
4k	23	–	37	45	60	66	10k
3n	–	0	–	–	–	11	9n
4n	–	81	44	–	22	54	10n

а) - соотношение 1/1; б) - температура 70°C.

Наилучшие результаты были получены при использовании нитрующей системы N₂O₅/CH₃CN. В этой системе нитроазиды, за исключением **2n**, и их динитроаналоги нитруются с практически одинаковыми выходами. Нитрование в системах с повышенной кислотностью, а также увеличение температуры реакции приводит к увеличению доли деструктивных процессов и снижению выхода нитраминов. Добавление NH₄Cl, с успехом используемого при нитровании *N*-*трет*-бутилсоединений, не оказывает положительного влияния на результат реакции. Нитрование 1,3-диоксановых производных даёт продукт, содержащий в ИК-спектре сигналы как нитратных (1670 см⁻¹), так и азидогруппы (2148 см⁻¹). Однако выделить в чистом виде его не удалось по причине низкой химической стойкости соединения.

2.1.5 Физико-химические свойства α-нитроазидов.

Полученные продукты представляют собой бесцветные кристаллические соединения с низкой температурой плавления. Было обнаружено, что строение гетероцикла влияет на стабильность α-нитроазидов. Соединения **3b,k,m,n**, содержащие сильные электроно-донорные заместители (*трет*-бутил, изопропил), подобно известным карбоциклическим нитроазидам, устойчивы лишь при пониженных температурах (0°C) и частично разлагаются при очистке препаративной хроматографией. Соединения **9b,k,n**, содержащие электроно-акцепторную нитрогруппу, не обнаруживают признаков разложения на свету при комнатной температуре. Азидо-нитропроизводные 1,3-диоксана независимо от строения и природы заместителя являются устойчивыми при комнатной температуре.

α -Нитроазиды обладают значительно более низкой термической стабильностью, чем их *гем*-динитроаналоги. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что независимо от строения гетероцикла стабильного нитроазидов разложение происходит в интервале 140-160°C (Таблица 3).

Таблица 3. Результаты исследования термической стабильности α -нитроазидов.

Соединение	Эндотермический пик			Экзотермические пики					
	Начало	Пик	Конец	Начало	Пик	Конец	Начало	Пик	Конец
9b	78	82	90	137	159	170	173	180	190
10b	99	105	115	160	215	228	-	-	-
3c	-	-	-	138	159	175	198	213	242
3e	41,8	43,8	47	138	164	183	183 ^a	197 ^a	208 ^a
9k	46	49	57	150	153	162	-	-	-
10k	87	90	101	210	242	259	-	-	-
9n	106	110	112	136	161	173	-	-	

а)- эндотермический пик

Проведённый нами расчёт энергетических характеристик гетероциклических α -нитроазидов показывает, что данные соединения обладают высокими энтальпией образования (-4 – 150 ккал/моль), скоростью детонации (7800-8950 м/с) и теплотой взрывчатого превращения (1080-1490 ккал/кг) и могут представлять большой интерес как энергоёмкие соединения. Изучение закономерностей горения α -нитроазидов показало, что замена одной нитрогруппы на азидогруппу ведёт к значительному увеличению скорости горения. В случае азетидина **9b** в 2,5 – 3 раза, диоксана **3c** – в 1,5 – 3 раза, оксазина **9k** – в 1,5 – 7 раз.

Структура полученных соединений была подтверждена методами ИК, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. В ИК-спектре полосы поглощения в области поглощения азидогруппы составили 2119 – 2142 см⁻¹, нитрогруппы: симметричные 1325 – 1360 см⁻¹ и антисимметричные 1554 – 1566 см⁻¹. Резонансный сигнал в ¹³C ЯМР-спектре четвертичного атома углерода в нитроазидной группировке находится в области 89 – 98 м.д.

2.2 Геминальные нитроазиды в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с замещёнными ацетиленами

Несмотря на то, что замена нитрогруппы на азидогруппу существенно улучшает энергетические характеристики полученных соединений, низкая термическая стабильность является серьёзным недостатком α -нитроазидов. Поэтому было решено «стабилизировать» азидогруппу в виде триазольного кольца, введя полученные α -нитроазиды в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения. Для этой цели были выбраны гетероциклические нитроазиды **3b,e,k,n**, **9b,k**, а также наиболее широко используемые для этой цели, 2-бутин-1,4-диол (**11**), фенилацетилен (**14**), пропаргиловый спирт (**15**) и триметилсилилацетилен (**16**).

