

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева»

На правах рукописи

АНТИШИН ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ S,S'-
ДИМЕТИЛ-N-НИТРОИМИДОДИТИОКАРБОНАТА В РЕАКЦИЯХ
НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Специальность 02.00.03 Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Астахов Александр
Михайлович

Красноярск - 2022

Оглавление

Общая характеристика работы.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	8
1.1 Нитримины – строение, свойства, применение	8
1.1.1 Строение	8
1.1.2 Физические свойства	12
1.1.3 Применение	14
1.2 Методы получения нитриминов.....	19
1.2.1 Нитрование иминов	19
1.2.2 Реакции нуклеофильного замещения.....	21
1.2.2.1 S-Метил-N-нитроизотиомочевина	22
1.2.2.2 S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат	28
Глава 2. Обсуждение результатов.....	32
2.1 Методы синтеза S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната, его строение и некоторые свойства	32
2.2 Реакции нуклеофильного замещения метилсульфанильных групп в S,S'-диметил-N- нитроимидодитиокарбонате	38
2.2.1 Реакция с гидроксид анионом.....	38
2.2.2 Реакция с азид ионом	40
2.2.3 Реакция с алифатическими аминами.....	41
2.2.4 Реакция с аминонитрогуанидином	42
2.2.5 Реакция с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом.....	45
2.2.6 Реакция с 5-аминотетразолом	47
2.2.7 Заключение по реакционной способности S,S'-диметил-N- нитроимидодитиокарбоната в реакциях нуклеофильного замещения.....	48
2.3 Реакция гидразина с S-метил-N-нитротииокарбаматом	49
2.4 Исследование реакций S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната и S-метил-N- нитроизотиомочевины с 4-нитросемикарбазидом	51
2.5 Исследование гидролиза 4-нитросемикарбазиды и его щелочных солей.....	53
2.6 Характеристика полученных соединений	57
2.6.1 Электронная спектроскопия	57
2.6.2 Колебательная спектроскопия	59
2.6.3 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	61
2.6.4 Масс-спектрометрические исследования	68

Глава 3. Экспериментальная часть	71
3.1 Методики синтеза соединений	72
3.2 Данные рентгеноструктурного анализа	80
3.3 Изучение гидролиза водных растворов нитриминов	84
3.3.1 S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат	85
3.3.2 Калиевая соль 4-нитросемикарбазида	90
3.3.3 4-Нитросемикарбазид	95
Выводы	100
Список литературы	102

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Энергоёмкие нитримины представляют значительный интерес в качестве компонентов “холодных порохов” и газогенерирующих составов. Так же соединения с нитриминной группой проявляют биологическую активность и, в частности, нашли широкое применение в качестве пестицидов.

Классические способы получения этих соединений заключаются в N-нитровании соответствующих иминопроизводных. Однако, число соединений, которые можно получить данным способом, ограничено. Другой путь синтеза целевых нитримinov заключается в использовании реакций замещения в соединениях уже имеющих нитриминную функцию и, содержащих легко уходящую под действием нуклеофильных агентов группу ($-\text{SCH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHNO}_2$, $-\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$). Для этих целей достаточно давно используется S-метил-N-нитроизотиомочевина из которой получают различные производные нитрогуанидина. Другим подобным соединением является S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонат, содержащий две метилсульфанильные группы. Наличие двух уходящих групп потенциально позволяет получать различные несимметричные нитримины, за счет постадийного замещения метилсульфанильных групп. Нуклеофильные реакции с S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонатом относительно мало изучены, основные публикации посвящены синтезу ряда неоникотиноидов, перспективных пестицидных средств. А так же в реакции с гидразином из него был получен 1,3-диамино-2-нитрогуанидин, являющийся исходным веществом для получения некоторых энергоёмких соединений.

Большие перспективы использования S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната, в качестве исходного соединения для получения широкого ряда нитриминных соединений, делают изучение реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната важной и актуальной темой исследования.

Цель работы: Исследование реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в реакциях с различными нуклеофильными агентами и разработка методов синтеза новых нитриминов.

Научная новизна. Установлены ранее неизвестные закономерности строения и реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната.

Впервые исследованы реакции нуклеофильного замещения между S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонатом и различными нуклеофилами, что позволило выявить условия использования данных реакций для синтеза новых нитриминных соединений.

Обнаружены ранее неизвестные закономерности реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната – возможность замещения нитриминной группы, вместо метилсульфанильной, а также неожиданное образование нитроцианамидного аниона (при реакции с азид-ионом).

Разработаны новые подходы к получению 4-нитросемикарбазида и его солей на основе реакций нуклеофильного замещения.

В результате исследования кинетики гидролиза водных растворов S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната, 4-нитросемикарбазида и его солей предложены механизмы гидролитических реакций и определены их кинетические параметры.

Впервые методами ЯМР установлено наличие в растворе S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната вырожденного двухпозиционного обмена.

Впервые методами РСА установлены особенности строения S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната и нитрогуанилгидразона S,S'-диметилдитиокарбоната.

Практическая значимость. Разработаны методы получения новых нитриминов, взаимодействием S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с широким рядом нуклеофильных агентов, что позволило получить ранее неизвестные S-метил-N-нитроизотиокарбамат и его соли,

нитрогуанилгидразон S,S'-диметилдитиокарбоната и его калиевую соль, 3,5-диамино-1-(S-метил-N-нитроимидоизотиокарбомато)-1,2,4-триазол, 3,5-диамино-1,2,4-триазол-1-N-нитрокарбоксамид и его соли, 1-(тетразо-5-ил)-2-нитро-3-метилизотиомочевину и её соли, S-метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевину. Разработаны новые препаративные методы получения некоторых известных соединений – 4-нитросемикарбазида и его солей, N-метил-S-метил-N'-нитроизотиомочевины. Представлены УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектры полученных соединений. Синтезированные вещества представляют интерес в качестве исходных соединений для получения новых энергоемких нитриминов, а также для изучения их биологической активности.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке и выполнении задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проведении основных экспериментов и обработке экспериментальных данных. Автор участвовал в интерпретации полученных результатов и написании научных статей.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы доложены на 17, 18, 19, 20, 21 и 22-м международном научном семинаре «New Trends in Research of Energetic Materials» (Пардубица, Чехия, 2014-2019 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии» (Москва, 2015), VI и VII Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов» (Бийск, 2016, 2018) и др.

Публикации по теме диссертации включают 16 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 7 статей в трудах международного научного семинара «New Trends in Research of Energetic Materials» в 2014-2018 г., и 6 тезисов докладов конференций различного уровня.

Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по теме «Исследование реакционной способности и условий синтеза энергоемких нитриминнов и нитрогетероциклов» в 2014-2015 г. (номер госрегистрации №114050640006); и в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов способных функционировать в экстремальных условиях». (Номер темы FEFE-2020-0015).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (1 глава), обсуждение результатов (2 глава), экспериментальной части (3 глава), выводов и списка литературы (158 ссылок), в том числе иностранных (124 ссылки). Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 8 схем, 33 таблицы, 30 рисунков.

Достоверность результатов подтверждается применением современных физико-химических методов анализа – ИК-, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа, рентгеноструктурного анализа. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается внутренней непротиворечивостью результатов исследования, их соответствием теоретическим положениям органической и физической химии.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Нитримины – строение, свойства, применение

1.1.1 Строение

Нитримины это соединения, содержащие эксплозофорную группу $>C=N-NO_2$, – представляют практический интерес как энергоёмкие и биологически-активные вещества. Первым синтезированным и наиболее известным нитриминном является нитрогуанидин (**1.1**) полученный ещё в 1877 году [1].

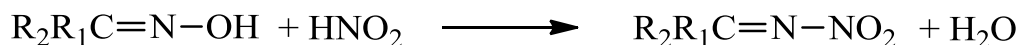
Вопрос о строении нитрогуанидина длительное время был дискуссионным. В ранних работах, (см., например, обзор [McKay, 1952]) вплоть до 80-х годов XX века, многие авторы считали нитрогуанидин первичным нитрамином, либо допускали его существование в двух таутомерных формах первичной нитраминной (**1.1a**) и нитриминной (**1.1b**):



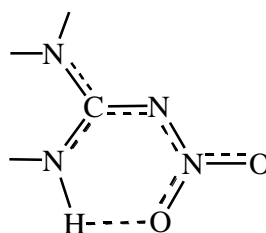
Первыми о нитриминной структуре нитрогуанидина высказались Пеллизари [3] и Тиле [4], но только спустя почти столетие нитриминное строение нитрогуанидина было однозначно доказано как в кристаллическом состоянии [5], так и в растворе [6]. Тем не менее, даже в настоящее время в литературе можно встретить ошибочное представление строения нитрогуанидина как первичного нитрамина, например, в известном справочнике по взрывчатым веществам [7].

Методы синтеза, структурные и спектроскопические данные для незамещенного нитрогуанидина обобщены в недавнем обзоре [8].

Нитримины с органическими заместителями $R_1R_2C=NNO_2$ были получены в 1895 г. реакцией камфороксимов и других терпеноидных оксимов с азотистой кислотой [9]:

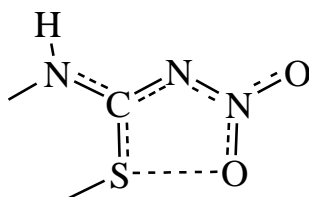


В настоящее время, различными методами, синтезировано большое количество нитриминных соединений, для многих из них известны рентгеноструктурные данные [10-29]. В структурах большинства производных нитрогуанидина можно выделить следующие закономерности, в нитрогуанильном фрагменте наблюдается делокализация π -электронной плотности приводящая к планарной геометрии, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью, значения длин связей промежуточные между величинами, характерными для типичных одинарных и двойных связей C–N, N–N и N–O [14, 15]:



Однако в случае стерических препятствий, как, например, в 1,1,3,3-тетрамethyl-2-нитрогуанидине, происходит разворот нитрогруппы и нитрогуанильный фрагмент перестаёт быть планарным. В сложных молекулах, возможно как сквозное сопряжение с общей планарной геометрией всей молекулы, как, например, в 1-нитроформамидино-3,5-диамино-1,2,4-триазоле, так и отсутствие общей делокализации π -электронной плотности между отдельными планарными фрагментами, как, например, в 1-уреидо-2-нитрогуанидине (молекула состоит из двух практически плоских фрагмента, нитрогуанидинового $-NH-C(=NNO_2)-NH_2$ и мочевиного $-NH-C(=O)-NH_2$ с углом между ними $80,3^\circ$) [18]. В серосодержащих нитриминах наблюдается специфическое взаимодействие между атомами серы и кислорода, которое также способствует образованию

планарной структуры [30, 31]. При этом даже при наличии в молекуле аминогруппы предпочтительнее оказывается взаимодействие с атомом серы, а не образование внутримолекулярной водородной связи.



Нитрогуанидин и его производные изучены методами УФ- [32-37], ИК- [20, 35-40], КР- [40, 41] и ЯМР-спектроскопии [6, 17, 35-37, 42-45].

В электронных спектрах нитриминов имеется характерное интенсивное поглощение, связанное с $n-\pi^*$ переходом в области 260–315 нм. Так, например, в спектре нитрогуанидина имеется пик при 265 нм с $\lg \epsilon$ 4,12, что заметно отличается от поглощения первичных нитраминнов (в среднем 230 нм и $\lg \epsilon$ 3,85) [32].

При введении в молекулу нитрогуанидина алкильных, арильных и аллильных групп наблюдается батохромный сдвиг до 267-280 нм [32]. Существенно больший батохромный сдвиг имеют молекулы у которых наблюдается специфическое взаимодействие между кислородом нитриминной группы и атомом серы, так в S-метил-N-нитроизотиомочевине максимум пика поглощения составляет 285 нм [34], а в S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонате 307 нм [45]. Еще больший сдвиг наблюдается при сопряжении нитриминной группы с гетероциклическими структурами. Например, 1-нитроформамидино-3,5-диамино-1,2,4-триазол имеет два пика 265 нм и 325 нм [46], в более коротковолновой области лежит пик $n-\pi^*$ перехода электронов принадлежащих атомам сопряженного кольца, а в более длинноволновой нитриминной группы.

Интерпретация ИК-спектра даже для одного из простейших нитриминнов, нитрогуанидина, оказалась непростой задачей.

Для некоторых нитриминов в ранней работе [47] приведены отнесения колебаний в ИК-спектрах представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Отнесение спектральных пиков к функциональным группам некоторых нитриминов

Соединение	ν (см ⁻¹) и предположительное отнесение
Нитрогуанидин	3378(N-H), 3322(N-H), 3195(N-H), 3125(N-H) 1644(C=N), 1637(NO ₂),
1-Амино-2-нитрогуанидин	3344(N-H), 3247(N-H), 3154(N-H), 1672(C=N), 1623(NO ₂), 1582(N-H)
2-Нитриминоимидазолидин	3367(N-H), 3077(N-H), 1618(C=N), 1567(NO ₂)
1-Нитро-2-нитриминоимидазолидин	3311(N-H), 1642(C=N), 1626(NO ₂), 1570(NO ₂ или N-H)
Гидразо-бис-нитроформаидин	3311(N-H), 3096(N-H), 1647(C=N), 1567(NO ₂ или N-H)
Азо-бис-нитроформаидин	3356(N-H), 3115(N-H), 1656(C=N), 1567(NO ₂ или N-H)

Однако сделанные автором работы [47] отнесения, по аналогии со вторичными нитраминами, впоследствии не подтвердились.

В работе [40] были исследованы ИК- и КР-спектры дейтерированных и ¹⁵N изотопозамещенных (по различным атомам) образцов нитрогуанидина. При этом однозначное отнесение оказалось возможным далеко не для всех основных спектральных пиков. Группа N–NO₂ имеет колебания ν_{as} 1410 см⁻¹ и ν_s 1312 см⁻¹. Из-за сильного сопряжения в молекуле пик ν_{as} смещен в более коротковолновую область по сравнению с первичными нитраминами (ν_{as} 1570–1600. см⁻¹ [48]). Фрагмент C–NH₂ дает пики ν 1154, 1050 см⁻¹ и очень интенсивные δ 1670, 1640 см⁻¹. Последние ранее относили к валентным колебаниям связи C=N, которые в действительности проявляются лишь в виде слабого плеча при 1614 см⁻¹ (в первичных нитраминах, например для нитроуретана интенсивный пик находится при 1739 см⁻¹ [48]). В области 3200–3450 см⁻¹ наблюдается шесть пиков, тогда как для двух аминогрупп должно быть только по два сигнала от ν_{as} и ν_s колебаний. Большее количество

пиков в области выше 3200 см^{-1} , вероятно, связано с резонансом Ферми и давидовским расщеплением.

В других работах отнесение пиков функциональных групп нитриминов даже если и приводится, но однозначно не доказывается и может быть противоречивым.

В спектрах ЯМР ^1H у подавляющего большинства производных нитрогуанидина протоны аминогруппы проявляются в виде одного уширенного синглета в области 7,50–10,21 м.д. [35, 37, 44, 45], что свидетельствует о быстром (в шкале времени ЯМР) протонном обмене в растворе. Но для некоторых соединений, например, для 1-алкиламино-2-нитрогуанидинов [44] и 1-гидроксиметиламино-2-нитрогуанидина [37] наблюдается магнитная неэквивалентность протонов аминогрупп, проявляющихся в том же диапазоне, но в виде двух уширенных сигналов. При изучении методами ЯМР нитрогуанидина при пониженных температурах оказалось, что протоны аминогрупп так же проявляются в виде двух сигналов [49].

В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода нитриминного фрагмента проявляется в области 152,5–163,9 м.д., для нитрогуанидина и его производных. В спектрах ЯМР ^{15}N нитрогуанидина и его производных, при достаточном времени накопления сигнала, проявляются оба атома азота нитриминного фрагмента, азот нитрогруппы в области -7 – -29 м.д., а иминного фрагмента в области -140 – -159,3 м.д. (химический сдвиг приведён относительно NH_3) [6, 17, 35-37, 44].

1.1.2 Физические свойства

Нитрогуанидин не имеет температуры плавления, при нагревании вещество начинает разлагаться в твердой фазе при 232-250 °С (в зависимости от скорости нагрева) [1]. В ряду алкилнитрогуанидинов наблюдается явная

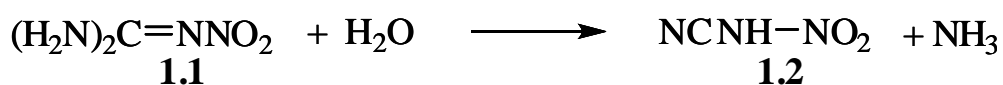
зависимость уменьшения температур плавления при увеличении длины алкильной цепи и её разветвлении отраженной в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры плавления некоторых нитриминов

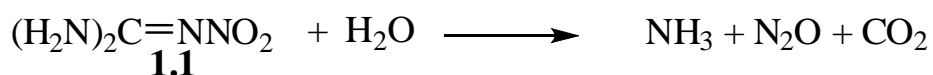
Название	Т пл, °С	Источник
Нитрогуанидин	232-250 разл.	1
N, N-Диметил-N'-нитрогуанидин	193,6-194,5	50
N-Метил-N'-нитрогуанидин	160,5-161	51
N-Изопропил-N'-нитрогуанидин	154,8-156,8	52
N-Этил-N'-нитрогуанидин	147-148	51
N-Изобутил-N'-нитрогуанидин	121-121,5	50
N, N'-Диэтил-N''-нитрогуанидин	115-116	53
N-Пропил-N'-нитрогуанидин	98-98,5	52
N-Бутил-N'-нитрогуанидин	84-85	51
N, N, N', N'-Тетраметил- N''-нитрогуанидин	84	51
N-Метил- N,N'-динитрогуанидин	81,5-82,5	54
N-Бутил- N,N'-динитрогуанидин	71-72	54

Алкильные заместители создают стерические препятствия образованию межмолекулярных водородных связей и это приводит к ослаблению энергии кристаллической решетки.

Нитрогуанидин нерастворим в бензоле, толуоле, хлороформе и тетрахлорметане. Растворимость нитрогуанидина (г/100 г растворителя) при 19 °С: этилацетат 0,050, ацетон 0,267, метанол 0,302, 96%-ный этанол 0,166, пиридин 1,750. Растворимость в воде при комнатной температуре сравнительно невысокая 0,27, но она сильно возрастает с увеличением температуры, 1,18 при 50 °С и 10,36 при 100 °С [1]. Поэтому длительное время вода считалась наиболее подходящим растворителем для кристаллизации нитрогуанидина несмотря на то, что в горячем водном растворе нитрогуанидин (**1.1**) частично превращается в нитроцианамид (**1.2**) [1]:



В кипящей воде гидролиз протекает интенсивно до газообразных продуктов [51]:



Кроме этого, выпадающие из воды ватоподобные кристаллы имеют очень низкую гравиметрическую плотность (0,2-0,3 г/см³) и плохую прессуемость. Плотность кристаллов нитрогуанидина можно повысить путем добавления к раствору поверхностно-активных веществ (поливиниловый спирт, желатин и др.) или солей (нитрат мочевины, сульфат аммония и др.) [1]. В настоящее время оптимальным растворителем для кристаллизации нитрогуанидина предлагается ацетон, из которого нитрогуанидин кристаллизуется в виде плотных сферических гранул [8].

Нитрогуанидин обладает слабыми основными свойствами, что обуславливает его повышенную растворимость в кислотах (г/100 г кислоты при 20 °С): 11 в 45%-ной серной кислоте, 5,8 в 50%-ной азотной кислоте. С увеличением концентрации кислоты растворимость возрастает. С концентрированными кислотами образует легко гидролизующиеся соли [2].

1.1.3 Применение

Производство нитрогуанидина имеет практически неограниченную сырьевую базу и является относительно простым. Это, в сочетании с рядом различных положительных свойств нитрогуанидина, делает его привлекательным энергоемким материалом на протяжении многих десятков лет.

Нитрогуанидин, как основной компонент бездымных порохов, вместо нитроглицерина, начали применять ещё до первой мировой войны [55]. В 30-е годы XX века пороха на основе нитрогуанидина были выделены в отдельный класс бездымных порохов, т.н. трёхосновные пороха [56]. Начиная со второй мировой войны их производство становится многотоннажным и продолжается до настоящего времени [57]. Это связано с тем, что нитрогуанидиновые пороха относятся к т.н. "холодным" порохам,

имеющим при одинаковом импульсе значительно меньшую температуру пороховых газов (на 1000 К и более), чем у нитроглицериновых порохов, что существенно уменьшает тепловую эрозию стволов артиллерийских орудий, особенно крупных калибров.

Также нитрогуанидин используется как компонент твёрдых ракетных топлив [55], в частности, он являлся компонентом отечественного ракетного топлива "Нейлон-С" для межконтинентальной баллистической ракеты морского базирования Д-6С [58].

Кроме этого нитрогуанидин используется как основной ингредиент в пиротехнических составах различного назначения – в автомобильных системах безопасности, во взрывных заклёпках и в некоторых бездымных газогенерирующих составах [59, 60].

Нитрогуанидин является малочувствительным взрывчатым веществом (ВВ) со сравнительно высокими детонационными параметрами [59]. Однако сложность формования зарядов прессованием из низкоплотных игольчатых кристаллов вещества и невозможность получения литьевых зарядов (термическое разложение нитрогуанидина начинается до температуры плавления) препятствует применению нитрогуанидина как индивидуального ВВ. Поэтому распространение получили взрывчатые составы в которых нитрогуанидин используется совместно с другими компонентами – плавкими ВВ и полимерами [60], позволяющими относительно легко формовать заряды необходимой конфигурации. С рядом веществ нитрогуанидин образует эвтектические смеси [60]. Также применяя специальные методы кристаллизации удалось получить высокоплотные сферические кристаллы нитрогуанидина позволяющие существенно облегчить формование прессованных зарядов.

Смеси нитрогуанидина с тринитротолуолом (ТНТ) под названием Nigutol применяются, начиная со второй мировой войны и не потеряли актуальность до настоящего времени [61, 62]. Современный легкоплавкий литьевой взрывчатый состав IMX-101, а также состав с добавкой

алюминиевой пудры ALIMX-101, кроме нитрогуанидина содержат 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он в качестве дополнительного малочувствительного ВВ.

Широко представлены нитрогуанидин содержащие взрывчатые составы с полимерными связующими и различными энергоёмкими наполнителями (гексоген, октоген, 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он и др.) – AFX760, 770, 900, 920, 930, [63-66] KS71 [67], MBV1 [68], B-2244 [69], НХ-76, 310 [70] и АТЕХ [71].

Эвтектические смеси нитрогуанидина с нитратами гуанидина, аммония, этилендиамина, аммониевой солью 3,5-динитро-1,2,4-триазола имеют температуры плавления 98-166 °С и также рассматриваются как основа для литьевых взрывчатых составов [72-74].

Находят применение в качестве компонентов ВВ также и некоторые алкилпроизводные нитрогуанидина. Так метилнитрогуанидин образует с нитрогуанидином эвтектическую смесь плавящуюся при 128 °С, которая используется как плавкая основа для литьевых ВВ, например, в смеси с нитратом аммония и алюминием. К таким ВВ относится состав AFX-453, используемый в США для снаряжения авиабомб [75]. Другими подобными взрывчатыми составами являются DEMN и IMX-103, содержащие, кроме нитрогуанидина и метилнитрогуанидина, динитрат этилендиамина и тринитрат диэтилентриамин, IMX-103 от DEMN отличается содержанием гексогена.

Пропилнитрогуанидин с температурой плавления 98,5 °С в настоящее время рассматривается как перспективная основа для литьевых составов [76].

Полученный более 100 лет назад нитрогуанидин до сих пор считается перспективным компонентом малочувствительных взрывчатых смесей превосходящим по детонационным параметрам такие известные малочувствительные ВВ как ТАТБ (1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол) и FOX-12 (динитрамид гуанилмочевины), и находящийся на уровне соединения FOX-7 (1,1-диамино-2,2-динитроэтилен) [77]. Следует отметить, что нитрогуанидин по сравнению с другими известными

малочувствительными ВВ существенно более прост и дешёв в производстве, при практически неограниченной сырьевой базе для его получения.

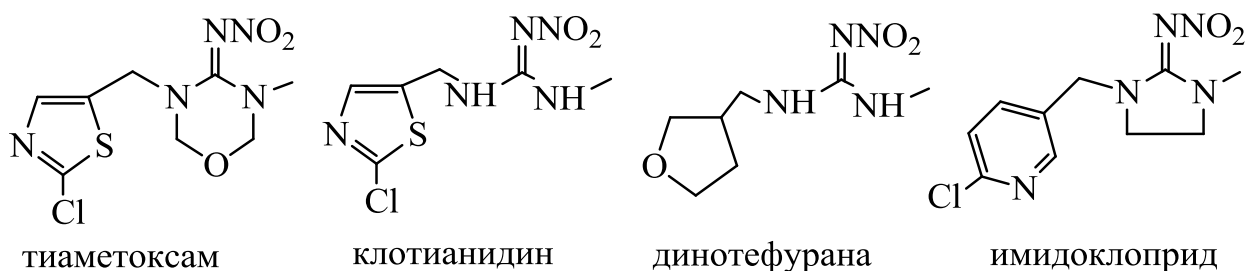
Однако он имеет и ряд недостатков. Кроме проблем с низкоплотными игольчатыми кристаллами, другим недостатком нитрогуанидина как ВВ является относительно низкая теплота взрывчатого превращения (вдвое ниже, чем у стоящего на вооружении в странах НАТО взрывчатого состава В, имеющего близкие детонационные параметры). При этом низкая температура продуктов взрывчатого превращения (что является несомненным достоинством нитрогуанидина при его использовании в порохах и пиротехнических составах) не позволяет эффективно использовать алюминий как добавку для увеличения теплоты взрыва в бинарных смесях. По этой причине во многих странах ведутся поисковые работы по синтезу и исследованию других нитриминов. Целью этих работ является поиск таких соединений, в которых бы, по возможности, сочетались низкая чувствительность к механическим воздействиям и высокие детонационные параметры, присущие нитрогуанидину, с повышенной теплотой взрыва и приемлемыми физико-химическими свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что задача поиска новых нитриминных соединений с заданным комплексом физико-химических и энергетических свойств (для их использования как в составах бризантных, так и метательных ВВ), на сегодняшний день остаётся актуальной, и такие научно-исследовательские работы непрерывно ведутся в большинстве развитых стран.

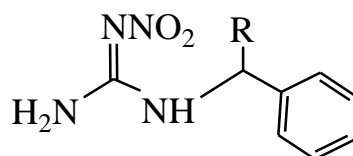
Другой областью практического применения нитриминов является использование этих соединений в качестве биологически-активных веществ: пестицидов, а также ряда лекарственных средств.

Нитрогуанидин и его фенил производные в сельском хозяйстве предлагаются в качестве разноплановых гербицидных средств, улучшающих всходы злаковых культур, повышающих урожайность таких культур как картофель, сахарная свекла, ячмень, пшеница и даже хлопка [78].

Среди производных нитрогуанидина обнаружены соединения, имеющие высокую инсектицидную активность и относящиеся к новому классу инсектицидов – неоникотиноидам [79]. Свое название они получили в связи с тем, что механизм инсектицидного действия этих соединений основан на их способности связываться с никотин-ацетилхолиновыми рецепторами насекомых [80] по тому же механизму, что и известный алкалоид никотин. В этот класс входят такие соединения, как: тиаметоксам, клотианидин, имидоклоприд [79], которые промышленно производятся такими компаниями, как Bayer, Nippon Soda и Syngenta. Перспективными инсектицидами являются производные этих соединений [81-84], а также динотефуран и ряд его производных [85-88].

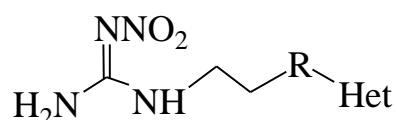


Алкил-, арил- и пиримидил- бензилнитрогуанидины являются ингибиторами синтеза оксидов азота, в [89, 90] приводится сравнение их биологической активности:



где R = 1-, 2-, 3-C₅H₄N; C₃H₅; C₄H₇; C₅H₉; C₆H₁₁; 3-C₄H₃S; C₁₀H₇; C₆H₅

Различные гетероциклические метиламиноалкил- и метилсульфаалкилнитрогуанидины запатентованы как перспективные гистаминные ингибиторы (вещества уменьшающие секрецию желудочного сока) желудочно-кишечного тракта [91-99]:



где: R = CH₂, Het = C₃H₃N₂; R = (CH₂)₂, Het = C₅H₄N; R = SOCH₂, Het = C₃H₂N₂CH₃; R = SCH₂, Het = C₄H₆OCH₂N(CH₃)₂, C₃HSNCH₂N(CH₃)₂, C₈H₄OCH₂N(CH₃)₂, C₃HN₂CH₃, C₄H₃N₂, C₃H₂NS, C₃H₂NO, C₂HN₃CH₃, C₂N₂SCI, C₂N₂SNH₂; R = NHCH₂, Het = C₃H₃N₂, C₄H₃N₂, C₃H₂NS, C₃H₂NO, C₂HN₂SCH₃NH₂

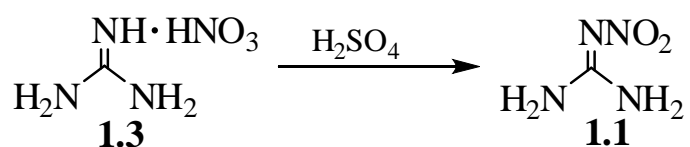
Индолфенилоксазалидин-1-метил-2-нитрогуанидин запатентован как антибактериальный препарат против полирезистентных грамположительных микроорганизмов [99]. В патенте предполагается его активность против таких проблемных возбудителей как метицилин и гликопептид резистентных золотистых стафилококков, ванкомицин резистентных этеракокков, пенициллин и цефалоспарин резистентных пневмококков.

Анализ литературных данных показывает, что начиная с 80-х годов XX века и по настоящее время ведущими мировыми химическими компаниями, проводится целенаправленный синтез нитриминов с целью поиска среди них новых эффективных биологически-активных соединений различного назначения.

1.2 Методы получения нитриминов

1.2.1 Нитрование иминов

Соединение **1.1** впервые получено обработкой нитрата гуанидина (**1.3**) серной кислотой [1]:



Имины по химическим свойствам практически идентичны вторичным аминам, поэтому закономерности нитрования для иминов такие же.

Азотнокислые соли иминов при обработке водоотнимающими агентами, такими как уксусный ангидрид или серная кислота, образуют соответствующие нитримины.

Прямое нитрования концентрированной азотной кислотой возможно лишь для иминов с низкой основностью, тогда как высокоосновные соединения образуют азотнокислые соли и далее не реагируют либо подвергаются деструкции. Однако нитрование возможно при дополнительном использовании серной кислоты, К раствору имина в концентрированной серной кислоте прибавляют азотную кислоту поддерживая низкую температуру внешним охлаждением. Таким способом получают, например, О-алкилнитроизомочевины [100]. При нитровании О-метилизомочевины было показано методом высокоэффективной жидкостной хроматографии образование в реакционном объеме целевого нитропроизводного с выходом 91-99% [101]. При этом более высокие выходы наблюдаются при наличии в серной кислоте серного ангидрида и определенном соотношении реагирующих веществ, условия приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Исследование нитрования О-метилизомочевины

Эквиваленты веществ к сульфату О-метилизомочевины			Концентрация SO ₃ , %	Выход, %
H ₂ SO ₄	HNO ₃	SO ₃		
3	1,5	-	0	90,7
2,3	1,5	0,15	5	91,6
1,76	2,5	0,24	10	94,1
1,8	2,5	0,24	10	96
2,9	1,5	0,1	2,8	98,9

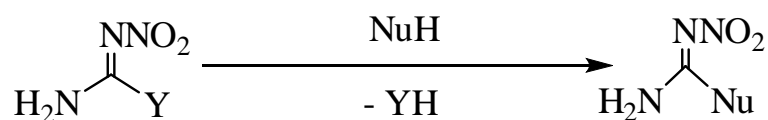
Однако при выделении из реакционной массы выход нитропродукта снижается практически вдвое 50-54% [100].

