

УДК 547.883

П.А.Ефимова, А.Д.Бородавина, Г.Ф.Рудаков, В.Ф.Жилин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

СИНТЕЗ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[4,3-*b*]-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

Представлены синтез и свойства нескольких новых энергоемких производных 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина, включая энергоемкие соли 3-нитрогуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина, 6-метил-3-нитрогуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина и 3-гуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина. Разработан эффективный метод получения 3-(тетразол-5-иламино)-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина на основе реакции 6-гидразино-3-(тетразол-5-иламино)-1,2,4,5-тетразина с триэтилортоформиатом.

The synthesis and properties of several new energetic derivatives of 1,2,4-triazolo[4,3-*b*]-1,2,4,5-tetrazine are described. These are energetic salts of 3-nitroguanidine-1,2,4-triazolo[4,3-*b*]-1,2,4,5-tetrazine, 6-methyl-3-nitroguanidine-1,2,4-triazolo[4,3-*b*]-1,2,4,5-tetrazine and 3-guanidino-1,2,4-triazolo[4,3-*b*]-1,2,4,5-tetrazine. We describe an efficient method of producing 3-(tetrazol-5-ylamino)-1,2,4-triazolo[4,3-*b*]-1,2,4,5-tetrazine from 6-hydrazino-3-(tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine and triethoxymethane.

Несмотря на то, что к настоящему времени синтезирован широкий ряд азолотетразиновых систем [1], 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразины остаются мало изученными соединениями. Расчет энергетических характеристик замещенных 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов показывает, что данная структура обладает высоким теплосодержанием и может служить основой для построения ряда перспективных энергоемких материалов [2]. Однако количество примеров использования соединений данного класса в качестве энергоемких материалов остается ограниченным [3-6].

Основными способами синтеза триазолотетразинов являются конденсация гидразинотетразинов с ортоэфирами карбоновых кислот или окисление соответствующих гидразонов [7-10]. Использование данной методологии позволяет синтезировать широкий ряд 3,6-замещенных соединений, но предполагает доступность и устойчивость соответствующих тетразинилгидразинов. С другой стороны диметилпиразольная группа (ДМП) в триазоло-1,2,4,5-тетразинах обладает меньшей нуклеофугностью, чем в соответствующих сим-тетразинах [8], что предопределяет поиск оптимальных условий синтеза при использовании слабых нуклеофилов.

В представленной работе мы исследовали возможность замещения ДМП азотсодержащими нуклеофилами различной основности на примере 3-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов (**3a,б**). В качестве нуклеофилов были использованы нитрогуанидин, гуанидин и 5-аминотетразол (5-АТ). Конденсацию 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-гидразино-1,2,4,5-тетразина (**2**) с триэтилортоформиатом и триэтилортоацетатом проводили при умеренном нагревании в условиях кислотного катализа (схема 1). Было установлено, что наиболее успешно циклизация протекает в присутствии кислот с $pK_a < 4$.

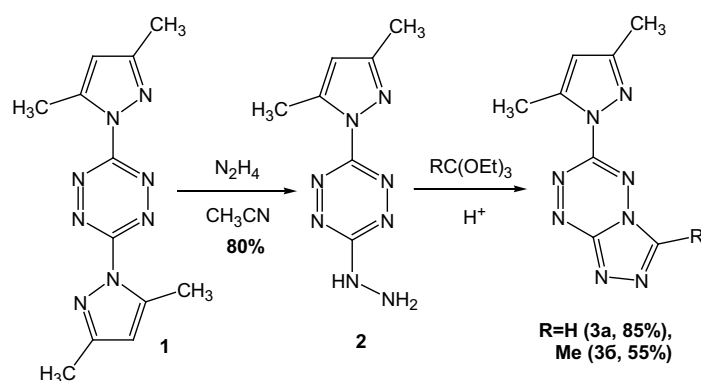


Схема 1. Синтез 3-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов (3а,б)

Синтез 3-нитрогуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов (5а,б) и его солей (4а,б,6а-в) был осуществлен из 3а,б в две стадии (схема 2). Нуклеофильное замещение проводили в метаноле в присутствии метилата натрия. Было обнаружено, что независимо от наличия заместителя в положении 6 конденсированного гетероцикла реакция протекает селективно с образованием натриевых солей 3-нитрогуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов (4а,б). Последние легко превращаются в 5а,б при обработке водных растворов соляной кислотой, а при смешении с водными растворами гидрохлорида триаминогуанидина (ТАГХ) образуют соли 6б,в. Гидразиниевую соль 6а получали обработкой раствора 5а в ацетонитриле эквимольным количеством гидразингидрата.