2.2.1 Термическая циклизация α -нитроазидов с замещёнными ацетиленами

При термической циклизации **3e** и **9b** с интернальным ацетиленом **6** были получены 1,4,5-замещенные триазолы **12c**, **13c** (Схема 6). Реакцию проводили в толуоле, бензоле и расплаве 2-бутин-1,4-диола. Снижение температуры циклизации на 10-30°C позволяет поднять выход 4,5-бис(гидроксиметил)-1,2,3-триазола на 15-22% (**12c** – 52%; **13c** – 85%), но при этом время реакции увеличивается в 2-5 раз.

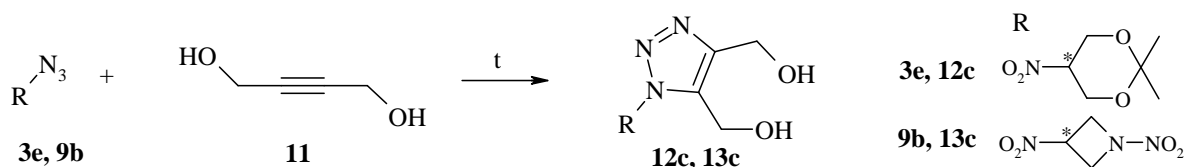


Схема 6. Циклизация с 2-бутин-1,4-диолом.

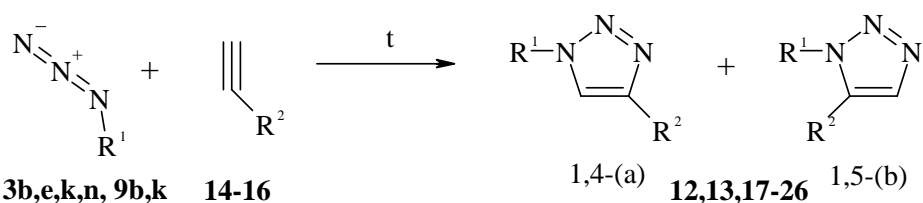


Схема 7. Циклоприсоединение азидов к терминальным ацетиленам.

Таблица 4. Результаты циклоприсоединения азидов к терминальным ацетиленам.

R^1N_3	R^2	T, °C	Время, час	Выход, %	Соотношение изомеров 1,4/1,5
3b	CH ₂ OH	18 ^a	240	78	53/47(17a/17b)
	(CH ₃) ₃ Si	18 ^a	360	62	100/0(18a)
9b	Ph	110	15	65	19/81(19a/19b)
	CH ₂ OH	110	11	85	28/72(13a/13b)
	(CH ₃) ₃ Si	55	7	78	100/0(20a)
3e	Ph	110	11	74	37/63(21a/21b)
		110	13	72	64/36(12a/12b)
	CH ₂ OH	20 ^a	160	76	74/26(12a/12b)
		55	13	76	100/0(22a)
3k	(CH ₃) ₃ Si	18 ^a	840	58	100/0(23a)
9k	Ph	110	12	48	34/66(24a/24b)
	CH ₂ OH	110	10	47	64/36(25a/25b)
3n	(CH ₃) ₃ Si	18 ^a	960	70	100/0(26a)

а) - в избытке ацетилена

Термическая циклизация α -нитроазидов с фенилацетиленом и пропаргиловым спиртом протекает медленно с образованием смеси региоизомеров (Схема 7, Таблица 4). Реакцию проводили в толуоле или без растворителя в избытке замещенного ацетилена. Изомерный состав определяли методом ¹H ЯМР по соотношению интегралов сигналов протона триазольного цикла.

Было установлено, что определяющую роль в реакции циклизации играет природа терминального ацетилена. Триметилсилилацетилен во всех случаях приводил к селективному образованию 1,4-дизамещенных триазолов. За исключением **9b**, с пропаргиловым спиртом (**15**) реакция протекает с преимущественным образованием 1,4-изомера как при комнатной, так и при повышенной температуре. N-Трет-бутилзамещённые нитроазиды **3k** и **3n** разлагаются в условиях реакции (20°C) в течение 10 часов. Не смотря на достаточно большой размер фенильного кольца, основным продуктом циклизации с фенилацетиленом (**14**) является 1,5-дизамещённый изомер (**b**). Это можно объяснить влиянием нитрогруппы, находящейся в α -положении к азидогруппе, которая взаимодействует с фенильным кольцом, способствуя образованию 1,5-замещённого триазола.

1,5-Дизамещённые азетидинилтриазолы **13b** и **19b** были легко выделены из смеси с 1,4-изомерами в чистом виде при помощи обычной перекристаллизации. Строение этих 1,4- и 1,5-изомеров надёжно установлено методом $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ НМВС ЯМР спектроскопии.

2.2.2 Циклоприсоединение α -нитроазидов к терминальным ацетиленам в присутствии меди (I).

Циклоприсоединение в присутствии меди (I) позволило получить селективно 1,4-замещённые триазолы. Реакцию проводили в системе аскорбиновая кислота – сульфат меди (II). Во всех исследуемых реакциях выход увеличился до 70-96%, причем образовывался только 1,4-замещённый триазол (a) (Схема 7, Таблица 5).

