

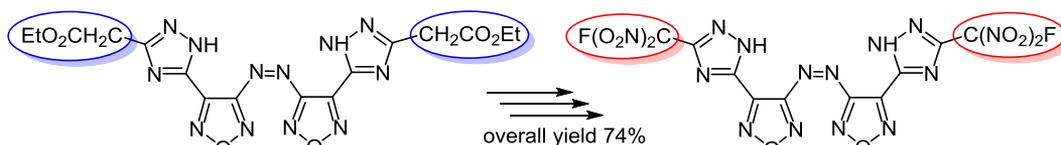
Синтез 4,4'-бис[3-(динитрофторметил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразана

Наталья С. Александрова¹, Константин А. Моногаров²,
Алексей Б. Шереметев^{1*}

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

² Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4/1, Москва 119334, Россия; e-mail: k.monogarov@gmail.com

Поступило 6.02.2020
Принято после доработки 14.04.2020



Разработан трехстадийный способ превращения обеих этоксикарбонилметильных групп 4,4'-бис[3-(этоксикарбонилметил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразана в динитрофторметильные группы, позволяющий получать целевой 4,4'-бис[3-(динитрофторметил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразан с суммарным выходом 74%.

Ключевые слова: азофуразан, 1,2,4-триазол, динитрофторметильная группа, нитрование, фторирование.

Для ракетно-прямоточных двигателей (РПД), предназначенных для эксплуатации во внутриатмосферной зоне, практический интерес представляют твердые топлива с высокой объемной теплотой сгорания, которые используют заборный воздух в качестве основного окислителя.¹ При работе такого двигателя топливо (различные углеводороды, соединения бора и др.) превращается в разогретую смесь газов и дисперсной твердой фазы и выносится в камеру дожигания, затем смешивается с горячим воздухом и сгорает. Для функционирования двигателя необходим первичный топливный элемент – так называемый диспергаторный состав, предназначенный для превращения основного топлива в горячую подвижную газодисперсную смесь, пригодную для дожигания.

Недавно показано, что в качестве компонентов диспергаторов твердого топлива для РПД могут использоваться плотные органические соединения с небольшим содержанием кислорода и высокой энтальпией образования.² Известно также, что для повышения эффективности топлив, содержащих такое высококалорийное горючее, как бор, необходимым является введение окислителей, содержащих фтор, который облегчает воспламенение бора, обеспечивая более полное его сгорание.³ Таким образом, в качестве окислителей диспергаторного топлива, включающего

бор, могут использоваться соединения, состоящие из атомов углерода, водорода, азота, кислорода и фтора.

Высокоэнтальпийные гетероциклы, содержащие фуразановый⁴ и 1,2,4-триазольный⁵ циклы, широко применяются для конструирования энергоемких соединений. Недавно нами синтезирован 4-нитро-3-[3-(динитрофторметил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]фуразан (**1**) (рис. 1) и показано, что он является перспективным компонентом для борсодержащих диспергаторных составов.⁶ При этом, однако, в структуре соединения **1** довольно много атомов кислорода, а его энтальпия образования не очень высокая.

Учитывая, что энергоемкие соединения с динитрофторметильной группой^{6,7} содержат небольшое количество фтора, нами проведены исследования, направленные на синтез более эндотермичных аналогов соединения **1**. Известно, что введению в структуру гетероцикла азогруппы приводит к повышению его энтальпии образования.⁸ В настоящем сообщении

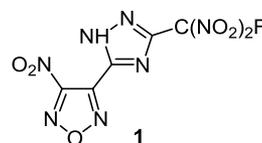
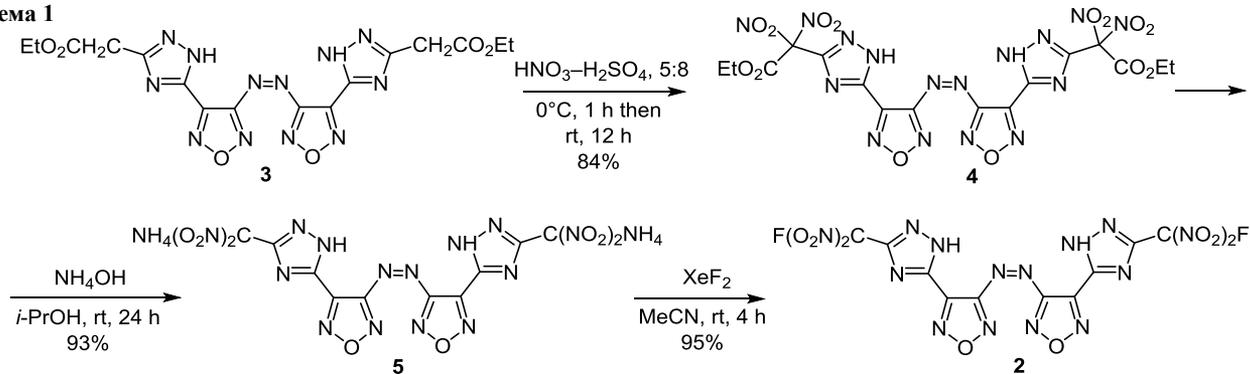