Нитрованием иминов получено относительно небольшое число соединений, поскольку данный способ требует предварительного получения соответствующих замещённых иминов, что не позволяет выработать

простую универсальную методику получения нитриминов с различными заместителями. Кроме того, как показывают исследования, значительные потери могут быть на стадии выделения целевого продукта из реакционной смеси. Поэтому большинство замещенных производных нитрогуанидина были получены реакциями нуклеофильного замещения.

1.2.2 Реакции нуклеофильного замещения

Одним из широко используемых способов получения замещенных нитрогуанидинов является реакция соединений, в которых уже имеется нитриминный фрагмент, связанный с легкоуходящей при нуклеофильном замещении функциональной группой:



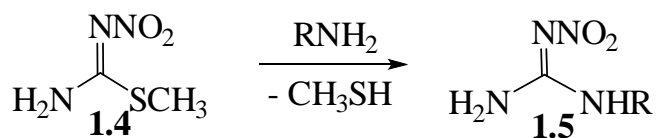
где Y = SR, OR, NHNO₂, N(NO)R, NH₂; Nu - нуклеофильный агент

Наиболее реакционноспособными соединениями в этой реакции являются 1-алкил-1-нитрозо-2-нитрогуанидины, наименьшую реакционную способность показывает нитрогуанидин. В качестве нуклеофильных агентов обычно используются различные аминопроизводные, при этом, чем выше нуклеофильность амина, тем, ожидаемо, выше и его реакционная способность в данной реакции. На скорость реакции оказывает влияние не только природа реагирующих веществ, но и природа растворителя. Например, в работе [102] показано, что скорость реакции анилина с 1-метил-1-нитрозо-2-нитрогуанидином в водно-спиртовых растворах уменьшается при увеличении концентрации этанола и также уменьшается выход целевого продукта. Гомогенность реакционной среды не является обязательным условием, возможно проведение реакций с использованием суспензий исходных веществ, а также дополнительным применением межфазного катализатора [103].

Как было отмечено выше, наиболее реакционноспособными соединениями в реакции нуклеофильного замещения являются 1-алкил-1-нитрозо-2-нитрогуанидины, эти соединения сравнительно легкодоступны и могут быть получены с высокими выходами. Однако эти достоинства обесцениваются тем, что данные соединения являются сильнейшими канцерогенами, работа с которыми представляет значительную опасность [104, 105]. В этой связи, содержащая метилсульфанильную уходящую группу, S-метил-N-нитроизотиомочевина, по-видимому, является наиболее удобным исходным соединением для получения замещённых производных нитрогуанидина. Сам нитрогуанидин хотя и легкодоступен, но имеет более низкую реакционную способность, что ограничивает число получаемых из него производных. Остальные соединения (О-алкил-N-нитроизотиомочевины, динитрогуанидин) по ряду причин представляют меньший интерес в качестве исходных компонентов.

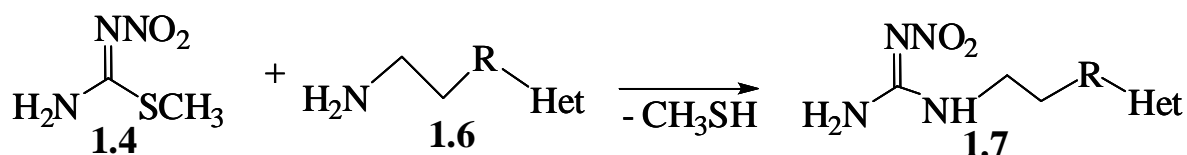
1.2.2.1 S-Метил-N-нитроизотиомочевина

S-Метил-N-нитроизотиомочевина (**1.4**) была впервые получена в 1954 г. и с тех пор широко используется для получения различных производных нитрогуанидина (**1.5**) [106-110]:



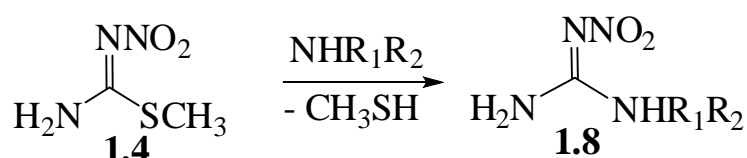
где R = CH₃, C₃H₇, C₄H₉, трет-C₄H₉, (C₂H₅)C₆H₁₂, цикло-C₆H₁₂, CH₂CH₂F, CH₂CHF₂, CH₂CF₃, CH₂CH₂(OH)CH₃, (CH₂)₃O-изо-C₃H₇, (CH₂)₃NH-изо-C₃H₇, (CH₂)₃N(CH₃)₂, (CH₂)₃N(C₂H₅)₂, (CH₂)₂OH, (CH₂)₃OCH₃, CH₂C₆H₅, C₂H₄C₆H₅, C₅H₁₀N₂, C₄H₈N, C₄H₈ON₂, NH₂, (CH₂)₃OH

Реакцией с линейными алкиламинами (**1.6**), содержащими различные гетероциклические заместители, были получены соответствующие производные нитрогуанидина (**1.7**) [91-98]:

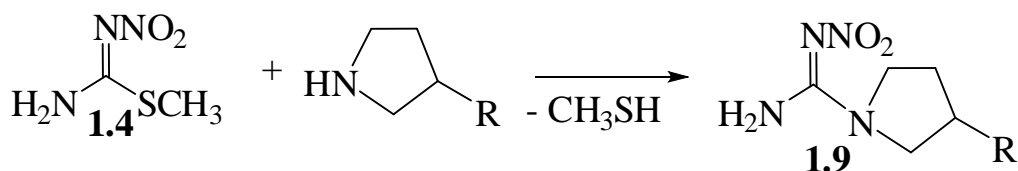


где R = CH₂, Het = C₃H₃N₂; R = (CH₂)₂, Het = C₅H₄N; R = SOCH₂, Het = C₃H₂N₂CH₃; R = SCH₂, Het = C₄H₆OCH₂N(CH₃)₂, C₃HSNCH₂N(CH₃)₂, C₈H₄OCH₂N(CH₃)₂, C₃HN₂CH₃, C₄H₃N₂, C₃H₂NS, C₃H₂NO, C₂HN₃CH₃, C₂N₂SCl, C₂N₂SNH₂; R = NHCH₂, Het = C₃H₃N₂, C₄H₃N₂, C₃H₂NS, C₃H₂NO, C₂HN₂SCH₃NH₂

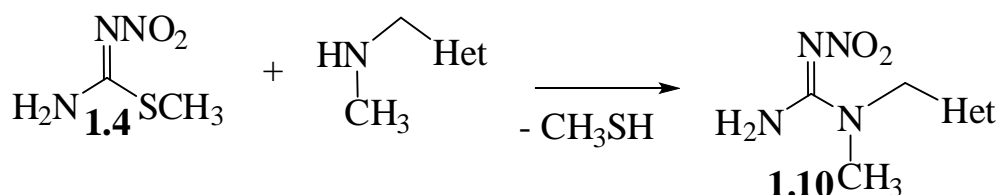
Не только первичные, но и вторичные амины реагируют по метилсульфанильной группе с образованием 1,1-диалкил, нитрогуанилазоциклопентана (**1.8**), нитрогуанил-1-пролина (**1.9**) и 1-метил-1-метиленгетероциклических (**1.10**) нитрогуанидинов [111-114]:



где R₁ = C₂H₅, R₂ = C₂H₅; R₁ = *n*-C₄H₉, R₂ = *n*-C₄H₉



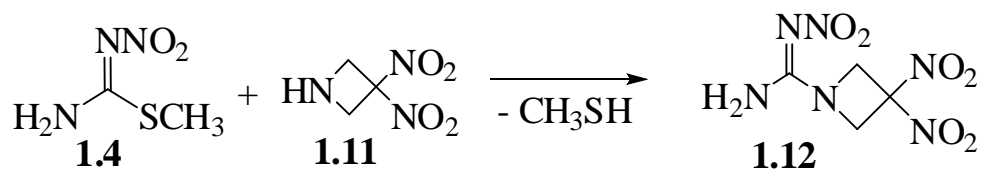
где R = H, COOH



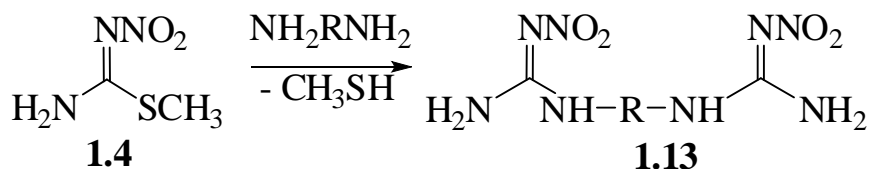
где Het = C₅H₃NCl, C₃HNSCl,

Большинство полученных соединений используются как исходные соединения для синтеза пестицидов.

Реакцией с 3,3-динитроазетидином (**1.11**) получен 1-нитрогуанил-3,3-динитроазетидин (**1.12**) [114] описанный как перспективное энергоемкое вещество:

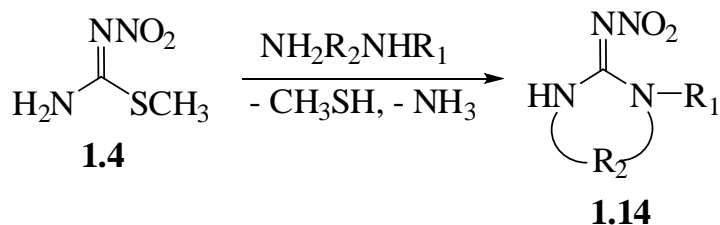


При реакции диаминов с соединением **1.4** возможно образование различных алкильных и аминоклильных биснитрогуанидинов (**1.13**) [106]:



где: R = C₂H₄, C₆H₁₂, C₃H₆NHC₃H₆

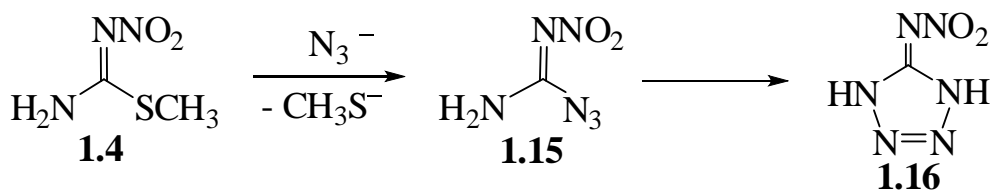
Но в зависимости от условий проведения реакции возможно получение нитриминодiazоциклов, так в реакции с этилендиамином, после нуклеофильного замещения происходит переаминирование, приводящее к образованию 2-нитроиминоимидазолидина. Так же протекают реакции с 2-метилэтилендиамином, 1-алилэтилендиамином, 3-гидроксипропилендиамином и пропилендиамином дающие пяти, шести и семи членные замещенные нитриминодiazоциклы (**1.14**) [115]:



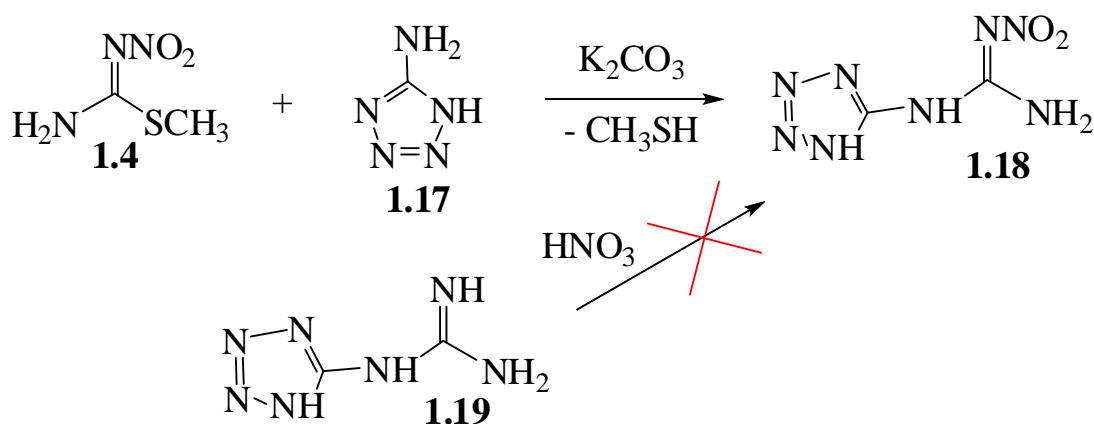
где: R₁ = H, R₂ = C₂H₅, C₂H₅CH₃, C₃H₇, CH₂CH(OH)CH₂; R₁ = CHCH₂, R₂ = C₂H₅

При этом используется небольшой избыток S-метил-N-нитроизотиомочевины, по-видимому, для предотвращения образования бис-(3-нитрогуанидино)alkanов.

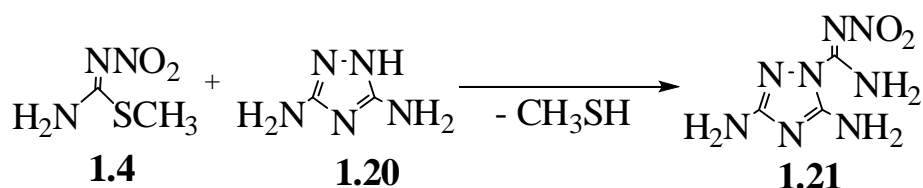
С азид ионом реакция приводит к образованию нитрогуанилазида (**1.15**), который легко циклизуется в нитраминотетразол (**1.16**) [116]:



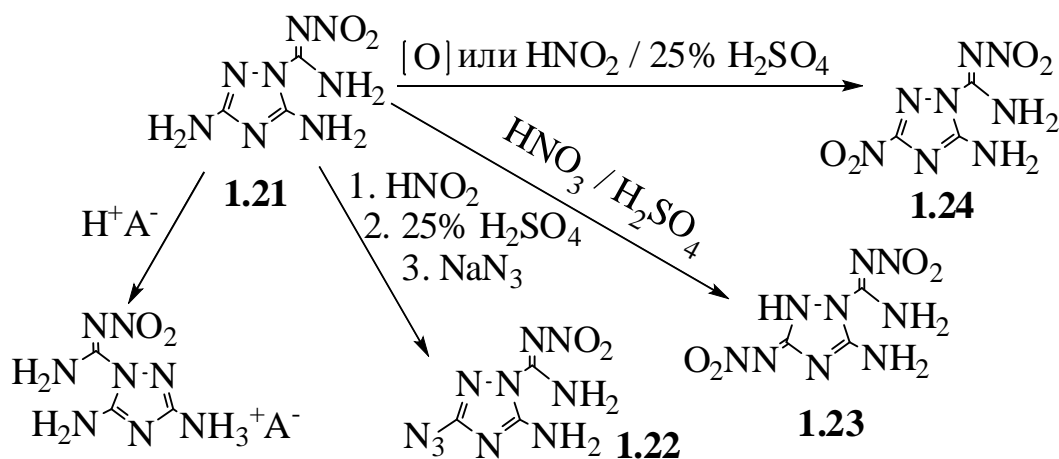
С водным раствором 5-аминотетразола (**1.17**), в присутствии карбоната калия, соединение **7** образует 1-(тетразол-5-ил)-2-нитрогуанидин (**1.18**) [117], который не удалось получить нитрованием 5-гуанилтетразола (**1.19**):



Реакции с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом (**1.20**) протекает по пиррольному атому азота гетероцикла с образованием 1-нитроформамидино-3,5-диамино-1,2,4-триазола (**1.21**):

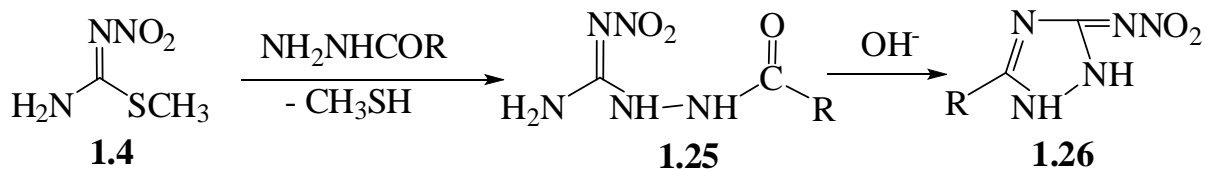


Из этого соединения были получены различные новые энергоёмкие соединения: нитратные (**1.21a**) и перхлоратные (**1.21b**) соли соединения **1.21**, 1-нитроамидино-3-азидо-5-амино-1,2,4-триазол (**1.22**), 1-нитроамидино-3-нитрамино-5-амино-1,2,4-триазол (**1.23**), 1-нитроамидино-3-нитро-5-амино-1,2,4-триазол (**1.24**) [118, 119]:



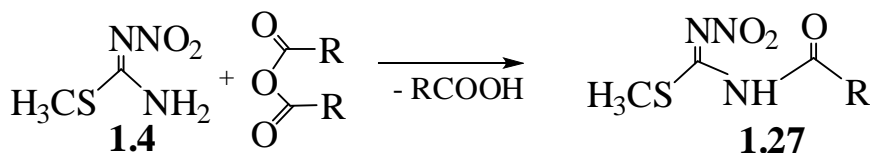
где: $A = NO_3$ (**1.21a**), ClO_4 (**1.21b**)

Реакциями гидразидов карбоновых кислот и дигидразидов дикарбоновых кислот был получен широкий ряд 1-ациламино-3-нитрогуанидинов (**1.25**) и 5-замещенных 3-нитримино-1,2,4-триазолов (**1.26**) [120]:



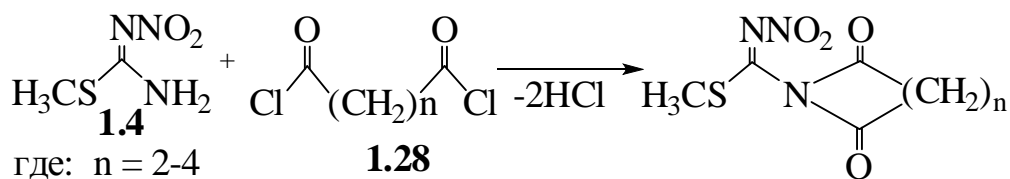
где: R = CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, C₆H₅, *о*-NO₂C₆H₄, *м*-NO₂C₆H₄, *п*-NO₂C₆H₄, *м*-ClC₆H₄

Ацилпроизводные S-метил-N-нитроизотиомочевины (**1.27**) получены действием ангидридов уксусной [112] и изобутановой кислот [121]:

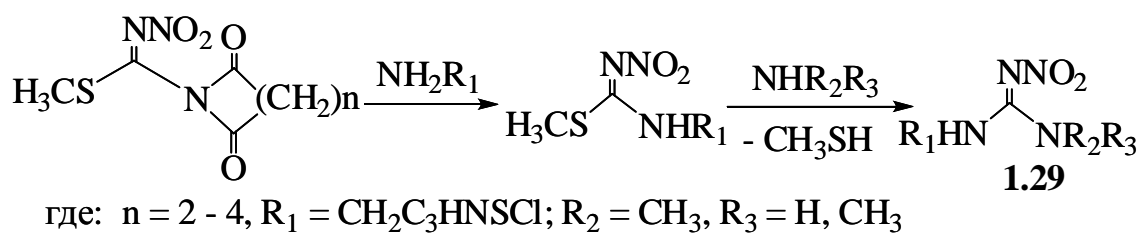


где R = CH₃, *изо*-C₃H₇

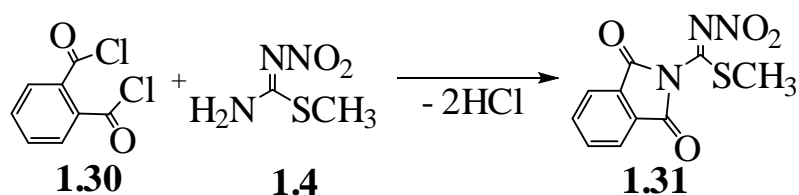
С хлорангидами дикарбоновых кислот (**1.28**) (хлорангидридом янтарной кислоты, хлорангидридом глутаровой кислоты и хлорангидридом адипиновой кислоты) протекает ацилирование по аминогруппе [122, 123] с образованием гетероцикла:



Полученные ацильные производные используются в последующих реакциях нуклеофильного замещения для получения дизамещенных несимметричных нитрогуанидинов (**1.29**). При этом были выделены промежуточные соединения, в которых первоначальное замещение происходит не по метилсульфанильной группе, а по ацилированной аминогруппе [122]:

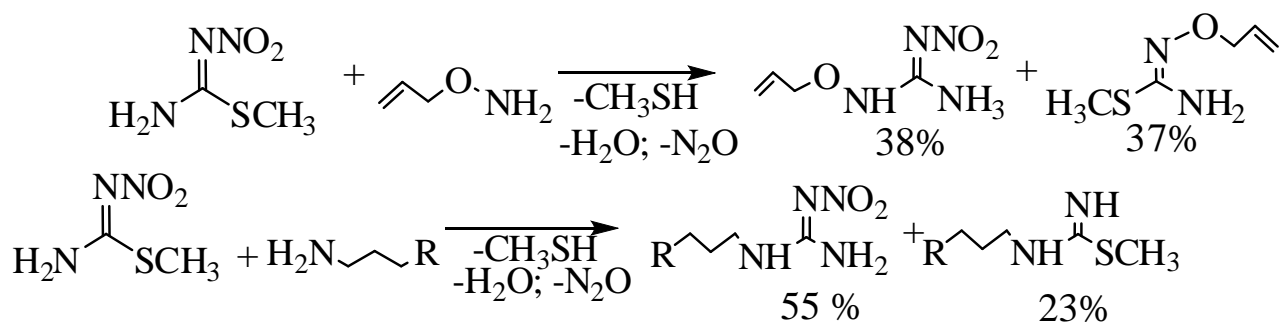


Хлорангидрид фталевой кислоты (**1.30**) реагирует с соединением **7** по аминогруппе с образованием S-метил-N-нитро-N'-фталилизотиомочевины (**1.31**) [86, 122]:



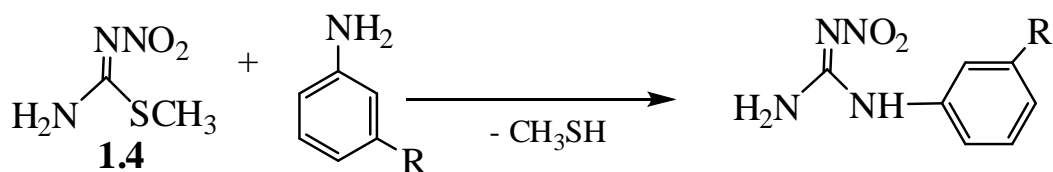
Аналогично протекает реакция с хлорангидридом цис-1,2-циклогександикарбоновой кислоты.

В подавляющем большинстве случаев реакция нуклеофильного замещения протекает по метилсульфанильной группе. Однако с некоторыми аминопроизводными известны случаи конкурирующего замещения нитриминной группы [124, 125]:



где: $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NHBoc})\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$

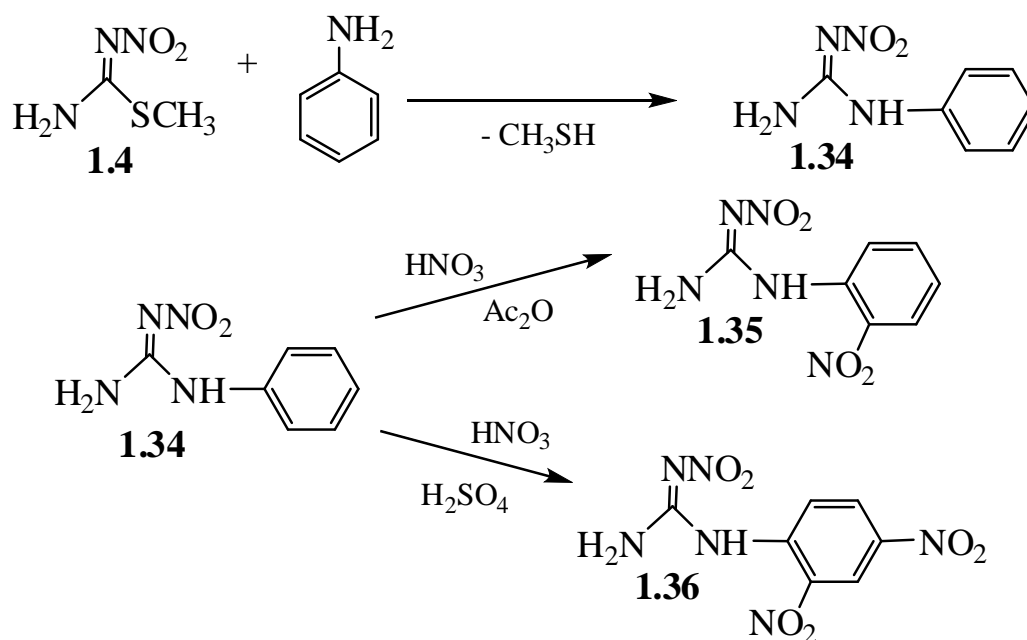
Реакции с *m*-аминотолуолом (**1.32**) и с 2-гуанидино-4-(3-аминофенил)тиазолом (**1.33**) идут так же как и с алифатическими аминами.



где: $\text{R} = \text{CH}_3$ (**1.32**), $\text{C}_3\text{HNSNHC}(\text{NH}_2)_2$ (**1.33**)

При наличии двух атакующих групп в 2-гуанидино-4-(3-аминофенил)тиазоле, реакция прошла по амину связанному с бензольным кольцом, а не по аминам гуанидина [106, 126].

Реакцией с анилином получен 1-фенил-2-нитрогуанидин (**1.34**), нитрованием которого синтезированы энергоемкие моно (**1.35**) и динитропроизводные 1-фенил-2-нитрогуанидина (**1.36**) [127-131]:



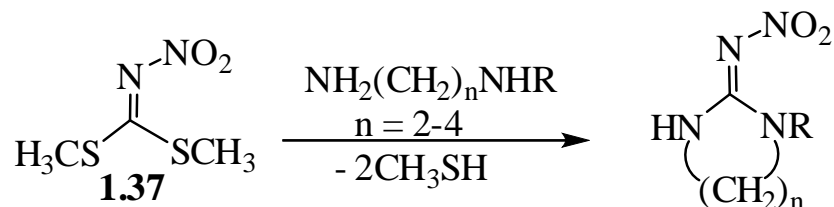
Также в реакцию нуклеофильного замещения вступает *m*-нитроанилин, тогда как *o*- и *n*- производные с S-метил-N-нитроизотиомочевинной не реагируют.

1.2.2.2 S,S'-Диметил-N-нитроимиодитиокарбонат

Перспективным исходным соединением для получения замещенных нитрогуанидинов является S,S'-диметил-N-нитроимиодитиокарбонат (**1.37**), содержание двух легко уходящих метилсульфанильных групп потенциально позволяет получать несимметричные дизамещенные производные нитрогуанидина. Впервые это соединение было описано в 1995 г в качестве исходного соединения для получения ряда неоникотиноидов [132].

Поскольку соединение получено относительно недавно, то количество публикаций по его реакционной способности на сегодняшний день невелико.

Реакцией с алифатическими диаминами получены циклические алкилпроизводные нитрогуанидина, патентуемые как пестициды и синтоны для них [79,132]:



где: R = H при n = 2, 3, 4; R = CH₃, CH₂C₅H₃NCl при n = 2

Количественные выходы и отсутствие побочных реакций, по-видимому, обусловлены медленной стадией замещения первой метилсульфанильной группы и последующей быстрой стадией замещения второй метилсульфанильной группы по схеме 1.

