

Синтез *N*-(1-метилтетразол-5-ил)тринитроацетимидамида

Владимир А. Заломленков¹, Владимир В. Бахарев^{1*}, Александр А. Гидаспов¹,
Виктор Е. Парфенов¹, Ольга В. Головина¹, Павел А. Слепухин^{2,3}

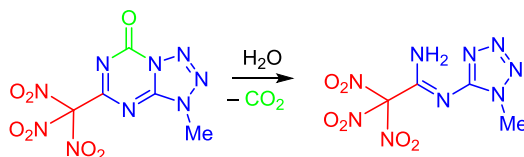
¹ Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: knilsstu@gmail.com

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20, Екатеринбург 620219, Россия
e-mail: slepukhin@ios.uran.ru

³ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия

Поступило 30.01.2017

Принято 16.03.2017



Взаимодействие 3-метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-она с водой приводит к раскрытию цикла 1,3,5-триазина с сохранением в продукте тринитрометильной группы. Образующийся *N*-(1-метилтетразол-5-ил)тринитроацетимидамид представляет интерес в качестве высокоэнергетического соединения.

Ключевые слова: тетразолилтринитроацетимидамид, тетразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин, тринитрометил-1,3,5-триазин, гидролиз, раскрытие цикла.

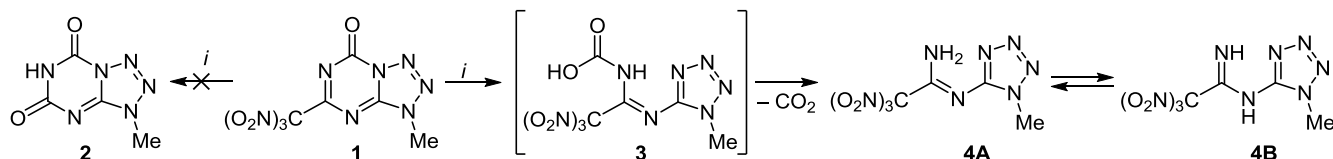
Сочетание полиазотистой конденсированной системы, содержащей цикл тетразола, с эксплозифорной тринитрометильной группой позволяет рассматривать 3-метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-он¹ (**1**) в качестве перспективного высокоэнергетического соединения. При исследовании гидролитической стабильности этого соединения мы получили нетривиальный результат. Обработка соединения **1** водой в ацетоне или ацетонитриле приводит не к замещению тринитрометильной группы, а к раскрытию триазинового цикла (схема 1).

Как известно, характерной реакцией тринитрометил-1,3,5-триазинов является замещение тринитрометильной группы под действием нуклеофилов в мягких условиях.² Подобные превращения были описаны и для соединения **1**.¹ Поэтому при гидролизе соединения **1**

можно было ожидать образования 3-метилтетразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-5,7-диона (**2**). Однако в результате реакции был получен *N*-(1-метилтетразол-5-ил)-2,2,2-тринитроацетимидамид (**4**), образующийся, как указано на схеме 1, при раскрытии цикла 1,3,5-триазин-2-она по амидной связи и декарбоксилировании образующейся карбаминовой кислоты **3** (выделение CO₂ было качественно доказано помутнением известковой воды). Таким образом, даже при наличии хорошо уходящей тринитрометильной группы здесь доминирует характерное для конденсированных азолазинов раскрытие азинового цикла.³

В растворе ацетона-*d*₆ соединение **4** существует в виде прототропного таутомера **4B** с атомами водорода, локализованными на амидном и имидном атомах азота, что подтверждается наличием в спектре ЯМР ¹H