Рисунок 1. Структура соединения **1**.

Схема 1



приводятся результаты работы по получению 4,4'-бис-[3-(динитроформетил)-1*H*-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразана (**2**), то есть соединения, в котором нитрогруппа при фуразановом цикле заменена на азогруппу.

Исходное соединение **3**, содержащее азогруппу между фуразановыми циклами, было синтезировано по ранее разработанной нами методике.⁹ Подход, использованный для превращения соединения **3** в целевой продукт **2**, демонстрирует схема 1. Нитрование метиленового звена было осуществлено с использованием методики, ранее разработанной для синтеза соединения схожего строения.¹⁰ Так, обработка соединения **3** смесью концентрированных HNO₃ и H₂SO₄ привела к введению четырех нитрогрупп с образованием соединения **4**. Выход соединения **4** зависел от соотношения кислот в нитрующей смеси и продолжительности реакции и составил 52–84%. Максимальный выход был получен при объемном соотношении HNO₃–H₂SO₄, равном 5:8, и времени реакции 12 ч. Деструктивное омыление карбэтоксигруппы, находящейся при динитрометильном фрагменте, как известно,¹⁰ происходит в присутствии водно-спиртовых растворов оснований. Мы использовали водный аммиак в качестве реагента для омыления и декарбонилирования соединения **4**. В ИК спектре продукта исчезает полоса при ~1770 см⁻¹, соответствующая карбонильной группе, а также сигналы этильной группы в спектре ЯМР ¹H, что удобно для контроля за процессом. Мы показали, что выход образующейся соли **5** зависит от того, какой спирт используется в качестве соразтворителя. MeOH позволяет получить продукт **5** с выходом 64%, в EtOH выход соли **5** возрастает до 73%, а в *i*-PrOH – он близок

к количественному. Получаемый сырец загрязнен небольшим количеством примесей (H₂NCO₂NH₄, H₂NCONH₂, возможны следовые количества H₂NCO₂Et). Так как очистка соли **5** сопровождается существенными потерями, для следующих превращений целесообразно использовать ее сырец без дополнительной очистки.

Недавно нами показано, что фторирование аниона динитрометильного производного *N*-незамещенного 1,2,4-триазола наиболее эффективно проходит при обработке XeF₂.⁶ Использование для фторирования фторорганических реагентов (Selectfluor® и др.) осложняется очисткой от отходов, образующихся из этих реагентов, приводя к значительным потерям продукта. Действительно, реакция соли **5** с XeF₂ гладко протекает в MeCN при комнатной температуре и приводит к целевому динитроформетильному соединению **2** с выходом 94–96%. При фторировании Selectfluor® выход продукта **2** составил лишь 53%.

Соединение **2**, полученное в виде желтого аморфного порошка, устойчивое при хранении, негигроскопичное, умеренно растворимое в полярных органических растворителях. Попытки вырастить монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа, не удалась. Плотность соединения **2**, определенная методом газовой пикнометрии, ниже, чем у соединения **1**. Более важно, однако, что по энтальпии образования (более высокая, сравнимая с 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетра-азациклооктаном (HMX)) и кислородному коэффициенту (ниже), а также по термостойкости, соединение **2** имеет преимущества перед соединением **1** (табл. 1). По табл. 1 видно, что как соединение **1**, так и соединение **2** по наиболее важным показателям

Таблица 1. Свойства соединений **1** и **2** и стандартных компонентов энергоемких составов

