

Парахин Владимир Валерьевич

«Синтез 4-амино- и 4-гидроксизамещённых 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразанов и некоторых их производных»

02.00.03

химические науки

Д 002.222.01.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

Е-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Предполагаемая дата защиты диссертации: 21 мая 2013 года

Дата размещения автореферата: 17 апреля 2013 года.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

на правах рукописи



**ПАРАХИН
ВЛАДИМИР ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**СИНТЕЗ 4-АМИНО- И 4-ГИДРОКСИЗАМЕЩЁННЫХ
3-(α -НИТРОАЛКИЛ-ОНН-АЗОКСИ)ФУРАЗАНОВ И НЕКОТОРЫХ
ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Лаборатории органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Лукьянов Олег Алексеевич** –
доктор химических наук, профессор

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Шереметев Алексей Борисович** –
доктор химических наук,
ИОХ РАН, вед.н.с.

Зюзин Игорь Николаевич –
кандидат химических наук,
ИПХФ РАН, с.н.с.

Ведущая организация: **Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева**

Защита состоится 21 мая 2013 года, в 12³⁰ часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.222.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47,
конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической
химии им. Н. Д. Зелинского РАН.

Автореферат разослан 17 апреля 2013 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим
направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому
секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.01 при ИОХ РАН

доктор химических наук



Л. А. Родиновская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Одной из важнейших задач современной химии энергоёмких материалов является поиск новых высокоэнергетических соединений, превосходящих по своему потенциалу и эксплуатационным свойствам известные штатные вещества аналогичного назначения. Перспективным направлением поиска высокоэнергетических соединений является синтез веществ, сочетающих высокую энтальпию образования и большой кислородный баланс. Интерес в ряду такого рода соединений представляют 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-*R*-фуразаны **1**.

Соединения **1** уже содержат в своей структуре три эксплозифорные группы – нитрогруппу, азоксигруппу и фуразановое ядро. Наличие фуразанового цикла и азоксигруппы обеспечивают сравнительно высокую положительную энтальпию образования соединений данного типа. Введение новых эксплозифорных группировок в (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-фрагмент (заместители R^1 и R^2) и положение цикла, не занятое азоксигруппой (заместитель R^3), позволит повысить кислородный баланс и получить более энергоёмкие производные, в том числе новые представители устойчивых органических окислителей с положительной энтальпией образования. В соответствии с вышеизложенным, работа является актуальной.

Цель работы. Разработка методов синтеза 3-(α -нитроалкил- и α -полинитроалкил-*ONN*-азокси)-4-алкокси-, 4-фуразанилокси-, 4-нитраминозамещённых фуразанов в качестве высокоэнергетических соединений и исходных веществ в синтезе более эффективных структур аналогичного назначения.

В процессе выполнения диссертационной работы решались следующие конкретные задачи:

- изучение закономерностей нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-ом положении фуразанового ядра в ряду 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов *O*- и *N*-нуклеофилами, с целью получения 4-амино- и 4-гидроксизамещённых 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразанов и их производных;
- исследование химических превращений амино- и гидроксизаместителей 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-амино- и 4-гидроксифуразанов, с целью синтеза 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов и 4,4'-дифуразаниловых эфиров;

- а также разработка методов синтеза и первичная оценка свойств высокоэнергетических соединений в ряду 3-(тринитрометил- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)-, 4-алкокси-фуразанов и 4,4'-дифуразаниловых эфиров.

Прикладной целью работы является получение новых высокоэнергетических соединений с высокой положительной энтальпией образования, большим кислородным балансом, способных представить практический интерес в качестве компонентов мощных взрывчатых составов и высокоимпульсных твёрдых ракетных топлив, в том числе как твёрдые окислители.

Научная новизна диссертации. Разработаны методы синтеза 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-производных 4-гидрокси-, 4-алкоксифуразанов и 4,4'-дифуразаниловых эфиров, 4-амино-, 4-(*N*-алкиламино)фуразанов и некоторых их производных нуклеофильным замещением нитрогруппы фуразанового цикла 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов при действии водного раствора щёлочи, моно- и двухатомных спиртов (в присутствии неорганических оснований), слабых неорганических оснований в абсолютных средах, аммиака, первичных и вторичных аминов, в том числе диаминов.

Разработаны способы синтеза 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитраминофуразанов нитрованием 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-аминофуразанов.

Разработаны методы нитрования 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкиламино)фуразанов как по одному реакционному центру (атом азота аминогруппы), так и по обоим (атом азота аминогруппы и атом углерода динитрометильной группы).

Разработаны способы получения нового класса энергоёмких соединений – 3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов, нитрованием 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов.

Разработаны способы получения 3-(фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси-, 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов фторированием солей 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов.

На примере реакции (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразанов с метилатом натрия впервые обнаружено замещение нитрогруппы на метоксигруппу в соединениях, содержащих нитроалкильный фрагмент.

Практическая ценность диссертации. Получен ряд высокоэнергетических соединений нового типа: 3-(тринитрометил- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкоксифуразаны, 4-фуразанилокси-, 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов, которые могут представлять интерес в качестве мощных бризантных взрывчатых веществ, окислителей высокоимпульсных твёрдых ракетных топлив и взрывчатых составов, активных пластификаторов твёрдых ракетных топлив и плавких основ взрывчатых составов для боеприпасов, снаряжаемых литьём.

Публикации и апробация работы. По результатам работы опубликованы 3 научных статьи и получено решение *ФИПС* от 1.02.2013 г. о выдаче патента РФ по заявке 2012108242 (2012), приоритет от 6.03.2012 г.

Структура и объем диссертации. Материал диссертации изложен на 168 страницах и включает 112 схем, 24 таблицы, 7 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список включает 187 наименований. Во введении сформулированы основные предпосылки и цели исследования. Литературный обзор посвящен нуклеофильному замещению нитрогруппы в нитрофуразанах при действии *O*- и *N*-нуклеофилов.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. М. И. Стручковой и д.х.н. А. С. Шашкову за съёмку спектров ЯМР, к.х.н. Н. Г. Колотыркиной и д.х.н. В. И. Каданцеву за съёмку масс-спектров, Е. Д. Лубуж за съёмку ИК-спектров, сотрудникам Сектора фазовых превращений ИОНХ РАН д.х.н. Ю. Н. Бурцеву и к.х.н. Н. П. Кузнецовой за проведение ДТА, а также сотрудникам Лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН д.х.н. К. А. Лысенко и к.х.н. И. В. Федянину за выполнение рентгеноструктурных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обсуждение результатов работы состоит из четырёх основных частей. В первой части представлен синтез исходных соединений для исследования – 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов. Вторая часть посвящена изучению закономерностей нуклеофильного замещения нитрогруппы фуразанового ядра в ряду 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов при действии *O*- и *N*-нуклеофилов с целью получения 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-амино- и 4-гидроксифуразанов и их производных. В третьей части рассмотрены методы синтеза на их основе более энергоёмких соединений. В четвёртой части приведены результаты оценки специальных свойств полученных соединений (термической устойчивости и энергетического потенциала).

I. Синтез 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуранов

В качестве исходных соединений для диссертационного исследования использовали 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофураны, которые были получены по реакции гем-нитронитрозосоединений с 3-амино-4-нитрофураном (**2**) (схема 1, таблица 1).

