

Синтез и свойства N^3 -(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина

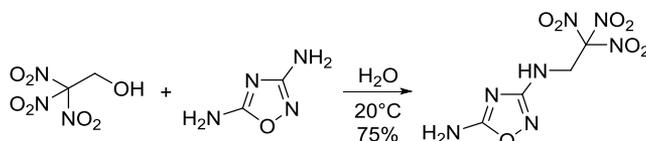
Дэвид Е. Чавез^{1*}, Максвелл Ц. Шульц¹, Деймон А. Парриш²

¹ MS C920, Лос-Аламосская национальная лаборатория,
а/я 1663, Лос-Аламос, Нью-Мексико 87545, США; e-mail: dechavez@lanl.gov

² Код 6930, Научно-исследовательская лаборатория ВМС США,
а/я 1663, Вашингтон, округ Колумбия 20375, США; e-mail: damon.parrish@nrl.navy.mil

Поступило 13.02.2017

Принято 27.03.2017



Изучены реакции 1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина с 2-фтор-2,2-динитроэтанолом и 2,2,2-тринитроэтанолом. Обнаружено, что только 3-аминогруппа реакционноспособна и эффективно участвует в конденсации Манниха с 2,2,2-тринитроэтанолом, в то время как в реакции с 2-фтор-2,2-динитроэтанолом образуются лишь следы продукта конденсации. N^3 -(2,2,2-Тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамин полностью охарактеризован, определена его кристаллическая структура, а также чувствительность к факторам, вызывающим взрыв. Расчетные характеристики этого вещества демонстрируют его перспективность, аналогичную RDX, но с более высоким окислительным потенциалом.

Ключевые слова: 1,2,4-оксадиазол, 2,2,2-тринитроэтанол, 2-фтор-2,2-динитроэтанол, энергоёмкие материалы, реакция Манниха.

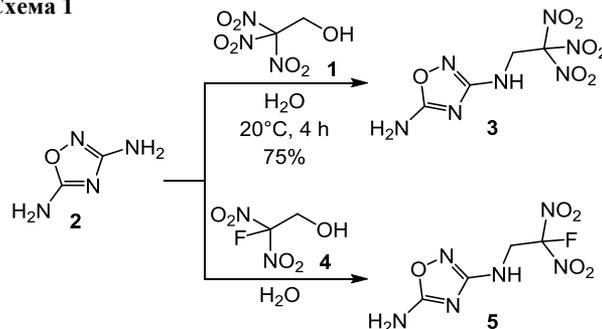
На протяжении нескольких лет непрерывно ведутся исследования новых энергоёмких материалов, способных заменить гексоген (RDX).¹ Недостатком RDX является возможная канцерогенность и потенциальная угроза для окружающей среды, а также проблемы с токсичностью.² При этом достаточно сложно достичь или превзойти положительные свойства, присущие RDX. Например, RDX имеет довольно высокую плотность – 1.80 г/см³. Он также демонстрирует значительный кислородный баланс (–21.6%) и высокую термическую стабильность (начало разложения – 204 °С). Кроме того, одним из наиболее практичных аспектов RDX является то, что его производство недорого и осуществляется из дешевых исходных материалов в одну стадию.³ Такие особенности затрудняют поиск эффективных заменителей этого соединения.

Один из подходов к синтезу энергоёмких материалов с кислородным балансом, превосходящим таковой RDX, состоит во введении 2,2,2-тринитроэтильной группы в гетероциклические амины.^{1b,4} Недавно нами была исследована реакция 3,4-диаминофуразана с 2,2,2-тринитроэтанолом (1).^{1b} Нами было обнаружено, что обе аминогруппы участвовали в конденсации Манниха, продуктом которой был 3,4-бис(2,2,2-тринитроэтил-амино)фуразан. 1,2,4-Оксадиазольный цикл, который не получил широкого применения в разработке энерго-

ёмких материалов, является изомером фуразанового цикла.⁵ 1,2,4-Оксадиазол-3,5-диамин (2) может быть легко синтезирован из недорогих реагентов.⁶ Мы предположили, что это производное 1,2,4-оксадиазола будет отличным исходным материалом для сопоставления с ранее использованным 3,4-диаминофуразаном.

Нами показано, что в описанных ранее условиях реакции^{1b} 1,2,4-оксадиазол-3,5-диамин (2) реагировал с 2,2,2-тринитроэтанолом (1), образуя только продукт монозамещения 3 с выходом 75% (схема 1). Мы обнаружили, что 5-аминогруппа не вступала в реакцию, тогда как 3-аминогруппа реагировала легко. Интересный факт отметили Шриве с коллегами: при использовании хлорангидридов кислот в качестве реагентов 5-аминогруппа оказывается более реак-

Схема 1



Перевод с английского.