Соединение	Брутто-формула	M _r	ρ [*] , г/см ³	Т. пл./Т. н. разл.**, °C	ΔH _f ⁰ ***		α ⁴	Доля F в соединении, %	Чувствительность к удару* ⁵ , Дж	Чувствительность к трению* ⁶ , Н
					кДж/моль	кДж/кг				
1	C ₅ HFN ₈ O ₇	304.11	1.846	87/158	+82.8	+270	0.715	6.25	25 ± 4	>360
2	C ₁₀ H ₂ F ₂ N ₁₆ O ₁₀	544.22	1.764	178	+409.6	+753	0.524	6.98	3.2 ± 1.7	100 ± 7
FEFO	C ₅ H ₆ F ₂ N ₄ O ₁₀	320.12	1.6	12/150	-850.0	-2656	0.846	11.87	13.5 ¹²	
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	296.17	1.9	281	+87.8	+296	0.667	0	7	150

* Плотность соединения.

** Температура плавления (ДСК) / температура начала разложения (ДСК, 5 К·мин⁻¹).

*** Энтальпия образования, оцененная аддитивным методом.¹³

⁴ Коэффициент обеспеченности молекулы кислородом (для соединения C_xH_yF_vN_wO_z α = (z + 0.5v)/(2x + 0.5y)).

⁵ STANAG 4489.

⁶ STANAG 4487.

превосходят такое эталонное вещество, как бис(2,2-динитро-2-фторэтил)формаль (FEFO). Обычно в ряду аналогов чувствительность энергоемких соединений к механическим воздействиям (удару и трению) зависит от содержания кислорода: соединения с более высоким α более чувствительны.¹¹ Однако, несмотря на то, что азосоединение **2** менее обеспечено кислородом, чем его нитроаналог **1** (α составляет 0.524 для соединения **2**, против 0.717 для соединения **1**), оно неожиданно оказалось более чувствительным к механическим воздействиям.

Таким образом, впервые получено энергоемкое соединение 4,4'-бис[3-(динитрофторметил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразан, являющееся комбинацией динитрофторметильной группы, 1,2,4-триазольного цикла и азофуразанового фрагмента. Это стабильное соединение представляет потенциальный интерес в качестве компонента диспергаторных составов для ракетно-прямоточных двигателей.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Alpha в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C и ^{14}N зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-300 (300, 282, 75 и 21 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C приведены относительно ТМС, ядер ^{14}N и ^{19}F – относительно MeNO_2 и CCl_3F соответственно. Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением зарегистрированы на приборе Bruker MicroOTOFII. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer Series II 2400. Температуры плавления определены в плавильном блоке Gallenkamp и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil 60 F254.

Исходное соединение **3** получено по литературной методике.⁹

4,4'-Бис[3-(карбэтоксидинитрометил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразан (4). К охлажденной до 0 °С смеси 5 мл 100% HNO_3 и 8 мл 97% H_2SO_4 постепенно добавляют 2.5 г (5.3 ммоль) соединения **3** так, чтобы температура оставалась в интервале 0–5 °С (внешнее охлаждение). Реакционную смесь выдерживают при 0 °С в течение 1 ч, а затем дают ей самопроизвольно нагреться до 22 °С (~1 ч) и далее перемешивают в течение 12 ч при этой температуре. Реакционную смесь выливают в смесь 3 г Na_3PO_4 , 15 мл H_2O и 50 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H_2O и высушивают на воздухе, а затем в вакуумном эксикаторе. Выход 2.9 г (84%), R_f 0.2 (CCl_4 – MeCN , 3:1), желтое твердое вещество, т. пл. 88–90 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3196, 2992, 2945, 2906, 1773, 1602, 1586, 1438, 1300, 1244, 1193, 1158, 1079, 1031, 994, 846. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.33 (6H, уш. с, 2 CH_3); 4.59 (4H, уш. с, 2 CH_2); 6.06 (2H, уш. с, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.4; 66.9; 113.3; 140.9; 144.3; 151.3; 156.0; 161.9. Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –25.1; –31.7 (NO_2). Найдено, m/z : 675.0595 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{NaO}_{14}$. Вычислено, m/z :

675.0617. Найдено, %: С 29.58; Н 1.91; N 34.24. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_{16}\text{O}_{14}$. Вычислено, %: С 29.46; Н 1.85; N 34.35.