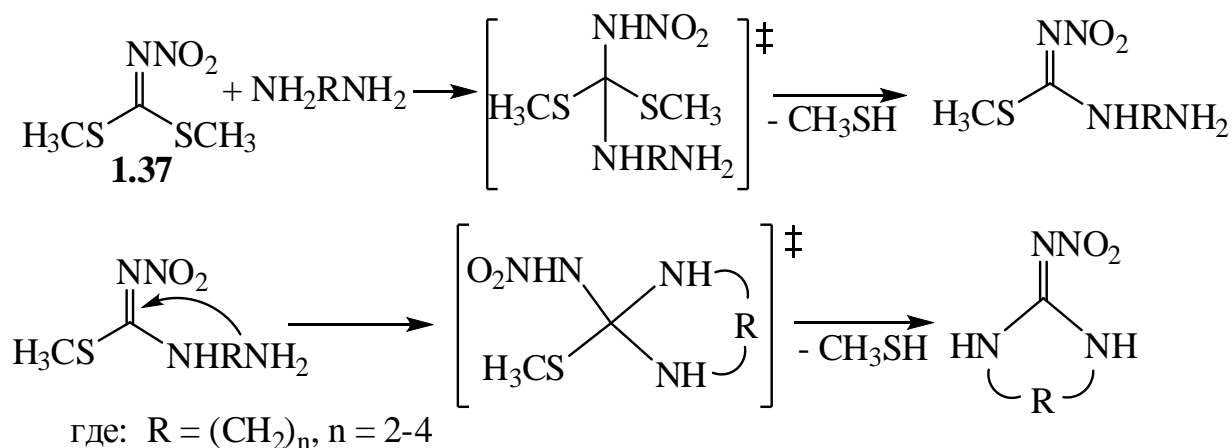
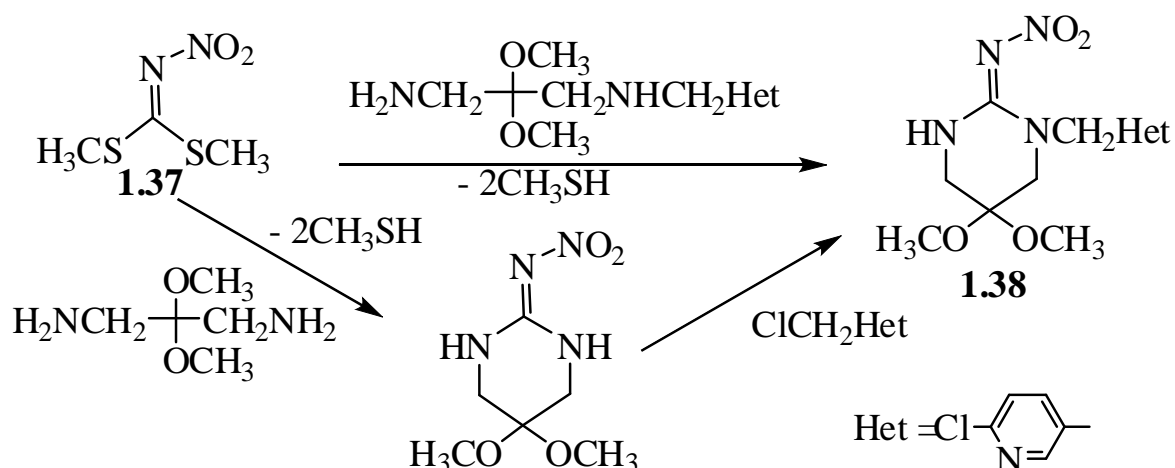
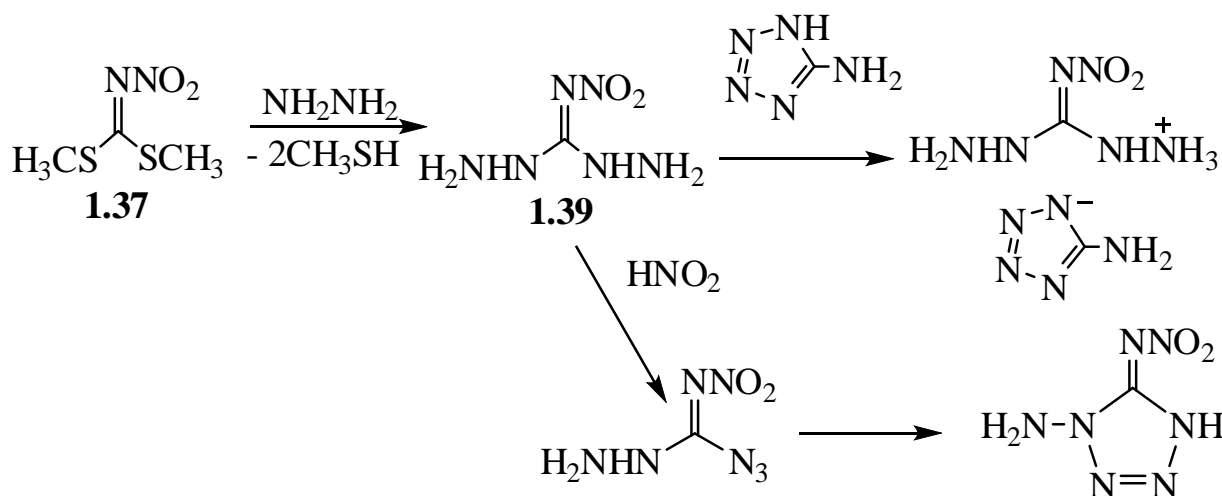


Схема 1

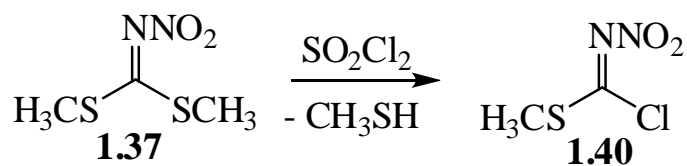
Описано два пути синтеза 1-(-6-хлор-3-метилпиридин)-2-нитроимино-5,5-диметокси-1,4,5,6-тетрагидро-пиримидина (**1.38**) [133]:



Стоит так же отметить интересный опыт синтеза энергоёмких соединений реакцией соединения **1.37** с гидразином [134]. При этом впервые удалось получить 1,3-диамино-2-нитрогуанидин (**1.39**), из которого были получены другие энергоёмкие соединения содержащие нитриминную группу:

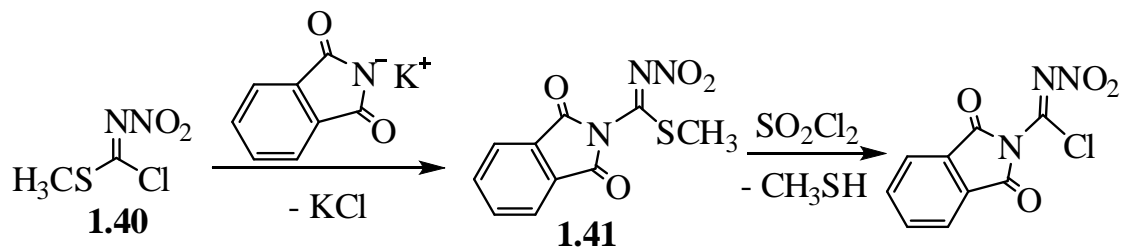


Замещение метилсульфанильных групп протекает не только с аминами. В реакции с многократным избытком хлористого сульфурла при комнатной температуре получен S-метил-N-нитроимидотиохлорокарбонат (**1.40**) [135]:



С калиевой солью фталимида соединение **1.40** реагирует с замещением атома галогена. В образовавшемся S-метил-N-нитро-1,3-диоксоизоиндол-2-

имидотиокарбонате (**1.41**) метилсульфанильная группа также может быть замещена на хлор под действием хлористого сульфурила. Это замещение протекает с существенно меньшей скоростью, чем в исходном соединении **1.40**, время реакции возрастает в три раза:



Таким образом, дальнейшее изучение реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в реакциях нуклеофильного замещения является перспективным направлением исследований, позволяющим ожидать получения новых нитриминных соединений, содержащих различные функциональные группы.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1 Методы синтеза S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната, его строение и некоторые свойства

S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат (**2.1**) может быть получен различными путями по схеме 2.

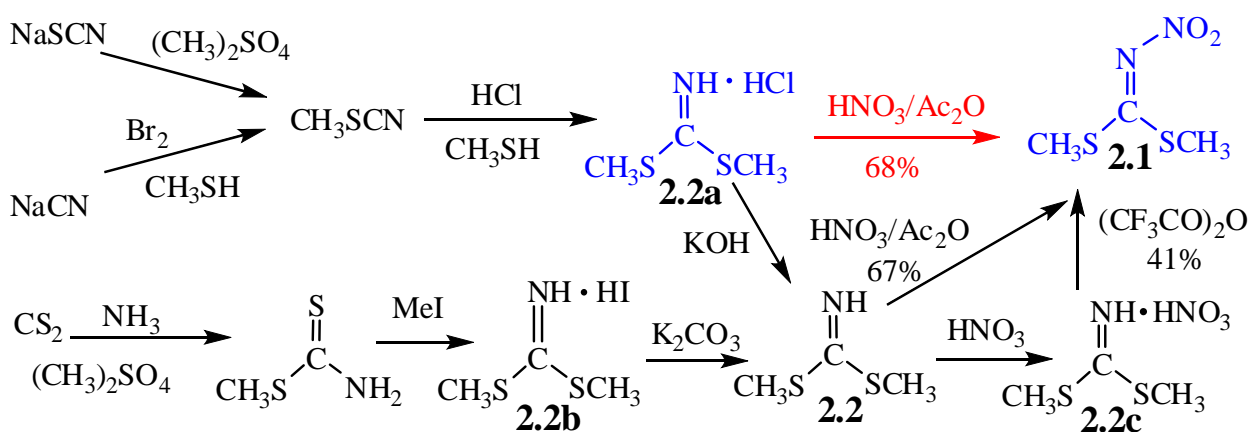


Схема 2

Во всех случаях предварительно необходимо синтезировать галогенводородные соли S,S'-диметилимидодитиокарбоната (**2.2a-c**). Самый простой метод получения гидрохлоридной соли (**2.2a**) это взаимодействие роданистого метила с меркаптаном с последующей обработкой реакционного раствора хлористым водородом. В литературе описано нитрование S,S'-диметилимидодитиокарбоната (**2.2**) (получаемого реакцией нейтрализации гидрохлоридной соли) азотной кислотой в уксусном ангидриде, или нитрование в трехфторуксусном ангидриде азотнокислой соли S,S'-диметилимидодитиокарбоната (**2.2c**). Нами была предложена другая методика получения соединения **2.1**, нитрованием азотной кислотой в уксусном ангидриде непосредственно соединения **2.2a**, что позволяет сократить цепочку реакций, и при этом выход продукта выше, чем в других методиках.

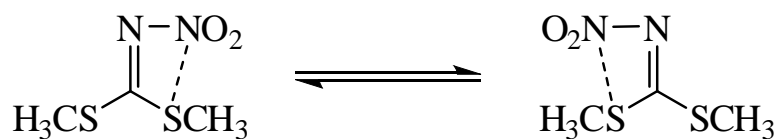
Выделяющийся в ходе последующего синтеза нитримин метилмеркаптан может быть возвращен на стадию получения соединения

2.2a, что позволяет сделать замкнутый цикл использования метилмеркаптана и исключить необходимость его утилизации.

Соединение **2.1** представляет из себя белое кристаллическое вещество с температурой плавления 65 °С, мало растворимо в воде, хорошо растворяется в органических растворителях.

В спектре ЯМР ^1H (раствор ДМСО- d_6), при комнатной температуре протоны метилсульфанильных групп не эквивалентны и проявляются в виде двух уширенных синглетов при 2,62 и 2,66 м.д. Центральный атом углерода в спектре ^{13}C проявляется при 187,1 м.д., а сигналы атомов метильных групп при 16,3 и 16,9 м.д. В спектре ^{15}N проявляются сигналы от обоих атомов азота –18,1 м.д. азота нитрогруппы NNO_2 и –53,1 м.д. азота иминовой группы C=NNO_2 (химические сдвиги относительно нитрометана ^{15}N).

Сигналы в области 2,62 и 2,67 м.д. в спектре ЯМР ^1H при температуре 23 °С говорят о не эквивалентности метилсульфанильных групп, а при повышении температуры раствора (40 °С) достигается точка коалесценции, сигналы протонов в спектре ^1H сливаются в один узкий синглет при 2,64 м.д. Сигналы атомов углерода метильных групп в спектре ^{13}C также выходят в виде синглета при 16,5 м.д. Данный характер изменения спектров можно объяснить наличием вырожденного двухпозиционного обмена в растворе:



Аналогичные двухпозиционные обмены ранее наблюдались для многих соединений с атомом азота в состоянии sp^2 -гибридизации, в частности, для производных гуанидина [136] и для нитрогуанидина [49].

В электронном спектре соединения **2.1** проявляются два пика поглощения с максимумами при 210 и 307 нм, $\lg \epsilon$ 3.82 и 4.18, соответственно, спектр представлен на рисунок 1(а). Зависимость оптической плотности от концентрации соединения **2.1** подчиняется закону поглощения Бугера-Ламберта-Бера, рисунок 1 (б). Это позволяет количественно

определять содержание соединения **2.1** в реакционном растворе при протекании реакции.

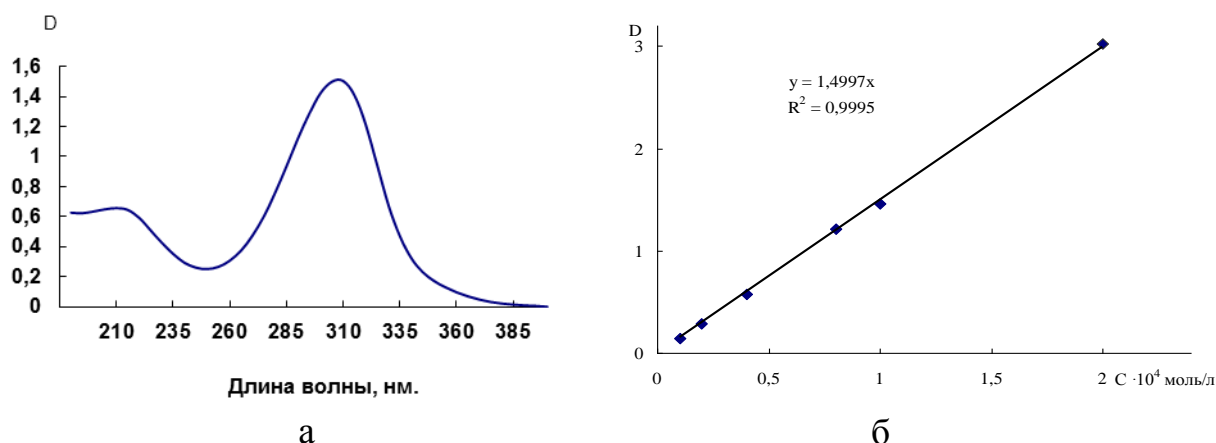


Рисунок 1 – Электронный спектр соединения **2.1** при $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (а) и зависимость оптической плотности от концентрации раствора (б).

Перекристаллизация соединения **2.1** из этанола позволяет получать кристаллы высокого качества, пригодные для рентгеноструктурного исследования (рисунок 2). Молекула имеет плоскую геометрию (за исключением атомов водорода метильных групп), сумма валентных углов атомов C(1) и N(1) составляет 360° . Значения длин связей и валентных углов в молекуле представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Длины d и углы ω валентных связей в молекуле **2.1**

Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
N(1)–N(2)–C(1)	117,3(2)	C(1)–S(2)–C(3)	102,9(1)
N(2)–C(1)–S(1)	128,5(2)	N(2)–N(1)–O(1)	122,1(2)
N(2)–C(1)–S(2)	115,9(2)	N(2)–N(1)–O(2)	114,0(2)
S(1)–C(1)–S(2)	115,6(1)	O(1)–N(1)–O(2)	123,8(2)
C(1)–S(1)–C(2)	103,3(1)		
Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
N(1)–N(2)	1,395(3)	S(1)–C(2)	1,792(3)
N(2)–C(1)	1,312(3)	S(2)–C(3)	1,790(3)
C(1)–S(1)	1,734(3)	N(1)–O(1)	1,222(2)
C(1)–S(2)	1,729(3)	N(1)–O(2)	1,218(2)

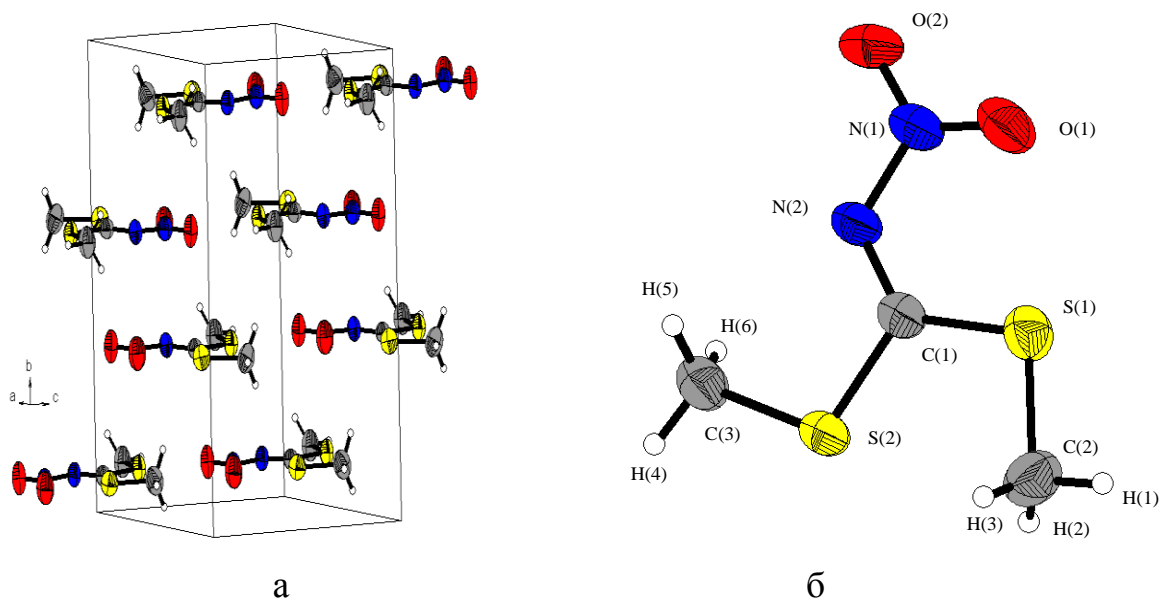


Рисунок 2 – Упаковка молекул в кристаллической решетке (а) и молекулярное строение (б) соединения **2.1**.

Обращает на себя внимание укороченное расстояние между атомами S(1)...O(1) 2,586 Å, что существенно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3,13 Å) и свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между атомами серы и кислорода (электростатическое притяжение разноименных зарядов атомов серы и кислорода).

Аналогичное взаимодействие ранее наблюдалось для схожей по строению и реакционной способности (в реакциях нуклеофильного замещения) S-метил-N-нитроизотиомочевины (расстояние S(1)...O(1) 2,572 Å), а также для других соединений, у которых нитриминная группа $>\text{C}=\text{NNO}_2$ непосредственно связана с атомом серы [137, 138].

При этом, несмотря на наличие специфического взаимодействия S...O для одной из метилсульфанильных групп, длины обеих связей $\text{CH}_3\text{S}-\text{C}$ в молекуле имеют близкие значения, 1,734(3) и 1,729(3) Å, поэтому судить о реакционной способности соединения **2.1** по рентгеноструктурным данным сложно.

В кристалле, каких-либо значительных межмолекулярных взаимодействий не выявлено. Это подтверждается относительно низкой температурой плавления вещества (65 °С), признак невысокой энергии кристаллической решётки.

Учитывая низкую растворимость соединения **2.1** в воде при проведении реакций нуклеофильного замещения необходимо использовать органические растворители или их водные растворы. С другой стороны известно, что подобные реакции протекают с наибольшей скоростью и максимальным выходом конечных продуктов в водной среде [139]. Для выполнения этих взаимоисключающих требований при проведении синтезов мы использовали в качестве растворителя водный раствор этанола.

Поэтому нами был предварительно изучен гидролиз соединения **2.1**, при его максимально возможной концентрации в водном растворе (0,01 моль/л), для подбора оптимального времени выдержки, при котором более вероятно протекание реакции, а не его разложение.

Реакция гидролиза водных растворов соединения **2.1** в интервале температур от 80 до 95°С описывается кинетическим уравнением первого порядка (рисунок 3).

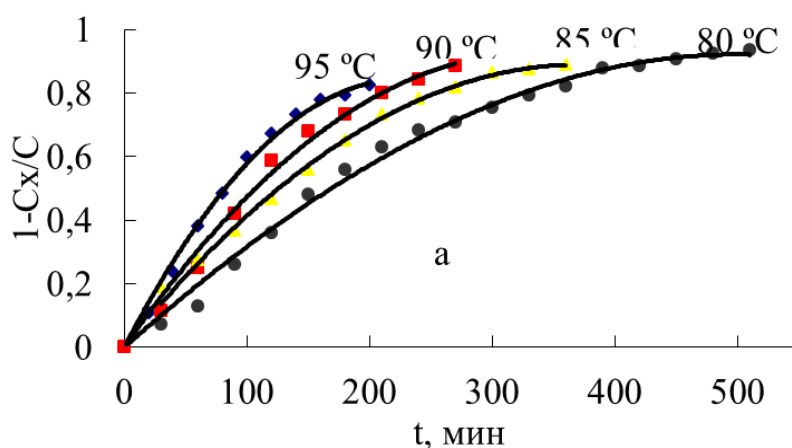


Рисунок 3 – Зависимость степени гидролиза соединения **2.1** от времени при различных температурах.

Значения констант скорости реакции и вычисленные по ним значения наблюдаемых активационных параметров приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Кинетические и активационные параметры гидролиза соединения **2.1**.

T, °C	80	85	90	95
$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	0,92	1,07	1,27	1,48
$\tau_{1/2}, \text{мин.}$	139	108	91	78
$E_a = 34,9 \pm 1,2 \text{ кДж/моль}; \lg A = 1,12 \pm 0,18; R = 0,999.$				

Так же в таблице приведены значения периода полупревращения вещества, позволяющие оценивать допустимое время нахождения вещества в водном растворе при проведении реакций нуклеофильного замещения. Обращают на себя внимание низкие значения активационных параметров, что обычно характерно для ионных реакций. Также это может быть следствием многостадийности гидролиза, а сами полученные значения активационных параметров будут эффективными, не относящимися к какой либо конкретной стадии. Гидролиз может протекать через промежуточные соединения, изображенные на схеме 3.

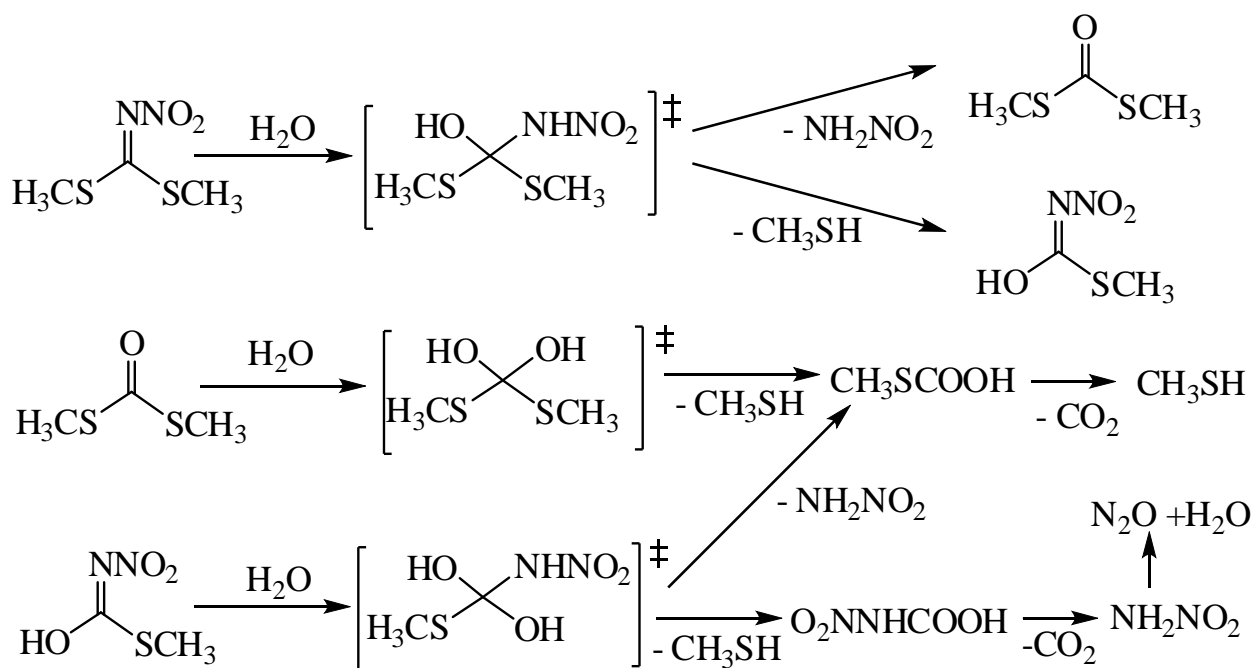


Схема 3

Из исследования гидролиза соединения **2.1** можно сделать выводы о гидролитической стабильности, так используемые для большинства синтезов водно-спиртовые растворы кипят в диапазоне температур 80-85 °С, для данных температур время полупревращения составляет порядка двух часов, поэтому время выдержки реакционной смеси не должно превышать 2 часов. В противном случае гидролиз внесет значительный вклад в уменьшение концентрации соединения **2.1** и снизится выход целевого продукта.

2.2 Реакции нуклеофильного замещения метилсульфанильных групп в S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонате

2.2.1 Реакция с гидроксид анионом

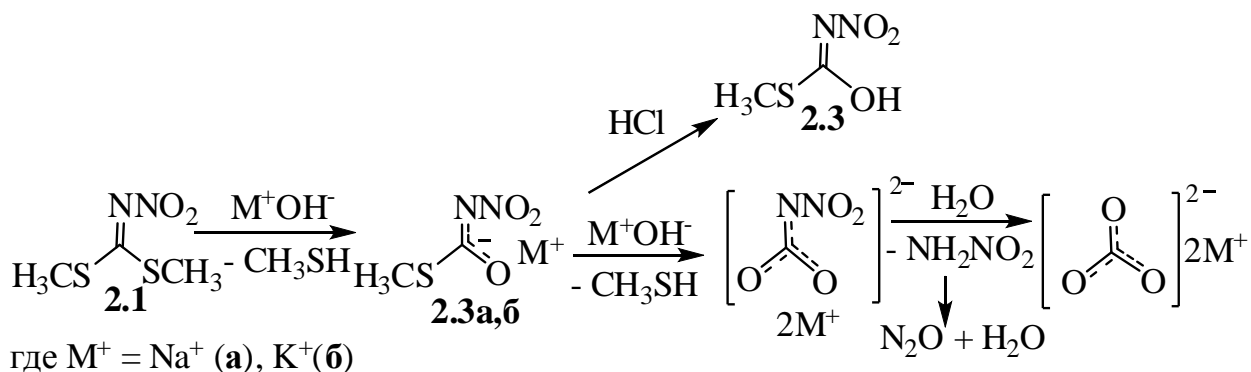
К раствору соединения **2.1** в этаноле прибавляли водный раствор с расчетным количеством гидроксида натрия и нагревали реакционный раствор до кипения.

Одним из продуктов реакции является карбонат натрия, выход которого зависит от мольного соотношения между соединением **2.1** и гидроксидом натрия. Увеличение концентрации щёлочи и времени реакции приводит к возрастанию выхода карбоната натрия. Так, при мольном соотношении компонентов 1:2 единственным выделенным продуктом реакции, через 2 часа после начала реакции, оказался карбонат натрия. При мольном соотношении компонентов в диапазоне от 1:1 до 1:2 было выделено соединение имеющее максимум поглощения в УФ-области при 280 нм, которое оказалось ранее неизвестной натриевой солью S-метил-N-нитротииокарбамата (**2.3a**). Также вместе с солью **2.3a** и карбонатом натрия из реакционной среды был выделен не прореагировавший исходный **2.1**.

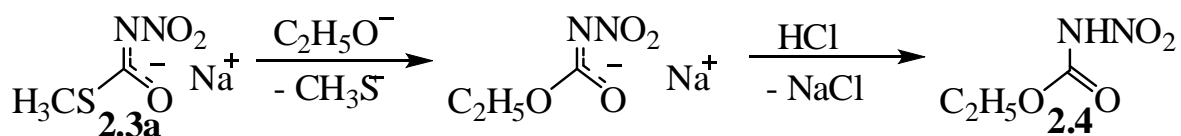
Аналогичным образом из соединения **2.1** и гидроксида калия была получена калиевая соль S-метил-N-нитротииокарбамата (**2.3b**).

Свободный S-метил-N-нитротииокарбамат (**2.3**) легко выделяется

количественно из его солей действием соляной кислоты в ацетоне, с последующей фильтрацией от хлоридов солей и упариванием фильтрата:



При замене 95%-ного спирта на абсолютный этанол образование соли **3a** не происходит, однако кроме карбоната натрия из реакционного раствора было выделено соединение имеющее максимум поглощения в УФ-спектре при 260 нм. Соединение было идентифицировано как натриевая соль этилового эфира нитрокарбаминовой кислоты из которой свободный нитроуретан (**4**) был выделен действием соляной кислоты на реакционный раствор:

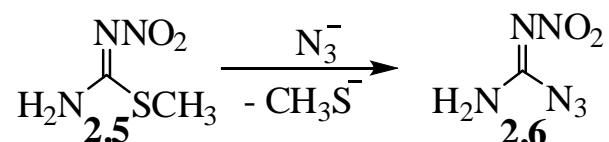


Образование солей соединения **2.3** свидетельствует о том, что реакция щелочного гидролиза соединения **2.1** протекает через нуклеофильное замещение метилсульфанильной группы анионом гидроксида. Образование карбонатов объясняется замещением второй метилсульфанильной группы, вероятно, с промежуточным образованием гидролитически неустойчивой соли нитрокарбаминовой кислоты, гидролиз которой в итоге и приводит к карбонату.

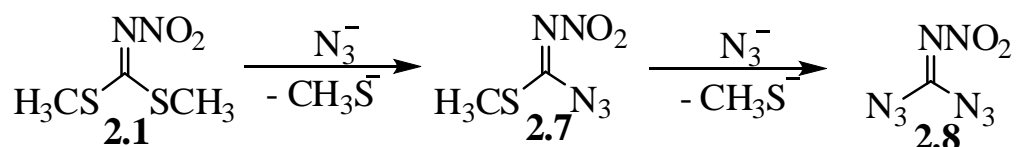
В абсолютном этаноле реакция со щелочью, вероятно, также протекает с первичным образованием соли соединения **2.3**. Последующее нуклеофильное замещение второй метилсульфанильной группы этилат анионом объясняет образование соли соединения **2.4**.

2.2.2 Реакция с азид ионом

Известно, что реакция S-метил-N-нитроизотиомочевины (**2.5**) с азидом натрия приводит к замещению метилсульфанильной группы и образованию нитрогуанилазида (**2.6**) [140]:



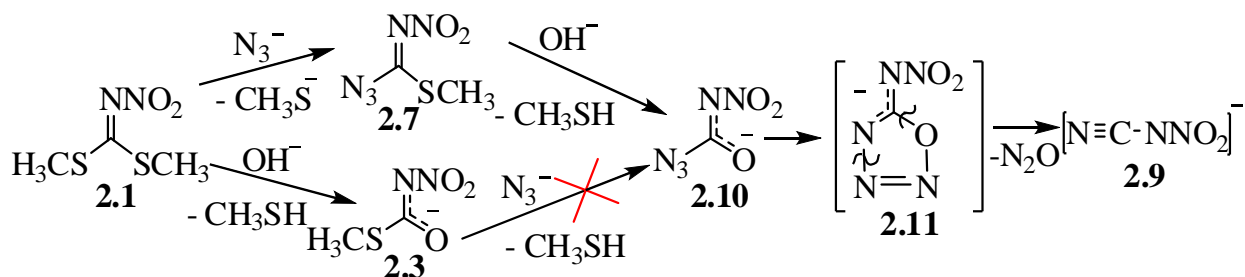
Поэтому в аналогичной реакции с **2.1** мы ожидали получить продукт монозамещения (**2.7**), либо диазидонитримин (**2.8**):



Однако оказалось, что реакция протекает иначе, и кроме продуктов щелочного гидролиза соединения **2.1** (соли соединения **2.3** и карбонат натрия) неожиданно был выделен нитроцианамид (**2.9**) натрия.

Образование соли **9** можно объяснить следующим образом, на первой стадии происходит нуклеофильное замещение одной метилсульфанильной группы и образование моноазидопроизводного (**2.7**). При этом азид натрия является солью слабой кислоты и сильного основания и в водном растворе создает основную среду.

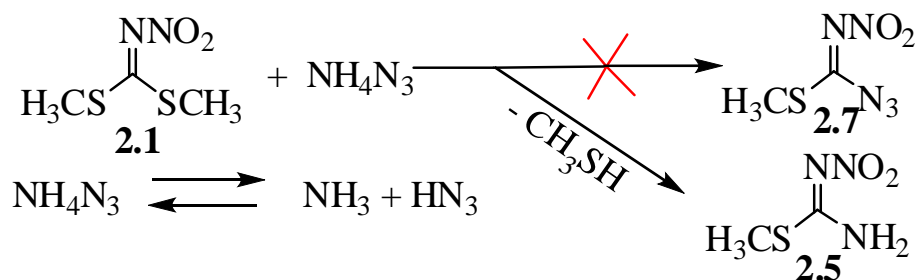
Замещение метилсульфанильной группы моноазидопроизводного действием гидроксид аниона приводит к образованию промежуточного аниона азидо-N-нитроформамида (**2.10**). Последнее соединение, по аналогии с циклизацией нитрогуанилазида в основной среде в 5-нитриминотетразол, также, вероятно циклизуется в 5-нитримино-1-оксо-2,3,4-триазол (**2.11**). Этот ранее не описанный гетероцикл неустойчив и при его разложении с выбросом молекулы N₂O образуется стабильный анион соединения **2.9**.



Другой возможный путь образования этого гетероцикла, а именно азидирование, также образующегося в ходе реакции, соединения **2.3** был исключен. Отдельно проведенные опыты показали, что соединение **2.3** с азидом натрия в сходных условиях не реагирует.

Таким образом, при реакции соединения **2.1** с азидом натрия, кроме непосредственно азидирования, параллельно протекает щелочной гидролиз.

Для уменьшения основности раствора была проведена реакция с азидом аммония в растворе метанола. Однако к успеху это не привело. Единственным продуктом реакции оказалось соединение **2.5**:

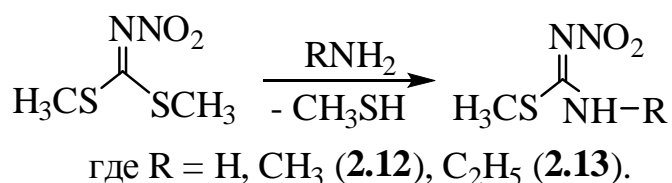


Образование последней можно объяснить распадом азида аммония на азотистоводородную кислоту и аммиак с последующей реакцией аммиака с соединением **2.1**.