Таблица 5. Результаты циклизации в присутствии меди (I).

R^1N_3	R^2	Время, ч	Выход, %	Т пл., °C
3b	Ph	2	66 (27a)	131-133
	CH ₂ OH	2	62 (17a)	115-117
	(CH ₃) ₃ Si	72	20 (18a)	88-86
9b	Ph	2	71 (19a)	163-168
	CH ₂ OH	2	96 (13a)	115-117
3e	Ph	1,5	86 (21a)	53-56
		4	44 (21a)*	
	CH ₂ OH	2	86 (12a)	165-167
3k	Ph	0,5	60 (28a)	150-153
9k	Ph	1	89 (24a)	154-156
		3,5	54 (24a) ^a	
	CH ₂ OH	3	83 (25a)	
3n	CH ₂ OH	0,5	84 (29a)	150-152

a) - в присутствии Cu_2Cl_2 0,3 экв.

Время реакции не превышало 3-х часов по сравнению с 10-15 часами при термической циклизации (Таблица 4). Использование хлорида меди (I) приводит к тем же соединениям, но выход при этом ниже.

В условиях катализа одновалентной медью было проведено циклоприсоединение α -нитроазидов к дипропаргиламину (**30**).

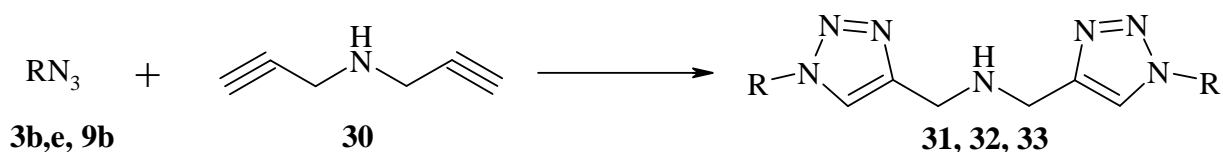


Схема 8. Циклоприсоединение α -нитроазидов к дипропаргиламину.

Как и в случае с терминальными моноалкинами реакция протекает 1,5 – 3 часа с выходами 60-90% и происходит сразу по двум алкиновым фрагментам. Большой выход бис-триазола получен, когда на нитроазиде содержится электроно-донорный заместитель. Варьируя время дозирования и соотношение реагентов, удалось остановить реакцию на стадии моноприсоединения **3e** к **30**. Триазол **34** был введён в реакцию циклоприсоединения с **9b**.

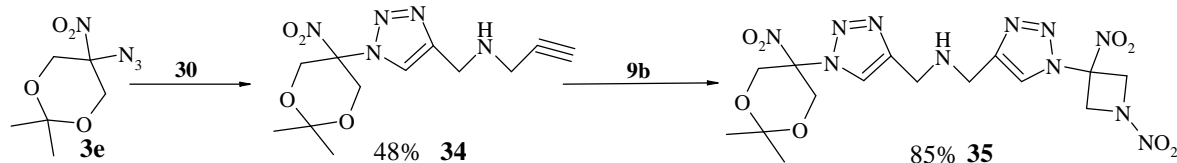


Схема 9. Синтез несимметричнозамещённых бис-триазолов.

В результате был получен бис-триазол **35**, тем самым показана принципиальная возможность синтеза несимметрично замещённых бис-триазолов (Схема 9).

ПМР-спектр **35** содержит сигналы протонов как азетидинового кольца (**5,42** (д, $J=11,7$; 2H), **5,47** (д, $J=11,7$; 2H)), так и диоксанового цикла (**4,79** (д, $J=12,5$; 2H), **5,07** (д, $J=13,2$; 2H)).

2.2.3 Циклоприсоединение нитродиполярофилов.

Попытка получить нитротриазол циклоприсоединением нитроацетилену **38** к нитроазидам оказалась неудачной.

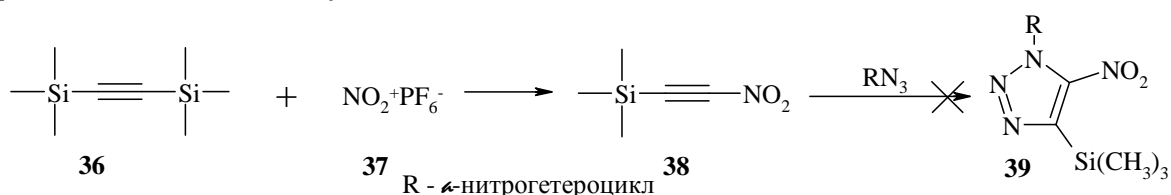


Схема 10. Взаимодействие α -нитроазидов с нитротриметилсилилацетиленом.