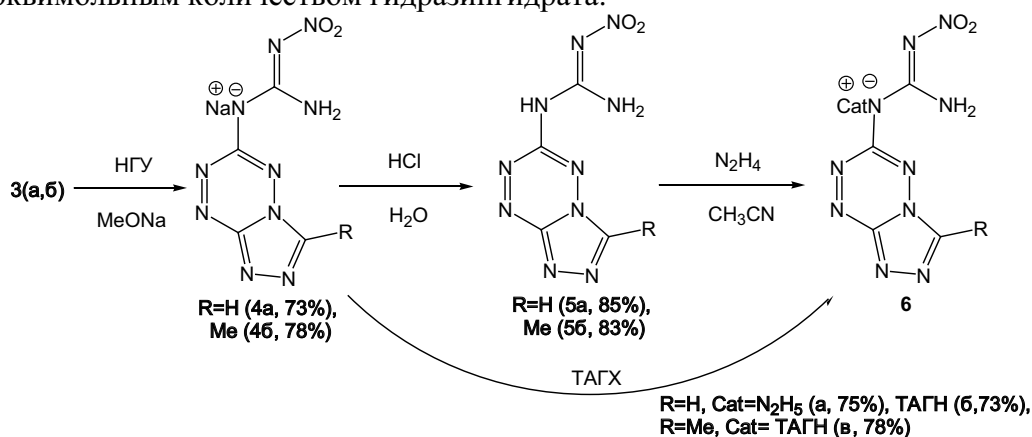


Схема 2. Синтез 3-нитрогуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов (5а,б) и их солей

Структура синтезированных 3-нитрогуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов была установлена на основании результатов ИК, ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопии и ЖХМС и элементного анализа. Полученные вещества представляют собой окрашенные в желтый цвет кристаллические соединения. В ИК спектрах присутствуют характерные полосы колебаний нитро группы (1563 и 1334 см^{-1}) и $\text{C}=\text{N}$ (1629 см^{-1}). Резонансные сигналы аннелированного углерода (C8a) в спектрах ^{13}C ЯМР наблюдаются в области 149 м.д., а связанного с экзоциклическим атомом азота (C3) - в области 157 м.д. Существенное смещение полосы антисимметричных колебаний нитро группы в более длинноволновую часть спектра ($\Delta\nu=30-50\text{ см}^{-1}$) и сдвиг в

область слабого поля резонансных сигналов атомов углерода, соседствующих с анионным центром $\Delta\delta(C^{Gu})=7-8$ м.д, $\Delta\delta(C3)=4-6$ м.д), наблюдаемые при переходе к солям, позволяют говорить о локализации заряда в области экзоциклического атома азота.

Замещение диметилпиразолильной группы на гуанидин, проведенное на примере гидрохлорида гуанидина (ГУХ) показало, что реакция протекает с использованием в качестве основания 1,8-дазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ). Было установлено, что глубина замещения сильно зависит от температуры. Так если при 20°C с выходом 92% получается 3-гуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-b]-1,2,4,5-тетразин (7), то при кипячении в ацетонитриле, даже при эквимольном соотношении реагентов, наряду с 7 образуется в значительных количествах N,N'-ди-1,2,4-триазоло[4,3-b]-1,2,4,5-тетразин-3-илгуанидин (9) (схема 3).

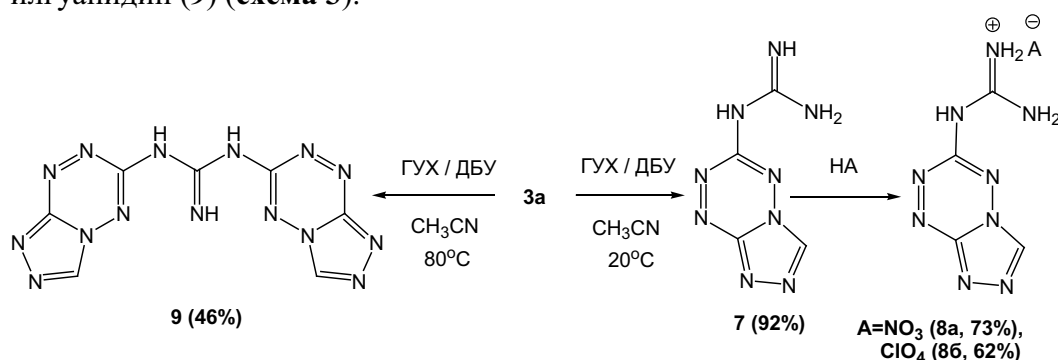


Схема 3. Синтез 3-гуанидино-1,2,4-триазоло[4,3-b]-1,2,4,5-тетразина (7) и его солей