2.2.3 Реакция с алифатическими аминами

Реакция соединения **2.1** с аммиаком, при определенных условиях, протекает по одной метилсульфанильной группе с образованием S-метил-N-нитроизотиомочевины. Так же протекает реакция с алкиламинами при комнатной температуре в спиртовых растворах, так, например, с метиламином образуется продукт замещения одной метилсульфанильной

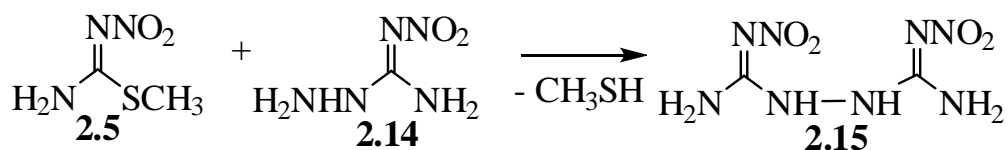
группы S,N-диметил-N'-нитроизотиомочевина (**2.12**), которая выпадает из реакционного раствора и не реагирует с оставшимся в реакционном объеме метиламином.



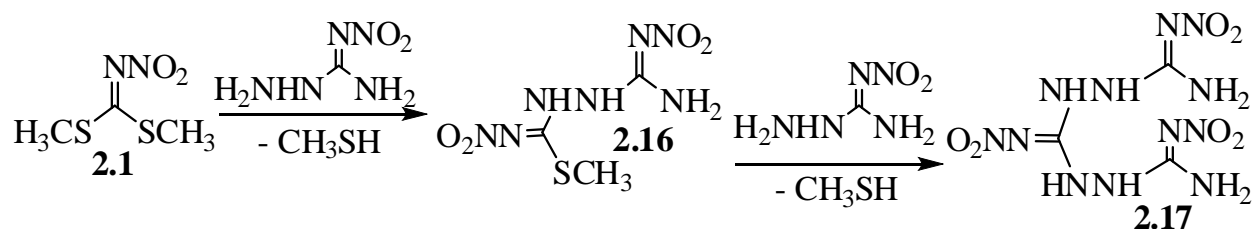
В реакции с этиламином образующаяся S-метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевина (**2.13**) хорошо растворима в этаноле и не выпадает из реакционного раствора. Тем не менее, при двукратном избытке этиламина и комнатной температуре замещение второй метилсульфанильной группе не протекает, что позволяет использовать в реакции избыток этиламина, который затем испаряется вместе с этанолом. Выход обоих продуктов количественный. Соединение **2.12** ранее было описано в литературе [83].

2.2.4 Реакция с аминонитрогуанидином

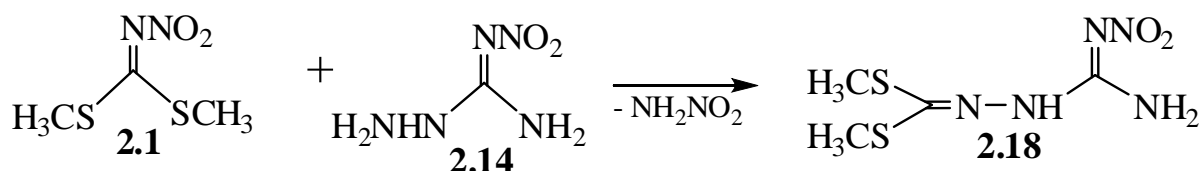
По литературным данным реакция соединения **2.5** с аминонитрогуанидином (**2.14**) приводит к образованию 1,5-динитробигуанидину (**2.15**) [141]:



По аналогии мы ожидали получить из соединения **2.1** продукты моно (**2.16**) и/или дизамещения (**2.17**) метилсульфанильных групп:



Неожиданно единственным продуктом реакции оказался ранее неописанный нитрогуанилгидразон S,S'-диметилдитиокарбонат (**2.18**):



Такой необычный ход реакции, с замещением нитрогруппы и образование соединения **2.18** подтверждается масс спектроскопией и ЯМР спектроскопией ^1H и ^{13}C , а строение соединения однозначно доказано рентгеноструктурным анализом, рисунке 4, длины и углы валентных связей представлены в таблице 6.

Попытка замещения метилсульфанильных групп в соединении **2.18** действием гидроксида калия к успеху не привела. В результате реакции образуется только калиевая соль нитрогуанилгидразона $\text{S,S}'$ -диметилдитиокарбоната (**2.18a**). Даже при многократном избытке щелочи в кипящем растворе дальнейшей реакции не протекало, после подкисления реакционного раствора был вновь количественно выделен исходный **2.18**.

Таблица 6 – Длины d и углы ω валентных связей в соединении **2.18**

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$
N(1)-N(2)	1,337(3)	C(2)-S(1)	1,754(3)
C(1)-N(2)	1,360(3)	C(2)-S(2)	1,747(3)
C(1)-N(3)	1,317(3)	S(1)-C(3)	1,794(3)
C(1)-N(4)	1,337(2)	S(2)-C(4)	1,795(3)
N(4)-N(5)	1,387(3)	N(1)-O(1)	1,244(2)
C(2)-N(5)	1,287(2)	N(1)-O(2)	1,239(3)
Угол	$\omega, ^\circ$	Угол	$\omega, ^\circ$
N(1)-N(2)-C(1)	119,4(2)	N(5)-C(2)-S(2)	119,5(1)
N(2)-C(1)-N(3)	114,8(2)	S(1)-C(2)-S(2)	117,6(1)
N(2)-C(1)-N(4)	125,8(2)	C(2)-S(1)-C(3)	102,9(1)
N(3)-C(1)-N(4)	119,4(2)	C(2)-S(2)-C(4)	117,6(1)
C(1)-N(4)-N(5)	117,9(1)	N(2)-N(1)-O(1)	124,0(2)
N(4)-N(5)-C(2)	115,4(1)	N(2)-N(1)-O(2)	115,5(2)
N(5)-C(2)-S(1)	122,9(1)	O(1)-N(1)-O(2)	120,5(2)

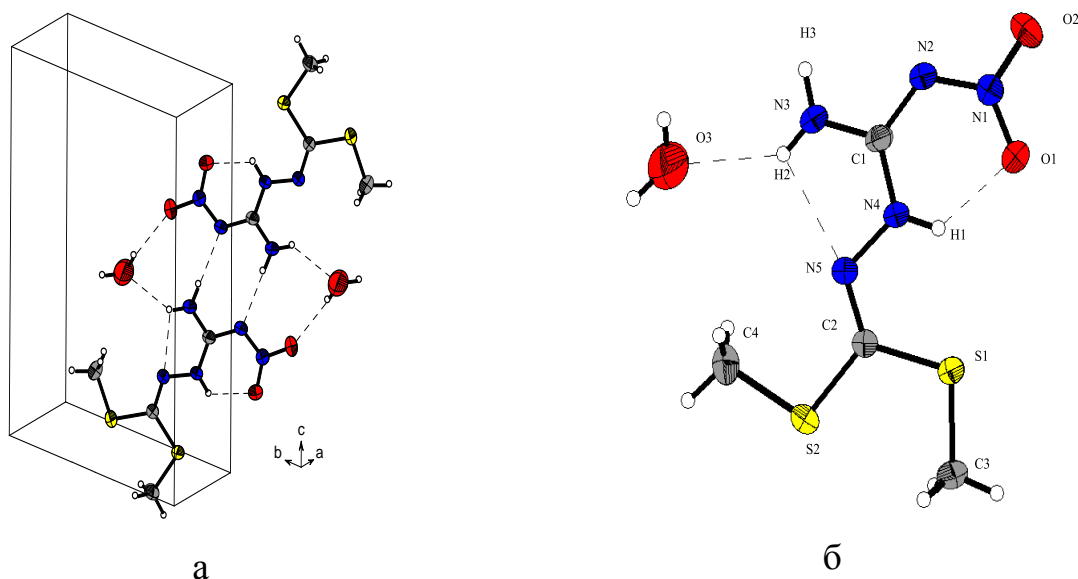


Рисунок 4 – Упаковка молекул в кристаллической решетке (а) и молекулярное строение (б) моногидрата соединения **2.18**.

Молекула соединения **2.18** имеет геометрию близкую к планарной (за исключением атомов водорода метильных групп), сумма валентных углов у атомов C(1), C(2) и N(1) равна 360° (Рис. 4). Как и у других нитриминов длины связей C-N, N-N и N-O в нитрогуанильном фрагменте имеют промежуточное значение между значениями, характерными для соответствующих одиночных и двойных связей [142], что указывает на делокализацию π -электронной плотности в молекуле. Формально двойная связь C(1)–N(2), в действительности, является самой длинной связью C–N в нитрогуанильном фрагменте молекулы.

Следствием сквозного сопряжения в соединении **2.18** является заметно укороченные значения длин связей C–SCH₃ (1,747(3) и 1,754(3) Å) по сравнению с длинами связей S–CH₃ (1,794(3) и 1,795(3) Å). В то же время, в исходном соединении **2.1** длина связей C–SCH₃ еще меньше (1,734(3) и 1,729(3) Å), а длины связей S–CH₃ близки в обоих соединениях (1,790(3) и 1,792(3) Å в соединении **2.1**).

Параметры внутримолекулярной водородной связи N(4)-H(1)...O(1) (таблица 7) обычны для аналогичных параметров в нитрогуанидине и его производных [143].

Таблица 7 – Геометрические параметры водородных связей в кристалле соединения **2.18**

A-H	B	d(A-H)	d(H...B)	Угол AHB	d(A...B)
N(4)—H(1)	O(1)	0.86	1.95	125	2.538(4)
N(3)—H(2)	O(3)	0.84	2.30	138	2.980(5)
N(3)—H(2)	N(5)	0.84	2.30	104	2.636(3)
N(3)—H(3)	N(2)	0.85	2.16	178	3.006(4)
O(3)-H	O(2)	0.86	2.18	147	2.938(5)

Молекулы соединения **2.18** в кристалле связаны парами двух сильных межмолекулярных водородных связей N(3)-H(3)...N(2) (рисунок 4а, таблица 7).

2.2.5 Реакция с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом

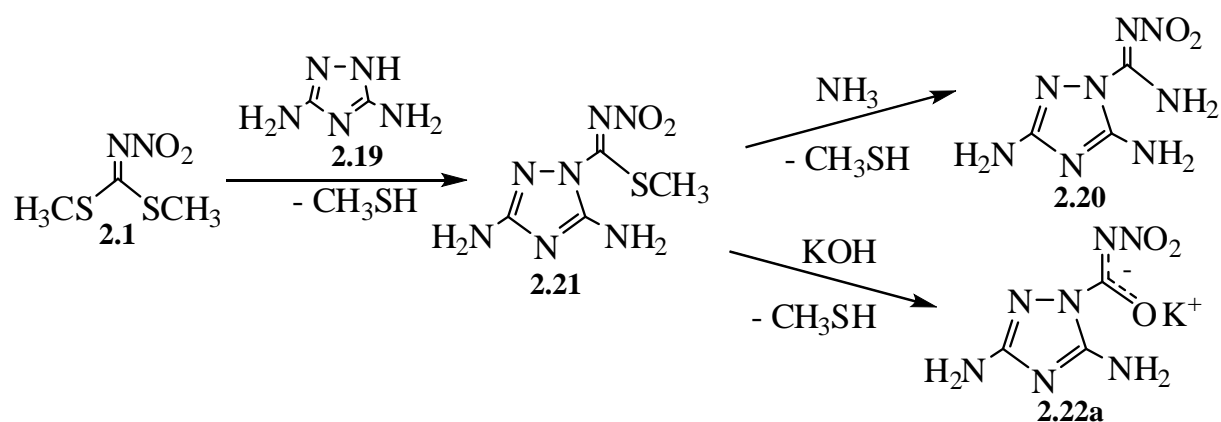
Реакцией 3,5-диамино-1,2,4-триазола (**2.19**) с соединением **5** ранее был получен 3,5-диамино-1-нитроамидино-1,2,4-триазол (**2.20**) [46], который является исходным соединением для синтеза различных энергоёмких производных, ранее рассмотренных в литературном обзоре [118, 119, 144].

Не смотря на бóльшую нуклеофильность аминогрупп соединения **2.19**, в реакции нуклеофильного замещения с соединением **2.5**, реагирует по пиррольному атому азота гетероцикла [46]. Поэтому в реакциях с соединением **2.1** мы также ожидали получение подобных продуктов с заместителем в первом положении триазольного цикла.

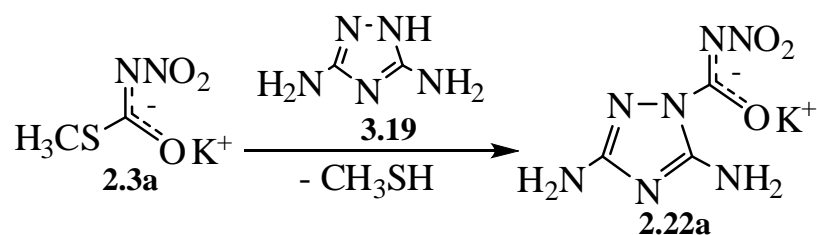
При реакции соединения **2.19** с соединением **2.1** был выделен продукт замещения одной метилсульфанильной группы, ранее не известный 3,5-диамино-1-(S-метил-N-нитроимидоизотиокарбомато)-1,2,4-триазол (**2.21**).

Полученное соединение **2.21** содержит метилсульфанильную группу, которую также можно заместить под действием нуклеофильных агентов. Так реакция с водным раствором аммиака приводит к соединению **2.20**, чем однозначно доказывается протекание реакции триазола **2.19** с соединением **2.1** именно по пиррольному атому азота гетероцикла.

При действии гидроксида калия на соединение **2.21** была получена калиевая соль 3,5-диамино-1-(N-нитрокарбоксамиды)-1,2,4-триазола (**2.22a**) из которой свободный 3,5-диамино-1-(N-нитрокарбоксамиды)-1,2,4-триазол (**2.22**) может быть легко выделен действием соляной кислоты.

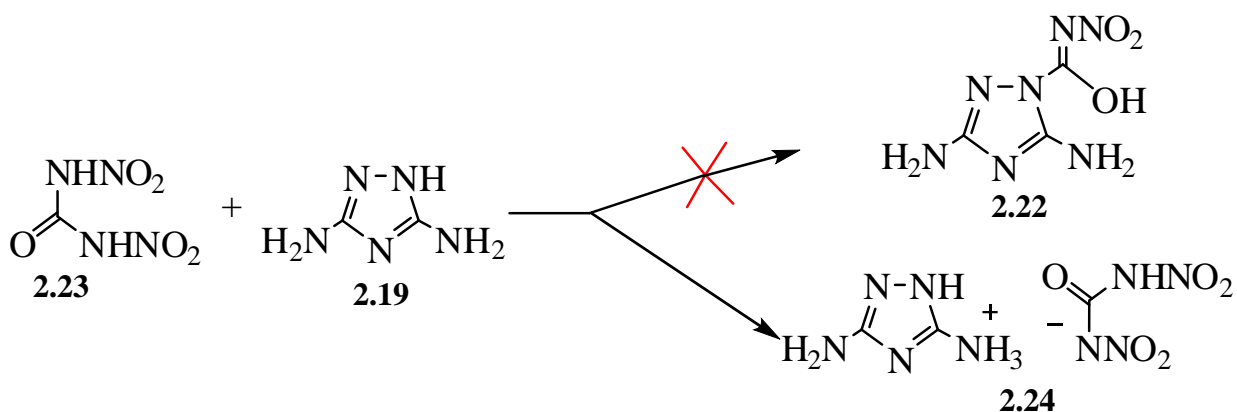


Соединение **2.22a** получается и при реакции между соединением **2.19** и солью **2.3a**, что также свидетельствует о протекании реакции по пиррольному атому азота 1,2,4-триазольного цикла:



Аналогично была получена натриевая соль 3,5-диамино-1-(N-нитрокарбоксамиды)-1,2,4-триазола (**2.22b**).

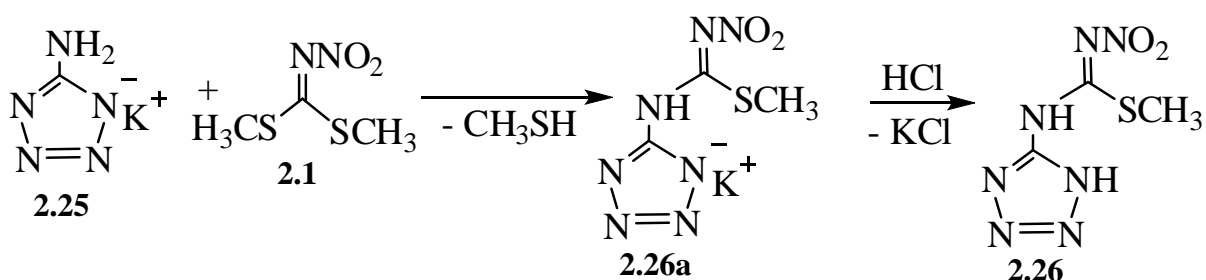
Альтернативным методом получения 3,5-диамино-1-(N-нитрокарбоксамиды)-1,2,4-триазола (**2.22**) потенциально могла бы быть реакция динитромочевины (**2.23**) с соединением **2.19**, однако из-за высокой кислотности последней была выделена лишь соль 3,5-диамино-1,2,4-триазола и динитромочевины (**2.24**) [145, 146].



2.2.6 Реакция с 5-аминотетразолом

Нуклеофильности аминогруппы свободного 5-аминотетразола недостаточно для протекания реакции с S-метил-N-нитроизотиомочевиной, поэтому для синтеза 1-(тетразол-5-ил)-2-нитрогуанидина используют соли 5-аминотетразола с щелочными металлами [147].

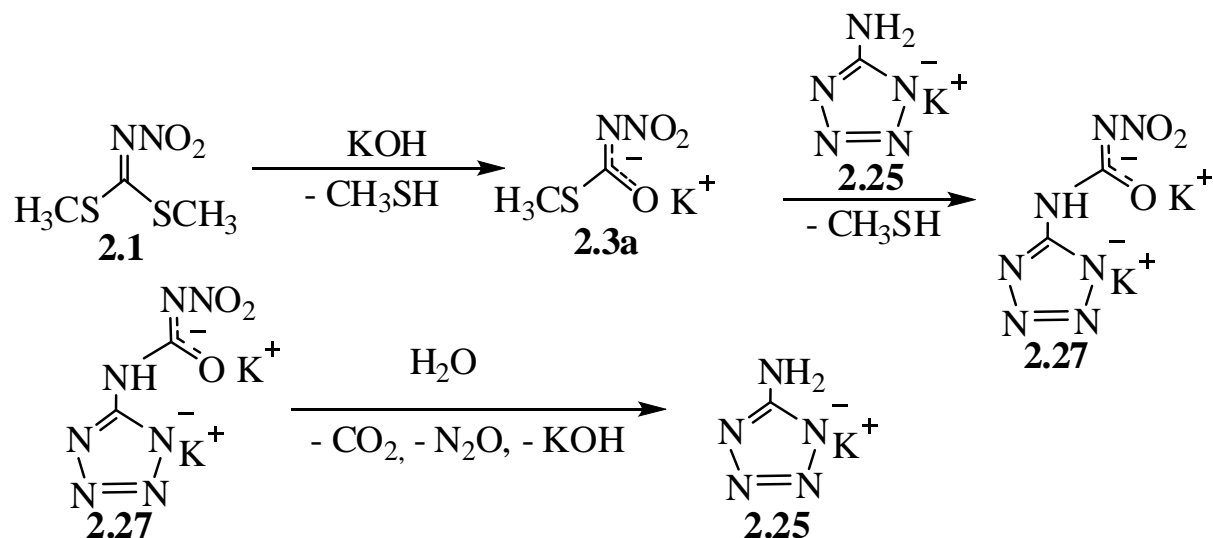
Реакцией калиевой соли 5-аминотетразола (**2.25**) с соединением **2.1** была получена смесь веществ, из которой с высоким выходом выделен продукт замещения одной метилсульфанильной группы – калиевая соль 1-(тетразол-5-ил)-2-нитро-3-метилизотиомочевины (**2.26a**). 1-(Тетразол-5-ил)-2-нитро-3-метил-изотиомочевина (**2.26**) была выделена из соли действием соляной кислоты:



Заместить вторую метилсульфанильную группу не удалось. Со щелочами, даже при многократном избытке и длительном нагревании, соединение **2.26** не реагирует.

Основным побочным продуктом в реакции является тетразол **2.25**, вероятно, образующийся при гидролитическом разложении дикалиевой соли 1-(тетразол-5-ил)-2-нитрогванидина (**2.27**). Другой, потенциально

возможный, путь образования тетразола **2.25** можно описать следующими уравнениями:



Однако это предположение было опровергнуто тем фактом, что реакция непосредственно между солью **2.3a** и тетразолом **2.25**, в тех же условиях и одинаковом времени выдержки, не протекает.

2.2.7 Заключение по реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в реакциях нуклеофильного замещения

Исходя из описанных выше реакций, можно сделать некоторые выводы о реакционной способности соединения **2.1**.

Реакции нуклеофильного замещения первой метилсульфанильной группы протекают во многом подобно аналогичным реакциям, ранее рассмотренным в литературном обзоре для S-метил-N-нитроизотиомочевина.

Возможность замещения второй метилсульфанильной группы сильно зависит от природы заместителя вытесняющего первую метилсульфанильную группу в соединении **2.1** и от условий проведения реакции.

При реакции с относительно слабыми нуклеофильными агентами, в частности, с соединением **2.25** наблюдаются только продукт монозамещения.

Оставшаяся метилсульфанильная группа в полученном соединении **2.26** не замещается даже под действием сильных нуклеофилов.

В тоже время, метилсульфанильную группу в соединении **2.21** удастся заместить под действием сильных нуклеофильных агентов (аммиак, гидроксид-ион) в жестких условиях с образованием соединения **2.20** и соединения **22a**.

С высоко нуклеофильными агентами, такими как алкиламины, при соответствующем подборе реакционных условий возможно количественное получение продуктов монозамещения. Это связано с тем, что замещение второй метилсульфанильной группы в соединении **2.1** протекает заметно медленнее.

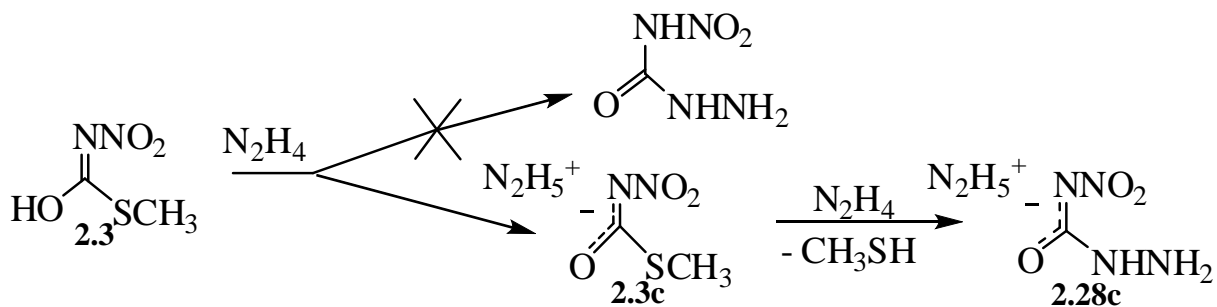
Наряду с ожидаемым замещением метилсульфанильных групп в отдельных случаях возможно и неожиданное замещение нитриминной группы, в частности, при взаимодействии с соединением **2.14**, что нехарактерно для реакций с другими нуклеофильными частицами. В получаемом гидразоне **2.18** заместить хотя бы одну метилсульфанильную группу не удаётся даже в очень жестких реакционных условиях (кипячение в растворе щёлочи).

2.3 Реакция гидразина с S-метил-N-нитротиокарбаматом

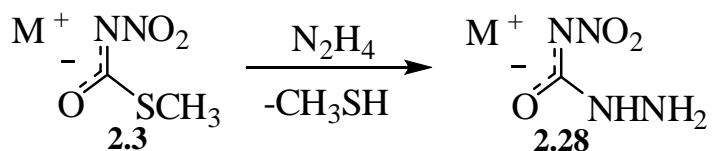
Впервые полученное нами соединение **2.3** содержит метилсульфанильную группу и поэтому также представляет интерес в качестве исходного соединения в реакциях нуклеофильного замещения.

При взаимодействии эквимольных количеств соединения **2.3** и гидразина количественно образуется лишь гидразиниевая соль S-метил-N-нитротиокарбамата (**2.3c**), а реакция нуклеофильного замещения не протекает. В тоже время при действии на соединение **2.3** двух молей гидразина происходит выделение меркаптана и образуется известная гидразиниевая соль 4-нитросемикарбазида (**2.10в**). Это позволяет

предположить, что в реакции нуклеофильного замещения с гидразином участвует анион **2.3**:



Исследование реакции солей **3a,b** с гидразином подтвердило это предположение и показало, что в обоих случаях для образования соответствующих солей 4-нитросемикарбазида (**2.28a,b**) достаточно одного моля гидразина:



где $M = K$ (**a**), Na (**b**).

Аммониевая соль 4-нитросемикарбазида (**2.28d**) была получена из соли **2.3a** действием хлористого аммония и далее гидразином, без выделения промежуточной аммониевой соли S-метил-N-нитротииокарбамата.

Свободный 4-нитросемикарбазид (**2.28**) был получен действием раствора соляной кислоты на раствор соли **2.28a**, при стоянии из раствора выпадает малорастворимый в воде соединение **2.28**.

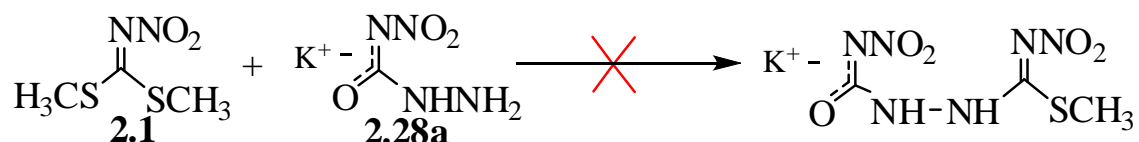
Увеличение мольного соотношения между гидразином и солями соединения **2.3** увеличивает скорость реакции, однако при этом возрастает выход побочного продукта, 1,3-диаминомочевины, образование которой из **2.28** было изучено ранее в работе [150].

Соединение **2.28** и его производные, представляющие интерес как энергоёмкие соединения и как исходных вещества для синтеза других соединений [151-155], ранее были получены реакцией гидразина с N,N'-динитромочевинной [155].

Предлагаемый нами метод получения солей соединения **2.28** имеет ряд преимуществ по сравнению с методом их получения из N,N'-динитро мочевины [155]. В частности, процесс ведется в среде этанола, в котором не растворимы конечные целевые продукты, но хорошо растворимы как исходные, так и побочные вещества. Образующиеся по мере протекания реакции соли **2.28** кристаллизуются непосредственно из реакционного раствора и показывают высокую чистоту даже без дополнительной очистки. В тоже время, получение солей соединения **2.28** по методике работы [155] ведется в водной среде, использовать этанол нельзя в связи с тем, что со спиртами N,N'-динитро мочевины достаточно быстро, даже при низких температурах, реагирует с образованием нитроуретанов [155].

2.4 Исследование реакций S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната и S-метил-N-нитроизотиомочевины с 4-нитросемикарбазидом

Получить какой либо продукт в реакции соединения **2.1** с солью соединения **2.28a** не удалось:



В реакционной массе может происходить разложение продукта реакции после его образования или гидролиз исходных веществ, не реагирующих друг с другом.

Для установления потенциальной возможности протекания подобной реакции нуклеофильного замещения была проведена реакция между солью соединения **2.28a** и более реакционноспособным соединением **2.5**, в ходе которой планировалось получить калиевую соль 2,5-динитро-1-уреидогуанидина (**2.29**), либо продукты ее дальнейшей циклизации – производные 1,2,4-триазола.

В ходе реакции происходит выделение метилмеркаптана, а из реакционной смеси была выделена калиевая соль 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (**2.30**), что на первый взгляд подтверждает возможность протекания реакции по схеме 4.

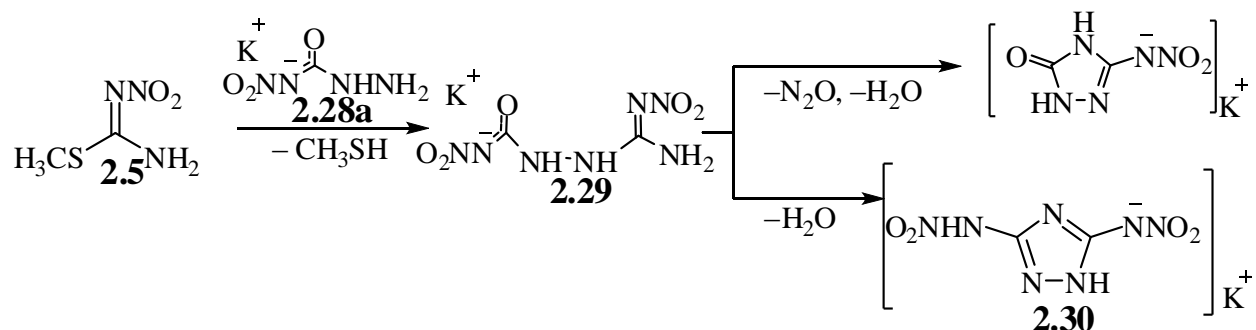
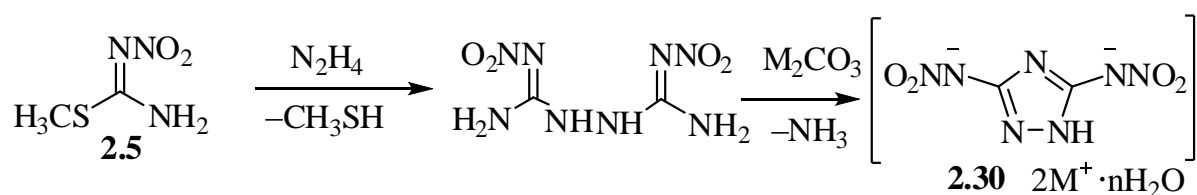


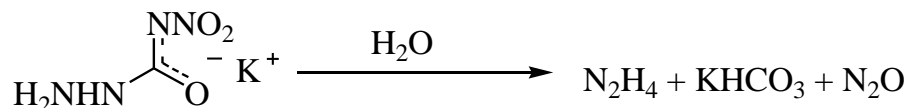
Схема 4

Однако по спектральным данным было установлено, что образовалась смесь солей, с преобладанием дикалиевой соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (**2.11**). Общий низкий выход продуктов реакции также противоречил эквимольному начальному взаимодействию исходных компонентов.

Ранее было описана реакция соединения **2.5** с гидразином, с последующей циклизацией в основной среде в соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (**2.30**):



Гидразин может образовываться при гидролизе калиевой соли 4-нитросемикарбазида:



Для подтверждения такой возможности был изучен гидролиз 4-нитросемикарбазида и его солей.

2.5 Исследование гидролиза 4-нитросемикарбазида и его щелочных солей

Сравнение скоростей гидролиза водных растворов натриевой и калиевой солей 4-нитросемикарбазида показало отсутствие влияния катиона металла на скорость реакции (рисунок 5).