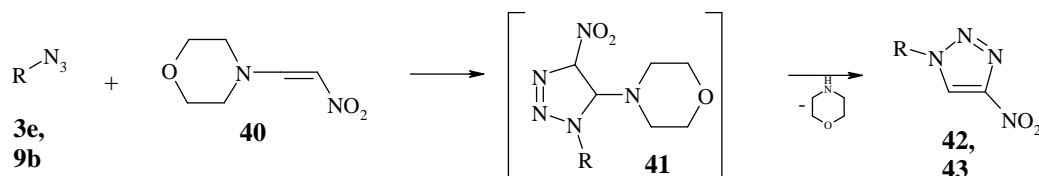


Схема 11. Присоединение 4-(2-нитровинил)морфолина к азидам.

Более подходящим диполярофилом для получения нитротриазолов оказался 4-(2-нитровинил)морфолин (**40**). Присоединение азидогруппы к нитроенамину **40** проходит через триазолин **41** с последующим элиминированием морфолина (Схема 11). Реакция протекает медленно (20-25 ч) с образованием только 4-нитротриазола,

недоступного прямым нитрованием 1H-1,2,3-триазола. Низкий выход триазола (12-13%), может быть объяснён низкой стабильностью триазиолина **41**. Нитроенамин **40** достаточно устойчив в условиях реакции, а нитроазиды при циклоприсоединении к замещённым ацетиленам в подобных условиях давали более высокие выходы (35% – 85%). Снижение температуры реакции (циклизация в бензоле) не приводит к увеличению выхода нитротриазола

2.3 Синтез и свойства энергоёмких триазолов.

Триазолы (**17-29**, **31-35**) могут быть использованы для получения новых энергоёмких соединений. Для более подробного изучения модификации полученных из α -нитроазидов триазолов в энергоёмкие соединения были выбраны производные нитроазидов **3e** и **9b**.

2.3.1 Получение энергоёмких триазолов из 3-азидо-1,3-динитроазетидина.

Гидроксиметилтриазолы **13** были использованы в качестве исходных соединений для получения энергоёмких азидов **45** и нитратов **46** (Схема 12)

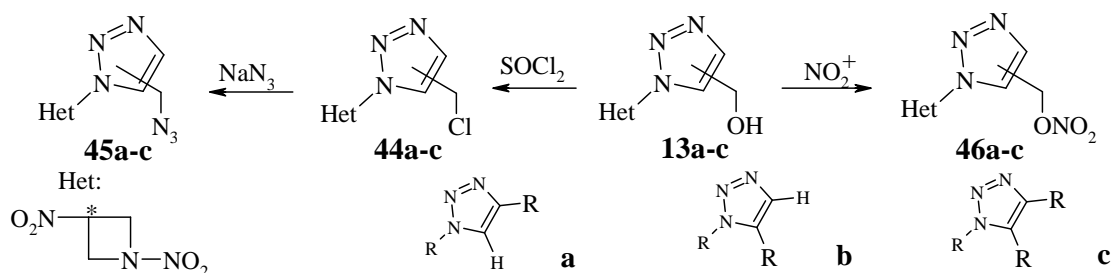


Схема 12. Синтез энергоёмких соединений из гидроксиметилтриазолов **13**.

Получение азидометилпроизводных.

Азидометилтриазолы были получены по реакции нуклеофильного замещения хлорметилтриазолов. Хлориды **44** получали кипячением гидроксиметилтриазолов в избытке тионилхлорида. Было обнаружено, что 1,5-замещённый триазол (**13b**) хлорируется с более высокой скоростью (0,3 ч) и более высоким выходом хлорида **44b** (93%), чем 1,4-изомер **13a** (3,5 ч, 89%). Триазол **13c** обладает промежуточной реакционной способностью. Различия в скорости хлорирования обусловлены более сильным влиянием нитрогруппы в 3-положении азетидинового цикла на гидроксиметильную группу в 5-положении триазольного кольца.

Азидирование хлоридов проводилось в среде абсолютизированного этилового спирта с использованием трёхкратного избытка азидата натрия. Азидометилтриазолы **44** были получены с выходами 93, 85 и 90% (**a**, **b** и **c**).

Нитрование гидроксиметилзамещённых 1,2,3-триазолов.

Нитрование соединений проводили в нитрующих системах N_2O_5/CH_3CN и HNO_3/CH_2Cl_2 , при этом были получены соответствующие нитраты **46** с выходами 34-96%. 1,4-Замещённый **13a** нитруется с более высокими выходами (95%) по сравнению с 1,5-изомером **13b** (выход **46b**: 60% в N_2O_5/CH_3CN , 34% в HNO_3/CH_2Cl_2), что объясняется более низкой устойчивостью нитрата **46b** в нитрующей среде.