Данные продукты представляют желтые кристаллические вещества, разлагающиеся без плавления. Идентификацию соединений проводили методом ИК-спектроскопии и ЖХМС анализа. 7 легко образует соли с сильными минеральными кислотами. Так при обработке 50% азотной кислотой образуется нитрат (8а), а перхлорат (8б) был получен в среде этилового спирта.

Замещение диметилпиразольного фрагмента в 3а на 5-АТ проводили в условиях аналогичных синтезу ВТАТз. В качестве растворителей использовались апротонные полярные растворители - ДМФА и сульфолан. Оказалось, что даже при 135°C целевой продукт не образуется. Проведение реакции с натриевой солью 5-аминотетразола в метаноле и ДМФА так же не привело к желаемому результату. Поэтому синтез 3-(тетразол-5-иламино)-1,2,4-триазоло-[4,3-b]-1,2,4,5-тетразина (12) проводили из 6-гидразино-3-(тетразол-5-иламино)-1,2,4,5-тетразина (10) [11] (схема 4).

Проведенное исследование показало, что при нагревании 10 в триэтилортоформиате (до 80°C) в отсутствие кислотного катализатора реакция останавливается на образовании смеси гидразонов 11а,б в соотношении 2 к 1 (Z/E, ПМР). Обработка последней триэтилортоформиатом в присутствии трифторуксусной кислоты позволила выделить 12 с выходом 57%. Необходимо отметить, что в условиях кислотного катализа синтез целевого продукта можно проводить без выделения промежуточных соединений (выход 70%).

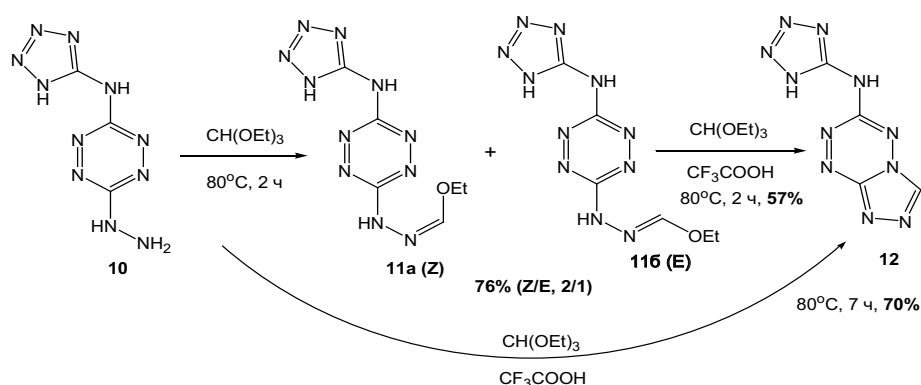


Схема 4. Синтез 3-(тетразол-5-иламино)-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина (12)

3-(Тетразол-5-иламино)-1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразин представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета разлагающееся при 262°C без плавления (T_{\max} , ДСК). Продукт однозначно идентифицируется на основании результатов ЖХМС анализа с использованием как отрицательно, так и положительно заряженных ионов.

Новые производные 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразина относятся к полиазотистым энергоемким соединениям с удовлетворительной термической стабильностью и могут представлять интерес как компоненты энергетических композиций.

Библиографические ссылки:

1. Shawali A.S. Annelated[1,2,4,5]Tetrazines / Shawali A.S., Elsheikh S.M. // J. Heterocyclic Chem. – 2001. –38. –P. 541-559.
2. Tao Wei DFT study on energetic tetrazolo-[1,5-*b*]-1,2,4,5-tetrazine and 1,2,4-triazolo-[4,3-*b*]-1,2,4,5-tetrazine derivatives / Tao Wei, Weihua Zhua, Jingjing Zhang, Heming Xiao // J. Hazard. Mater. –2010. –179. –P. 581-590.
3. Chavez D.E. Synthesis of the bi-heterocyclic parent ring system 1,2,4-triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]tetrazine and some 3,6-disubstituted derivatives / Chavez D.E., Hiskey M.A. // J. Heterocycl. Chem. –1998. –35. –P. 1329-1332.
4. Sheremetev A.B. The first synthesis of 3-nitro-4-[(s-tetrazin-3-yl)amino]furazans / Sheremetev A.B., Palysaeva N.V., Struchkova M.I. // Mendeleev Commun., –2010. –20. –P. 350-352.
5. Шереметев А.Б. Синтез [1,2,4]триазоло[4,3-*b*]-s-тетразинов, включающих фуразановый цикл / Шереметев А.Б., Палысаева Н.В., Супоницкий К.Ю., Стручкова М.И. // Изв. АН, Сер.хим. –2012. –61,1. –С. 119-128.
6. Sheremetev A.B. Copper-Catalyzed C-N Coupling Reactions in High Nitrogen Compound Synthesis. Reaction of Iodofurazans with s-Tetrazinylamines / Sheremetev A.B., Palysaeva N.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Y., Antipin M.Y. // Eur. J. Org. Chem. –2012. –P. 2266 – 2272.
7. Ершов В.А. Синтез соединений новой бигетероциклической системы (s-триазоло[3,4-*b*]-s-тетразин) / Ершов В.А., Постовский И.Я. // ХГС. – 1968. – 6. – С. 1134-1135.
8. Русинов Г.Л. Синтез Триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразинов / Русинов Г.Л., Ганебных И.Н., Чупахин О.Н. // ЖОрХ. –1999. –Т.35, №9. –С. 1379-1383.
9. Novak Z. Synthesis and alkylation of some [1,2,4]triazolo[4,3- *b*]-s-tetrazines / Novak Z., Csampa A., Kotschy A. // ARKIVOC. –2000. –1, Part 3. –P. 259-265.

10. Ганебных И.Н. Синтез и превращения 3,6-дизамещенных и азолаанне-лированных s-тетразинов // Диссертация на соискание ученой степени кан-дидата химических наук. – Екатеринбург. –2003. –229С.

11. Sinditskii V.P. Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATz / Sinditskii V.P., Egorshhev V.Yu., Rudakov G.F., Burzhava A.V., Filatov S.A., Sang L.D. // *Thermochimica Acta* – 2012. –535,10. – P. 48-57.

УДК 547.883

И.Б.Козлов, В.О.Карпенко, Г.Ф.Рудаков, В.Ф.Жилин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ОСОБЕННОСТИ АЗИДОТЕТРАЗОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ В СОЛЯХ 6-(ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛАМИНО)-ТЕТРАЗОЛО[1,5-b]-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНА

Представлены синтез и свойства 6-(тетразол-5-иламино)-тетразоло[1,5-b]-1,2,4,5-тетразина и его солей. Методом ИК-спектроскопии исследована азидо-тетразольная таутомерия. Показано, что соли с триаминогуанидином и диаминогуанидином не претерпевают превращения в азидо-форму.

The synthesis and properties of 6-(tetrazole-5-ylamino)-tetrazolo[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine and its salts are introduced. The azido-tetrazole tautomerism was search by the methods of IR-spectroscopy and was shown that salts with tri- and daminoguanidine do not undergo transformation to azido-form.

Азидо-тетразольная таутомерия широко исследована в ряду линейных и гетерил замещенных азидов [1-3]. На примере азидоазинов показано, что положение равновесия сильно зависит от строения гетероцикла, положения и природы заместителей, а также полярности растворителя и температуры. Введение электроноакцепторных заместителей и увеличение полярности среды способствует протеканию электроциклической реакции и приводит к образованию конденсированного гетероцикла. С другой стороны электронодонорные заместители смещают равновесие в сторону азидо формы.

Впервые данный вид таутомерии в ряду симметричных тетразинов описан Ершовым В.А.[4]. На примере метил и фенил замещенных азидо-1,2,4,5-тетразинов было показано, что данные соединения существуют преимущественно в азидо форме. Аналогичный результат был получен при нитрозировании 3-гидразино-1,2,4,5-тетразина, 3-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-гидразино-1,2,4,5-тетразина [5] и азидировании 3-хлоро-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,2,4,5-тетразина [6]. Во всех случаях авторы отмечают в реакционной смеси наличие тетразольной формы, однако выделить ее в чистом виде не удастся.

Недавно нами при помощи ПМР и ИК спектроскопии было показано, что алкил замещенные 6-амино-тетразоло[1,5-b]-s-тетразины переходят в азид лишь в неполярных растворителях. В твердом состоянии вплоть до температуры плавления они находятся в виде тетразолотетразина [7].