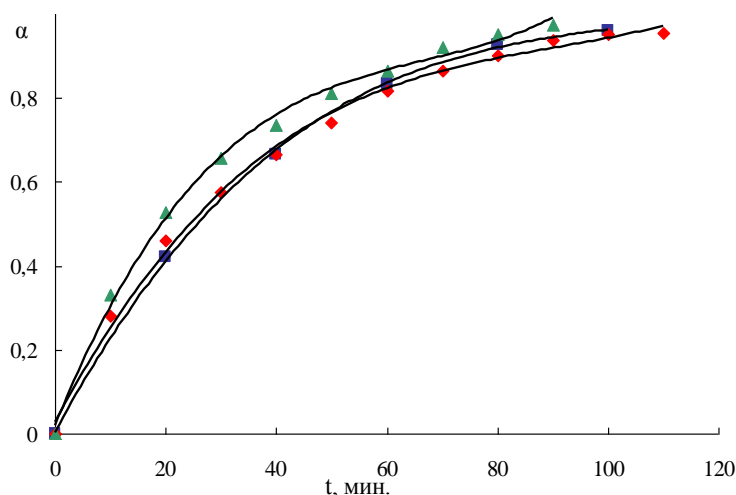


Рисунок 5 – Зависимость степени гидролиза от времени при 100 °C, соединений **2.28** (▲), **2.28a** (◆) и **2.28b** (■).

Поэтому в дальнейшем для нахождения активационных параметров реакции была изучена кинетика гидролиза при различных температурах лишь для соли **2.28a**. Реакция гидролиза в интервале температур от 70 до 100 °C описывается кинетическим уравнением первого порядка. Кинетические и активационные параметры представлены в таблице 8, линеаризованная температурная зависимость скорости реакции показана на рисунке 6.

Таблица 8 – Кинетические и активационные параметры гидролиза соединения **2.28** и соли **2.28a**

Калиевая соль 4-нитросемикарбазида (2.28a)					4-нитросемикарбазид (2.28)				
T, °C	70	80	90	100	80	85	90	95	100
$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	0,25	0,70	2,00	5,27	0,42	0,88	1,00	2,42	6,20
$E_a, \text{кДж/моль}$	108,75				140,02				
$\lg A$	11,94				16,30				
R^2	0,999				0,948				

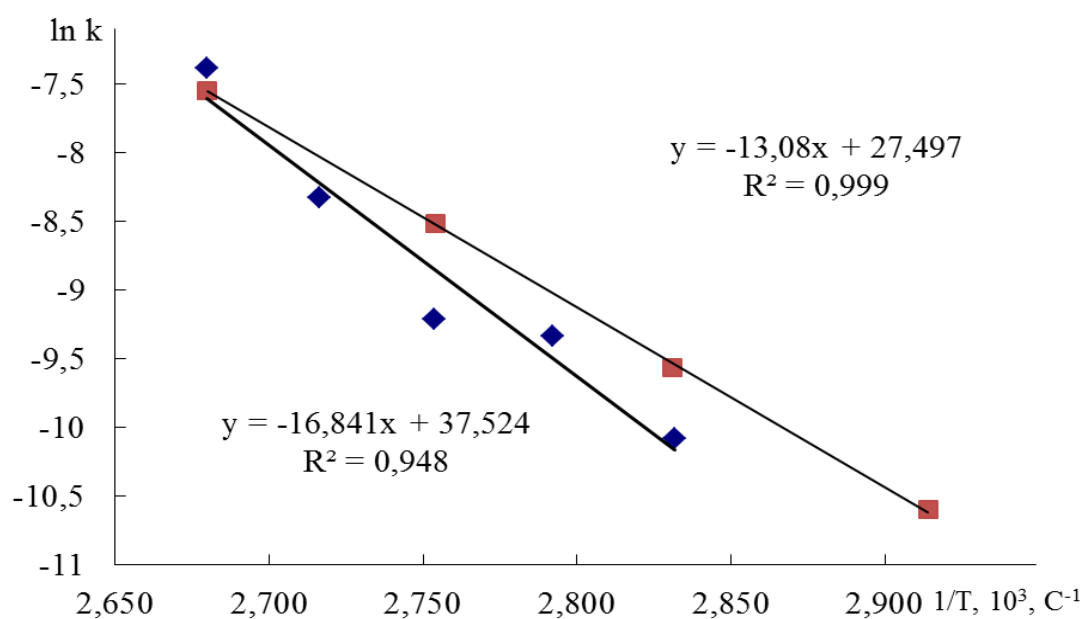
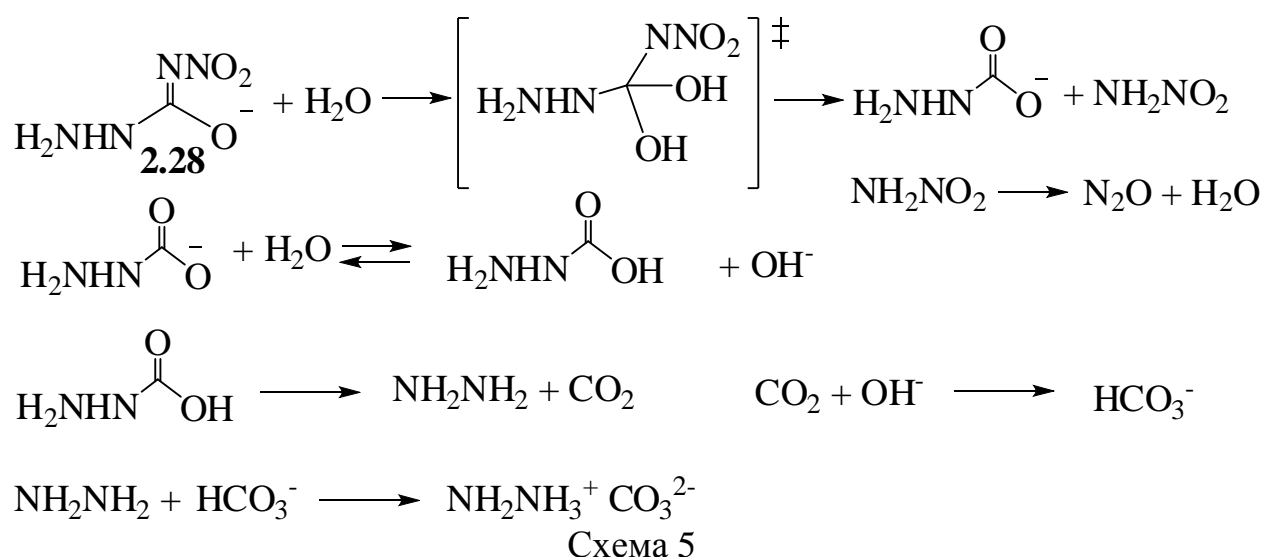


Рисунок 6 – Линеаризованная Аррениусовская зависимость для гидролиза соединения **2.28** (♦) и соли **2.28a** (■).

Из данных таблицы 8 и рисунка 6 видно, что до температуры кипения растворителя скорость гидролиза калиевой соли заметно выше, чем соединения **2.28**, то есть анион последнего менее устойчив. Можно предположить следующую схему гидролиза аниона **2.28** (схема 5):



Как видно из уравнения реакция гидролиза является реакцией второго порядка. Однако в условиях наших экспериментов концентрация воды существенно выше, чем аниона **2.28** и поэтому её можно считать постоянной. Таким образом, будет реализовываться псевдопервый порядок реакции, что и подтверждается нами экспериментально. Образующийся на первой стадии анион нестабильной гидразинкарбоновой кислоты декарбоксилируется с образованием гидразина и углекислого газа. Последний в основной среде (**2.28a** является солью сильного основания и слабой кислоты) переходит в гидрокарбонат анион. Образующееся при гидролизе азотсодержащее основание – гидразин увеличивает основность среды и переводит гидрокарбонатный моноанион в карбонатный дианион. Ещё один продукт гидролиза - нитрамид в условиях реакции быстро распадается на закись азота и воду.

Процесс гидролиза соединения **2.28** осложнен не только его частичной диссоциацией до аниона, но и тем, что по мере разложения вещества образуется гидразин, который, в свою очередь, даёт гидразиновую соль с ещё не успевшим прореагировать соединением **2.28** (схема 6).

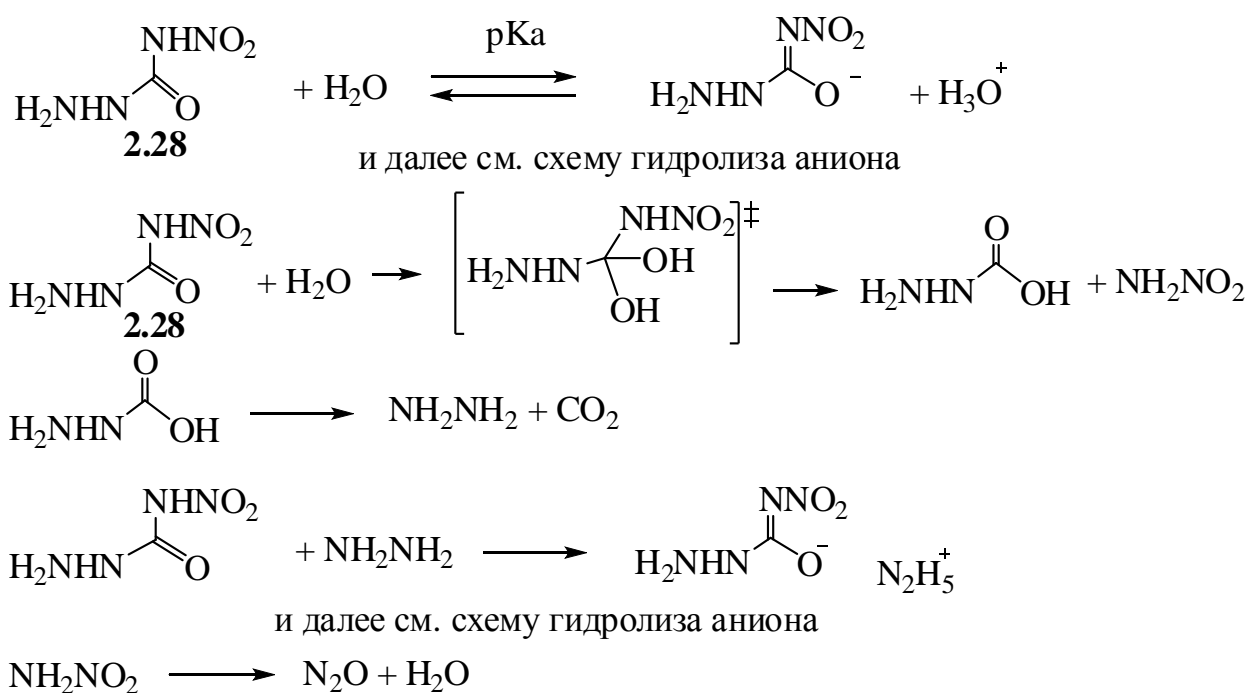


Схема 6

Поскольку скорость разложения аниона выше, чем самого соединения **2.28** основную роль в увеличении скорости реакции следует связать с гидролитическим распадом ионизированной формы вещества. При этом полученные значения активационных параметров, видимо, нельзя отнести к какой-то отдельной стадии процесса. Они являются эффективными, т.е. представляют собой суперпозицию параметров нескольких, рассмотренных выше, одновременно протекающих процессов, вклад которых в общую скорость разложения меняется во времени.

Таким образом, соединение **2.28** в реакциях с соединением **2.1** и соединением **2.5** не участвует в качестве нуклеофильного атакующего агента, а в ходе его гидролитического разложения в растворе накапливается гидразин, который вступает в реакцию с исходными веществами.

В литературе описано взаимодействие соединения **2.1** с гидразином в метаноле [148]. В этаноле при тех же условиях происходит полное разложение вещества и выделить какой либо продукт не удастся. Подобное сильное влияние реакционной среды на ход реакции наблюдается при гидролизе нитрогуанидина [149].

2.6 Характеристика полученных соединений

Строение всех полученных соединений подтверждено элементным анализом и физико-химическими методами исследования.

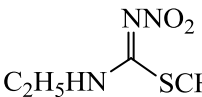
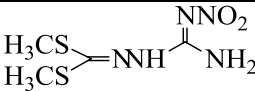
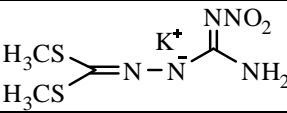
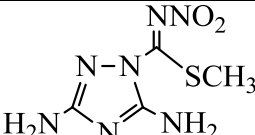
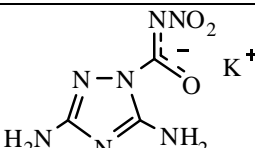
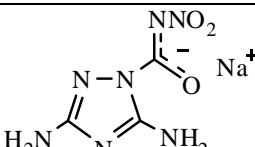
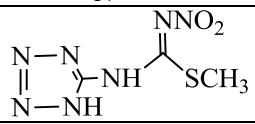
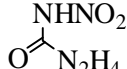
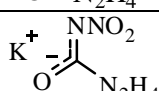
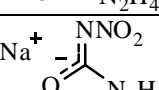
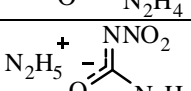
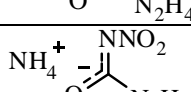
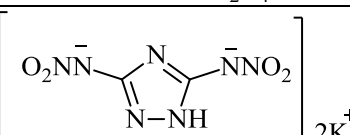
2.6.1 Электронная спектроскопия

В электронных спектрах синтезированных соединений присутствуют пики поглощения в области длин волн 250-310 нм, характерные для $n\text{-}\pi^*$ перехода в нитриминной группе [156] (таблица 9).

В спектре S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната имеется характерный пик с максимумом поглощения при 307 нм. При замещении метилсульфанильных групп наблюдается смещение пика в коротковолновую область (батохромный сдвиг), вероятно, обусловленное увеличением электронной плотности на атоме азота нитриминной группы [156].

Таблица 9 – Характеристики максимумов поглощения в электронных спектрах некоторых соединений (водные растворы при $C=1 \cdot 10^{-4}$ М и толщине кюветы 1 см).

№	Название вещества	Формула	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgε)
2.1	S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат		210 (3,82); 307 (4,18)
2.3	S-Метил-N-нитротииокарбамат		280 (4,10)
2.3a	Натриевая соль S-метил-N-нитротииокарбамата		280 (4,10)
2.3b	Калиевая соль S-метил-N-нитротииокарбамата		280 (4,10)
2.4	Этиловый эфир нитрокарбаминовой кислоты (нитроуретан)		260 (4,01)
2.12	S,N-Диметил-N'-нитроизотиомочевина		286,5 (4,10)

2.13	S-Метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевина		287 (4,19)
2.18	Нитрогуанилгидразон S,S'-диметилдитиокарбонат		212 (2,91), 254,5 (2,98), 316,5 (3,15).
2.18a	Калиевая соль нитрогуанилгидразон диметилдитиокарбоната		210 (2,91), 255 (3,00)
2.21	3,5-Диамино-1-(S-метил-N-нитроимидоизотиокарбомато)-1,2,4-триазол		247 (3,84), 293 (3,92)
2.22a	Калиевая соль 3,5-диамино-1,2,4-триазол-1-N-нитрокарбоксиамида		205 (4,03), 280 (3,71)
2.22b	Натриевая соль 3,5-диамино-1,2,4-триазол-1-N-нитрокарбоксиамида		205 (4,01), 280 (3,70)
2.26	1-(Тетразо-5-ил)-2-нитро-3-метилизотиомочевина		200 (2,95), 291 (3,12)
2.28	4-Нитросемикарбазид		256 (3,91)
2.28a	Калиевая соль 4-нитросемикарбазида		255,5 (3,91)
2.28b	Натриевая соль 4-нитросемикарбазида		255 (3,91)
2.28c	Гидразиневая соль 4-нитросемикарбазида		256 (3,91)
2.28d	Аммонийная соль 4-нитросемикарбазида		255 (3,91)
2.30	Дикалиевая соль 3,5-динитримино-1,2,4-триазола		206 (3,99), 305 (4,19)

2.6.2 Колебательная спектроскопия

Инфракрасные спектры ранее известных соединений **2.4**, **2.28** и **2.30** полностью совпадали со спектрами заведомых образцов (сравнение спектров в программном пакете OMNIC).

В ИК-спектрах соединений **2.3**, **2.3a,b**, **2.28**, **2.28a-d**, **2.22a,b** наблюдаются интенсивные полосы в области $1700\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, тогда как для карбонильной группы C=O интенсивный пик проявляется обычно при несколько больших значениях волновых чисел, например, для нитроуретана при 1731 см^{-1} , нитромочевины при 1722 см^{-1} [157]. Для соединения **2.3** это позволяет предположить его нитриминное, а не первичное нитраминное строение в кристаллическом состоянии. Строение же нитраминокарбонильных фрагментов анионов солей **2.3a,b**, **2.28a-d**, **2.22a,b** будет аналогичным, как в случае нитриминного, так и в случае первичного нитраминного строения исходных протонированных молекул и поэтому не проливает свет на структуру последних.

Интенсивная полоса при 1632 см^{-1} соединения **2.3** отнесена к валентным колебаниям связи CN , а полосы при 1408 и 1316 см^{-1} – к валентным колебаниям нитрогруппы, что близко к данным ИК спектров нитрогуанидина. В калиевой и натриевой соли **2.3a,b**, полосы $1311\text{--}1301$ и $918\text{--}927\text{ см}^{-1}$ отнесены к колебаниям нитрогруппы. Такое смещение частот колебаний нитрогруппы при ионизации характерно для N-нитросоединений [48].

В не содержащих C=O фрагментов соединениях **2.1**, **2.12**, **2.13**, **2.18**, **2.18a**, **2.21**, **2.26** и **2.30** в области где интенсивно проявляются пики карбонильных групп имеются менее интенсивные полосы поглощения, которые можно отнести к колебаниям связи C=N ($1679\text{--}1506\text{ см}^{-1}$).

В области $1200 - 1070\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания связей C-N . Вероятное отнесение основных пиков в инфракрасных спектрах обсуждаемых выше соединений представлено в таблице 10.

Таблица 10 – Основные частоты колебаний в ИК-спектрах и их вероятное отнесение для соединений **1-11**

Соединение	ν (CH ₃)	ν (NH ₂ , NH)	ν (C=O), C=N	ν N-NO ₂	C-N	δ (CH ₃ , NH ₂)	Иное
2.1	3001, 2923	–	1506	1396, 1202	–	1421, 1306	
2.3	2865, 2980	3121, 2980	1408	1337, 1316, 1192	–	1477	1632, 1641 (C-O)
2.3a	3121, 2980, 2799		1632, 1605, 1408	1337, 1316, 1276, 1192			
2.3b	3429, 3223, 2972, 2927		1631	1405, 1301, 1197	918		
2.4	3235, 3006, 2989		1739	1456, 1393, 1368, 1331	1240, 1117, 1018		1605 (C-O)
2.12	2989	3358	1549	1440, 1407, 1184, 1149	1010	1475	
2.13	2981	3350	1552	1444, 1428, 1190, 1150	1098	1477	
2.18	3011, 2926	3461, 3173, 3120	1622, 1570, 1529	1444, 1420, 1133, 1052	1330, 1307, 1224		
2.18a	2985, 2921, 2848	3558, 3460, 3395, 3348	1679, 1634, 1581, 1524	1417, 1329, 1108, 1021	957		
2.21	2921	3427, 3311, 3118	1639, 1577, 1537	1462, 1263, 1238	1185, 1147	1414, 1388	
2.22a		3423, 3344, 3274, 3258, 2833, 2756	1646, 1619	1466, 1417, 1242, 1203	1173, 1139	1579	1671 (C-O)
2.22b	–	3461, 3356, 3182, 3012	1647, 1620	1448, 1428, 1207	1078	1401, 1347	1689 (C-O)
2.26	3008, 2930	3213, 3076	1571, 1513	1451, 1431, 1201	1256, 1024,	1379	
2.28		3476, 3387, 3110, 2995, 2760, 2684	1657, 1623	1567, 1530, 1499, 1397, 1329, 1291	1192, 1154, 1026		
2.28a		3325, 3228, 3018, 2925, 2852	1667, 1619	1535, 1359, 1263, 1187	1048, 1029		

Продолжение таблицы 10

2.28b		3772, 3663, 3410, 3253, 2923, 2732, 2397, 2127	3734, 3518, 3314, 3207, 2856, 2677, 2271,	1661, 1606	1502, 1376, 1320, 1158	1032		
2.28c		3325, 3001, 2845, 2644	3229, 2924, 2801,	1667, 1619	1548, 1513, 1382, 1349	1271, 1182, 1107		
2.28d		3318, 3017	3260,	1778, 1656, 1615	1545, 1405, 1351, 1315, 1257,	1180, 1114, 1028		
2.30		3537, 3019	3168,	1649, 1525	1481, 1431, 1386, 1354, 1321	1257, 1155, 1101, 1058, 1015		

2.6.3 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Для соединения **2.3**, потенциально, возможны два варианта строения: нитриминное и первичное нитраминное, отличающиеся между собой лишь местом локализации атома водорода.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N не позволяют сделать выбор между нитраминной и нитриминной структурами, тем более что и в растворе диметилсульфоксида, используемого в качестве растворителя при спектроскопическом исследовании, возможно образование аниона **2.3** и быстрый протонный обмен. Тем не менее, спектры ЯМР подтверждают образование именно соединения **2.3**.

В спектре ЯМР ^1H соединения **2.3** присутствуют два сигнала: метильной группы при 2.30 м.д. и уширенный сигнал при 10.76 м.д. протона ОН (рисунок 7).

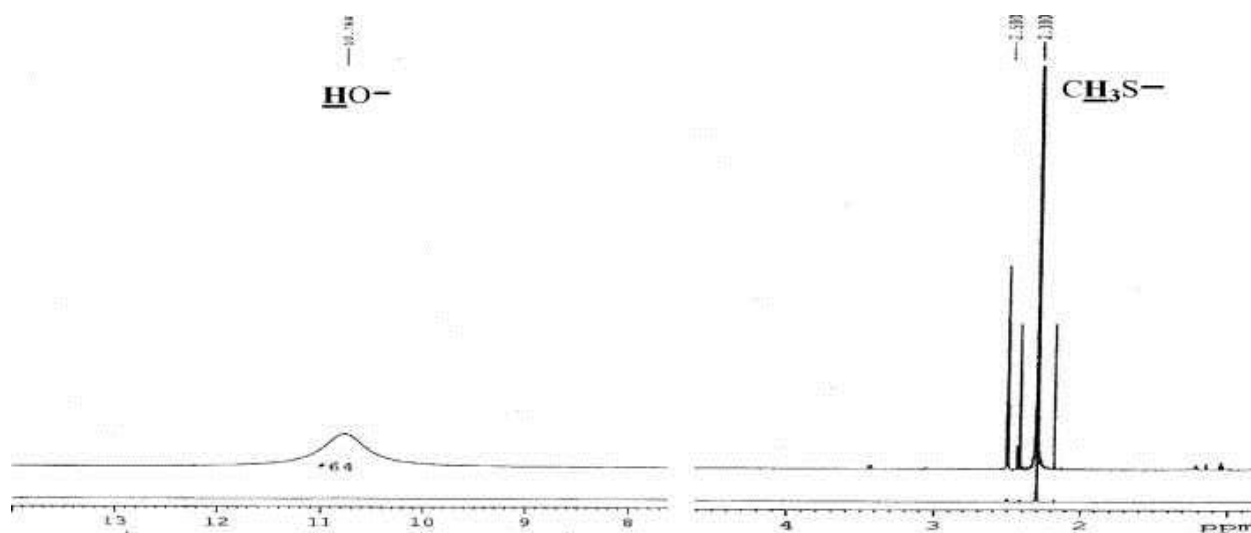


Рисунок 7 – Спектр ЯМР ^1H соединения **2.3**

В спектре ЯМР ^{13}C сигнал метильного атома проявляется при 12.0 м.д., а второго атома углерода – при 167.3 м.д. Значение химического сдвига последнего характерно для нитриминного атома углерода $\text{C}=\text{NNO}_2$, однако и сигнал карбонильного атома углерода $\text{C}=\text{O}$ может проявляться в этой же области (рисунок 8).

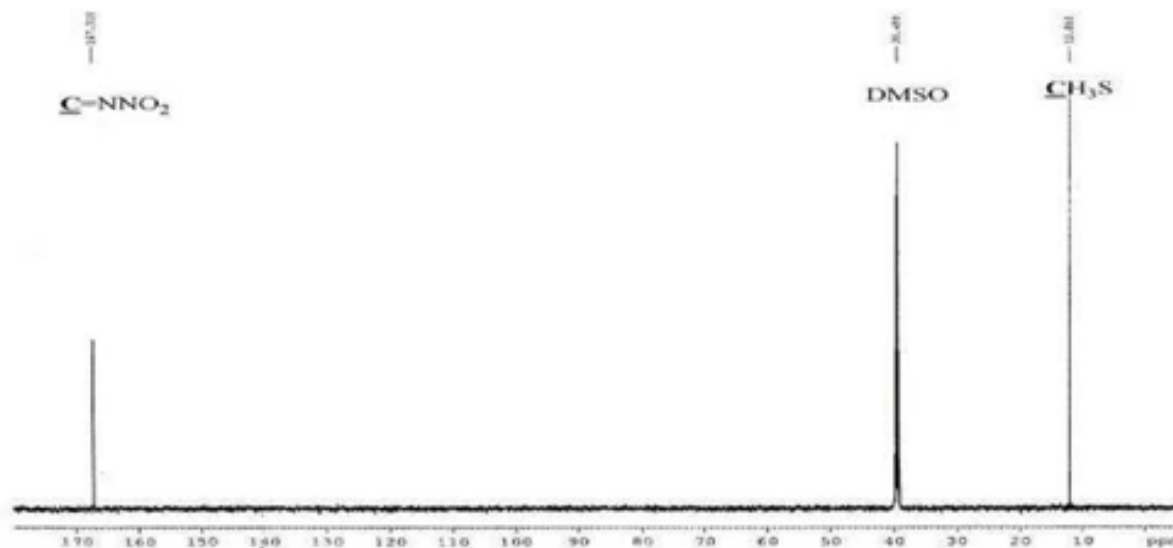


Рисунок 8 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения **2.3**

В спектре ЯМР ^{15}N сигнал при -39.7 м.д. относится к атому азота нитрогруппы, второй атом азота проявляется при -164.3 м.д. В этом случае

тоже затруднительно говорить о месте локализации атома водорода (рисунок 9).

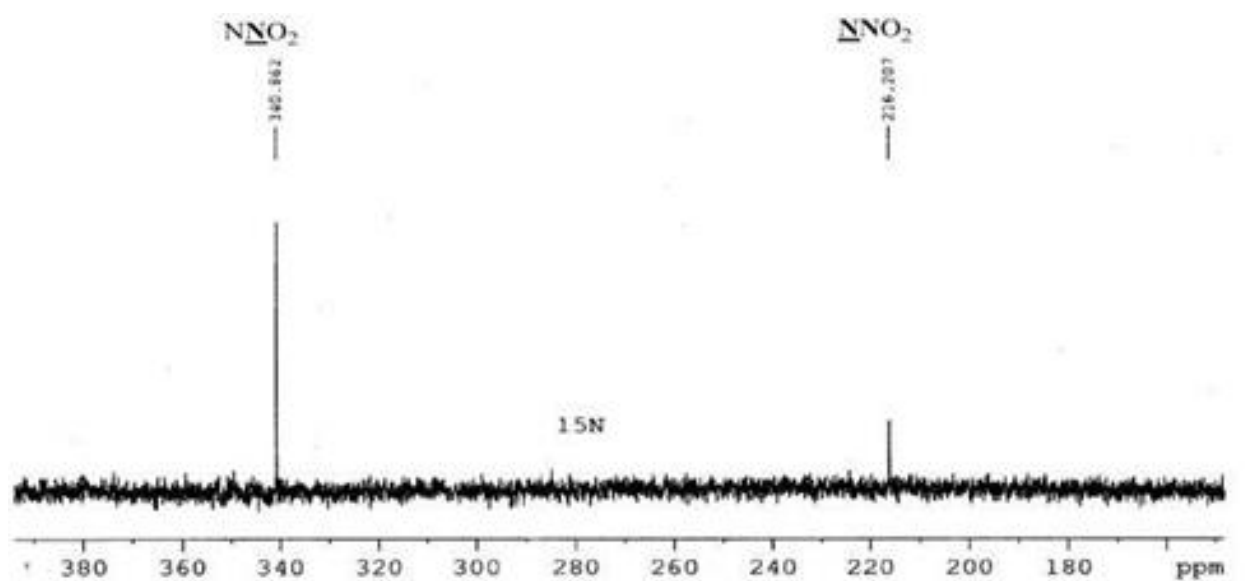


Рисунок 9 – Спектр ЯМР ^{15}N соединения **2.3**

В спектре ЯМР ^1H **2.18** сигналы протонов от метильных групп проявляются раздельно при 2,56 и 2,59 м.д. (рисунок 12). Сложнее сделать отнесение сигналов протонов аминогруппы и иминогруппы. Однако такое отнесение становится возможным при сравнении спектров соединения **6** и его калиевой соли **6a** (рисунок 13). В последней, сигналы метильных групп так же проявляются раздельно при 2,36 и 2,44 м.д.

Уширенные сигналы при 8,42 и 7,73 м.д. в спектре соединения **6**, вероятно, относятся к протонам первичной аминогруппы, а сигнал с химическим сдвигом 11,48 м.д. относится к протону иминогруппы. Магнитная неэквивалентность протонов нитрогуанильной аминогруппы ранее была известна для других нитриминнов и обсуждалась в литературном обзоре настоящей работы.

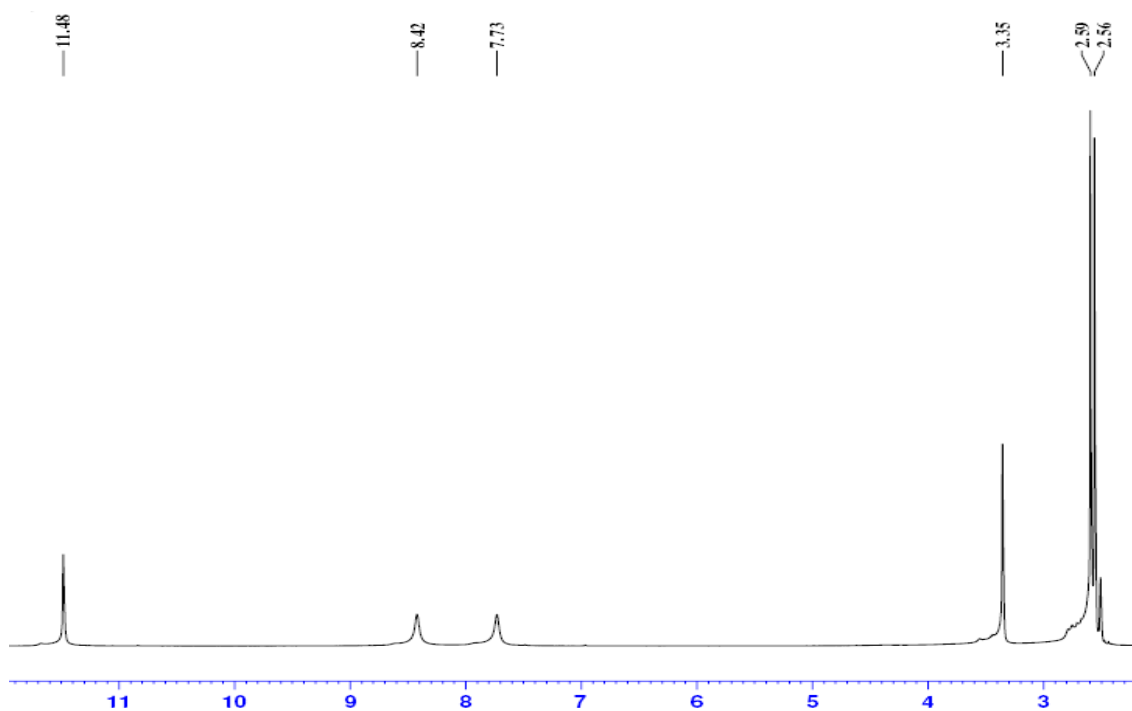


Рисунок 12 – Спектр ЯМР ^1H соединения **2.18**

В спектре же соли **6a** протоны аминогруппы проявляются при 7,80 м.д. в виде одного широкого сигнала, а в более слабом поле отсутствует сигнал от протона иминогруппы из-за его замещения на катион калия (рисунок 13).