Нитрование триметилсилилтриазолов.

При нитровании триметилсилилтриазола **18a**, одновременно с N-нитрованием происходит снятие триметилсилильной группы с образованием 1-замещённого 1,2,3-триазола **47** (Схема 13).

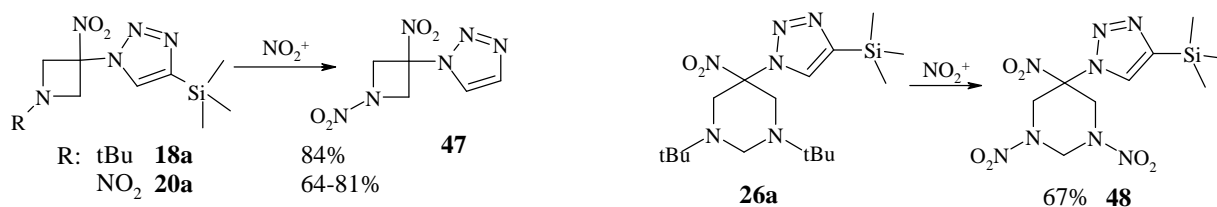


Схема 13. Нитрование триметилсилилтриазолов.

Нитрованием **20a** в системах N₂O₅/CH₂Cl₂, C(NO₂)₄/DMCO и NO₂BF₄/CH₃CN также был получен триазол **47** вместо ожидаемого 4-нитротриазола **43**.

Нитрование триметилсилилтриазола на ди-(*tert*-бутил)пиримидине **26a**, приводит только к заместительному N-нитрованию с сохранением триметилсилильной группы (Схема 13). Воздействие на триазол **48** концентрированной соляной или азотной (70% и 93%) кислотами, нитрование тетрафторборатом нитрония не привели к снятию TMS-группы. Воздействие щелочами привело к разложению пиримидинового цикла.

2.3.2 Энергоёмкие триазолы из 5-азидо-2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксана (**3e**).

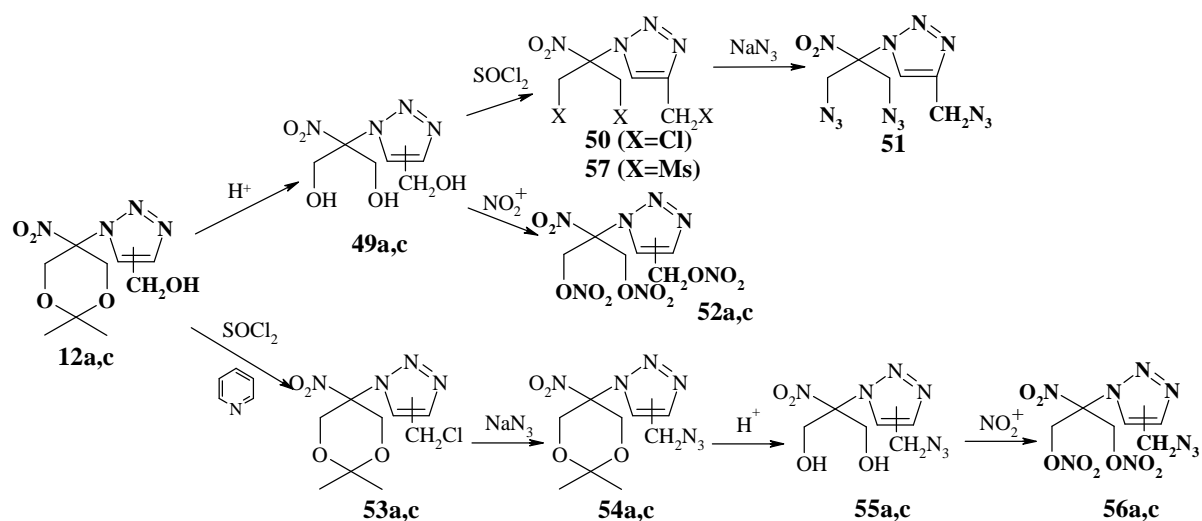


Схема 14. Синтез энергоёмких азидов и нитратов из 1,3-диоксанилтриазолов **12**.

1,3-Диоксанный цикл был использован для синтеза 1,3-пропандиольного фрагмента, позволяющего ввести дополнительно ещё две азидо- или нитрогруппы, получая как моно, так и полифункциональные энергоёмкие соединения (Схема 14).

Получение азидометилтриазолов проводилось нуклеофильным замещением хлор- или мезилпроизводных, получаемых из соответствующих гидроксиметил-1,2,3-триазолов. Хлорирование **12a,c** и **49a,c** проводили в системе тионилхлорид-пиридин. Попытки хлорирования гидроксиметилтриазолов **49a,c** тионилхлоридом не привели к желаемым хлоридам. Хлорирование спиртов чистым тионилхлоридом **12a,c** также

оказалось невозможным, по причине раскрытия диоксанового цикла. Во всех случаях были получены соответствующие хлориды с хорошими выходами (65-70%). Исключение составил лишь **49c**. Продукт его полного хлорирования получить не удалось.