ционнспособной, чем 3-аминогруппа.^{5b} В то же время Пагориа и ДеХоуп показали, что 3-(4-амино-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-1,2,4-оксадиазол-5-амин не реагирует с 2,2,2-тринитроэтанолом (**1**).^{4f}

Затем мы исследовали реакционную способность 1,2,4-оксадиазола-3,5-диамина (**2**) в реакции Манниха с другим энергоемким реагентом. Известно, что 2-фтор-2,2-динитроэтанол (**4**) вступает в эту реакцию с аминами, в частности с 3,4-диаминофуразаном.^{4f} В стандартных условиях не наблюдалось взаимодействия исходных материалов **2** и **4**, как и при умеренном нагревании (50 °С). Варьирования pH (3–9), температуры (20–80 °С) и растворителя приводило к получению лишь следовых количеств целевого соединения **5**, фиксируемого лишь по спектрам ЯМР ¹H и ¹³C (схема 1).

Далее мы приступили к определению свойств *N*³-(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина (**3**). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, вырастили медленным испарением раствора соединения **3** в ацетонитриле. Кристаллы формировались в моноклинную кристаллическую систему, пространственная группа *P*2₁/*c*. При –123 °С плотность кристалла составляла 1.855 г/см³, а при 20 °С – 1.804 г/см³, что близко к плотности RDX. Как и протоны 5-аминогруппы, связь *N*³–H лежит в плоскости 1,2,4-оксадиазольного цикла, что указывает на то, что неподеленные электронные пары атомов азота делокализованы в гетероциклической системе. Интересно, что все три нитрогруппы лежат над плоскостью 1,2,4-оксадиазола (рис. 1).

Была определена чувствительность *N*³-(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина (**3**) к различным воздействиям. Термическая стабильность исследована дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Этот материал начинал разлагаться при 165 °С, что немного выше, чем температура начала разложения тетранитрата пентаэритрита (PETN, 161 °С), но значительно ниже, чем RDX (204 °С).³ Чувствительность к удару определялась по методу Туре 12,⁷ и для 50% срабатываний она составила 5.7 Дж, что практически идентично соответствующему значению RDX (6.0 Дж). Чувствительность к электростатическому разряду измерена по протоколу ABL с порогом инициации на уровне 3.4%. Для соединения **3** ее значение составило 0.062 Дж, а для RDX – 0.025 Дж. Чувствительность к трению определяли с использованием метода Брюстона, что дало 192 Н для соединения **3** и 157 Н для RDX. Каждое из этих значений подтверждает, что показатели чувствительности *N*³-(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина (**3**) очень близки к соответствующим показателям RDX. Также кислородный баланс соединения **3** немного лучше, чем у RDX (–21.3 против –21.6%).

Прежде чем определить взрывчатые свойства соединения **3**, мы оценили энтальпию образования этого соединения по методу, описанному Райс и Бердом.⁸ Энтальпия образования составила –28.5 кДж/моль. Для определения взрывных свойств применялась термохимическая программа Cheetah.⁹ Из полученных данных по энтальпии образования и плотности прогнозируемая скорость детонации составила 8.5 км/с и давление