Схема 1

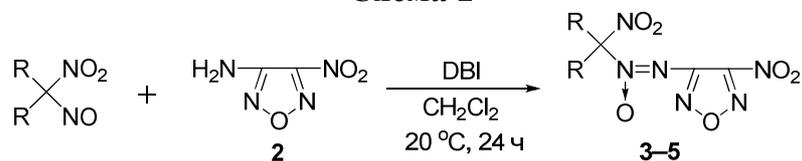
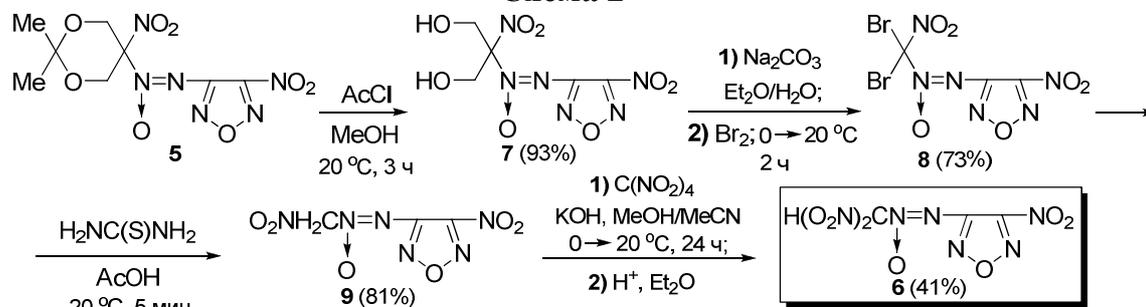


Таблица 1. Синтез 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуранов 3–5

заместители	(α -нитроалкил- <i>ONN</i> -азокси)фураны	Выход 3–5 (%)
R	Me 3	71
R-R	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$ 4	62
	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Me} \end{array}$ 5	79

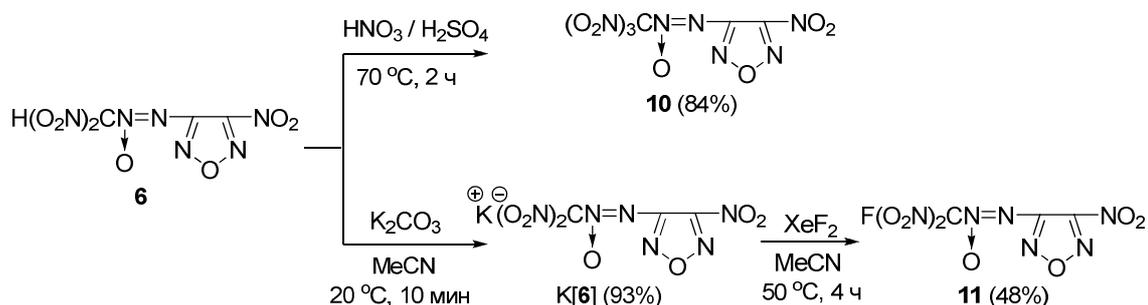
Ключевой полупродукт – 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуран (**6**) – был синтезирован по схеме, недавно разработанной в нашей лаборатории (схема 2).

Схема 2



Необходимые промежуточные (α -полинитроалкил-*ONN*-азокси)-производные – 3-(тринитрометил- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-нитрофураны (**10**) и (**11**) – были получены путём, соответственно, нитрования соединения **6** и фторирования его соли (схема 3).

Схема 3



II. Исследование нуклеофильного замещения нитрогруппы фуразанового ядра в ряду 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов при действии *O*- и *N*-нуклеофилов

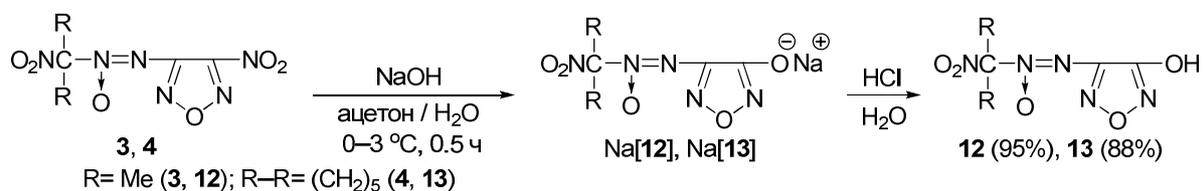
Задача второй части диссертационного исследования – изучение взаимодействия 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов с нуклеофилами с целью разработки методов синтеза (полинитрометил-*ONN*-азокси)-производных фуразана, имеющих в качестве второго заместителя гидроксид-, алкокси-, амино- или (*N*-алкиламино)группы. Задача решалась в два этапа. На первом были исследованы реакции с *O*- и *N*-нуклеофилами модельных 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов, а на втором их (полинитрометил-*ONN*-азокси)-производных, и в результате разработаны методы получения 3-(α -нитроалкил- и динитрометил-*ONN*-азокси)-4-амино- и 4-гидроксифуразанов и некоторых их производных.

II.1. Реакции 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов с *O*- и *N*-нуклеофилами

В качестве модельных субстратов были выбраны 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразаны **3–5** (см. схему 1, таблицу 1).

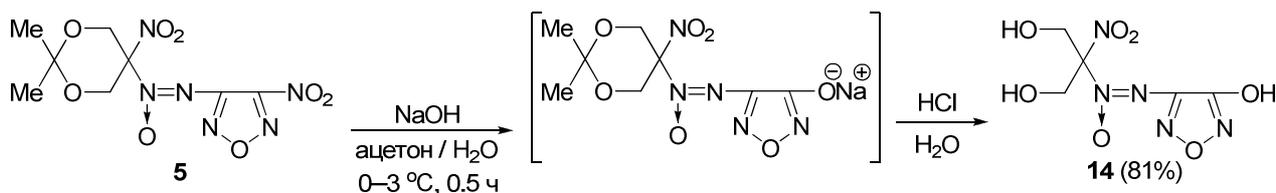
Известно, что нитрофуразаны вступают в реакцию нуклеофильного замещения с водными растворами щелочей с образованием гидроксифуразанов. Мы установили, что при взаимодействии 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов **3–5** с NaOH в смеси ацетона с водой при 0–3 °С в течение 0.5 ч протекает замещение нитрогруппы в фуразановом цикле на гидроксигруппу, которая под действием щёлочи переходит в солевую форму, и после обработки соляной кислотой образуются свободные 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-гидроксифуразаны **12–14** с выходами 81–95% (схемы 4 и 5).

Схема 4



В случае субстрата **5** вышеуказанное превращение осложняется гидролитическим расщеплением 2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксанильного заместителя в результате обработки соляной кислотой на этапе выделения, что приводит к образованию гидроксифуразана **14** (см. схему 5).

Схема 5



Похожим образом протекает реакция 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов со спиртами (в присутствии неорганического основания). При взаимодействии нитрофуразанов **3–5** с MeOH в присутствии K₂CO₃ нуклеофильное замещение нитрогруппы в фуразановом ядре на метоксигруппу протекает при 20 °C за 0.5 ч с образованием соответствующих 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-метоксифуразанов **15–17** (выход 85–95) (схема 6, таблица 2).

Схема 6

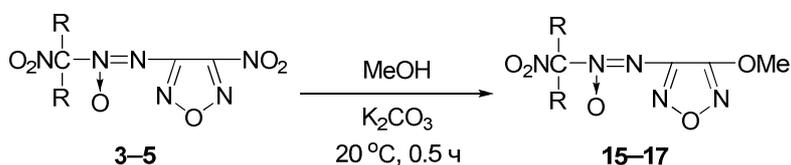
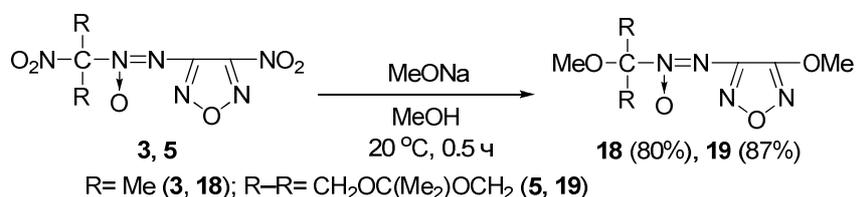


Таблица 2. Синтез 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-метоксифуразанов **15–17**

заместители	нитрофуразаны	метоксифуразаны	Выход 15–17 (%)
R	Me	15	95
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	16	85
R-R	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Me} \quad \text{O}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Me} \quad \text{O}-\text{CH}_2- \end{array}$	17	92

При взаимодействии 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов с таким сильным нуклеофилом как алколюлят щелочного металла вышеописанная реакция замещения осложняется параллельным процессом. Так, при обработке 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов **3** и **5** MeONa в среде MeOH при 20 °C наряду с замещением нитрогруппы фуразанового кольца происходит также замещение нитрогруппы в (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-фрагменте и, таким образом, за 0.5 ч образуются 3-(α -метоксиалкил-*ONN*-азокси)-4-метоксифуразаны **18** и **19** с выходами 80% и 87% соответственно (схема 7).