Диаммониевая соль 4,4'-бис[3-(динитрометил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразана (5). К раствору 6.52 г (10 ммоль) соединения **4** в 120 мл *i*-PrOH добавляют 10 мл 25% водного аммиака и перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 24 ч. Смесь упаривают досуха при пониженном давлении, остаток промывают смесью *i*-PrOH– Et_2O , 3:1, Et_2O и высушивают. Продукт используется на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 5.0 г (93%) продукта-сырца, желтый аморфный порошок, т. пл. 156–158 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3125, 3029, 2927, 1638, 1491, 1403, 1280, 1239, 1191, 1112. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 5.05 (10H, уш. с, 2NH, 2 NH_4). Спектр ЯМР ^{13}C не информативен ввиду плохой растворимости соединения. Найдено, %: С 22.06; Н 1.97; N 47.04. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{18}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 22.15; Н 1.86; N 46.49.

4,4'-Бис[3-(динитрофторметил)-1H-1,2,4-триазол-5-ил]азофуразан (2). К суспензии 2.71 г (5 ммоль) диаммониевой соли **5** в 60 мл абсолютного MeCN добавляют 2.2 г (13 ммоль) XeF_2 . Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, добавляют 5 мл MeOH и упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток промывают 5% водной HNO_3 , а затем растворяют в минимальном количестве концентрированной HNO_3 (ρ 1.5 г/ cm^3) и высаживают H_2O (пятикратный избыток). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H_2O (до нейтральных промывных вод), высушивают на воздухе, а затем в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Выход 2.58 г (95%), R_f 0.3 (CCl_4 – MeCN , 3:1), мелкие светло-желтые кристаллы, т. пл. 199–200 °С (с разл.), Перекристаллизация из смеси EtOAc –гексан не приводит к изменению температуры плавления и других характеристик. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3176, 1598, 1460, 1441, 1312, 1247, 1182, 1146, 1064, 1035, 996, 965, 836, 798. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6.06 (2H, уш. с, 2NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 117.9 (д, $J_{\text{CF}} = 298.8$, $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)_2\text{F}$); 141.8; 146.4; 150.5 (д, $J_{\text{CF}} = 24.1$); 162.0. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: –96.6. Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –23.4 (NO_2). Найдено, m/z : 543.0037 $[\text{M}-\text{H}]^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_{16}\text{O}_{10}$. Вычислено, m/z : 544.0108. Найдено, %: С 22.11; Н 0.44; N 41.12. $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_{16}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 22.07; Н 0.37; N 41.18.

Список литературы

- (a) Александров, В. Н.; Быцкевич, В. М.; Верховоломов, В. К.; Граменицкий, М. Д.; Дулепов, Н. П.; Скибин, В. А.; Суриков, Е. В.; Хилькевич, В. Я.; Яновский, Л. С. *Интегральные прямоточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах*; ИКЦ Академкнига: Москва, 2006. (b) *Chemical Rocket Propulsion. A Comprehensive Survey of Energetic Materials*; DeLuca, L. T.; Shimada, T.; Sinditskii, V. P.; Calabro, M., Eds; Springer, 2017. (c) Salgansky, E. A.; Makhmudov, K. R.; Baikov, A. V.; Yanovskii, L. S. *Combust., Explos. Shock Waves* **2019**, *55*, 702. [*Физика горения и взрыва* **2019**, *55*(6), 76.].
- (a) Yanovskii, L. S.; Lempert, D. B.; Raznoschikov, V. V.; Aver'kov, I. S. *Russ. J. Appl. Chem.* **2019**, *92*, 367. [*Журн. прикл. химии* **2019**, *92*, 322.] (b) Lempert, D. B.; Chapyshev, S. V.; Kazakov, A. I.; Plishkin, N. A.; Shikhovtsev, A. V.;