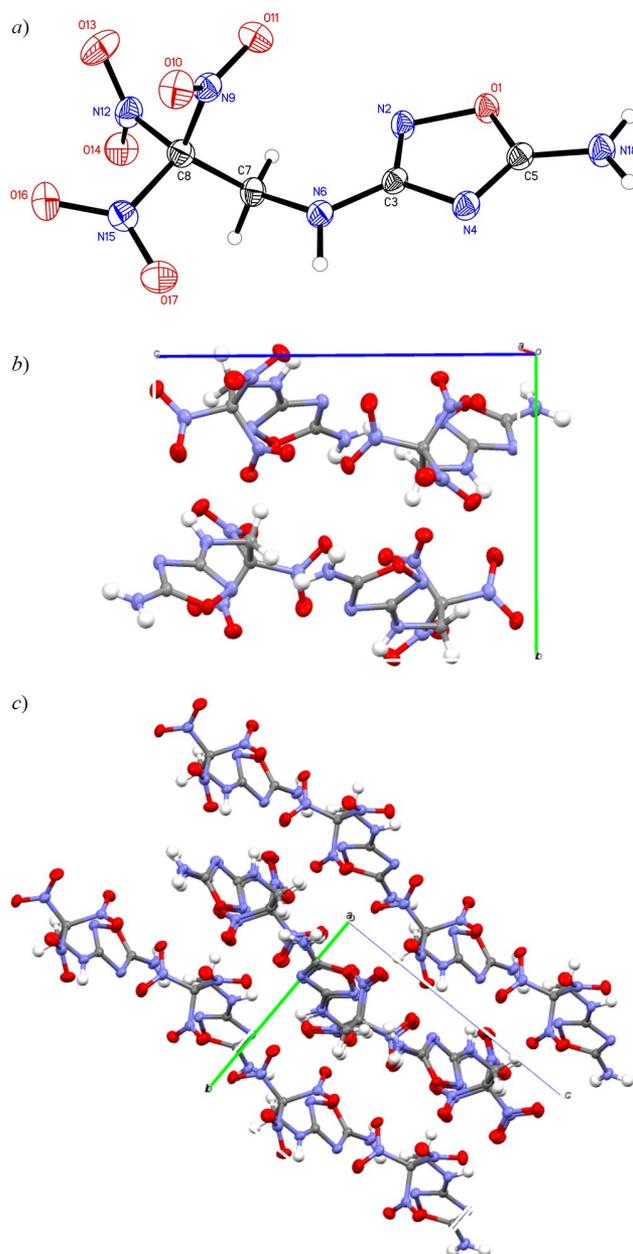


Рисунок 1. Структура *N*³-(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина (**3**): а) молекулы; б) элементарной ячейки; и в) кристаллической решетки. Неводородные атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

детонации 31.2 ГПа. Эти характеристики энергоемкого материала **3** очень близки к характеристикам RDX.

Таким образом, нами показано, что 1,2,4-оксадиазол-3,5-диамин вступает в реакцию Манниха с 2,2,2-тринитроэтанолом в H₂O. Было обнаружено, что только 3-аминогруппа вступает в реакцию, в то время как 5-аминогруппа остается неизменной. Мы также обнаружили, что 1,2,4-оксадиазол-3,5-диамин не реагирует с 2-фтор-2,2-динитроэтанолом. Определены кристаллическая структура, чувствительность и эксплуатационные характеристики *N*³-(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина, согласно которым этот материал схож с RDX, однако обладает немного лучшим кислородным балансом.

Экспериментальная часть

ИК спектр зарегистрирован на ИК спектрофотометре Buck Scientific Model 500 с использованием таблеток KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N записаны на спектрометре Bruker Avance 400 МГц. Химические сдвиги ядер ^1H и ^{13}C определены относительно остаточных сигналов растворителя; в качестве внутреннего стандарта для спектра ЯМР ^{15}N использован нитрометан ($\delta\text{N} -275.2$ м. д.). Элементный анализ выполнен в Atlantic Microlabs (Норкросс, Джорджия) или собственными силами на анализаторе PerkinElmer Series II 2400 CHNS/O. Исследования ДСК проведены на модуле TA DSC2926, оборудованном дифференциальным сканирующим калориметром, при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Аналитическая тонкослойная хроматография выполнена на пластинах Whatman TLC (0.25 мм 60 Å SiO_2). Все материалы приобретены у коммерческих поставщиков (Fisher, Acros, Aldrich), если не указано иное.

Внимание! 2,2,2-Тринитроэтанол (**1**), 2-фторо-2,2-динитроэтанол (**4**), и N^3 -(2,2,2-тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамин (**3**) являются взрывчатыми веществами. При работе с этими препаратами следует использовать средства индивидуальной защиты, такие как кожаные или кевларовые перчатки, защитные экраны и очки.

N^3 -(2,2,2-Тринитроэтил)-1,2,4-оксадиазол-3,5-диамин (3**).** При температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ растворяют 100 мг (1.00 ммоль) 1,2,4-оксадиазол-3,5-диамина (**2**) в 5 мл H_2O . К раствору добавляют 199 мг (1.10 ммоль) твердого 2,2,2-тринитроэтанола (**1**), реакционную смесь перемешивают при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. При этом образуется бесцветный осадок. Осадок отфильтровывают, промывают холодной H_2O (2×2 мл) и сушат на воздухе. Выход 197 мг (75%), бесцветное твердое вещество. ДСК: $165\text{ }^\circ\text{C}$ (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3503 (N–H), 3292 (N–H), 3210 (N–H), 3142, 3067, 3000, 2957 (C–H), 1666, 1616, 1585, 1544, 1425, 1408, 1385, 1353, 1323, 1311, 1128, 1102, 1008, 913, 883, 807, 785, 772, 709, 641, 600. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 5.04 (2H, д, $J = 6.8$, CH_2); 7.45 (1H, т, $J = 6.8$, NH); 7.65 (2H, с, NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 47.1; 125.9; 168.1; 170.7. Спектр ЯМР ^{15}N (40 МГц, ацетон- d_6), δ , м. д.: 41.5; 56.9; 173.8; 302.7; 350.8. Найдено, %: C 18.29; H 1.93; N 37.24. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_7$. Вычислено, %: C 18.26; H 1.92; N 37.26.