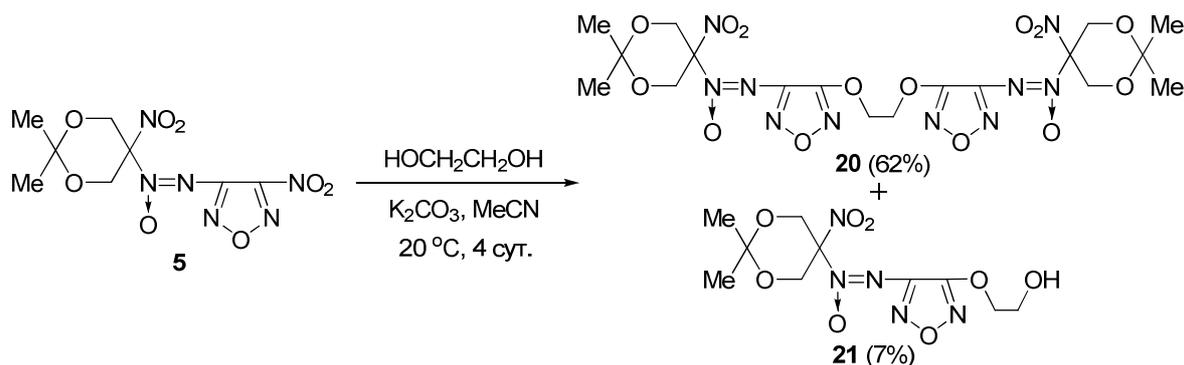
Схема 7



Структура производных **18** и **19** подтверждена спектрами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ИК-спектрами. В спектрах ЯМР ^{13}C этих соединений проведено полное отнесение сигналов с помощью двумерной корреляции $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ НМВС. Таким образом, впервые в ряду (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразанов был зафиксирован факт замещения нитрогруппы (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-фрагмента.

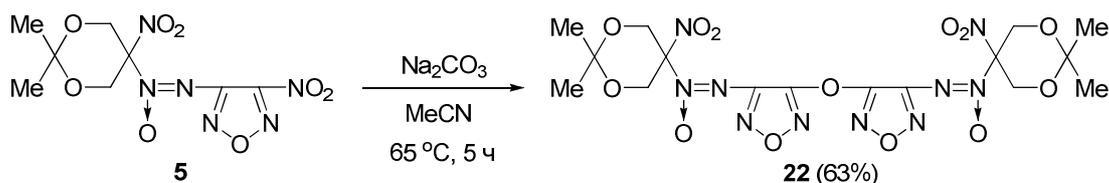
Как и многие другие нитрофуразаны, 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразаны при взаимодействии с гликолями в присутствии основания образуют продукты реакции как по одной, так и по двум гидроксигруппам двухатомного спирта. Так, взаимодействие нитрофуразана **5** с $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (в мольном соотношении 2:1) в присутствии K_2CO_3 в среде MeCN при $20\text{ }^\circ\text{C}$ протекает в течение четырёх суток с образованием продукта реакции по двум гидроксигруппам этиленгликоля – соединения **20** (выход 62%) (схема 8). В качестве побочного образуется продукт реакции по одной гидроксигруппе этиленгликоля – соединение **21** (выход 7%), даже при более чем двукратном избытке нитрофуразана **5**.

Схема 8



3-(α -Нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразаны вступают также в типичную реакцию для нитрофуразанов, содержащих в качестве второго заместителя электроноакцепторную функциональную группу, реакцию со слабыми основаниями в безводной среде. При обработке нитрофуразана **5** Na_2CO_3 в среде сухого MeCN при $60\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ за 5 ч образуется дифуразаниловый эфир **22** с выходом 63% (схема 9).

Схема 9



Как известно, нитрофуразаны реагируют с NH_3 с замещением нитрогруппы фуразанового кольца и образованием аминифуразанов. Нами было установлено, что 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразаны **3–5** гладко взаимодействуют с NH_3 в

инертных растворителях при 20 °С в течение 24 ч с образованием 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-аминофуразанов **23–25** (выход 80–88%) (схема 10, таблица 3).

Схема 10

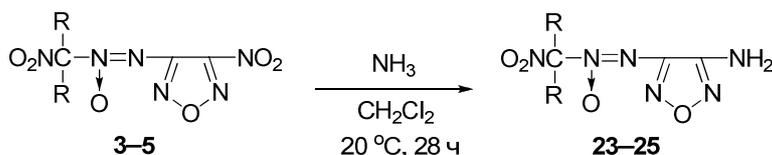
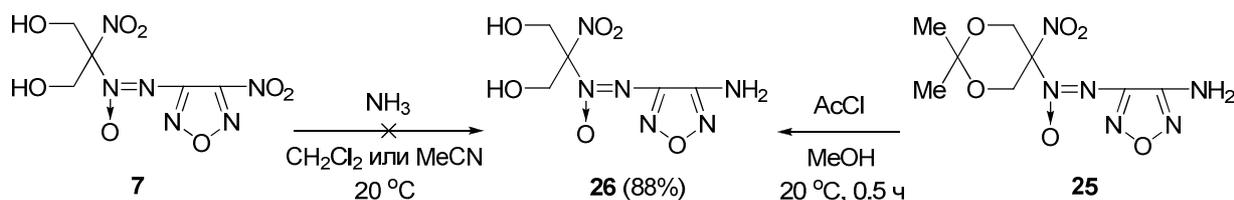


Таблица 3. Синтез 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-аминофуразанов **23–25**

заместители	нитрофуразаны	аминофуразаны	Выход 23–25 (%)	
R	Me	3	23	88
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	4	24	81
R-R	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Me} \text{ O}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Me} \text{ O}-\text{CH}_2- \end{array}$	5	25	80

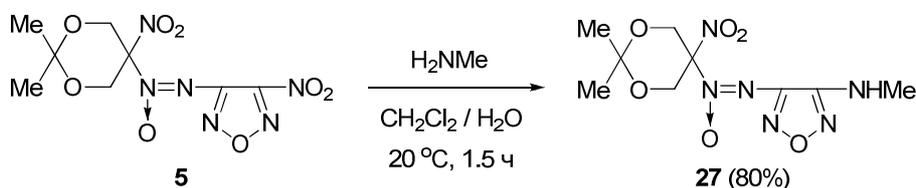
В то же время, невозможным оказалось выделение продукта замещения, если субстрат содержит фрагмент, неустойчивый к действию оснований. Так, не удалось получить индивидуальные продукты реакции 3-(дибромнитрометил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразана (**8**) и 3-(2-гидрокси-1-гидроксиметил-1-нитроэтил-1-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразана (**7**) с NH_3 в среде CH_2Cl_2 или MeCN . Однако желаемый продукт замещения нитрогруппы в фуразановом цикле в последнем случае – 3-(2-гидрокси-1-гидроксиметил-1-нитроэтил-1-*ONN*-азокси)-4-аминофуразан (**26**) – вполне стабилен, и был синтезирован альтернативным путём – сольволизом аминофуразана **25** при действии AcCl в MeOH при 20 °С в течение 0.5 ч (схема 11).

Схема 11



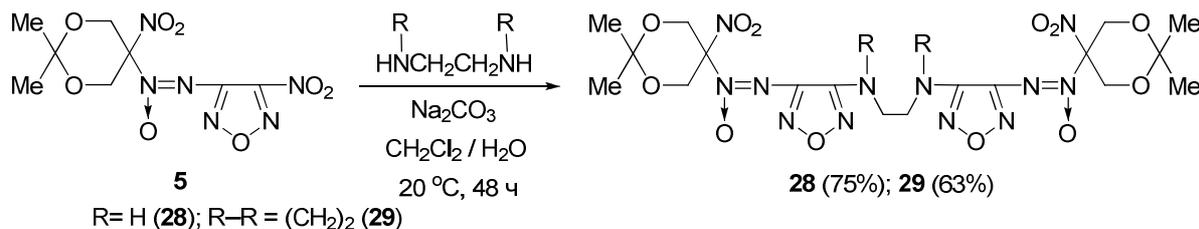
Более энергичное взаимодействие с нитрофуразанами наблюдается при переходе от NH_3 к первичным и вторичным алкиламинам. Реакция нитрофуразана **5** с MeNH_2 протекает в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ при 20 °С в течение 1.5 ч и приводит к образованию (*N*-метиламино)фуразана **27** (выход 80%) (схема 12).

Схема 12



Реакция с диаминами изучалась на примере этилендиамина и пиперазина. При обработке нитрофуразана **5** указанными диаминами в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких суток образуются продукты реакции по обеим аминогруппам исходного диамина (соединения **28** и **29**) с выходами 75% и 63% соответственно. Следует отметить, что даже при значительном избытке диамина, наблюдается преимущественное образование продуктов реакции по обеим аминогруппам (схема 13).