Схема 1



i: H₂O, Me₂CO (MeCN), 40–45°C, 48 h, 80%

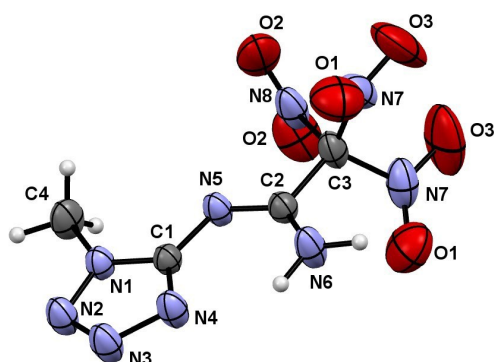


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

двух сигналов группы NH при 9.19 и 9.57 м. д. одинаковой интенсивности. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют три сигнала: сигнал атома углерода метильной группы при 32.8 м.д., сигнал амидинового атома углерода при 147.5 м. д. и сигнал атома углерода тетразольного цикла при 156.1 м. д. Сигнал атома углерода тринитрометильной группы практически не различим из-за экранирования тремя нитрогруппами. В твердом состоянии соединение **4** существует в виде прототропного таутомера **4A** с атомами водорода, локализованными на амидном атоме азота, что подтверждается данными РСА (рис. 1).

Соединение **4** является необычной комбинацией энергоемких фрагментов: тринитроацетамидиновый фрагмент позволяет рассматривать его как производное диаминодинитроэтилена (FOX-7),⁴ а тетразольный цикл позволяет классифицировать его как производное азола, энергетический потенциал которого хорошо известен.⁵

Энтальпия образования ($\Delta H_f^\circ + 1273.8$ кДж·кг⁻¹) соединения **4** была рассчитана аддитивным методом по групповым вкладам.⁶ Взрывчатые характеристики (скорость детонации D 8566 м·с⁻¹, теплота взрыва $Q_{\text{взр}}$ 5304 кДж·кг⁻¹, давление детонации P 31 ГПа, температура взрыва $T_{\text{взр}}$ 4250 К и эффективность метательного действия относительно октогена η 92.5%) рассчитаны при плотности $\rho_{\text{м.к.}}$ 1.775 г·см⁻³ по методу Смирнова.⁷

Таким образом, по комплексу приведенных характеристик *N*-(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)-2,2,2-тринитроацетимидаид может рассматриваться в качестве достаточно мощного взрывчатого вещества.

Экспериментальная часть

ИК спектр зарегистрирован на фурье-спектрофотометре Avatar 360ESP с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JEOL JNM ECX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ацетоне- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector EA 3000. Температура плавления определена на приборе Gallenkamp и не исправлена. Контроль за ходом реакции и чистотой полученного соединения осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol

UV-254 (визуализация хроматограмм УФ облучением при 254 нм).

3-Метил-5-тринитрометилтетразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7-он (**1**) получен по литературной методике.¹

***N*-(1-Метил-1*H*-тетразол-5-ил)-2,2,2-тринитроацетимидаид (**4**).** Суспензию 1 г (3 ммоль) соединения **1** в 14 мл 30% водного ацетона (или ацетонитрила) выдерживают при 40–45 °С в течение 48 ч. Избыток ацетона (ацетонитрила) отгоняют при пониженном давлении на роторном испарителе, остаток обрабатывают водой (2 × 10 мл) при перемешивании. Продукт отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 0.73 г (80%), белые кристаллы, т. пл. 127–128 °С (с разл., *i*-PrOH). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3315, 3255, 3161, 3118, 3088, 3014, 2902, 2771, 1691, 1677, 1666, 1656, 1579, 1520, 1454, 1409, 1400, 1335, 1294, 1279, 1119, 1080, 1045, 999, 970, 873, 854, 836, 802, 704, 673. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.94 (3H, с, NCH₃); 9.19 (1H, уш. с, NH); 9.57 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 32.8 (NCH₃); 147.5 (C–C(NO₂)₃); 156.1 (C тетразол). Найдено, %: С 17.50; Н 1.75; N 45.89. C₄H₅N₉O₆. Вычислено, %: С 17.46; Н 1.83; N 45.82.