Рентгеноструктурный анализ соединения **3** проведен на дифрактометре Bruker, оснащенном детектором SMART Platinum 135 CCD. Прозрачный бесцветный пластинчатый кристалл размером $0.12 \times 0.06 \times 0.01\text{ мм}^2$ установлен в MiTeGen MicroMesh с использованием небольшого количества иммерсионного масла (Cargille immersion oil). Кристалл облучен с помощью источника – вращающегося анода $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda 1.54178\text{ \AA}$) с оптикой Helios. Для поддержания температуры кристалла постоянной ($150(2)$ и 393 K) в процессе сбора данных применено низкотемпературное устройство Oxford Cryosystems Cobra.

Для накопления данных и первоначального уточнения параметров элементарной ячейки использовано APEX3 (v2015.5-2).¹⁰ Обработка информации прове-

дена SAINT (v8.34A)¹¹ и XPREP (v2014/2).¹² Для учета эффектов Лоренца, поляризации и поглощения введены поправки с использованием SADABS (v2014/5).¹³ Структура расшифрована и детализирована с помощью программы SHELXL-2014/7.¹⁴ Полноматричная обработка по МНК на F^2 с учетом атомных координат и анизотропных тепловых параметров для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны с использованием модели перекрывания. Кристаллографические данные соединения **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1530454).

Список литературы

- (a) Fischer, N.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the 15th Seminar, Pardubice, Czech Republic, April 18–20 2012*; Pardubice, 2012, p. 130. (b) Chavez, D. E.; Klapötke, T. M.; Parrish, D.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2014**, *39*, 641. (c) Klapötke, T. M.; Göbel, M.; Stierstorfer, J. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* **2011**, *10*, 45. (d) He, C.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6358. (e) Klapötke, T. M.; Leroux, M.; Schmid, P. C.; Stierstorfer, J. *Chem.–Asian. J.* **2016**, *11*, 844. (f) Yin, P.; Zhang, J.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 16529. (g) Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Tartakovskiy, V. A.; Suponitsky, K. Yu. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 12446.
- (a) Parker, G. A.; Reddy, G.; Major, M. A. *Int. J. Toxicol.* **2006**, *25*, 373. (b) Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A. *Explosives*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002, 5th ed., p. 253.
- Dobratz, B. M. *Lawrence Livermore National Laboratory Explosives Handbook*; UCRL-52997; Livermore, 1985.
- (a) Yin, P.; Zhang, Q.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7500. (b) Li, S.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhao, X.; Zhang, L.; Pang, S. *J. Energ. Mater.* **2014**, *32*, S33. (c) Ovchinnikov, I. V.; Kulikov, A. S.; Epishina, M. A.; Makhova, N. N.; Tartakovskiy, V. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, *54*, 1346. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2005**, 1306.] (d) Epishina, M. A.; Finogenov, A. O.; Kulikov, A. S.; Makhova, N. N.; Anan'ev, I. V.; Tartakovskiy, V. A. *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, *61*, 1575. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2012**, 1559.] (e) Yin, P.; Zhang, J.; He, C.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3200. (f) DeHope, A.; Pagoria, P. F.; Parrish, D. A. *LLNL-CONF-624954*; Livermore National Laboratory: Livermore, 2013. (g) Yu, Q.; Yang, H.; Ju, X.; Lu, C.; Cheng, G. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 688.
- (a) Thottempudi, V.; Zhang, J.; He, C.; Shreeve, J. M. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 50361. (b) Tang, Y.; Gao, H.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1147.
- Roemer, J. J.; Kaiser, D. W. US Patent 2648669.
- Paine, R. T.; Koestle, W.; Borek, T. T.; Wood, G. L.; Pruss, E. A.; Duesler, E. N.; Hiskey, M. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3738.
- (a) Byrd, E. F. C.; Rice, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1005. (b) Byrd, E. F. C.; Rice, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5813.
- Fried, L. A.; Howard, W. M.; Bastea, S.; Glaesmann, K.; Souers, P. C.; Vitello, A.; Kuo, L. F. *Cheetah Thermochemical Code*; Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore.
- APEX3 v2015.5-2; Bruker AXS Inc.: Madison, 2015.
- SAINT v8.34A; Bruker AXS Inc.: Madison, 2013.
- XPREP v2014/2; Bruker AXS Inc.: Madison, 2014.
- SADABS v2014/5; Bruker AXS Inc.: Madison, 2014.
- Sheldrick, G. M. *SHELXL-2014/7*; University of Göttingen, 2014.