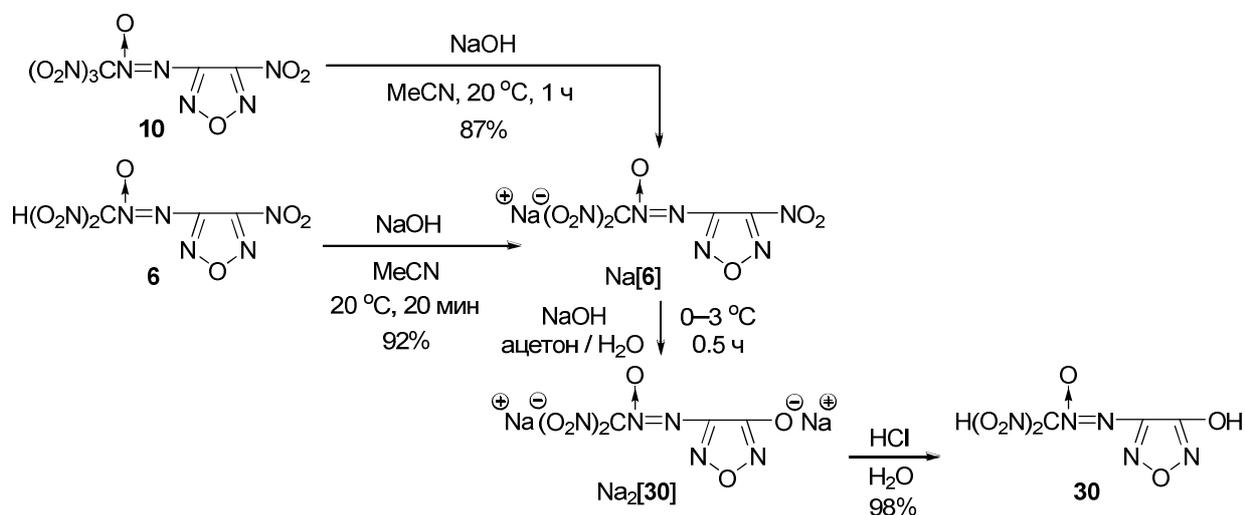
Схема 13



II.2. Реакции 3-(α -полинитроалкил-ONN-азокси)-4-нитрофуразанов с O- и N-нуклеофилами

Как и другие 3-(α -нитроалкил-ONN-азокси)-4-нитрофуразаны 3-(динитрометил-ONN-азокси)-4-нитрофуразан (**6**) вступает в реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппы фуразанового цикла с водным раствором щёлочи с образованием гидроксифуразана. Но реакция нитрофуразана **6** со щёлочью протекает в два этапа. При взаимодействии соединения **6** с NaOH в виде суспензии в MeCN при $20\text{ }^\circ\text{C}$ через 20 мин образуется натриевая соль по (динитрометил-ONN-азокси)-фрагменту (соединение Na[**6**]) с выходом 92% (схема 14). Эта же соль с выходом 87% получается при обработке (тринитрометил-ONN-азокси)фуразана **10** NaOH в виде суспензии в MeCN при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (см. схему 14).

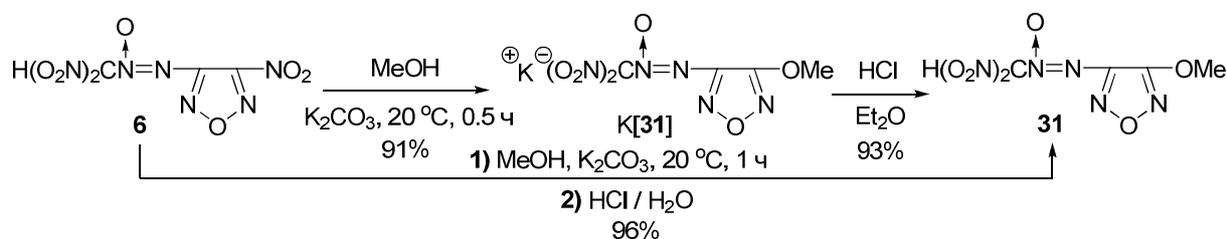
Схема 14



При проведении реакции нитрофуразана **6** с NaOH в смеси ацетона и воды после образования соли Na[**6**] (по данным хроматографического сравнения с заведомым образцом) протекает замещение нитрогруппы в фуразановом цикле на гидроксигруппу, которая в щелочной среде переходит в солевую форму, и образуется динатриевая соль Na₂[**30**]. После обработки её соляной кислотой был выделен свободный гидроксифуразан **30** с выходом 98% (см. схему 14).

Подобным образом с соединением **6** реагируют спирты (в присутствии неорганического основания). При взаимодействии нитрофуразана **6** с MeOH в присутствии K₂CO₃ при 20 °C сразу же после образования калиевой соли по динитрометильной группе за 0.5 ч протекает замещение нитрогруппы в фуразановом ядре на метоксигруппу с образованием калиевой соли K[**31**] (выход 91%) (схема 15).

Схема 15

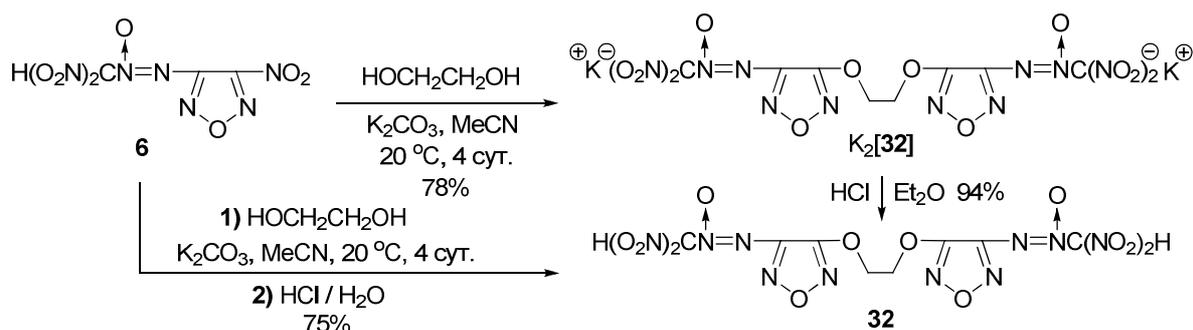


Обработкой соли K[**31**] HCl в Et₂O был получен свободный метоксифуразан **31** с выходом 93%. Синтез соединения **31** также может быть осуществлён без выделения промежуточной соли K[**31**]: после завершения реакции замещения реакционная масса была сразу подкислена соляной кислотой и выделен продукт **31** с выходом 96% (см. схему 15).

В целом по аналогичной схеме, но значительно медленнее, нитрофуразан **6** взаимодействует с этиленгликолем с образованием продукта реакции по двум гидроксигруппам двухатомного спирта. Так, взаимодействие соединения **6** с HOCH₂CH₂OH (в мольном соотношении 2:1) в присутствии K₂CO₃ в среде MeCN при 20 °C протекает в течение четырёх суток с образованием продукта реакции по двум гидроксигруппам этиленгликоля – дикалиевой соли K₂[**32**] (выход 78%) (схема 16).

Обработкой соли K₂[**32**] HCl в Et₂O был получен свободный продукт **32** с выходом 94%. Также как и в случае соединения **31**, синтез производного **32** может быть осуществлён без выделения промежуточной соли K₂[**32**]: для этого после завершения реакции замещения реакционную массу сразу обработали соляной кислотой и получили продукт **32** с выходом 75% (см. схему 16).

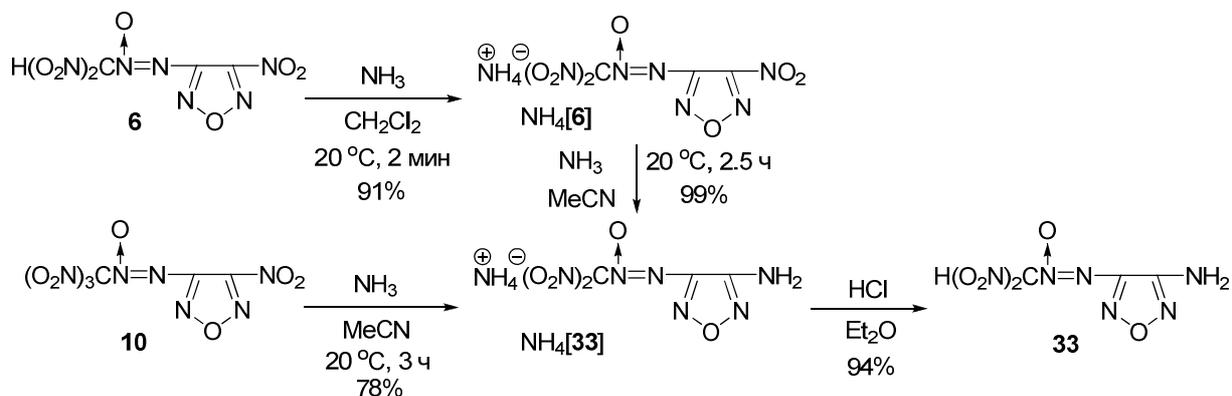
Схема 16



В отличие от нитрофуразана **5** (см. схему 9), соединение **6** не вступает в реакцию образования дифуразанилового эфира со слабыми неорганическими основаниями в безводной среде. Даже после многочасовой выдержки в среде сухих MeCN или ДМФА в присутствии K_2CO_3 при температуре $20\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ образование дифуразанилового эфира не происходит.