Азидирование проводили в среде кипящего этилового спирта с трёхкратным избытком азидата натрия. Установлена более высокая реакционная способность в реакции азидирования в случае моно- **53a** (10 ч), по сравнению с бис-хлорметилзамещённым триазолом **53c** (24 ч). При этом наблюдается различие в скорости реакции азидирования хлорметильных групп соединения, что, как и в случае хлорирования, может объясняться стерическими затруднениями.

Азидометилтриазолы **54a,c** образуются с высокими выходами (85-95%). При азидировании трихлорида **50** был получен выход целевого триазида **51** всего 47%. Получение тримезилата **57** позволило увеличить выход **51** на стадии азидирования до 80%. Время азидирования составило всего 5 часов, против 24 в случае трихлорида **50**.

Диоксановый цикл раскрывали воздействием соляной кислоты на раствор исходного диоксана в метаноле в течение 12-24 ч. Выход **49a,c** и **55a,c** составил 70-90%. Высокие выходы **55a,c** говорят о хорошей устойчивости азидогруппы в кислой среде. Раскрытие цикла в случае азидов **54a,c** протекает значительно быстрее **12a,c**.

Нитраты **52** и **56** получали нитрованием соответствующих полиспиртов азотной кислотой или оксидом азота (V) в ацетонитриле. Выходы составили 50-60% (**55a** выход 87% в N_2O_5/CH_3CN). Обработав **12c** избытком азотной кислоты и донитровав полученную смесь нитроэфиров оксидом азота, (V) удалось повысить выход **52c** до 76% на исходный **12c**.

2.3.3 Бис-триазолы

Полученные бис-триазолы **31-33** также были использованы для синтеза энергоёмких соединений (Схема 15, Схема 16).

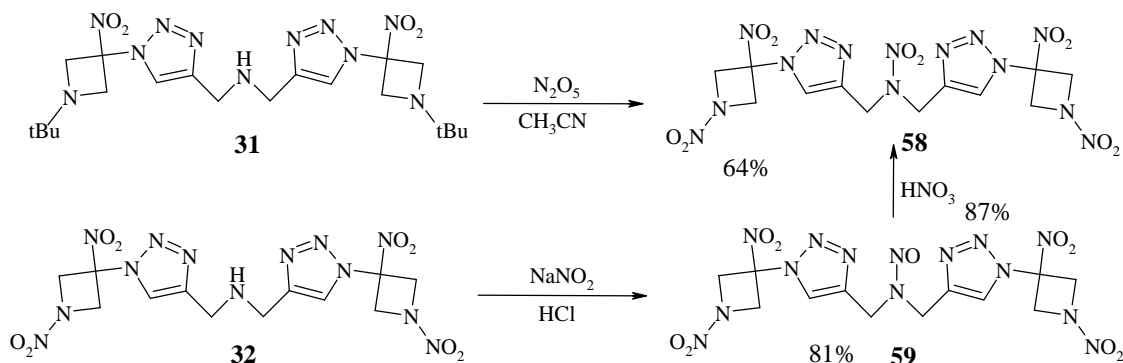


Схема 15. Синтез бис-триазолов на основе 1,3-динитроазетидина.

Нитрованием *tert*-бутилзамещённого **31** азотным ангидридом в ацетонитриле был получен N-нитропродукт **58**. Нитрозированием **32** было получено N-нитрозосоединение **59** с выходом 81%, которое при нитровании в концентрированной азотной кислоте даёт полностью нитрованный бис-триазол **58**.

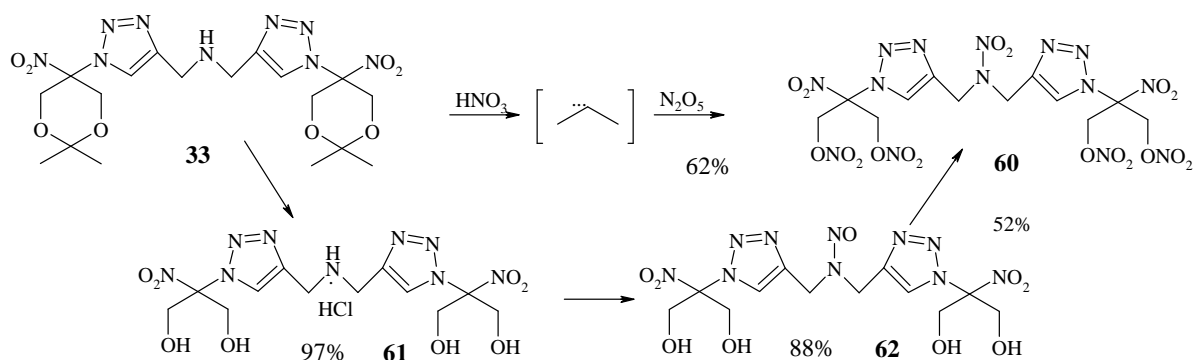


Схема 16. Получение бис-триазола 60.