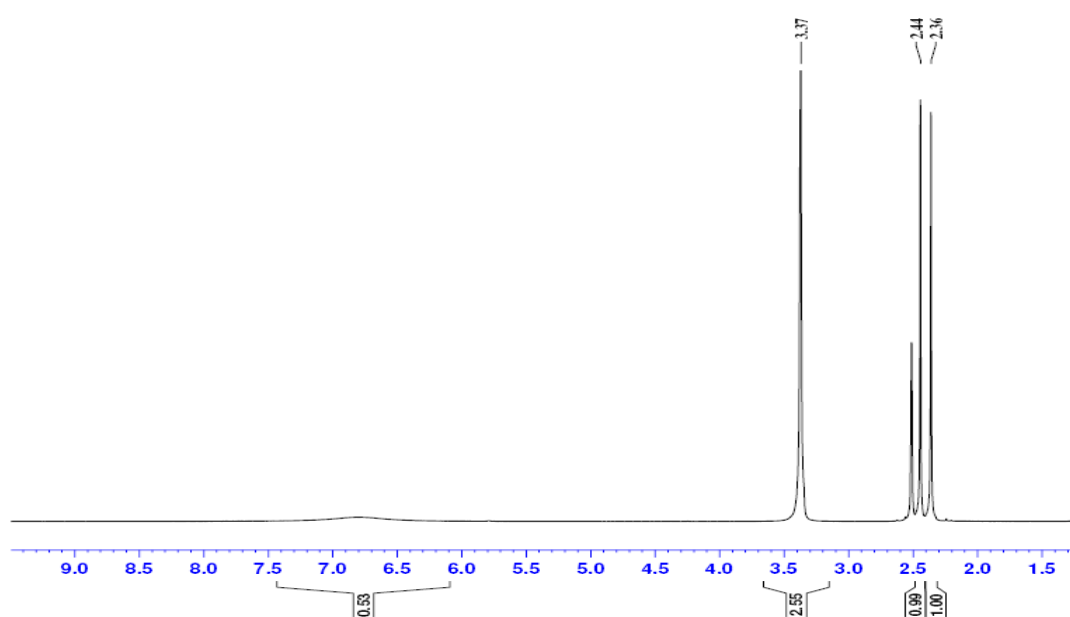


Рисунок 13 – Спектр ЯМР ^1H соли **2.18a**

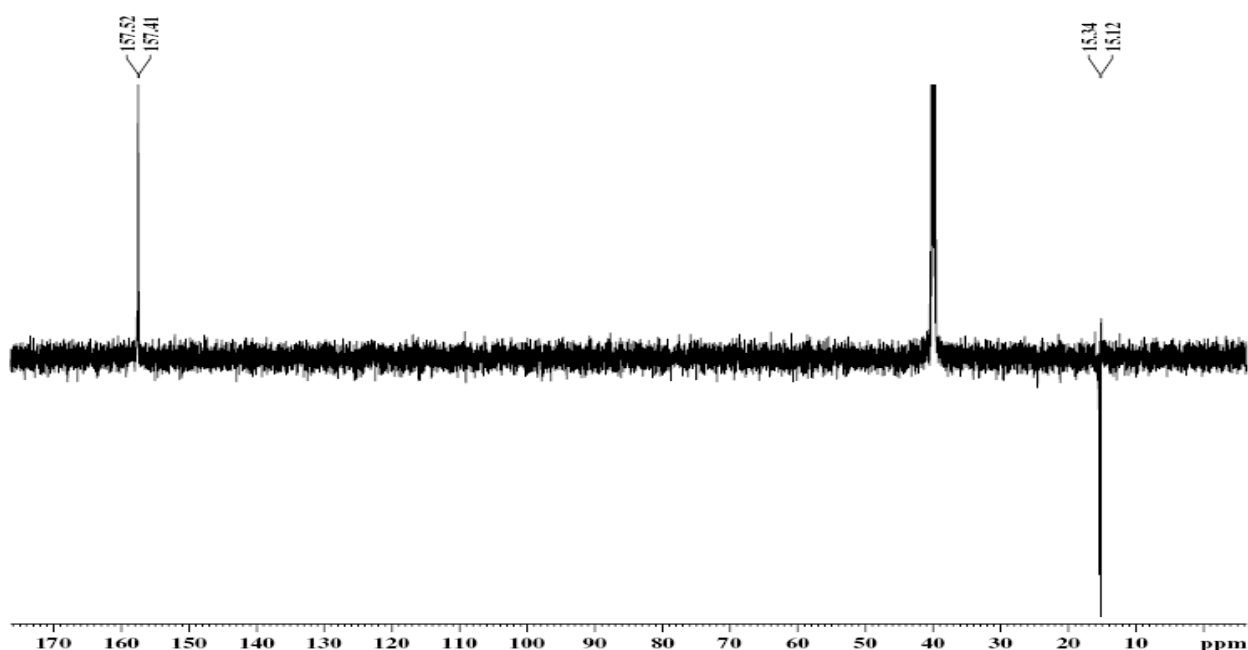


Рисунок 14 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения **2.18**

ЯМР спектры на ядрах ^{13}C в обоих случаях показали наличие четырех углеродов, два из которых относятся к атомам алкильных групп при 15,1 и 15,3 м.д. для соединения **2.18** (рисунок 14) и при 13,6 и 15,4 м.д. для соли **2.18a** (рисунок 15). Оставшиеся атомы углерода дают сигналы в области слабого поля при 157,4 и 157,5 м.д. для соединения **6** и при 148,9 и 161,0 м.д. для соли **2.18a**.

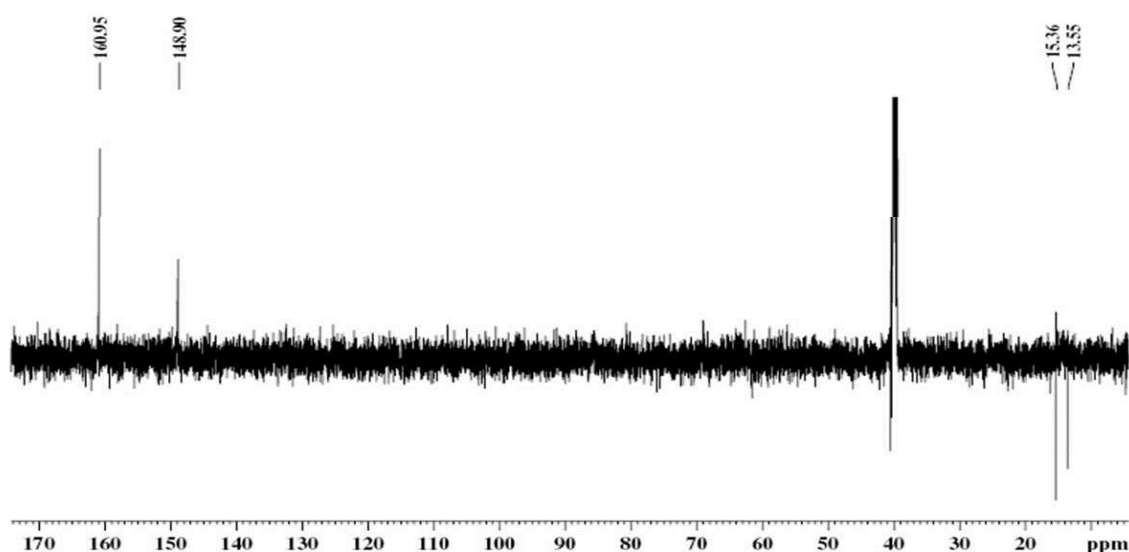


Рисунок 15 – Спектр ЯМР ^{13}C соли **2.18a**

В спектре ЯМР ^1H соли **2.22a** протоны аминогрупп 3,5-диамино-1,2,4-триазольного фрагмента проявляются при 7,02 и 5,11 м.д. (рисунок 10). В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются три сигнала атомов углерода, два из которых относятся к триазольному кольцу при 156,6 и 155,1 м.д., и один к атому углерода карбоксиамида при 160,7 м.д. (рисунок 11).

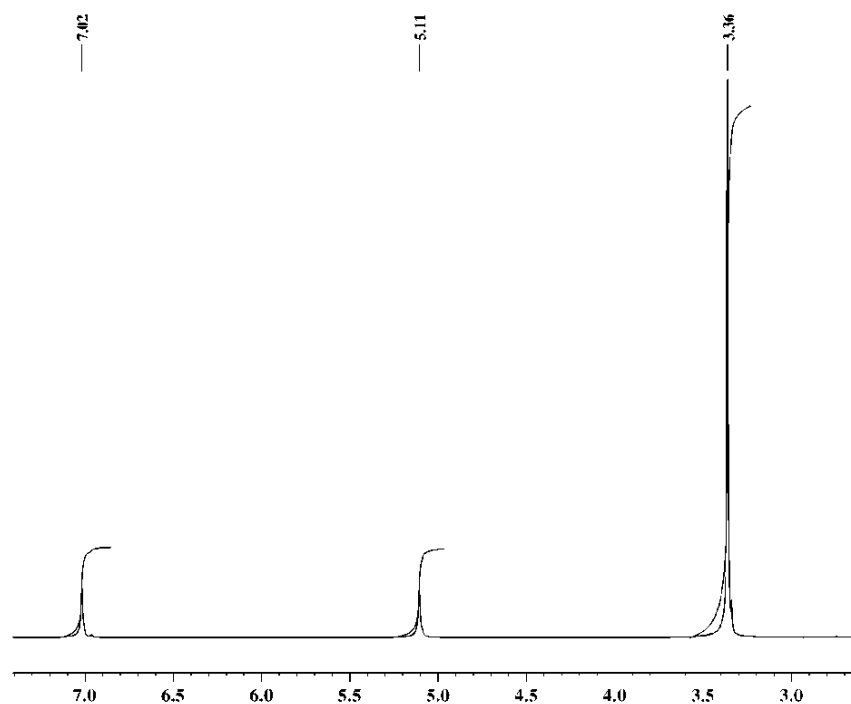


Рисунок 10 – Спектр ЯМР ^1H соли **2.22a**

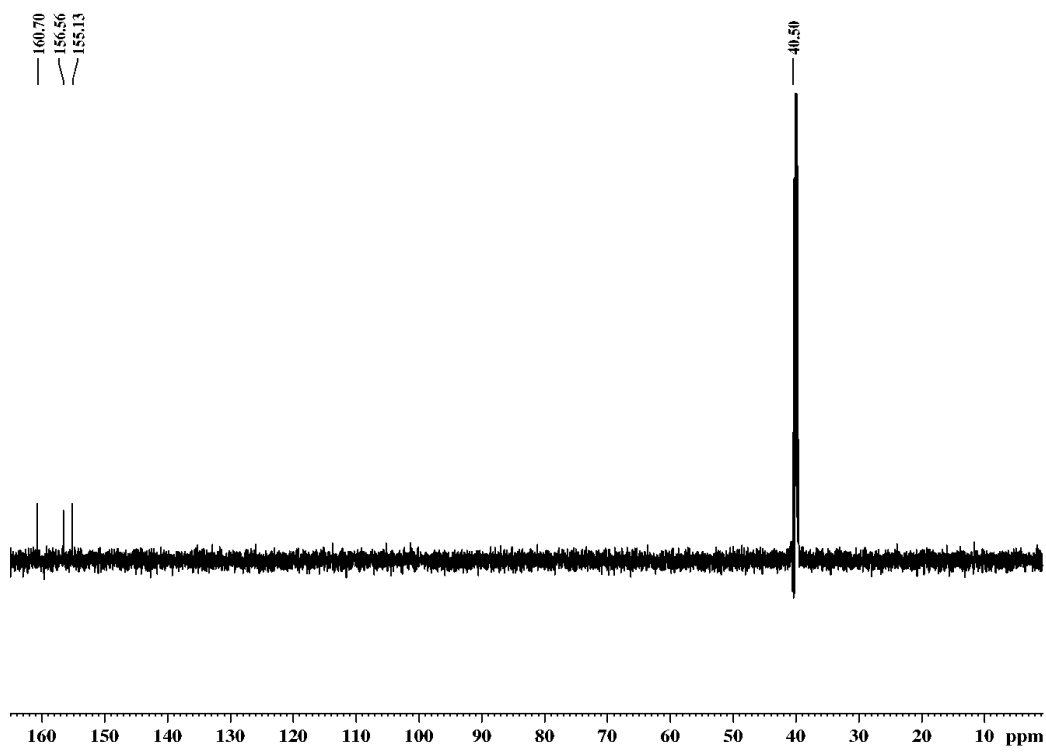


Рисунок 11 – Спектр ЯМР ^{13}C соли **2.22a**

В спектре ЯМР ^1H соединения **2.26** уширенный сигнал при 13,01 м.д. относится к протону водорода тетразольного кольца, а в области 2,56 м.д. наблюдается сигнал от протонов метильной группы (рисунок 16). В спектр ЯМР ^{13}C сигнал при 13,0 м.д. относится к атому углерода метильной группы, сигнал при 152,8 м.д. принадлежит углероду тетразольного кольца, а сигнал при 160,7 м.д. углероду нитриминной группы (рисунок 17).

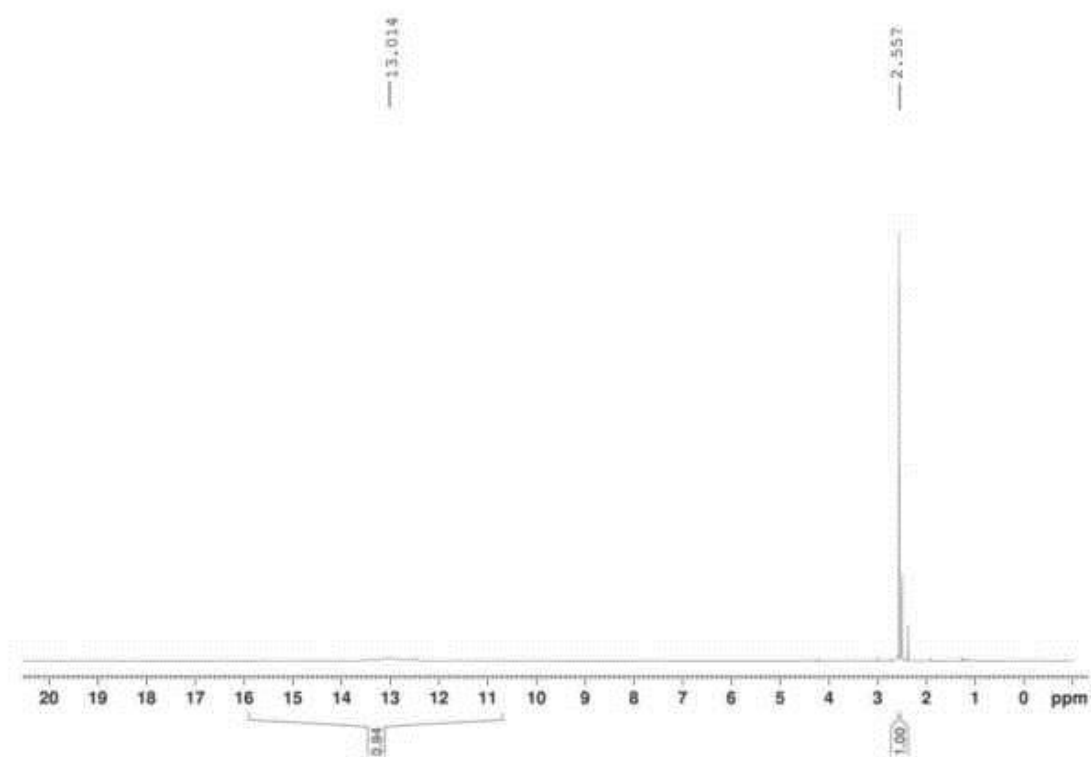


Рисунок 16 – Спектр ЯМР ^1H соединения **2.26**

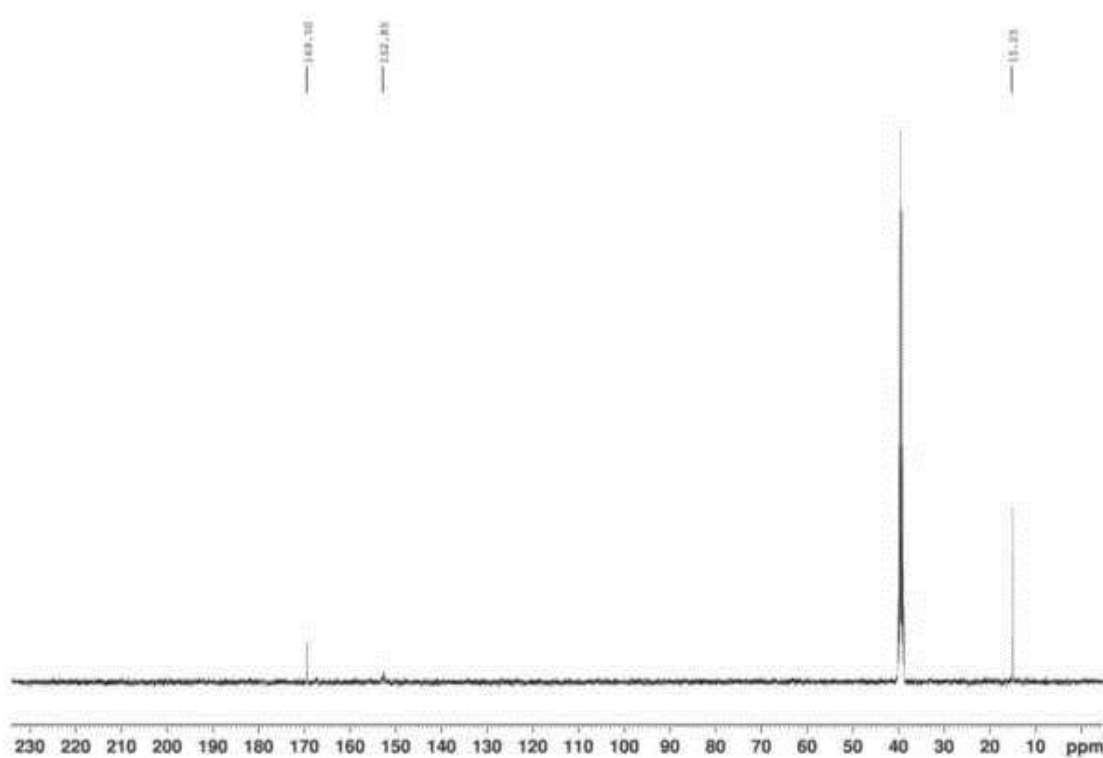


Рисунок 17 – Спектр ЯМР ^{13}C соединения **2.26**

2.6.4 Масс-спектрометрические исследования

Масс-спектр соединения **2.12** представлен на рисунке 18.

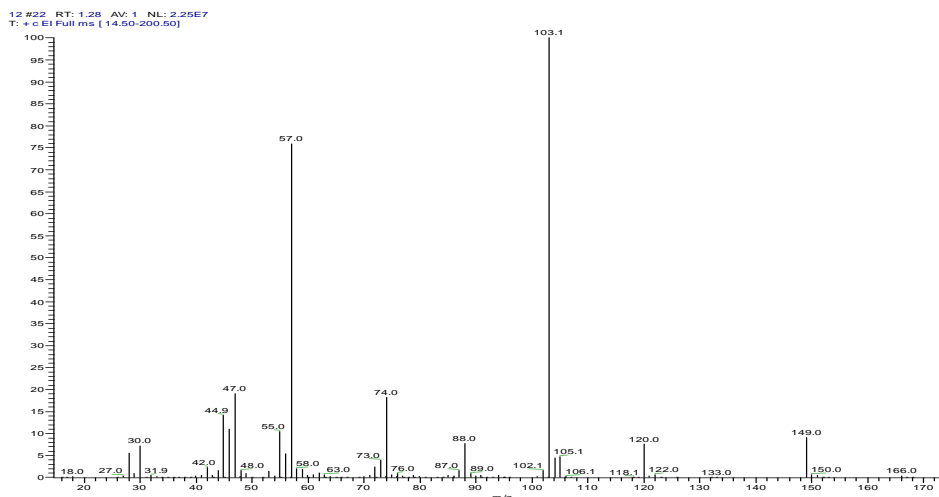


Рисунок 18 – Масс-спектр соединения **2.12**

В спектре наблюдается пик молекулярного иона. Измеренное значение m/z для $(C_3H_7O_2N_3S)^+ \bullet$, полученное в режиме высокого разрешения масс-спектрометра, составляет 149,0258, расчетное значение 149,0254.

Предполагаемый механизм фрагментации **2.12** под действием электронного удара, исходя из наибольшей интенсивности ионов в потоке, изображен на схеме 7.

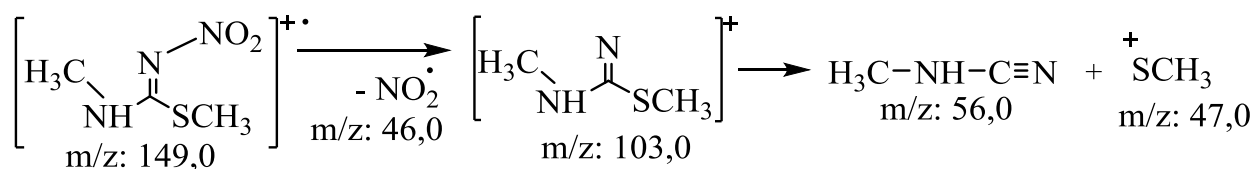


Схема 7

В масс-спектре соединения **2.26** пик молекулярного иона имеет низкую интенсивность (рисунок 19). Расчетное значение $m/z=203,0220$ $(C_3H_5O_2N_7S)^+ \bullet$, измеренное значение $m/z=203,0217$.

Значительно более интенсивный сигнал наблюдается для иона $[M-46]$, что соответствует отщеплению нитрогруппы от молекулярного иона. Для этого осколочного иона измеренное при высоком разрешении значение m/z составляет 157,0287, расчетное 157,0290.

Предполагаемый механизм фрагментации **2.26** под действием электронного удара изображен на схеме 8. По остальным интенсивным

сигналам можно судить о наличии вторичных взаимодействий осколков друг с другом приводящих к увеличению их массы.

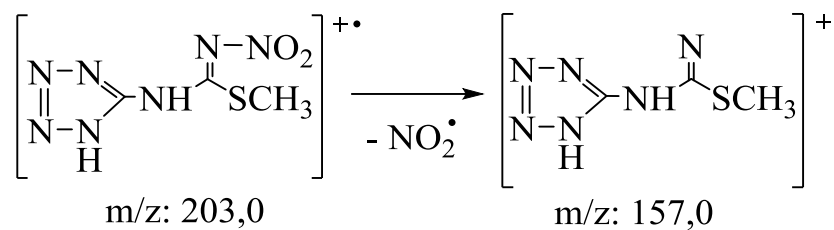


Схема 8

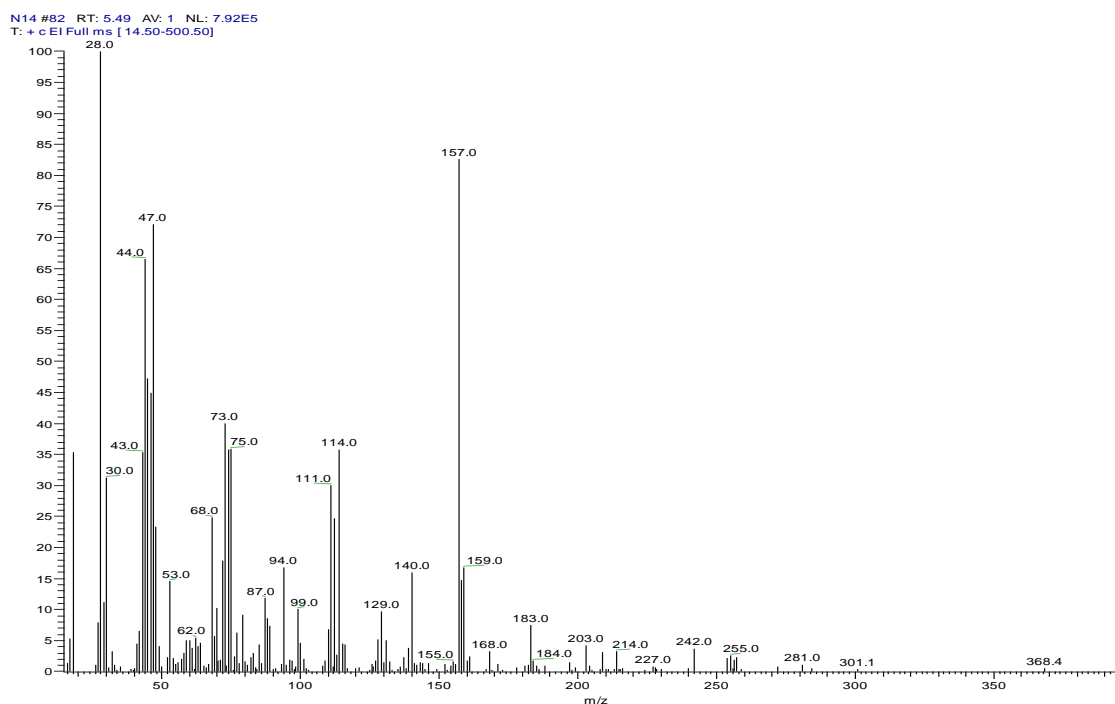


Рисунок 19 – Масс-спектр соединения **2.26**

Таким образом строение полученных соединений подтверждено применением современных физико-химических методов исследования – УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией, автоматизированным элементным анализом, а также, для некоторых соединений, рентгеноструктурным анализом.

Глава 3. Экспериментальная часть

Используемые приборы и исходные реагенты: Температуры плавления и разложения веществ определялись на приборе ПТП. Электронные спектры получены на спектрофотометре Shimadzu UV-1601 в водных растворах. Колебательные спектры записаны на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Nicolet AVATAR 380 в таблетках с KBr, либо с применением ИК микроскопа Spectra-Tech Inspect IR+. Анализ спектральных данных выполнен в пакете программ OMNIC 1.2a. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHN-анализаторе Vario EL III. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N записаны на приборе Bruker AV-600 (600, 150 и 60 МГц, соответственно) при комнатной температуре в растворе DMSO-d_6 с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана (для ядер ^1H ^{13}C) и нитрометана (для ядер ^{15}N). Масс-спектр получен на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Electron DFS с прямым вводом образца (энергия ионизации 70 эВ). Рентгеноструктурный анализ проведен на автодифрактометрах Bruker Smart Apex II и Bruker Kappa Apex II.

Методы получения ,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат (**3.1**) ранее описаны [132], однако нами он синтезирован по оригинальной собственной методике нитрованием S,S'-диметилимидодитиокарбоната гидрохлорида азотной кислотой в растворе уксусного ангидрида. S-Метил-N-нитроизотиомочевину получали известным методом [106].

3.1 Методики синтеза соединений

S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат (3.1). К 30 мл уксусного ангидрида охлажденного до 5 °С приливают 6 мл (61 ммоль) 98%-ной азотной кислоты поддерживая температуру не выше 10 °С, после чего охлаждают нитрующую смесь до –5 °С. В охлаждённую нитрующую смесь в течение 40 минут малыми порциями прибавляют 8 г (51 ммоль) S,S'-диметилимидодитиокарбоната гидрохлорида, поддерживая температуру реакционного раствора не выше 6 °С. По окончании дозировки реакционную смесь выдерживают в течение получаса, затем выливают в кристаллизатор и испаряют при комнатной температуре. Перекристаллизацией из этанола получают белый кристаллический продукт, выход продукта составляет 5,5 г (65%). Т.пл. 65 °С (лит. 65 °С [132]).

Натриевая соль S-метил-N-нитроттиокарбамата (3.2a). К раствору 0,50 г (3 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 5 мл этанола прибавляют раствор 0,12 г (3 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл воды. Реакционный раствор нагревают до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником и выдерживают 2 часа. После окончания выдержки раствор испаряют досуха, остаток экстрагируют водой (3 порции по 15 мл). Экстракт испаряют и остаток перекристаллизовывают из ацетона.

Выход 0,31 г (65%). Т.пл. 149-150 °С. УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgε): 280 (4,10). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3121, 2980, 2799, 1632, 1605, 1408, 1337, 1316, 1276, 1192, 785, 731, 697. Найдено, %: С 15,96; Н 2,20; N 17,52. $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{SNa}$. Вычислено, %: С 15,19; Н 1,91; N 17,72.

Калиевая соль S-метил-N-нитроттиокарбамата (3.2b). Получают аналогично синтезу натриевой соли S-метил-N-нитроттиокарбамата с той лишь разницей, что вместо гидроксида натрия используют 0,17 г (3 ммоль) гидроксида калия.

Выход 0,32 г (62%). Т. пл. 112 °С. УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgε): 280 (4,10). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3429, 3223, 2972, 2927, 2849, 2692, 2394, 2307, 2180,

2112, 1868, 1631, 1405, 1301, 1197, 918, 780, 732, 710. Найдено, %: С 14,05; Н 1,88; N 16,54. $C_2H_3N_2O_3SK$. Вычислено, %: С 13,79; Н 1,74; N 16,08.

S-Метил-N-нитротиокарбамат (3.2). В 10 мл ацетона растворяют 0,5 г (2,8 ммоль) калиевой соли S-метил-N-нитротиокарбамата, после полного растворения прибавляют 0,6 мл 30%-ной соляной кислоты, выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат испаряют досуха и перекристаллизовывают из бензола.

Выход 0,36 г (94%). Т. пл. 93-95°C. УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($I_{\text{гс}}$): 280 (4,10). Масс-спектр: расчетное значение m/z 135,9937 ($C_2H_4O_3N_2S$)⁺ измеренное значение m/z 135,9938. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2,30 (3H, \underline{CH}_3) и 10,76 (1H, $-\underline{OH}$) уш. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 12,0 ($S\underline{CH}_3$), 167,3 ($-\underline{C}(=NNO_2)OH$). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м.д.: -39,7 ($N\underline{NO}_2$), -164,3 ($\underline{N}NO_2$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3121, 2980, 2799, 1632, 1605, 1408, 1337, 1316, 1276, 1192, 1039, 971, 785, 731, 697, 637, 573, 446. Найдено, %: С 17,79; Н 2,74; N 20,08. $C_2H_4N_2O_3S$. Вычислено, %: С 17,65; Н 2,96; N 20,58.

Этиловый эфир карбаминовой кислоты (нитроуретан) (3.3). К раствору 0,50 г (3 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 5 мл абсолютного этанола приливают раствор 0,24 г (6 ммоль) гидроксида натрия в 5 мл этанола. Реакционный раствор нагревают до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником и выдерживают 1 час. После этого реакционный раствор испаряют досуха и остаток экстрагируют ацетоном (3 порции по 15 мл). К экстракту прибавляют 0,25 мл 30%-ной соляной кислоты. Отфильтровывают от осадка, фильтрат испаряют досуха и перекристаллизовывают из бензола.

Выход 0,28 г (60%). Т.пл. 62-63°C (лит. 64°C [157]). УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($I_{\text{гс}}$): 260 (4,01). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3235, 3006, 2989, 1739, 1605, 1456, 1393, 1368, 1331, 1240, 1117, 1018, 998, 879, 799, 769, 730, 605 (полное совпадение спектра со спектром заведомого образца).

S,N-Диметил-N'-нитроизотиомочевина (3.4). К раствору 1 г (6 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 5 мл этанола при

комнатной температуре приливают раствор 0,19 г (6 ммоль) метиламина в 5 мл этанола, приготовленного из 0,42 г (6 ммоль) гидрохлорида метиламина и 0,82 г (6 ммоль) ацетата натрия. После выдержки в течение суток при комнатной температуре, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и сушат на воздухе.