Нитрофуразан **6** реагирует с NH_3 , также как и с водным раствором щёлочи, в два этапа. При обработке NH_3 субстрата **6** в CH_2Cl_2 через 2 мин образуется аммониевая соль $\text{NH}_4[\mathbf{6}]$ с выходом 91% (схема 17). Эта же соль получается при пропускании NH_3 через раствор нитрофуразана **6** в MeCN и затем, в течение 2.5 часов, превращается в аммониевую соль $\text{NH}_4[\mathbf{33}]$ (выход 99%). Соединение $\text{NH}_4[\mathbf{33}]$ образуется также при обработке NH_3 нитрофуразана **10** в MeCN при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч с выходом 78%.

Схема 17

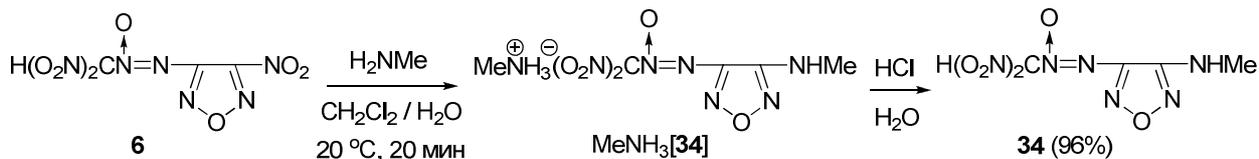


Обработкой соли $\text{NH}_4[\mathbf{33}]$ HCl в Et_2O был получен свободный аминифуразан **33** с выходом 94% (см. схему 17).

Подобно NH_3 с нитрофуразаном **6** взаимодействуют первичные алкиламины. При обработке соединения **6** MeNH_2 в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ сразу же после образования метиламиновой соли по динитрометильной группе, вследствие повышенной активности MeNH_2 по сравнению с NH_3 , образуется продукт замещения нитрогруппы в фуразановом ядре на метиламиногруппу (соль $\text{MeNH}_3[\mathbf{34}]$) (схема 18).

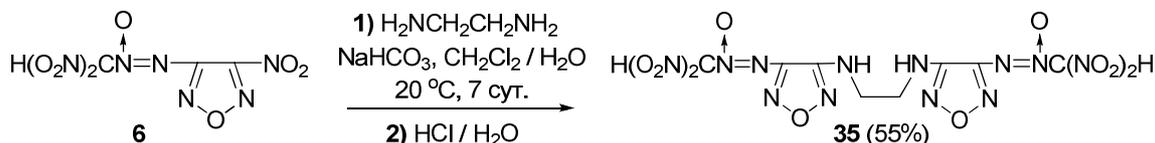
После обработки реакционной массы соляной кислотой был выделен свободный (*N*-метиламино)фуразан **34** с выходом 96%.

Схема 18



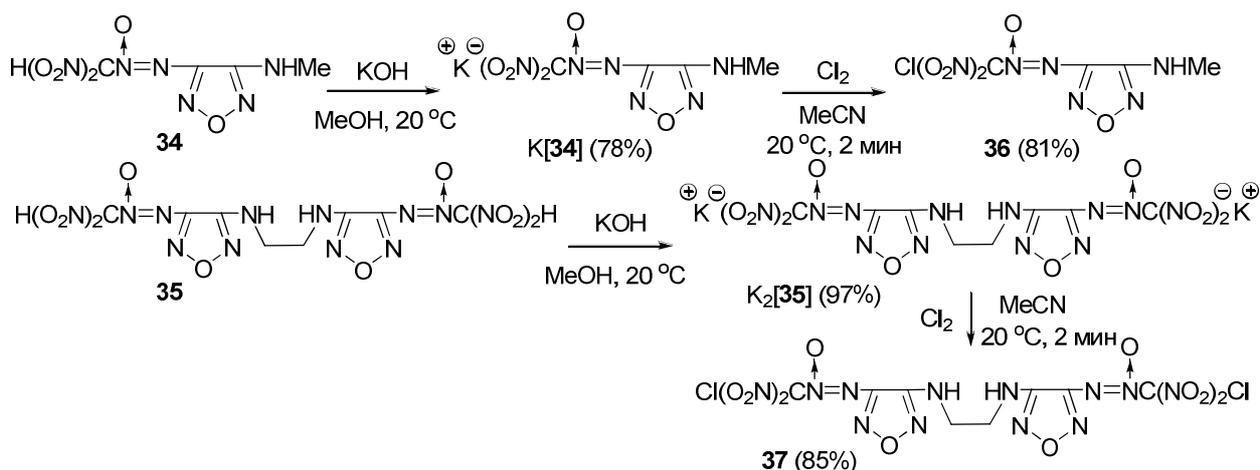
В целом по аналогичной схеме, но значительно медленнее, нитрофуразан **6** реагирует с этилендиамином. Взаимодействие субстрата **6** с $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ в двухфазной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ протекает в течение семи суток с образованием (после подкисления соляной кислотой) продукта реакции по обеим аминогруппам диамина – соединения **35** (выход 55%) (схема 19).

Схема 19



Аминофуразаны **33–35** могут быть превращены в соли и галогенпроизводные по (динитрометил-*ONN*-азокси)-группе. Так, при взаимодействии 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкиламино)фуразанов **34** и **35** с KOH в среде MeOH при $20\text{ }^\circ\text{C}$ образуются калиевые соли K[34] и $\text{K}_2\text{[35]}$ с выходами 78% и 97% соответственно (схема 20).

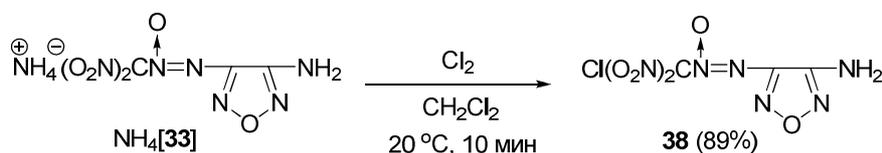
Схема 20



Обработка солей K[34] и $\text{K}_2\text{[35] Cl}_2$ в MeCN при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут приводит к образованию 3-(хлординитрометил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкиламино)фуразанов **36** и **37** с выходами 81% и 85% соответственно (см. схему 20).

Хлорирование аммониевой соли $\text{NH}_4[\mathbf{33}]$ в аналогичных условиях приводит к разложению исходного соединения и осмолению. Проведение же реакции в CH_2Cl_2 (в котором исходная соль нерастворима) при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут обеспечивает гладкое протекание процесса в гетерогенных условиях с образованием желаемого хлорпроизводного $\mathbf{38}$ (выход 89%) (схема 21).

Схема 21



Таким образом, разработаны методы синтеза 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-гидрокси-, 4-алкоксифуразанов, а также 4,4'-дифуразаниловых эфиров, 4-амино-, 4-(*N*-алкиламино)фуразанов и некоторых их производных нуклеофильным замещением нитрогруппы фуразанового цикла 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов при действии водного раствора щёлочи, моно- и двухатомных спиртов (в присутствии неорганических оснований), Na_2CO_3 в сухом MeCN , NH_3 , первичных и вторичных аминов, в том числе диаминов. Нуклеофильное замещение *ONN*-азоксигруппы при действии нуклеофильных реагентов не наблюдалось. На примере реакции (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразанов с метилатом натрия впервые обнаружено замещение нитрогруппы на метоксигруппу в соединениях, содержащих нитроалкильный фрагмент.