Аналогично нитрованию **12с**, диоксановый бис-триазол **33** был обработан азотной кислотой, а затем азотным ангидридом. При этом был получен триазол **60**, содержащий C,N и O–нитрогруппы. Обработкой бис-триазола **33** концентрированной соляной кислотой было получено соединение **61** в виде гидрохлорида с почти количественным выходом. Дальнейшим взаимодействием **61** с нитритом натрия было проведено нитрозирование и последующее нитрование N-нитрозопродукта **62** до тетранитрата **60** (Схема 16).

2.3.4 Термическая стабильность энергоёмких триазолов.

Полученные триазолы обладают значительно более высокой термической стабильностью по сравнению с α -нитроазидами (Таблица 6).

Таблица 6. Результаты исследования термической стабильности 1,2,3-триазолов на основе 1,3-динитроазетидина.

Соединение	Т разл., °С		Соединение	Т разл., °С	
	начало	максимум		начало	максимум
47	173	180	45a	208	220
43	230	241	45b	172	193
46a	179	181	45c	203	210
46b	176	186	58	207	233
46c	190	203	59	234	246

Монозамещённый триазол (**47**) имеет наиболее низкую температуру разложения относительно других азетидиновых триазолов. Введение сильной нитрогруппы (**43**) повышает температуру вспышки на 60°С, что говорит о положительном влиянии электроно-акцепторных групп на стабильность данных триазолов.

Нитраты **46a,b** обладают примерно одинаковой термической стабильностью. У динитрата **46c** термостабильность несколько выше. По всей видимости, термостабильность этих соединений определяется нитратной группой (нитроглицерин: температура начала разложения 165°С, температура интенсивного разложения 200°С)².

² Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Часть 2 [Текст]/ Л.И. Хмельницкий, Военная Ордена Ленина и Ордена Суворова Артиллерийская Инженерная Академия имени Ф.Э.Дзержинского. – М. 1962. – 842 с. – с. 184

На примере азидометилпроизводных **45** наблюдается зависимость термической стабильности от положения заместителей. Более стабильным является 1,4-изомер (**45a**), а 1,5-изомер обладает меньшей стабильностью (пик 192 °С). Бис-азидометилтриазол **45c** занимает промежуточное положение (пик 210 °С) между моноазидометил производными. Это обусловлено взаимодействием между азидо- и нитрогруппой азетидинового кольца, что подтверждается при анализе ИК спектров. Сигнал азидогруппы 1,5-замещенного триазола **45b**, в отличии от 1,4-изомера **45a**, имеет сложный характер.

Таблица 7. Результаты исследования термической стабильности 1,2,3-триазолов на основе 2-нитропропана.

Соединение	Т разл., °С	
	начало	максимум
51	155	175; 215
52a	159	165; 169
52c	158	171
56a	158	170
56c	140	163

Триазолы на основе 2-нитропропана имеют примерно одинаковую температуру начала разложения, независимо от природы заместителя на нитропропановом фрагменте (Таблица 7), следовательно, её величина определяется 2-нитропропановым фрагментом. Сравнение температур разложения соединений **51**, **52a** с триазолами на основе 1,3-азетидина **45a** и **46a** (Таблица 6), имеющими аналогичные заместители в триазоле, показывает, что максимум второй стадии соответствует разложению заместителя в триазольном фрагменте.

2.3.5 Энергетические характеристики полученных энергоёмких триазолов.

Полученные энергоёмкие триазолы на основе 1,3-динитроазетидина обладают высокими взрывчатыми характеристиками ($Q_v = 1400 - 1570$ ккал/кг; $D = 8300 - 8950$ м/с) и могут представлять интерес как компоненты энергетических конденсированных систем.

Полученные энергоёмкие триазолы на основе 2-нитропропана имеют близкие взрывчатые характеристики с нитроглицерином, вместе с тем обладают большим теплосодержанием (от -23 ккал/моль (**52c**) до 297 ккал/моль (**51**), -343² ккал/моль нитроглицерин). Все полученные энергоёмкие материалы на основе 2-нитропропана при нормальных условиях являются жидкостями и могут представлять интерес в качестве энергоёмких пластификаторов.