- Yanovskii, L. S. *Combust., Explos. Shock Waves* **2019**, 55, 23. [Физика горения и взрыва **2019**, 55(1) 27.]
- (c) Yanovskii, L. S.; Lempert, D. B.; Raznoschikov, V. V.; Averkov, I. S.; Zyuzin, I. N.; Zholudev, A. F.; Kislov, M. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2019**, 68, 1848. [Изв. АН, Сер. хим. **2019**, 1848.] (d) Lempert, D. B.; Kazakov, A. I.; Sheremetev, A. B.; Gladyshekin, A. G.; Nabatova, A. V.; Yanovskii, L. S. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2019**, 68, 1856. [Изв. АН, Сер. хим. **2019**, 1856.]
3. (a) Гусейнов, Ш. Л. *Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах*; Гусейнов, Ш. Л.; Федоров, С. Г., Ред.; Торус Пресс; Москва, 2015. (b) Valluri, S. K.; Schoenitz, M.; Dreizin, E. *Def. Technol.* **2019**, 15, 1. (c) Pang, W. Q.; De Luca, L. T.; Fan, X. Z.; Glotov, O. G.; Zhao, F. Q. *Boron-Based Fuel-Rich Propellant*; CRC Press, 2019. (d) Арефев, К. Ю.; Yanovskii, L. S. *Combust., Explos. Shock Waves* **2019**, 55, 56. [Физика горения и взрыва **2019**, 55(1), 63.] (e) Пивкина, А. Н.; Мееров, Д. Б.; Моногаров, К. А.; Фролов, Ю. В.; Муравьев, Н. В. *Физика горения и взрыва* **2020**, 56(2), 28.
4. Fershtat, L. L.; Makhova, N. N. *ChemPlusChem* **2020**, 85, 13.
5. (a) Ostrovskii, V. A.; Pevzner, M. S.; Kofman, T. P.; Shcherbinin, M. B.; Tselinskii, I. V. *Targets Heterocycl. Syst.* **1999**, 3, 467. (b) Anikin, O. V.; Leonov, N. E.; Klenov, M. S.; Churakov, A. M.; Voronin, A. A.; Muravyev, N. V.; Strelenko Y. A.; Fedyanin, I. V.; Tartakovskiy, V. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 26, 4189.
6. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Semyakin, S. S.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B. *Chem.–Asian J.* **2019**, 14, 4255.
7. (a) Dalinger, I. L.; Shakhnes, A. Kh.; Monogarov, K. A.; Suponitsky, K. Yu.; Sheremetev, A. B. *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 429. (b) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Suponitsky, K. Yu.; Nikitin, V. G.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, 6, 104325. (c) Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Muravyev, N. V.; Sheremetev, A. B. *Chem.–Asian J.* **2018**, 13, 1165. (d) Palysaeva, N. V.; Gladyshekin, A. G.; Vatsadze, I. A.; Suponitsky, K. Yu.; Dmitriev, D. E.; Sheremetev, A. B. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 249. (e) Dorofeenko, E. M.; Sheremetev, A. B.; Lempert, D. B. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2019**, 13, 755. [Хим. физика **2019**, 38, 33.] (f) Gladyshekin, A. G.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 779. [Химия гетероцикл. соединений **2019**, 55, 779.]
8. Qu, Y.; Babailov, S. P. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 1915.
9. Aleksandrova, N. S.; Semyakin, S. S.; Anisimov, A. A.; Struchkova, M. I.; Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, 67, 2035. [Изв. АН, Сер. хим. **2018**, 2035.]
10. Khisamutdinov, G. K.; Korolev, V. L.; Parkhomenko, T. N.; Sharonova, V. M.; Artem'eva, E. S.; Abdrachmanov, I. Sh.; Smirnov, S. P.; Ugrak, B. I. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1700. [Изв. АН, Сер. хим. **1993**, 42, 1776.]
11. (a) Холево, Н. А. *Чувствительность взрывчатых веществ к удару*; Машиностроение: Москва, 1974, с. 232. (b) Nesterenko, D. A.; Garanin, V. A.; Kazakov, A. I.; Korepin, A. G.; Romanova, L. B. *Russ. J. Phys. Chem.* **2014**, 8, 701. [Хим. физика **2014**, 33(10), 46.]
12. Karl, K.; Renato, R. In *Proceedings of the 18th International Annual Conference of ICT*; 1987, p. 28/1.
13. (a) Kustova, L. V.; Kirpichev, E. P.; Rubtsov, Yu. I.; Avdonin, V. V.; Korepin, A. G.; Eremenko, L. T. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1981**, 30, 1830. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1981**, 2232.] (b) Kizin, A. N.; Dvorkin, P. L.; Ryzhova, G. L.; Lebedev, Yu. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1986**, 35, 343. [Изв. АН СССР, Сер. хим. **1986**, 372.] (c) Pepekin, V. I. *Хим. физика* **1994**, 13, 42. (d) Sagadeev, E. V.; Gimadeev, A. A.; Varabanov, V. P. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2009**, 43, 108. [Теорет. основы хим. технологии **2009**, 43, 114.] (e) Holmes, J. L.; Aubry, C. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 7196.