Выход 0,74 г (82 %). Т.пл. 144 °С. УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 286,5 (4,10). ИК-спектр, см^{-1} : 3358, 2989, 1775, 1549, 1475, 1440, 1407, 1385, 1255, 1184, 1149, 1010, 978, 942, 862, 800, 781, 758, 713. Масс-спектр: расчетное значение m/z 149,0254 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$)⁺, измеренное значение m/z 149,0258. Найдено, %: С 24,17; Н 4,65; N 27,12. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 24,15; Н 4,73; N 28,17.

S-Метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевина (3.5). К раствору 1 г (6 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 5 мл этанола при комнатной температуре приливают раствор 0,28 г (6 ммоль) этиламина в 5 мл этанола, приготовленного из 0,50 г (6 ммоль) гидрохлорида этиламина и 0,82 г (6 ммоль) ацетата натрия. Реакционный раствор нагревают до 70 °С и выдерживают при этой температуре в течение часа. По окончании выдержки раствор упаривают на ротационном испарителе до начала выпадения кристаллов и затем охлаждают до –15 °С. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и сушат на воздухе.

Выход 0,61 г (61 %). Т.пл. 98 °С. УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 287,0 (4,19). ИК-спектр, см^{-1} : 3350, 2981, 1552, 1477, 1444, 1428, 1257, 1190, 1150, 1098, 1049, 1024, 979, 901, 824, 768, 707, 661. . Найдено, %: С 29,15; Н 5,73; N 25,17. $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 29,44; Н 5,56; N 25,75.

Нитрогуанилгидразон S,S'-диметилдитиокарбонат (3.6). К раствору 0,5 г (3 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 10 мл этанола приливают раствор 0,36 г (3 ммоль) аминонитрогуанидина в 10 мл воды. Реакционный раствор нагревают до кипения и выдерживают 3 часа с обратным холодильником, охлаждают до –15 °С, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и сушат на воздухе.

Выход 0,61 г (91%). Т.пл. 174-175,5 °С. УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 212 (2,91), 254,5 (2,98), 316,5 (3,15). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,56, 2,59 (CH_3), 3,37 (в обмене с протонами воды) и 11,48 (NH_2), 7,73 и 8,42 (NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15,1 и 15,3 (SCH_3), 157,4 ($(-\text{S}-\text{C}=\text{N}-)\text{S}-$), 157,5 ($\text{C}=\text{NNO}_2$). ИК-спектр, cm^{-1} : 3461, 3257, 3173, 3120, 3011, 2926, 1622, 1570, 1529, 1444, 1420, 1330, 1307, 1224, 1133, 1052, 977, 950, 766, 739, 700, 612, 566, 500. Масс-спектр: расчетное значение $m/z = 223,0193$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5\text{S}_2$)⁺ измеренное значение m/z 223,0190. Найдено, %: С 20,16; Н 4,03; N 30,00. $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 19,91; Н 4,59; N 29,02.

Калиевая соль нитрогуанилгидразона S,S'-диметилдитиокарбоната (3.6a). К раствору 0,5 г (2,2 ммоль) нитрогуанилгидразона S,S'-диметилдитиокарбоната в 10 мл этанола при перемешивании прибавляют 0,17 г (3 ммоль) тонкоизмельченного гидроксида калия, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом, сушат на воздухе.

Выход 0,49 г (86%). Т.пл. 205 °С. УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 210 (2,91), 255 (3,00); Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,36, 2,44 (CH_3), 3,35 (NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15,36, 15,55 (SCH_3), 148,90 ($(-\text{S}-\text{C}=\text{N}-)\text{S}-$), 160,95 ($\text{C}=\text{NNO}_2$). ИК-спектр, cm^{-1} : 3558, 3460, 3395, 3348, 2985, 2921, 2848, 1679, 1634, 1581, 1524, 1417, 1329, 1108, 1021, 957, 933, 772, 715, 627, 513, 458. Найдено, %: С 15,89; Н 3,94; N 23,12. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2\text{K}$. Вычислено, %: С 16,15; Н 4,07; N 23,55.

3,5-Диамино-1-(S-метил-N-нитроимидоизотиокарбомато)-1,2,4-триазола (3.7). К раствору 1 г (6 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 10 мл этанола при перемешивании прибавляют 0,72 г (7,2 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-триазола, Реакционную смесь выдерживают в течение 2 часов при температуре 70 °С, по окончании выдержки охлаждают до -15 °С. Выпавшие желтые кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и сушат на воздухе.

Выход 1,04 г (80%). УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 247 (3,84), 293 (3,92). ИК-спектр, cm^{-1} : 3427, 3311, 3118, 2921, 1639, 1577, 1537, 1462, 1414,

1388, 1263, 1238, 1185, 1147, 1053, 1008, 947, 868, 814, 775, 713, 642, 585. Найдено, %: С 22,70; Н 3,68; N 45,56. $C_4H_7N_7O_2S$. Вычислено, %: С 22,12; Н 3,25; N 45,14.

1-N-Нитрокарбоксамидо-3,5-диамино-1,2,4-триазол (3.8). К раствору 0,5 г (3,7 ммоль) S-метил-N-нитротииокарбамата в 10 мл изопропанола при перемешивании прибавляют 0,73 г (7,3 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-триазола, Реакционную смесь выдерживают в течение 2,5 часов при температуре 90 °С, по окончании выдержки охлаждают до –15 °С, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре изопропанолом и сушат на воздухе.

Выход 0,47 г (69%). Т.пл. 101 °С. УФ-спектр: H_2O , λ_{max} , нм (lgε): 206 (4,02), 279 (3,67). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3461, 3425, 3356, 3182, 3012, 2841, 1689, 1647, 1620, 1580, 1532, 1448, 1428, 1401, 1347, 1263, 1207, 1078, 936, 825, 787, 744, 583. Найдено, %: С 19,12; Н 2,17; N 52,44. $C_3H_5N_7O_3$. Вычислено, %: С 19,26; Н 2,69; N 52,40.

Натриевая соль 1-N-нитрокарбоксамидо-3,5-диамино-1,2,4-триазола (3.8a). К раствору 0,5 г (3,2 ммоль) натриевой соли S-метил-N-нитротииокарбамата в 10 мл изопропанола при перемешивании прибавляют 0,73 г (7,3 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-триазола, Реакционную смесь выдерживают в течение 2,5 часов при 90 °С, по окончании выдержки охлаждают до – 15 °С, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтре изопропанолом.

Выход 0,09 г (13%). Т.пл. 104 °С. УФ-спектр: H_2O , λ_{max} , нм (lgε): 205 (4,01), 280 (3,70). ИК-спектр, cm^{-1} : 3311, 3217, 3149, 2937, 2814, 1622, 1562, 1487, 1458, 1412, 1286, 1171, 1063, 1026, 953, 924, 876, 775, 735, 708, 654. Найдено, %: С 17,69; Н 2,30; N 45,58. $C_3H_4N_7O_3Na$. Вычислено, %: С 17,23; Н 1,93; N 46,89.

Калиевая соль 1-N-нитрокарбоксамидо-3,5-диамино-1,2,4-триазола (3.8b). Получают аналогично синтезу натриевой соли 1-N-нитрокарбоксамидо-3,5-диамино-1,2,4-триазола с той лишь разницей, что

вместо натриевой соли S-метил-N-нитротиокарбамата используют его калиевую соль, 0,5 г (3,3 ммоль).

Выход 1,04 г (80%). Т.пл. 175 °С. УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 205 (4,03), 280 (3,71). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5,11 и 7,02 (NH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 155,1 (C_5), 156,6 (C_3) и 160,7 ($(\text{C}-\text{NNO}_2)=\text{O}$). ИК-спектр, cm^{-1} : 3423, 3344, 3274, 3258, 2833, 2756, 1671, 1646, 1619, 1579, 1466, 1417, 1242, 1203, 1173, 1139, 1102, 1043, 985, 935, 872, 812, 785, 745, 716, 669. Найдено, %: С 15,78; Н 2,37; N 43,48. $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_7\text{O}_3\text{K}$. Вычислено, %: С 16,00; Н 1,79; N 43,54.

1-(Тетразол-5-ил)-2-нитро-3-метилизотиомочевина (3.9). К раствору 1 г (6 ммоль) S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната в 10 мл этанола при комнатной температуре приливают раствор 0,74 г (6 ммоль) калиевой соли 5-аминотетразола в 10 мл воды. Реакционный раствор кипятят в течение 3 часов с обратным холодильником и затем нейтрализуют 1,9 мл (18 ммоль) 30%-ной соляной кислоты. Выпавший творожистый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре теплой водой и сушат на воздухе.

Выход 0,88 г (72%). Т.пл. 167-168 °С. УФ-спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 200 (2,95), 291 (3,12). ИК-спектр, cm^{-1} : 3213, 3076, 3008, 2930, 1571, 1513, 1451, 1431, 1379, 1256, 1201, 1118, 1024, 1007, 974, 830, 784, 736, 701, 607. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,56 (CH_3), 13,01 ($\text{NCH}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13,0 (SCH_3), 152,8 ($\text{NCH}=\text{N}$), 160,7 ($\text{C}=\text{NNO}_2$). Масс-спектр: расчетное значение m/z 203,0220 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_7\text{S}$)⁺ измеренное значение m/z 203,0217. Найдено, %: С 18,48; Н 2,55; N 48,26. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 17,73; Н 2,48; N 48,26.

Гидразиневая соль 4-нитросемикарбазида (3.10с). К раствору 0,25 г (1,8 ммоль) S-метил-N-нитротиокарбамата в 5 мл этанола прибавляют 0,16 мл (3,6 ммоль) 75%-ного гидразин-гидрата. Реакционный раствор нагревают до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником и выдерживают 2 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством этанола и сушат на воздухе.

Выход 0,23 г (82%). Т.пл. 130°C (лит. 130°C [154]). УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 256 (3,91). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3325, 3229, 3001, 2924, 2845, 2801, 2644, 1667, 1619, 1548, 1513, 1382, 1349, 1271, 1182, 1107, 971, 849, 776, 759. Найдено, %: С 8,07; Н 5,11; N 55,62. $\text{CH}_8\text{N}_6\text{O}_3$. Вычислено, %: С 7,90; Н 5,30; N 55,25.

Натриевая соль 4-нитросемикарбазида (3.10b). К раствору 0,30 г (1,9 ммоль) натриевой соли S-метил-N-нитротииокарбамата в 5 мл этанола прибавляют 0,10 мл (2,25 ммоль) 75%-ного гидразин-гидрата. Реакционный раствор нагревают до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником и выдерживают 2 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством этанола и сушат на воздухе.

Выход 0,20 г (73%). Т.пл. 151°C с разл. УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 255 (3,91). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3772, 3734, 3663, 3518, 3410, 3314, 3253, 3207, 2923, 2856, 2732, 2677, 2397, 2271, 2127, 1661, 1606, 1502, 1376, 1320, 1158, 1032, 929, 786, 686. Найдено, %: С 8,40; Н 2,35; N 38,44. $\text{CH}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$. Вычислено, %: С 8,46; Н 2,13; N 39,44.

Калиевая соль 4-нитросемикарбазида (3.10a). Получена аналогично синтезу натриевой соли 4-нитросемикарбазида с той лишь разницей, что вместо натриевой соли использовали калиевую соль S-метил-N-нитротииокарбамата.

Выход 0,23 г (76%). Т.пл. 130°C с разл. (лит. 130°C с разл. [154]). УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 255,5 (3,91). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3325, 3228, 3018, 2925, 2852, 1667, 1619, 1535, 1359, 1263, 1187, 1048, 1029, 957, 825, 781, 689. Найдено, %: С 7,38; Н 1,86; N 35,48. $\text{CH}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$. Вычислено, %: С 7,59; Н 1,91; N 35,42.

Аммонийная соль 4-нитросемикарбазида (3.10d). В 10 мл воды растворяют 0,50 г (2,9 ммоль) калиевой соли S-метил-N-нитротииокарбамата и к полученному раствору прибавляют 0,19 г (3,45 ммоль) хлорида аммония. После полного растворения хлорида аммония прибавляют 0,13 мл (2,9

ммоль) 75%-ного гидразин гидрата и выдерживают реакционный раствор в течение 30 минут при температуре 30°C. После этого прибавляют 10 мл этанола и охлаждают до –15°C, отфильтровывают осадок, промывают небольшими количествами этанола и сушат на воздухе.

Выход 0,27 г (70%). Т.пл. 145°C с разл. УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 255 (3,91). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3318, 3260, 3017, 1778, 1656, 1615, 1545, 1405, 1351, 1315, 1257, 1180, 1114, 1028, 950, 867, 822, 781, 732. Найдено, %: С 9,12; Н 5,17; N 51,44. $\text{CH}_7\text{N}_5\text{O}_3$. Вычислено, %: С 8,76; Н 5,15; N 51,08.

Дикалиевая соль 3,5-динитримино-1,2,4-триазола гидрат (3.11). К 1 г (7,4 ммоль) S-метил-N-нитроизоциомочевины в 10 мл воды, прибавляют 1,17 г (7,4 ммоль) калиевой соли 4-нитросемикарбазида и выдерживают реакционный раствор в течение 3 часов при температуре кипения. По окончании выдержки охлаждают до комнатной температуры и выливают в 30 мл этанола, после чего охлаждают до –15 °C. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и сушат на воздухе. Выход 0,70 г (67%). Т.пл. 220 °C с разл. (лит. 221 °C с разл. [158]). УФ спектр: H_2O , $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 206 (3,99), 305 (4,19). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3537, 3168, 3019, 1649, 1525, 1481, 1431, 1386, 1354, 1321, 1257, 1155, 1101, 1058, 1015, 991, 868, 798, 760, 693.

3.2 Данные рентгеноструктурного анализа

Прозрачные кристаллы соединения **3.1** пригодные для рентгеноструктурного исследования, получены при перекристаллизации вещества из этанола.

Интенсивности 5666 отражений (1774 независимых) измерены на автодифрактометре Bruker Smart Apex II при температуре 296(1) К (MoK α -излучение, CCD детектор). Модель структуры найдена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (изотропное для водородных атомов) с помощью комплекса программ SHELX-97. Атомы водорода локализованы на разностном синтезе электронной плотности, и их положения уточнялись далее в условиях жёсткой связи с атомами углерода.

Кристаллы соединения **3.1** C₃H₆N₂O₂S₂, моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$; $a = 7,394(7)$, $b = 13,413(13)$, $c = 7,722(8)$ Å; $\beta = 114,47(1)^\circ$; $V = 697(1)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1,584$ г/см³; $\mu_{\text{Mo}} = 0,69$ мм⁻¹; $M = 166,22$. Результирующие значения: $wR2 = 8,35$; $S = 1,04$; $R1 = 0,066$ по всем 1774 отражениям ($2\theta_{\text{max}} = 57,35^\circ$) и $R1 = 0,033$ по 1079 отражениям с $|F| > 4\sigma_F$.

В таблице 11 представлены координаты и тепловые параметры атомов. Межатомные расстояния и валентные углы для неводородных атомов приведены в таблице 12. Молекулярное строение и упаковка молекул в кристаллической решётке показаны на рисунке 20.

Таблица 11 – Относительные координаты и тепловые параметры атомов соединения **3.1**

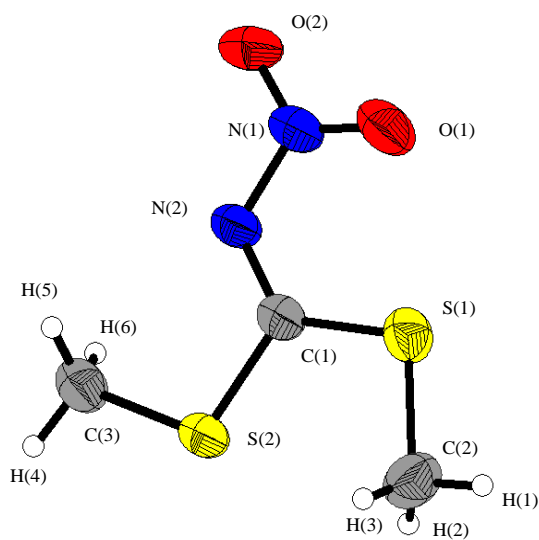
Атом	x	y	z	U _{экв}
C(1)	0,3476(3)	0,1246(1)	0,6341(3)	0,0358(4)
C(2)	0,0055(4)	0,1294(2)	0,6959(4)	0,0570(6)
C(3)	0,6994(4)	0,1245(2)	0,9555(3)	0,0562(6)
N(1)	0,4176(3)	0,1191(1)	0,3687(2)	0,0448(4)
N(2)	0,4836(2)	0,1220(1)	0,5660(2)	0,0406(4)
S(1)	0,09119(8)	0,12556(4)	0,51000(7)	0,0464(2)
S(2)	0,43513(8)	0,12653(4)	0,87908(6)	0,0438(2)
O(1)	0,2410(2)	0,1165(1)	0,2615(2)	0,0640(5)

Продолжение таблицы 11

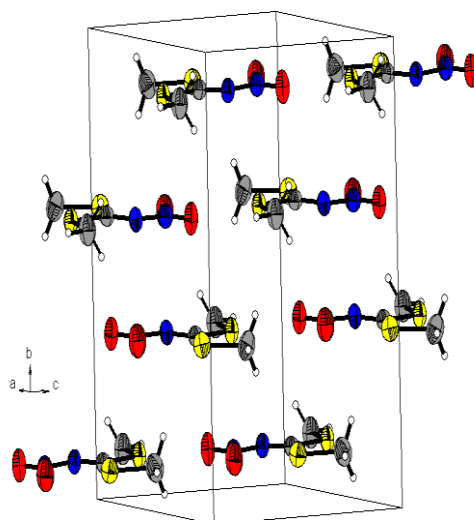
O(2)	0,5509(3)	0,1194(1)	0,3148(2)	0,0642(5)
H(1)	-0,138	0,130	0,640	0,086
H(2)	0,042	0,188	0,770	0,086
H(3)	0,052	0,071	0,774	0,086
H(4)	0,763	0,126	1,092	0,084
H(5)	0,737	0,065	0,909	0,084
H(6)	0,739	0,182	0,906	0,084

Таблица 12 – Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре соединения **3.1**

Связь	d	Связь	d
N(1)–N(2)	1,395(3)	S(1)–C(2)	1,792(3)
N(2)–C(1)	1,312(3)	S(2)–C(3)	1,790(3)
C(1)–S(1)	1,734(3)	N(1)–O(1)	1,222(2)
C(1)–S(2)	1,729(3)	N(1)–O(2)	1,218(2)
Угол	ω	Угол	ω
N(1)–N(2)–C(1)	117,3(2)	C(1)–S(2)–C(3)	102,9(1)
N(2)–C(1)–S(1)	128,5(2)	N(2)–N(1)–O(1)	122,1(2)
N(2)–C(1)–S(2)	115,9(2)	N(2)–N(1)–O(2)	114,0(2)
S(1)–C(1)–S(2)	115,6(1)	O(1)–N(1)–O(2)	123,8(2)
C(1)–S(1)–C(2)	103,3(1)		



а



б

Рисунок 20 – Молекулярное (а) и кристаллическое (б) строение соединения **3.1**

Прозрачные кристаллы соединения **3.6** пригодные для рентгеноструктурного исследования, получены перекристаллизацией вещества из этанола.

Интенсивности 17668 отражений (3106 независимых) измерены на автодифрактометре Bruker Карра Арех II при температуре 296,2 К (MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0,7173$ Å, CCD детектор). Модель структуры найдена прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (изотропное для водородных атомов) с помощью комплекса программ SHELX-97. Атомы водорода локализованы на разностном синтезе электронной плотности, и их положения уточнялись далее в условиях жёсткой связи с атомами углерода.

Кристаллы соединения **3.6** C₄H₉N₅O₂S₂·H₂O, триклинные, пр. гр. *P1*; $a = 4,1144(2)$, $b = 9,3511(5)$, $c = 13,6272(7)$ Å; $\alpha = 85,23(1)^\circ$, $\beta = 85,81(1)^\circ$, $\gamma = 81,48(1)^\circ$; $V = 515,72(5)$ Å³; $Z = 1,015$; $\rho_{\text{выч}} = 1,554$ г/см³; $\mu_{\text{Mo}} = 0,509$ мм⁻¹; $M = 241,28$. Результирующие значения: $wR2 = 0,1638$; $S = 1,015$; $R1 = 0,0557$ по всем 3106 отражениям ($2\theta_{\text{max}} = 60,8^\circ$) и $R1 = 0,036$ по 3106 отражениям с $|F| > 4\sigma_F$. В таблице 13 представлены координаты и тепловые параметры атомов. Межатомные расстояния и валентные углы для неводородных атомов приведены в таблице 14. Молекулярное строение и упаковка молекул в кристалле показаны на рисунке 21.

Таблица 13 – Относительные координаты и тепловые параметры атомов соединения **3.6**

Атом	x	y	z	U _{экв}
C(1)	0,7924(4)	0,05965(18)	0,35367(12)	0,0288(3)
C(2)	0,3699(4)	0,25646(17)	0,16322(12)	0,0266(3)
C(3)	0,3641(6)	0,2570(2)	-0,04307(14)	0,0433(5)
C(4)	0,0108(6)	0,4822(3)	0,25836(18)	0,0485(5)
N(1)	1,1626(4)	-0,13998(17)	0,30718(12)	0,0350(3)
N(2)	1,0243(4)	-0,05499(17)	0,37749(11)	0,0340(3)
N(3)	0,6789(5)	0,1396(2)	0,42722(12)	0,0422(4)
N(4)	0,6760(4)	0,09507(15)	0,26449(10)	0,0301(3)
N(5)	0,4528(4)	0,22086(16)	0,25215(10)	0,0297(3)

Продолжение таблицы 13

S(1)	0,51473(13)	0,15087(5)	0,06427(3)	0,03764(17)
S(2)	0,10165(12)	0,41632(5)	0,13793(3)	0,03699(17)
O(1)	1,0853(4)	-0,12420(18)	0,21998(11)	0,0508(4)
O(2)	1,3815(4)	-0,23837(18)	0,33383(13)	0,0557(4)
O(3)	0,2832(13)	0,4065(4)	0,5015(2)	0,1645(19)
H(1)	0,7375	0,0415	0,2163	0,036
H(2)	0,534(5)	0,212(2)	0,418(2)	0,063
H(3)	0,761(6)	0,114(3)	0,4823(12)	0,063
H(4)	0,2114	0,4964	0,2855	0,073
H(5)	-0,0938	0,4128	0,3005	0,073
H(6)	-0,1340	0,5727	0,2534	0,073
H(7)	0,1279	0,2745	-0,0371	0,065
H(8)	0,4352	0,2055	-0,1007	0,065
H(9)	0,4487	0,3479	-0,0489	0,065
H(10)	0,2989	0,3492	0,5539	0,206
H(11)	0,4323	0,4613	0,4997	0,206

Таблица 14 – Длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре соединения **3.6**

Связь	d	Связь	d
N(1)-N(2)	1,337(3)	C(2)-S(1)	1,754(3)
C(1)-N(2)	1,360(3)	C(2)-S(2)	1,747(3)
C(1)-N(3)	1,317(3)	S(1)-C(3)	1,794(3)
C(1)-N(4)	1,337(2)	S(2)-C(4)	1,795(3)
N(4)-N(5)	1,387(3)	N(1)-O(1)	1,244(2)
C(2)-N(5)	1,287(2)	N(1)-O(2)	1,239(3)
Угол	ω	Угол	ω
N(1)-N(2)-C(1)	119,4(2)	N(5)-C(2)-S(2)	119,5(1)
N(2)-C(1)-N(3)	114,8(2)	S(1)-C(2)-S(2)	117,6(1)
N(2)-C(1)-N(4)	125,8(2)	C(2)-S(1)-C(3)	102,9(1)
N(3)-C(1)-N(4)	119,4(2)	C(2)-S(2)-C(4)	117,6(1)
C(1)-N(4)-N(5)	117,9(1)	N(2)-N(1)-O(1)	124,0(2)
N(4)-N(5)-C(2)	115,4(1)	N(2)-N(1)-O(2)	115,5(2)
N(5)-C(2)-S(1)	122,9(1)	O(1)-N(1)-O(2)	120,5(2)

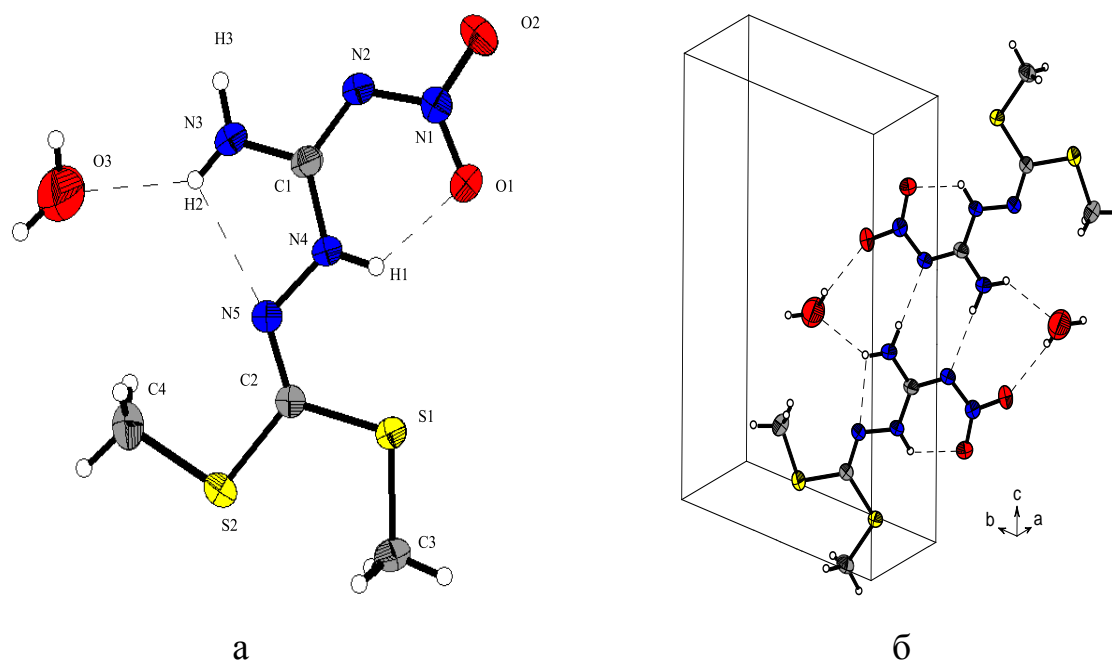


Рисунок 21 – Молекулярное строение (а) и упаковка молекул в кристаллической решетке (б) моногидрата соединения **3.6**.

3.3 Изучение гидролиза водных растворов нитриминов

В мерную колбу объемом 0,5 л помещали расчётную навеску исследуемого вещества, для создания концентрации 0,02 моль/л, объем воды в мерной колбе доводили до метки. Полученный раствор термостатировали при заданной температуре, отбор аликвоты производили пипеткой Мора на 2,5 мл с шагом в 5-20 минут (до прекращения изменения экстинкции УФ пика). Аликвоту переносили в мерную колбу объемом 0,5 л и устанавливали массу аликвоты с точностью до 0,001 г. Объем воды в мерной колбе на 0,5 л с аликвотой доводили до метки, получая раствор с концентрацией 10^{-4} моль/л. Электронные спектры снимали на УФ-спектрофотометре в кварцевых кюветах толщиной 1 см. При соблюдении закона Бугера-Ламберта-Бера зависимость оптической плотности раствора от концентрации линейна, по ней находили содержание вещества в аликвоте и реакционной массе, учитывая массу аликвоты. При разложении вещества оптическая плотность

раствора уменьшается, что позволяет проследить степень превращения вещества.

Гравиметрический метод отбора аликвоты непосредственно в мерную колбу, позволяет исключить: погрешность забора аликвоты объемным методом, изменение объема аликвоты из-за теплового расширения. Разбавление аликвоты в 200 раз, дистиллированной водой комнатной температуры, замедляет разложение исследуемого вещества.

3.3.1 S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат

Зависимость оптической плотности при длине волны 307 нм (максимум поглощения) от концентрации для соединения **3.1** показана на рисунке 22. УФ-спектры растворов снимались при постоянной массе навески 3,3 мг в мерных колбах различного объема, данные приведены в таблице 15. Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера подтверждается, прямая описывается уравнением $D = 1,506 \cdot 10^4 \cdot C$, где D – оптическая плотность, при длине оптического пути кюветы 1 см; C – концентрация раствора. Данное уравнение используется для расчета концентрации в начальный момент времени и текущий концентрации, для последующего нахождения степени превращения вещества.

Таблица 15 – Исследование зависимости оптической плотности водных растворов соединения **3.1** от концентрации при длине волны 307 нм и длине оптического пути кюветы 1 см.

V, мл	C, моль/л	D
100	0,00020	3,040
200	0,00010	1,463
250	0,00008	1,210
500	0,00004	0,575
1000	0,00002	0,290
2000	0,00001	0,140

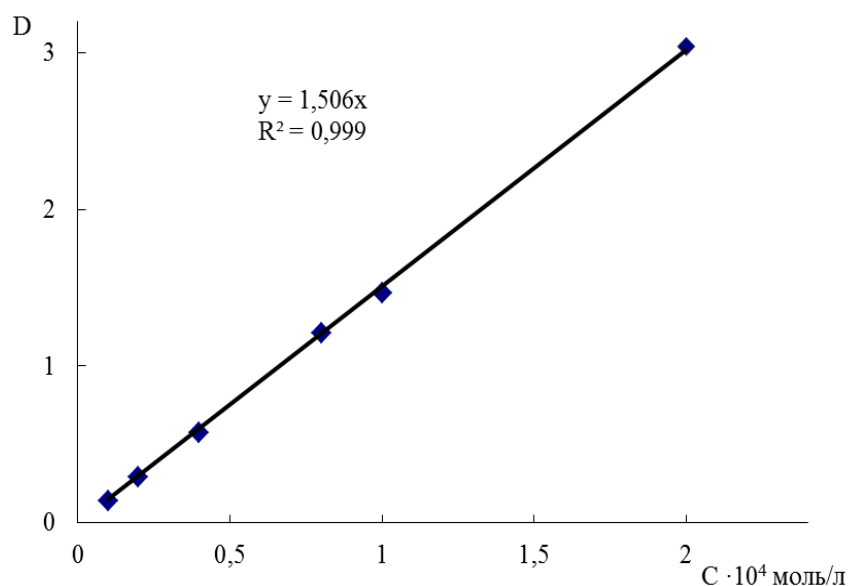


Рисунок 22 – Зависимость оптической плотности водного раствора соединения **3.1** от концентрации при длине волны 307 нм и длине оптического пути кюветы 1 см.

Исследование гидролиза проводилось при температурах 80, 85, 90 и 95 °С. Результаты исследования приведены в таблицах 16-19. Зависимость степени превращения вещества от времени при различных температурах показана на рисунке 23а. Построение экспериментальных точек в координатах $\ln(1/(C_x/C_0))-\tau$ (рисунок 23б) показывает линейный характер зависимостей, что является свидетельством протекания реакции по кинетическому уравнению первого порядка. Методом наименьших квадратов были определены константы скорости реакции, а по зависимости констант скорости реакции от температуры энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Результаты приведены в таблице 20 и показаны на рисунке 24.