III. Синтез 3-(полинитрометил-*ONN*-азокси)-4-гидрокси и 3-(α -нитроалкил- и α -полинитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитраминофуразанов и некоторых их производных

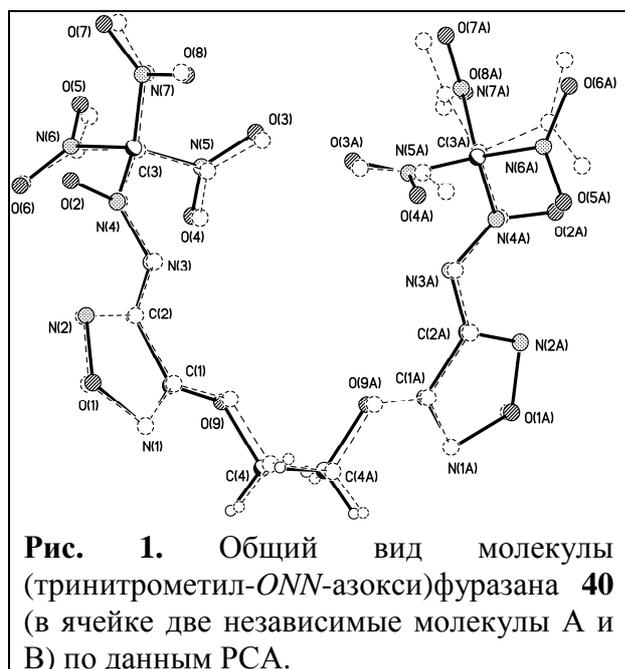
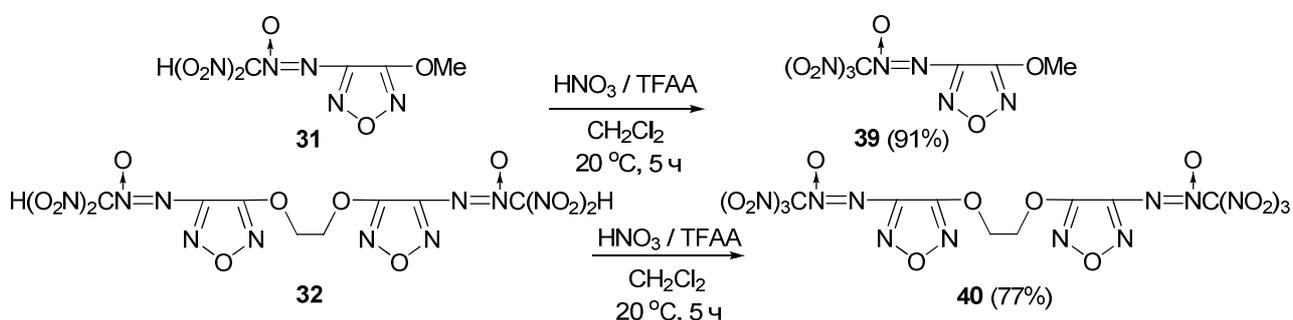
Задача третьей части диссертационного исследования – разработка методов синтеза высокоэнергетических производных на основе 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-амино- и 4-гидроксифуразанов путём модификации заместителей в 4-положении фуразанового цикла, а также (α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-фрагмента, способных повысить энергетику образующихся соединений.

III.1. Синтез 3-(тринитрометил- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкоксифуразанов и 4,4'-дифуразаниловых эфиров

Методика нитрования (динитрометил-*ONN*-азокси)- до (тринитрометил-*ONN*-азокси)-производных, разработанная ранее в нашей лаборатории, предполагает

жёсткие условия реакции: многочасовая выдержка в серно-азотной кислотной смеси при 70 °С. Нами были изучены методы нитрования таких производных в более мягких условиях. Было установлено, что в 100%-ой HNO₃ при 20 °С реакция с заметной скоростью не идёт, но в смеси HNO₃, трифторуксусного ангидрида (TFAA) и неполярного органического растворителя при 20 °С протекает за несколько часов. Так, нитрование 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкоксифуразанов **31** и **32** в системе HNO₃/TFAA/CH₂Cl₂ при 20 °С в течение 5 ч протекает по нитроалкильному фрагменту и приводит к образованию целевых 3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкоксифуразанов **39** и **40** с выходами 91% и 77% соответственно (схема 22).

Схема 22



Строение (тринитрометил-*ONN*-азокси)-производного **40** однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа* (рис. 1). Данные РСА показали, что, во-первых, структура кристалла соединения **40** нецентросимметричная и, хотя в самой молекуле оптических центров нет, кристалл является хиральным. Во-вторых, в молекулярной ячейке кристалла соединения **40** располагаются две симметрично не связанные

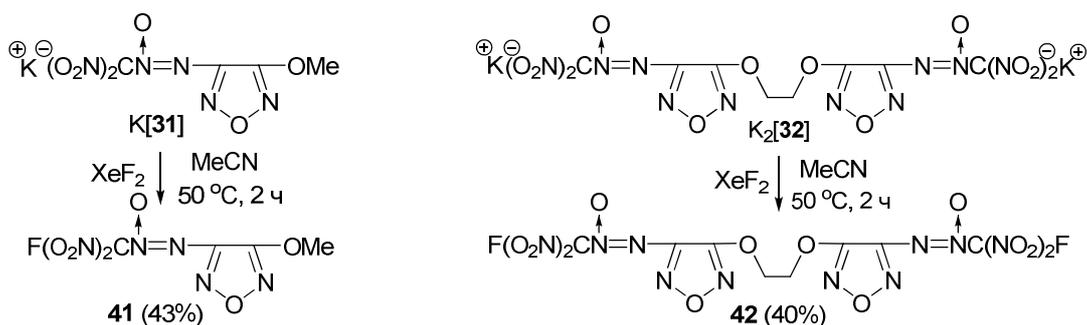
молекулы, немного различающиеся конформацией (см. рис. 1).

Наряду с 3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкоксифуразанами в качестве энергоёмких соединений могут представлять интерес их 3-(фтординитрометил-*ONN*-азокси)-аналоги. Взаимодействием солей K[**31**] и K₂[**32**] с XeF₂ при 50 °С в

* И. В. Федянин, К. А. Лысенко (ИНЭОС РАН), неопубликованные данные.

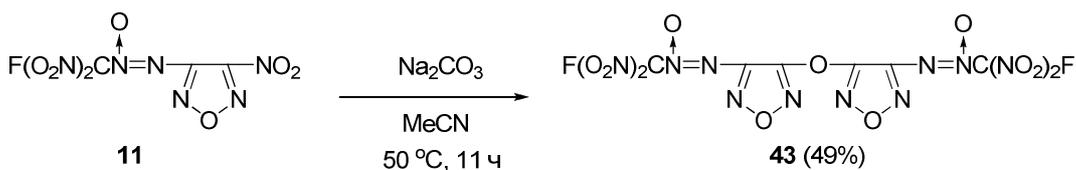
MeCN в течение 2 ч были получены целевые 3-(фтординитрометил-ONN-азокси)-4-алкоксифуразаны **41** и **42** с выходами 43% и 40% соответственно (схема 23).

Схема 23



В отличие от нитрофуразана **6** 3-(фтординитрометил-ONN-азокси)-4-нитрофуразан (**11**) реагирует со слабыми неорганическими основаниями в безводной среде с образованием дифуразанилового эфира. При обработке нитрофуразана **11** Na_2CO_3 в сухом MeCN при 55°C за 11 ч образуется дифуразаниловый эфир (**43**) с выходом 49% (схема 24).

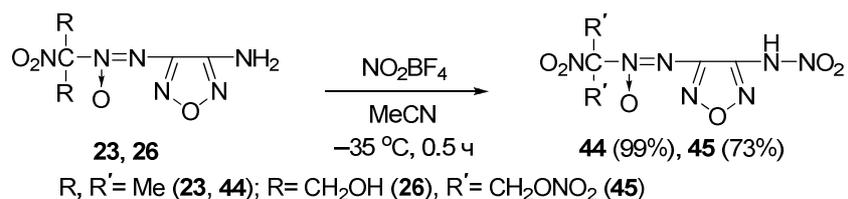
Схема 24



III.2. Синтез 3-(α -нитроалкил- и α -полинитроалкил-ONN-азокси)-4-нитраминофуразанов и некоторых их производных

Известно, что аминифуразаны вступают в реакцию нитрования с образованием соответствующих нитраминофуразанов. Как удобный и надёжный нитрующий реагент для этого в нашей работе себя зарекомендовал NO_2BF_4 . 3-(α -Нитроалкил-ONN-азокси)-4-аминофуразаны **23**, **25** и **26** гладко нитруются по аминогруппе NO_2BF_4 в MeCN при -35°C в течение 0.5 ч с образованием первичных 3-(α -нитроалкил-ONN-азокси)-4-нитраминофуразанов **44–46** (схемы 25, 26).