3 Выводы

1. Независимо от строения гетероцикла основным продуктом реакции окислительного азидирования являются α -нитроазиды. Основной побочный продукт – гем-динитросоединение, которое образуется не из нитроазиды, как предполагалось

ранее, а из исходного аниона нитроалкана. Предложен механизм образования *гем*-динитросоединения. Выход побочного продукта зависит от размера гетероцикла;

2. Изучение кинетики окислительного азидирования и аналогичного ему нитрования показало, что скорость окислительного азидирования в 2-4 раза меньше скорости окислительного нитрования, что связано с различием в механизмах данных реакций;

3. Изучена термическая стабильность α -нитроазидов. Независимо от строения гетероцикла геминальные нитроазиды разлагаются в температурном интервале 140-160°C, что значительно ниже, чем температура разложения их *гем*-динитроаналогов;

4. Исследована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения гетероциклических α -нитроазидов с алкинами как в условиях катализа медью (I), так и без него. Показано что в условиях термической циклизации главную роль играет природа заместителя на терминальном алкине. Электроно-акцепторный характер заместителя приводит к преобладанию в продуктах реакции 1,4-замещённых триазолов, электроно-донорный характер – к 1,5-замещённым. Исключение составляет 3-азидо-1,3-динитроазетидин, в продуктах циклизации которого преобладает 1,5-изомер;

5. На примере гидроксиметилтриазолов показано, что 1,5-замещённые триазолы более активны в реакции нуклеофильного замещения, чем их 1,4-изомеры.

6. Разработана методология получения полифункциональных энергоёмких соединений (на основе 2-нитропропана), содержащих в структуре заданное количество нитроксид- и азидогрупп, которые могут быть использованы в качестве активных пластификаторов.

4 Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез гетероциклических геминальных нитроазидов // Изв. АН. Сер. хим., 2009, 11, С. 2240-2246
2. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Парахин В.В., Баранникова И.Н., Жилин В.Ф. Синтез энергоёмких производных 1,3,5-тринитрогексагидропиримидина // Боеприпасы и спецхимия, 2008, №3, С.42-46
3. Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Berezin M.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Katorov D.V. Combustion behaviour of melt-castable explosives from azetidine family // Propellants Explos., Pyrotech. 2008, Vol.33, P.381 – 389.
4. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез и свойства энергоёмких производных 1,2,3-триазола на основе 2-нитропропана, /Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. МКХТ 2008, Том XXII, №4, С. 24-29.
5. Katorov, D.V. Rudakov G.F., Simonov D.P., Zhilin V.F. Synthesis of 1,2,3-triazole derivatives from 3-azido-1,3-dinitroazetidine // 11th International Seminar NTREM, Pardubice, Czech Republic, April 9 – 11, 2008, P. 369-373.
6. Рудаков Г.Ф., Каторов Д.В., Ладонин А.В., Жилин В.Ф., Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Берёзкин А.М. Синтез и горение гетероциклических α -нитроазидов, Мат.

- докладов Международной научно-технической конференции "Современные проблемы специальной и технической химии", часть 1, КГТУ, Казань, 2007, С.404-412.
7. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Геминальные гетероциклические нитроазиды и 1,2,3-триазолы на их основе // Материалы Всероссийской конференции «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» 21-23 октября 2009, ИОХ РАН, Москва, С. 44.
 8. Rudakov G.F., Katorov D.V., Egorshchikov V.Yu., Simonov D.P., Dubovitskiy M.V., Zhilin V.F. Synthesis of energetic compounds from 5-azido-2,2-dimethyl-5-nitro-1,3-dioxane // 12th International Seminar NTREM, Pardubice, Czech Republic, April 1-3, 2009, P. 793-797.
 9. Katorov D.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Zhilin V.F., Veselova E.V., Vyalova N.A. Preparation of low-melting compositions based on 1,3,3-trinitroazetidine // Central European Journal of Energetic Materials, 2007, 4(1-2), 125-133.
 10. Каторов Д.В., Якушков А.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез энергоёмких производных 1,2,3-триазолов из α -нитроазидов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. МКХТ 2007. Том XXI, №5. С. 20–23.
 11. Rudakov G.F., Katorov D.V., Zhilin V.F., Veselova E.V., Sinditskiy V.P., Egorshchikov V.Yu., Berezkin A.M. Synthesis and properties of 5-azido-3,5-dinitrotetrahydro-2H-1,3-oxazine (AZDNOX) // 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, June 27 - 30, 2006, paper 140.
 12. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез гетероциклических α -нитроазидов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. МКХТ 2005. Т. XIX, №4, С. 39-41.
 13. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Ладонин А.В., Жилин В.Ф. «3-Азидо-1,3-динитроазетидин – новый представитель полифункциональных нитраминов» // Проблемы энергетических материалов в сб. тр. ВНТК «Успехи в специальной химии и химической технологии», М. 2005 г., ч. 1, с.39 – 42.