Рентгеноструктурное исследование соединения **4.** Кристаллы соединения **4** (C₄H₅N₉O₆, *M* 275.17), пригодные для РСА, получены из *i*-PrOH упариванием. РСА соединения **4** проведен на автоматическом четырехкрупном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Расшифровка и уточнение структуры проведено с использованием программного пакета SHELXTL.⁸ Структура расшифрована прямым методом с использованием программы ShelXS⁸ и уточнена в программе ShelXL⁸ полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми изотропными тепловыми параметрами. Длины связей С–Н фиксированы и составляют 0.96 Å для группы CH₃ и 0.95 Å для группы NH₂. Основные структурные параметры и результаты уточнения структуры соединения: бесцветный призматический кристалл; 0.25 × 0.20 × 0.15 мм; система ромбическая; *a* 12.265(4), *b* 7.1164(19), *c* 11.795(4) Å; *V* 1029.5(5) Å³; пространственная группа *Pnma*; *Z* 4; $\rho_{\text{выч}}$ 1.775 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.163 мм⁻¹. На углах рассеяния 3.32 < θ < 26.39° собрано 4296 отражений, из них 1145 независимых (R_{int} 0.0230), в том числе 668 с $I > 2\sigma(I)$. Окончательные факторы расхождения: wR_2 0.1513 ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 0.1582 (по всем отражениям); R_1 0.0495 ($I > 2\sigma(I)$), R_1 0.0751 (по всем отражениям), *GOOF* 1.000. $\Delta\rho_{\text{e}}$ 0.375/–0.246 eÅ⁻³. Результаты РСА зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1534071).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения проектной части государственного задания Самарскому государственному техническому университету (проект № 4.813.2014/К).

Список литературы

1. Fedorov, B. S.; Utienshev, A. N.; Ghidaspov, A. A.; Kachanovskaya, E. V.; Bakharev, V. V.; Fadeev, M. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, 41, 496. [Химия гетероцикл. соединений **2005**, 582.]
2. (a) Shastin, A. V.; Godovikova, T.; Korsunskii, B. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, 72, 279. [Успехи химии **2003**, 311.] (b) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V. In *Triazines: Synthesis, Application, and Toxicity*; Patel, R.; Malhotra, A., Eds.; Nova Science Publishers: New York, 2012, p. 1. (c) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Golova, S. P.; Khmel'nitskii, L. I.; Korsunskii, B. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, 31, 596. [Химия гетероцикл. соединений **1995**, 674.] (d) Бахарев, В. В. Дис. докт. хим. наук; Самара, 2008. (e) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Korsunskii, B. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, 39, 354. [Химия гетероцикл. соединений **2003**, 400.] (f) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A. In *Proceedings of the 10th International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"*; Ottis, J.; Krupka, M., Eds.; University of Pardubice: Pardubice, 2007, p. 517.
3. Maiboroda, D. A.; Babaev, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1995**, 31, 1251. [Химия гетероцикл. соединений **1995**, 1445.]
4. Herve, G.; Jacob, G.; Latypov, N. *Tetrahedron* **2005**, 61, 6743.
5. (a) Ostrovskii, V. A.; Pevzner, M. S.; Kofman, T. P.; Shcherbinin, M. B.; Tselinskii, I. V. *Targets Heterocycl. Syst.* **1999**, 3, 467. (b) Ostrovskii, V. A.; Koldobskii, G. I.; Trifonov, R. E. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Scriven, E. F. V.; Taylor, R. J. K.; Zhdankin, V. V., Eds.; Elsevier Science: Oxford, 2008, vol. 6, p. 257.
6. Сугак, Н. Ю.; Мочалов, С. В. *Расчет взрывчатых характеристик ВВ*; Изд-во Алт. гос. техн. ун-та: Бийск, 2013 (http://irbis.bti.secna.ru/doc3/2013_95.pdf).
7. (a) Smirnov, S. P.; Smirnov, A. S. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, 82, 1807. [Журн. прикл. химии **2009**, 1655.] (b) Smirnov, A. S.; Lempert, D. B.; Pivina, T. S.; Khakimov, D. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2011**, 8, 233.
8. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, A64, 112.