Схема 25

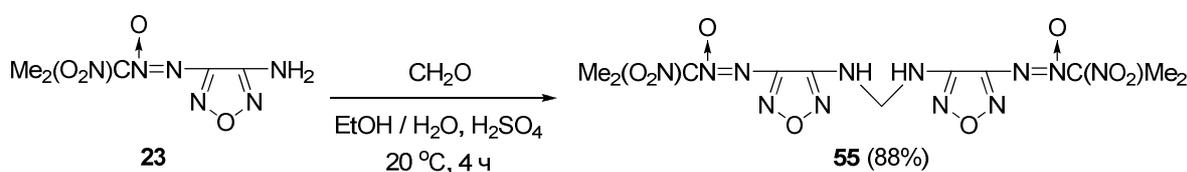


При наличии других реакционных центров возможны параллельные процессы. В субстрате **26** наряду с *N*-нитрованием аминогруппы протекает *O*-нитрование гидроксиметильных групп с образованием производного **45** (см. схему 25).

приведено на рисунке 2. За счёт этого система упаковывается в кристалл более компактно. При 25 °С плотность монокристалла соединения **54** составляет 1.91 г·см⁻³.

Привлекательными исходными соединениями для получения целевых энергоёмких (*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов являются *N,N'*-бис[(3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразан-4-ил)метилендиамины, которые были получены нами по реакции 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-аминофуразанов с CH₂O. Так, взаимодействие аминифуразана **23** с CH₂O в водно-спиртовом растворе в присутствии каталитического количества H₂SO₄ привело к образованию *N,N'*-бис-метилендиамина **55** с выходом 88% (схема 29).

Схема 29



Попытки получить *N,N'*-бис-метилендиаминовое производное на основе аминифуразана **33** или его аммониевой соли NH₄[**33**] при их взаимодействии с CH₂O в смеси воды и органического растворителя в присутствии кислоты положительных результатов не дали. Поэтому, в расчёте на синтез перспективного полупродукта, в качестве исходного аминопроизводного был выбран аминифуразан **38**. При взаимодействии последнего с параформом в смеси AcOEt и 75%-ой H₂SO₄ образуется необходимое для дальнейших исследований *N,N'*-бис-метилендиаминопроизводное **56** с выходом 96% (схема 30).

Схема 30



При нитровании (*N*-алкиламино)фуразанов **55** и **56** NO₂BF₄ или смесью HNO₃, Ac₂O и CH₂Cl₂ при 0–3 °С образуются соответствующие *N,N'*-бис-метилен-*N,N'*-динитрамины **57** и **58** с выходами 28–76% (схема 31, таблица 5).

Схема 31

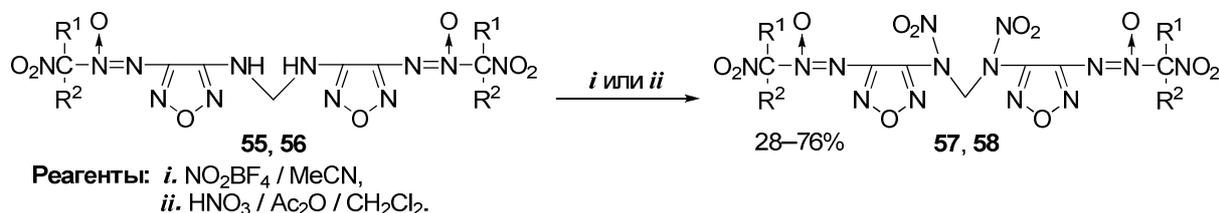
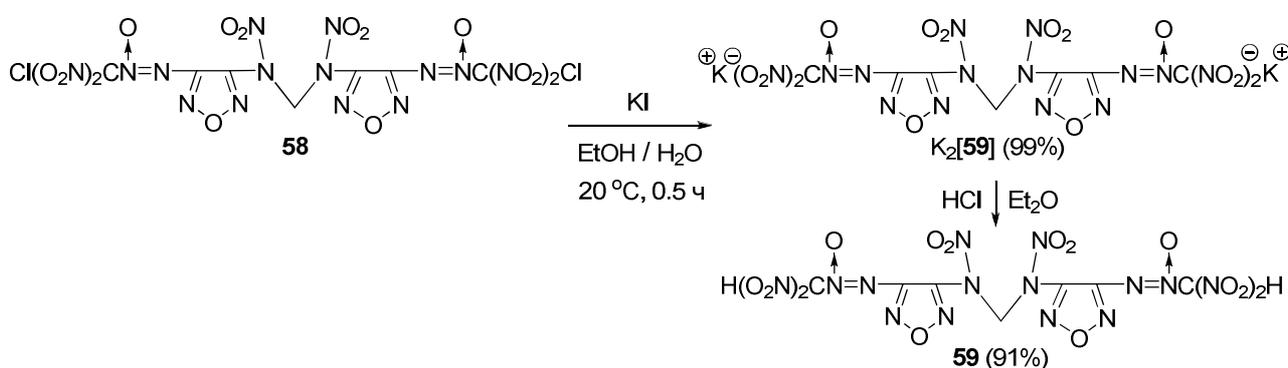


Таблица 5. Синтез *N,N'*-бис-метилен-*N,N'*-динитраминов **57** и **58**

R	Исходное соединение	Нитрующая система	T, °C	Время выдержки	Продукт	Выход (%)
R ¹ =Me R ² =Me	55	<i>i</i>	0–3	2 ч	57	28
		<i>ii</i>		4		64
R ¹ =NO ₂ R ² =Cl	56	<i>i</i>	0–3	2 ч	58	32
		<i>ii</i>		40 мин		76

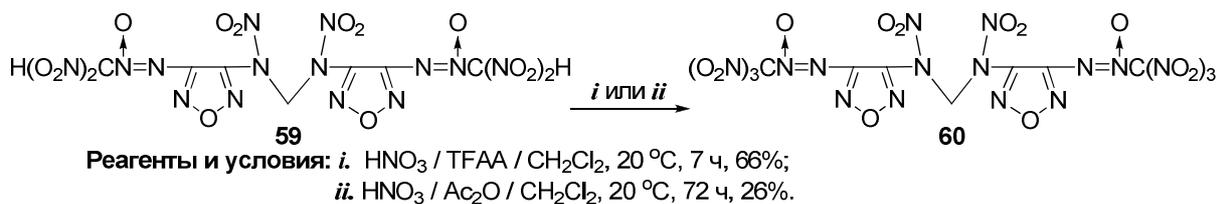
Восстановление (хлординитрометил-*ONN*-азокси)-производного **58** проходит при действии KI в водно-спиртовом растворе при 20 °C с образованием дикалиевой соли K₂[**59**] (выход 99%) (схема 32).

Схема 32



При подкислении дикалиевой соли K₂[**59**] HCl в Et₂O образуется *N,N'*-бис-метилен-*N,N'*-динитрамин **59** (выход 91%), нитрование которого в системах HNO₃/Ac₂O/CH₂Cl₂ в течение трёх суток или HNO₃/TFAA/CH₂Cl₂ в течение 7 ч при 20 °C приводит к целевому продукту **60** с выходом 26–66% (схема 33).

Схема 33



Строение (тринитрометил-*ONN*-азокси)-производного **60** однозначно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа* (рис. 3). По данным РСА плотность монокристалла соединения **60** при 25 °C составляет 1,88 г·см⁻³.

Как и в случае *O*-замещённых фуразанов (см. схему 23), был осуществлён синтез (фтординитрометил-*ONN*-азокси)-производных (*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов, которые могут представлять интерес в качестве энергоёмких соединений.

* И. В. Федянин, К. А. Лысенко (ИНЭОС РАН), неопубликованные данные.

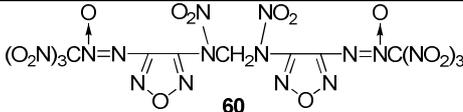
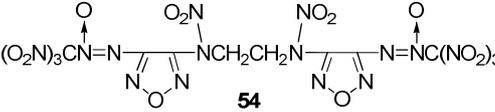
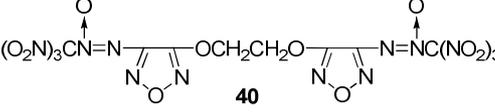
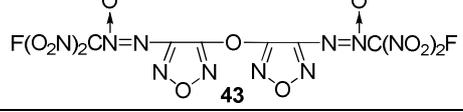
до (тринитрометил-*ONN*-азокси)производных. Получен ряд новых термически устойчивых представителей 3-(тринитрометил- и галогендинитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов.

Состав и структура всех полученных соединений были надёжно подтверждены элементным анализом, масс-спектрами высокого разрешения, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N и ИК-спектрами.

IV. Оценка термической стабильности и энергетических характеристик полученных энергоёмких соединений

Оценка термической стабильности методом дифференциального термического анализа (ДТА*) ряда целевых соединений, полученных в данной работе, показал, что бициклические 3-(тринитрометил-*ONN*-азокси- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразаны имеют температуру начала разложения выше 110–115 °С (таблица 6). При этом, (тринитрометил-*ONN*-азокси)производные начинают разлагаться сразу после плавления. Тогда как представитель (фтординитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов (дифуразаниловый эфир 42), напротив, оказался довольно устойчивым в расплаве.

Таблица 6. Температуры плавления и разложения некоторых (тринитрометил-*ONN*-азокси- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов по данным ДТА.

Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	
		начало	максимум
 60	112	112	132
 54	113	113	150
 40	117	117	145
 43	75	170	235

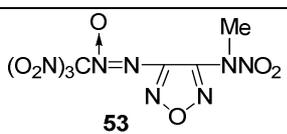
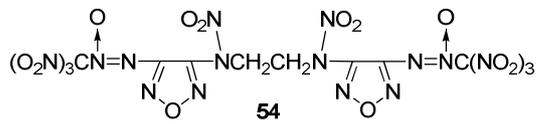
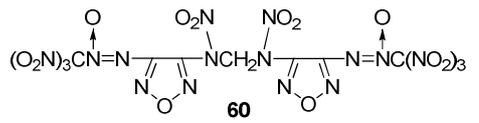
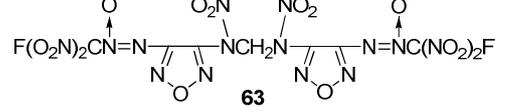
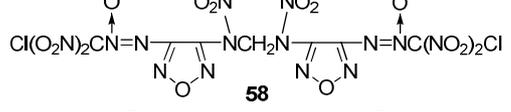
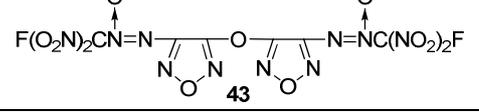
Таким образом, оценка термической стабильности показала, что поскольку разложение рассмотренных в данной работе бициклических (тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов начинается сразу после перехода в жидкую фазу, то поиск

* Н. П. Кузнецова, Ю. Н. Бурцев (ИОНХ РАН), неопубликованные данные.

более термостабильных производных данного класса соединений следует вести среди структур с большей т. пл. В данной работе удалось получить (тринитрометил-*ONN*-азокси)производные фуразана с т. пл. (с разл.) выше 110–115 °С. При этом, (фтординитрометил-*ONN*-азокси)-производные оказались существенно устойчивее тринитрометильных аналогов и полученное нами производное **43**, например, имеет достаточно высокую температуру начала разложения (170 °С).

Синтезированный нами ряд представителей нового класса 3-(тринитрометил-*ONN*-азокси- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4-фуразанилокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов (соединения **43**, **53**, **54**, **58**, **60** и **63**) характеризуются сочетанием положительного кислородного баланса и, при этом, достаточно высокой энтальпии образования, благодаря чему могут представлять интерес в качестве энергетических наполнителей и окислителей твёрдых ракетных топлив и взрывчатых составов (таблица 7).

Таблица 7 Характеристика (тринитрометил-*ONN*-азокси- и галогендинитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов как окислителей

Соединение	ΔH_f° , ккал/кг	O, % масс.	КБ, %	α_o
 <p>53</p>	+373*	47.48	+2.37	1.05
 <p>54</p>	+413*	47.62	+4.76	1.11
 <p>60</p>	+424*	48.63	+12.16	1.33
 <p>63</p>	+297*	42.38	+5.30	1.14
 <p>58</p>	+395*	40.19	+5.02	1.14
 <p>43</p>	+257*	42.80	+6.58	1.18

Расчёт взрывчатых характеристик некоторых полученных соединений с помощью программы *Shock and Detonation (S&D) Version 4.5* (кафедра ХТОСА РХТУ

*Энтальпия образования ΔH_f° рассчитана полуэмпирическим методом РМЗ и приведена с учётом оценочного значения энтальпии сублимации.

им. Д. И. Менделеева) показал, что соединения **39**, **40** и **63** являются мощными взрывчатыми веществами (теплота взрыва $Q_v = 1600\text{--}1770$ ккал/кг; скорость детонации $D = 8,70\text{--}9,00$ км/с), превосходящими по уровню гексоген и приближающимися к самому мощному штатному ВВ – октогену. Соединения **41**, **47–50** и **61** являются жидкими ВВ, по мощности ($Q_v = 1500\text{--}1650$ ккал/кг) превосходят нитроглицерин, обладают большей энтальпией образования ($\Delta H_f^\circ = +160\text{--}+400$ ккал/кг) и поэтому могут представлять интерес в качестве активных пластификаторов для твёрдых ракетных топлив. А соединения **42**, **43** и **57** являются плавкими ВВ (т. пл. $80\text{--}100$ °С) и могут представлять практическую ценность в качестве основ мощных взрывчатых составов для боеприпасов, снаряжаемых литьём.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза и сделана предварительная оценка свойств новой, обширной и перспективной группы высокоэнергетических соединений – 4-гидрокси-, 4-алкокси-, 4-фуразанилокси-, 4-амино-, 4-(*N*-алкиламино) и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)-производных 3-(α -полинитроалкил-*ONN*-азокси)фуразанов.
2. Синтезированы энергоёмкие соединения нового класса, отличающиеся высоким содержанием активного кислорода и сравнительно большой энтальпией образования, – 4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)-производные 3-(тринитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов нитрованием 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов.
3. Получены 4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)-производные 3-(фтординитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов фторированием солей 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-алкокси- и 4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов.
4. Разработаны методы синтеза 3,3'-бис(α -нитроалкил- и фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4,4'-дифуразаниловых эфиров, в том числе 3,3'-бис(фтординитрометил-*ONN*-азокси)-4,4'-дифуразанилового эфира.
5. Разработаны способы получения 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитраминофуразанов и 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкил-*N*-нитрамино)фуразанов нитрованием, соответственно, 3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)-4-аминофуразанов и 3-(динитрометил-*ONN*-азокси)-4-(*N*-алкиламино)фуразанов.

6. Изучено нуклеофильное замещение нитрогруппы в 4-ом положении 3-(α -нитроалкил- и динитрометил-*ONN*-азокси)-4-нитрофуразанов при действии *O*- и *N*-нуклеофилов, среди которых водный раствор щёлочи, моно- и двухатомные спирты (в присутствии основания), аммиак, первичные и вторичные амины, в том числе диамины, с образованием 4-гидрокси-, 4-алкокси-, 4-амино- и 4-(*N*-алкиламино)-замещённых 3-(α -нитроалкил- и динитрометил-*ONN*-азокси)фуразанов.
7. Проведена предварительная оценка специальных свойств синтезированных соединений и показано, что по своему энергетическому потенциалу ряд соединений может представлять интерес в качестве мощных бризантных взрывчатых веществ, окислителей высокоимпульсных твёрдых ракетных топлив и взрывчатых составов, активных пластификаторов твёрдых ракетных топлив и плавкой основы для взрывчатых составов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. О. А. Лукьянов, В. В. Парахин, Г. В. Похвиснева, Т. В. Терникова, 3-Амино-4-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2012**, № 2, с. 353–357.
2. О. А. Лукьянов, В. В. Парахин, 3-(α -Нитроалкил- и α -полинитроалкил-*ONN*-азокси)-4-нитраминофуразаны и некоторые их производные // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2012**, № 8, с. 1566–1574.
3. В. В. Парахин, О. А. Лукьянов, 4-Гидрокси-3-(α -нитроалкил-*ONN*-азокси)фуразаны и некоторые их *O*-производные // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2013**, № 2, с. 514–518.
4. О. А. Лукьянов, В. В. Парахин, 3-(Тринитрометил-*ONN*-азокси)-4-нитраминофуразаны и способы их получения // решение ФИПС от 1.02.2013 г. о выдаче патента РФ по заявке № 2012108242 (2012), приоритет от 6.03.2012 г.