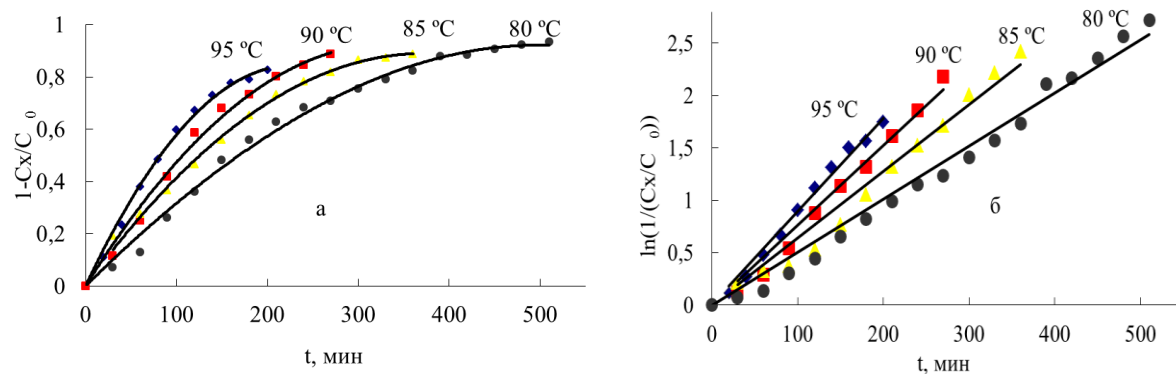


Рисунок 23 – Зависимость степени превращения соединения **3.1** от времени при различных температурах (а) и зависимость логарифма степени превращения вещества от времени при различных температурах (б).

Таблица 16 – Исследование гидролиза соединения **3.1** при 80 °C.

t, мин	m аликвоты, г	D	C_x/C_0	$1 - C_x/C_0$	$\ln(1/(C_x/C_0))$
0	20,071	0,974	1,000	0,000	0,000
30	20,060	0,901	0,928	0,072	0,075
60	20,059	0,849	0,871	0,129	0,138
90	20,161	0,716	0,738	0,262	0,303
120	20,558	0,609	0,640	0,360	0,446
150	20,046	0,506	0,519	0,481	0,656
180	20,097	0,429	0,441	0,559	0,819
210	20,025	0,363	0,372	0,628	0,989
240	20,091	0,308	0,317	0,684	1,150
270	20,018	0,285	0,292	0,708	1,232
300	20,096	0,238	0,245	0,755	1,408
330	20,046	0,203	0,208	0,792	1,569
360	20,151	0,172	0,177	0,823	1,730
390	20,138	0,118	0,122	0,879	2,107
420	20,323	0,110	0,114	0,886	2,168
450	20,081	0,092	0,095	0,906	2,359
480	20,017	0,075	0,077	0,923	2,567
510	20,172	0,064	0,066	0,934	2,718

Таблица 17 – Исследование гидролиза соединения **3.1** при 85 °С.

t, мин	m аликвоты, г	D	C_x/C_0	$1-C_x/C_0$	$\ln(1/(1-C_x/C_0))$
0	20,009	0,808	1,000	0,000	0,000
30	20,088	0,651	0,809	0,191	0,212
60	20,108	0,582	0,724	0,276	0,323
90	20,109	0,554	0,689	0,367	0,372
120	20,012	0,476	0,589	0,465	0,529
150	20,013	0,375	0,464	0,560	0,767
180	20,020	0,281	0,348	0,652	1,056
210	20,041	0,216	0,268	0,732	1,318
240	20,113	0,176	0,219	0,781	1,519
270	20,204	0,145	0,181	0,819	1,708
300	20,001	0,109	0,135	0,865	2,004
330	20,294	0,087	0,109	0,874	2,215
360	20,202	0,071	0,089	0,888	2,422

Таблица 18 – Исследование гидролиза соединения **3.1** при 90 °С.

t, мин	m аликвоты, г	D	C_x/C_0	$1-C_x/C_0$	$\ln(1/(1-C_x/C_0))$
0	9,937	0,861	1,000	0,000	0,000
30	9,937	0,761	0,884	0,116	0,123
60	10,092	0,635	0,749	0,251	0,289
90	10,140	0,490	0,581	0,419	0,543
120	9,963	0,356	0,415	0,585	0,881
150	9,987	0,274	0,320	0,680	1,140
180	10,362	0,222	0,267	0,734	1,323
210	9,928	0,172	0,200	0,800	1,612
240	10,088	0,132	0,156	0,844	1,860
270	9,972	0,097	0,113	0,887	2,180

Таблица 19 – Исследование гидролиза соединения **3.1** при 95 °С.

t, мин	m аликвоты, г	D	C_x/C_0	$1-C_x/C_0$	$\ln(1/(1-C_x/C_0))$
0	5,0017	0,603	1	0	0
20	4,9149	0,547	0,8914	0,1086	0,115
40	5,0094	0,461	0,7657	0,2343	0,267
60	4,9949	0,374	0,6194	0,3806	0,479
80	5,04	0,308	0,5147	0,4853	0,6642
100	4,959	0,245	0,4028	0,5972	0,9092
120	4,9171	0,201	0,3277	0,6723	1,1157
140	5,0065	0,162	0,2689	0,7311	1,3134
160	5,0118	0,134	0,2227	0,7773	1,5021
180	5,033	0,125	0,2086	0,7914	1,5674
200	4,9594	0,106	0,1743	0,8257	1,747

Таблица 20 – Расчет активационных параметров для гидролиза соединения **3.1**.

T, °C	T, K	1/T, 10 ³ , C ⁻¹	k · 10 ⁴ , c ⁻¹	lnk	E _a , кДж/моль	lgA
80	353,15	2,832	0,92	-9,30	34,92±1,2	1,13±0,18
85	358,15	2,792	1,07	-9,15		
90	363,15	2,754	1,27	-8,97		
95	368,15	2,716	1,48	-8,82		

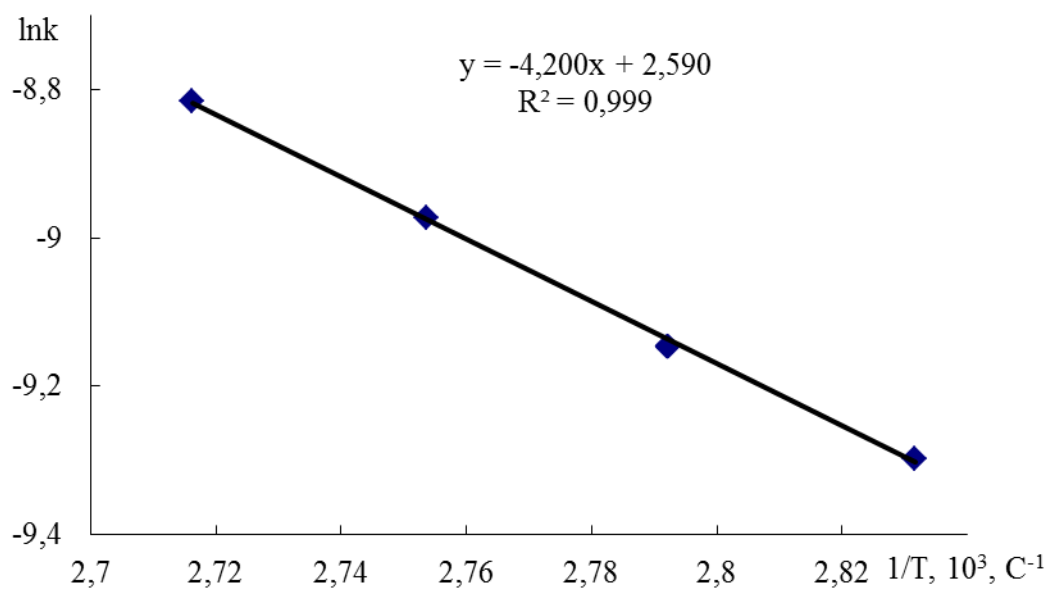


Рисунок 24 – Линеаризованная Аррениусовская зависимость для гидролиза соединения **3.1**

3.3.2 Калиевая соль 4-нитросемикарбазида

Зависимость оптической плотности при длине волны 255,5 нм (максимум поглощения) от концентрации для соли **3.2a** показана на рисунке 25. УФ-спектры растворов снимались при постоянной массе навески 2,7 мг в мерных колбах различного объема, данные приведены в таблице 21. Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера подтверждается, прямая описывается уравнением $D = 0,650 \cdot 10^4 C$, где D – оптическая плотность, при длине оптического пути кюветы 1 см; C – концентрация раствора. Данное уравнение используется для расчета концентрации в начальный момент времени и текущий концентрации, для последующего нахождения степени превращения вещества.

Таблица 21 – Исследование зависимости оптической плотности водных растворов соли **3.2a** от концентрации при длине волны 255,5 нм и длине оптического пути кюветы 1 см.

V, мл	C, моль/л	D
50	3,418	2,235
100	1,709	1,065
200	0,854	0,559
250	0,684	0,481
500	0,342	0,224
1000	0,171	0,102

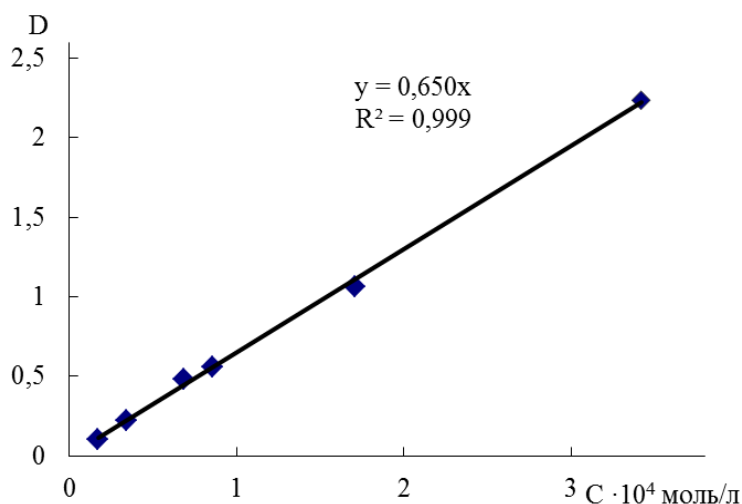


Рисунок 25 – Зависимость оптической плотности водного раствора соли **3.2a** от концентрации при длине волны 255,5 нм и длине оптического пути кюветы 1 см

Исследование гидролиза проводилось при температурах 70, 80, 90 и 100 °С. Результаты исследования приведены в таблицах 22-25. Зависимость степени превращения вещества от времени при различных температурах показана на рисунок 26а. Построение экспериментальных точек в координатах $\ln(1/(C_x/C_0))-\tau$ (рисунок 26б) показывает линейный характер зависимостей, что является свидетельством протекания реакции по кинетическому уравнению первого порядка. Методом наименьших квадратов были определены константы скорости реакции, а по зависимости констант скорости реакции от температуры энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Результаты приведены в таблице 26 и показаны на рисунке 27.

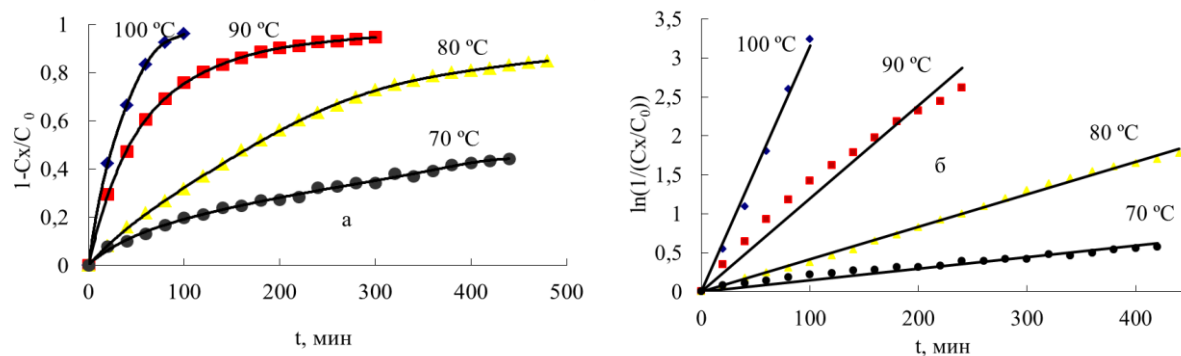


Рисунок 26 – Зависимость степени превращения соли **3.2a** от времени при различных температурах (а) и зависимость логарифма степени превращения вещества от времени при различных температурах (б).

Таблица 22 – Исследование гидролиза соли **3.2a** при 70 °C.

t, мин	D	m алиquotы, г	C_x/C_0	$1 - C_x/C_0$	$\ln(1/(C_x/C_0))$
0	0,643	2,598	1	0	0
20	0,57	2,588	0,923	0,077	0,080
40	0,55	2,579	0,899	0,101	0,107
60	0,539	2,568	0,868	0,132	0,142
80	0,535	2,6	0,832	0,168	0,184
100	0,522	2,57	0,803	0,197	0,219
120	0,507	2,61	0,789	0,211	0,237
140	0,497	2,56	0,761	0,239	0,273
160	0,488	2,578	0,753	0,247	0,284
180	0,475	2,567	0,729	0,271	0,316
200	0,474	2,565	0,727	0,273	0,319
220	0,462	2,591	0,716	0,284	0,334
240	0,439	2,573	0,676	0,324	0,392
260	0,44	2,557	0,673	0,327	0,396
280	0,43	2,563	0,659	0,341	0,417
300	0,425	2,587	0,658	0,342	0,419
320	0,403	2,566	0,619	0,381	0,480
340	0,407	2,582	0,629	0,371	0,464
360	0,398	2,554	0,608	0,392	0,498
380	0,385	2,558	0,582	0,418	0,542
400	0,374	2,565	0,574	0,426	0,555
420	0,368	2,566	0,565	0,435	0,571
440	0,358	2,6	0,557	0,443	0,585

Таблица 23 – Исследование гидролиза соли **3.2a** при 80 °С.

t, мин	D	m алиquotы, г	C _x /C ₀	1- C _x /C ₀	ln(1/(C _x /C ₀))
0	0,542	2,573	1	0	0
20	0,505	2,537	0,918	0,081	0,084
40	0,461	2,519	0,832	0,159	0,173
60	0,435	2,544	0,793	0,216	0,243
80	0,403	2,557	0,738	0,266	0,309
100	0,377	2,580	0,697	0,316	0,379
120	0,345	2,548	0,630	0,369	0,461
140	0,319	2,567	0,587	0,420	0,544
160	0,283	2,534	0,514	0,478	0,650
180	0,262	2,551	0,479	0,520	0,735
200	0,252	2,570	0,464	0,563	0,827
220	0,218	2,538	0,396	0,603	0,924
240	0,204	2,550	0,373	0,633	1,002
260	0,200	2,561	0,367	0,665	1,093
280	0,179	2,565	0,329	0,697	1,194
300	0,150	2,531	0,272	0,727	1,301
320	0,139	2,549	0,254	0,751	1,390
340	0,128	2,525	0,231	0,768	1,462
360	0,117	2,538	0,212	0,787	1,546
380	0,119	2,542	0,216	0,800	1,609
400	0,108	2,543	0,196	0,808	1,650
420	0,105	2,566	0,193	0,817	1,698
440	0,095	2,550	0,173	0,831	1,777
460	0,079	2,525	0,143	0,841	1,838
480	0,073	2,522	0,132	0,849	1,890

Таблица 24 – Исследование гидролиза соли **3.2a** при 90 °С.

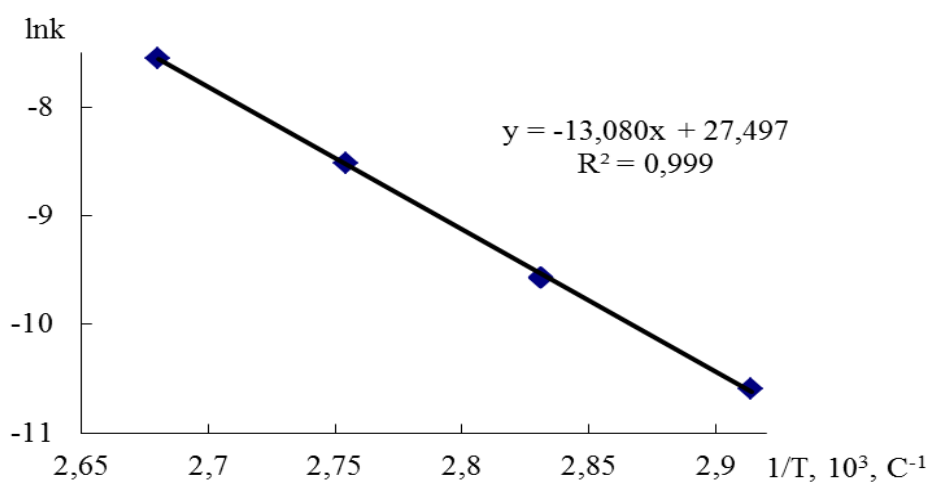
t, мин	D	m алиquotы, г	C _x /C ₀	1- C _x /C ₀	ln(1/(C _x /C ₀))
0	0,664	2,554	1	0	0
20	0,380	2,547	0,570	0,296	0,350
40	0,304	2,568	0,460	0,473	0,640
60	0,232	2,557	0,349	0,606	0,931
80	0,199	2,600	0,305	0,692	1,177
100	0,147	2,535	0,219	0,76	1,427
120	0,152	2,547	0,228	0,802	1,619
140	0,110	2,541	0,164	0,833	1,789
160	0,117	2,570	0,177	0,862	1,980
180	0,070	2,560	0,105	0,888	2,189
200	0,065	2,547	0,097	0,902	2,322
220	0,055	2,560	0,083	0,913	2,441
240	0,044	2,553	0,066	0,927	2,617
260	0,043	2,567	0,065	0,932	2,688
280	0,038	2,548	0,057	0,939	2,796
300	0,035	2,544	0,052	0,947	2,946

Таблица 25 – Исследование гидролиза соли **3.2a** при 100 °С.

t, мин	D	m аликвоты, г	C _x /C ₀	1-C _x /C ₀	ln(1/(C _x /C ₀))
0	0,573	2,596	1	0	0
20	0,320	2,587	0,5784	0,4215	0,547
40	0,180	2,668	0,3341	0,6658	1,096
60	0,083	2,587	0,1648	0,8351	1,803
80	0,031	2,601	0,0741	0,9258	2,602
100	0,011	2,455	0,0391	0,9608	3,239

Таблица 26 – Расчет активационных параметров для гидролиза соли **3.2a**

T, °C	T, K	1/T, 10 ³ , C ⁻¹	k · 10 ⁴ , c ⁻¹	lnk	E _a , кДж/моль	lgA
70	343,15	2,914	0,25	-10,60	108,75±2,3	11,9±0,3
80	353,15	2,831	0,70	-9,57		
90	363,15	2,754	2,00	-8,52		
100	373,15	2,68	5,27	-7,55		

Рисунок 27 – Линеаризованная Аррениусовская зависимость для реакции гидролиза соли **3.2a**

3.3.3 4-Нитросемикарбазид

Зависимость оптической плотности при длине волны 256 нм (максимум поглощения) от концентрации для соединения **3.2** показана на рисунке 28. УФ-спектры растворов снимались при постоянной массе навески 2,7 мг в мерных колбах различного объема, данные приведены в таблице 27. Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера подтверждается, прямая описывается уравнением $D = 0,653 \cdot 10^4 \cdot C$, где D – оптическая плотность, при длине оптического пути кюветы 1 см; C – концентрация раствора. Данное уравнение используется для расчета концентрации в начальный момент времени и текущий концентрации, для последующего нахождения степени превращения вещества.

Таблица 27 – Исследование зависимости оптической плотности водных растворов соединения **3.2** от концентрации при длине волны 256 нм и длине оптического пути кюветы 1 см.

V, мл	C, моль/л	D
50	0,0004	2,596
100	0,0002	1,334
200	0,0001	0,668
250	0,00008	0,496
500	0,00004	0,276
1000	0,00002	0,157

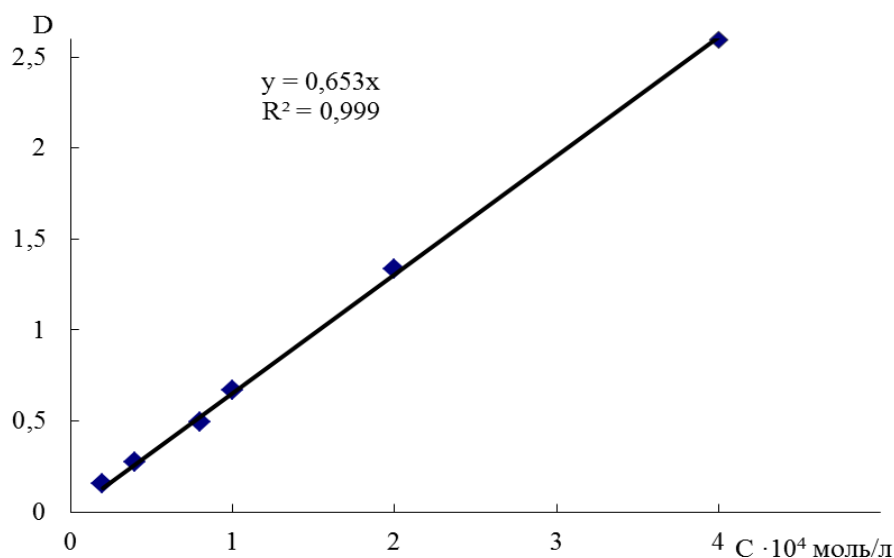


Рисунок 28 – Зависимость оптической плотности водного раствора соединения **3.2** от концентрации при длине волны 256 нм и длине оптического пути кюветы 1 см

Исследование гидролиза проводилось при температурах 80, 85, 90, 95 и 100 °С. Результаты исследования приведены в таблицах 28-32. Зависимость степени превращения вещества от времени при различных температурах показана на рисунок 29а. Построение экспериментальных точек в координатах $\ln(1/(C_x/C_0))$ – τ (рисунок 29б) показывает линейный характер зависимостей, что является свидетельством протекания реакции по кинетическому уравнению первого порядка. Методом наименьших квадратов были определены константы скорости реакции, а по зависимости констант скорости реакции от температуры энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Результаты приведены в таблице 33 и показаны на рисунке 30.

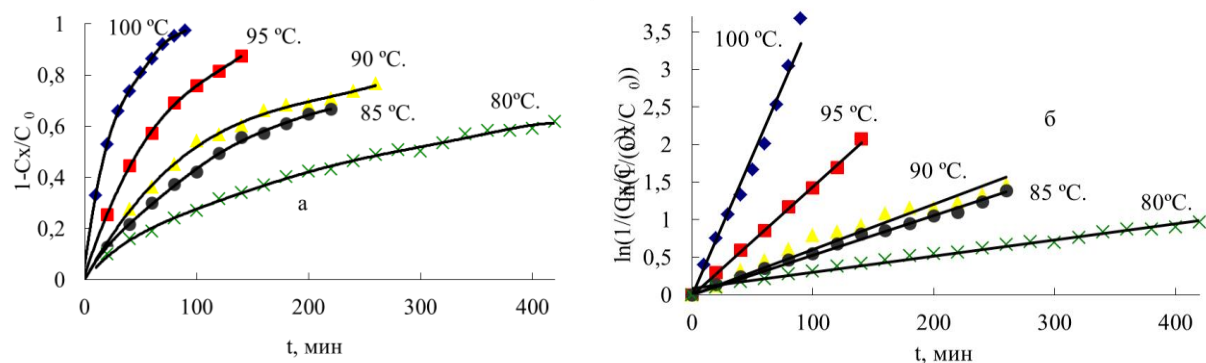


Рисунок 29 – Зависимость степени превращения соединения **3.2** от времени при различных температурах (а) и зависимость логарифма степени превращения вещества от времени при различных температурах (б).

Таблица 28 – Исследование гидролиза соединения **3.2** при 80 °C.

t, мин	D	m аликвоты, г	C_x/C_0	$1 - C_x/C_0$	$\ln(1/(C_x/C_0))$
0	0,415	10,060	1	0	0
20	0,373	10,084	0,900	0,099	0,104
40	0,349	10,025	0,838	0,161	0,176
60	0,335	10,083	0,809	0,190	0,211
80	0,315	10,070	0,759	0,240	0,274
100	0,302	10,100	0,730	0,269	0,313
120	0,284	10,052	0,683	0,316	0,380
140	0,273	10,075	0,658	0,341	0,417
160	0,260	10,132	0,630	0,369	0,460
180	0,247	10,080	0,596	0,403	0,516
200	0,239	10,056	0,575	0,424	0,552
220	0,234	10,115	0,566	0,433	0,567
240	0,221	10,104	0,534	0,465	0,625
260	0,210	10,124	0,509	0,490	0,674
280	0,204	10,068	0,491	0,508	0,709
300	0,204	10,200	0,498	0,501	0,696
320	0,192	10,093	0,464	0,535	0,767
340	0,179	10,052	0,430	0,569	0,841
360	0,172	10,126	0,417	0,582	0,874
380	0,172	10,086	0,415	0,584	0,878
400	0,167	10,182	0,407	0,592	0,898
420	0,158	10,050	0,380	0,619	0,966

Таблица 29 – Исследование гидролиза соединения **3.2** при 85 °С.

t, мин	D	m аликвоты, г	Cx/C ₀	1- Cx/C ₀	ln(1/(Cx/C ₀))
0	0,328	10,053	1	0	0
20	0,284	10,113	0,871	0,128	0,138
40	0,258	10,014	0,783	0,216	0,243
60	0,229	10,090	0,700	0,299	0,355
80	0,206	10,050	0,627	0,372	0,465
100	0,189	10,087	0,578	0,421	0,547
120	0,165	10,101	0,505	0,494	0,682
140	0,145	10,080	0,443	0,556	0,813
160	0,140	10,036	0,426	0,573	0,853
180	0,128	10,008	0,388	0,611	0,945
200	0,115	10,061	0,350	0,649	1,047
220	0,108	10,189	0,333	0,666	1,097
240	0,095	10,104	0,291	0,708	1,234
260	0,082	10,062	0,250	0,749	1,385

Таблица 30 – Исследование гидролиза соединения **3.2** при 90 °С.

t, мин	D	m аликвоты, г	Cx/C ₀	1- Cx/C ₀	ln(1/(Cx/C ₀))
0	0,300	5,022	1	0	0
20	0,266	5,026	0,887	0,112	0,1194
40	0,217	5,030	0,724	0,275	0,3222
60	0,190	5,044	0,636	0,363	0,4523
80	0,163	5,062	0,547	0,452	0,6020
100	0,137	5,006	0,455	0,544	0,7869
120	0,130	5,015	0,432	0,567	0,8376
140	0,118	5,068	0,396	0,603	0,9239
160	0,102	5,000	0,338	0,661	1,0832
180	0,094	5,050	0,315	0,684	1,1549
200	0,094	5,052	0,315	0,684	1,1545
220	0,088	5,030	0,293	0,706	1,2248
240	0,079	5,024	0,263	0,736	1,3339
260	0,070	5,003	0,232	0,767	1,4590

Таблица 31 – Исследование гидролиза соединения **3.2** при 95 °С.

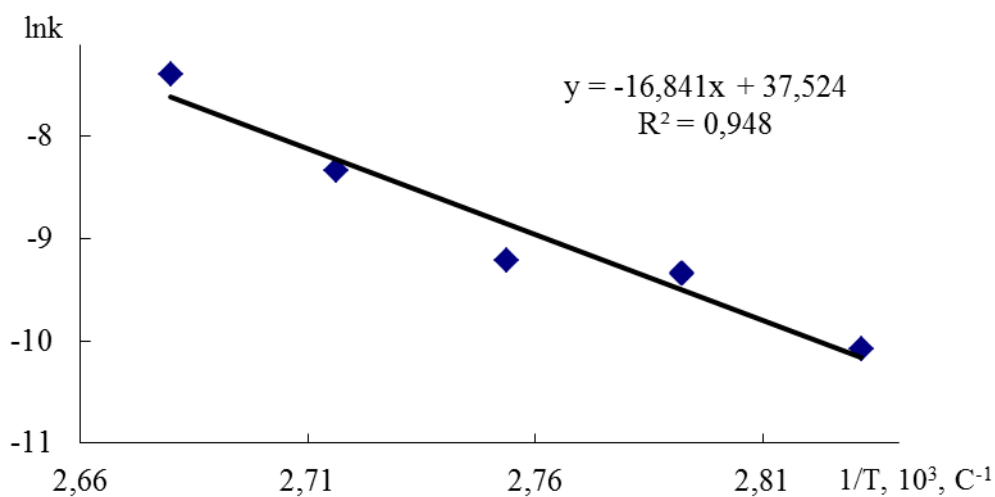
t, мин	D	m аликвоты, г	Cx/C ₀	1- Cx/C ₀	ln(1/(Cx/C ₀))
0	0,290	10,027	1	0	0
20	0,215	10,088	0,745	0,254	0,293
40	0,160	10,060	0,553	0,446	0,591
60	0,122	10,163	0,426	0,573	0,852
80	0,090	10,003	0,309	0,690	1,172
100	0,070	10,033	0,241	0,758	1,420
120	0,053	10,095	0,183	0,816	1,692
140	0,036	10,091	0,124	0,875	2,079

Таблица 32 – Исследование гидролиза соединения **3.2** при 100 °С.

t, мин	D	m алиquotы, г	C _x /C ₀	1- C _x /C ₀	ln(1/(C _x /C ₀))
0	0,316	10,067	1	0	0
10	0,211	10,087	0,669	0,330	0,401
20	0,150	10,002	0,471	0,528	0,751
30	0,108	10,064	0,341	0,658	1,073
40	0,083	10,106	0,263	0,736	1,333
50	0,060	10,048	0,189	0,810	1,663
60	0,042	10,188	0,134	0,865	2,006
70	0,025	10,087	0,079	0,920	2,534
80	0,015	10,059	0,047	0,952	3,048
90	0,008	10,020	0,025	0,974	3,680

Таблица 33 – Расчет активационных параметров для гидролиза соединения **3.2**

T, °C	T, К	1/T, 10 ³ , C ⁻¹	k · 10 ⁴ , c ⁻¹	lnk	E _a , кДж/моль	lgA
80	353,15	2,832	0,42	-10,09	140,02±8,8	16,30±1,3
85	358,15	2,792	0,88	-9,33		
90	363,15	2,754	1,00	-9,21		
95	368,15	2,716	2,42	-8,33		
100	373,15	2,680	6,20	-7,39		

Рисунок 30 – Линеаризованная Аррениусовская зависимость для гидролиза соединения **3.2**

Выводы

1. Установлены ранее неизвестные закономерности реакций нуклеофильного замещения S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с некоторыми нуклеофильными агентами (алифатические амины, аминопроизводные 1,2,4-триазола и тетразола, аминонитрогуанидин, 4-нитросемикарбазид, азид и гидроксид ионы).

2. Впервые были синтезированы новые соединения: S-метил-N-нитротииокарбамат и его соли, 3,5-диамино-1-N-нитрокарбоксамид-1,2,4-триазол и его соли, а так же ряд нитриминных соединений: нитрогуанилгидразон S,S'-диметилдитиокарбоната, 3,5-диамино-1-(S-метил-N-нитроимидоизотиокарбомато)-1,2,4-триазол, S-метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевина, 1-(тетразо-5-ил)-2-нитро-3-метилизотиомочевина и ее соли. Строение синтезированных соединений подтверждено методами элементного анализа, УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрией. Структура некоторых соединений однозначно установлена методом РСА.

3. В кристаллическом состоянии в молекуле S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната наблюдается сильное специфическое взаимодействие между атомами серы одной из метилсульфанильных групп и кислородом нитрогруппы. Это приводит к жесткой фиксации молекулярной геометрии. В тоже время в растворе для этого соединения обнаружен вырожденный двухпозиционный обмен, приводящий к не эквивалентности метилсульфанильных групп в спектрах ЯМР.

4. Обнаружены ранее неизвестные закономерности реакционной способности S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната — возможность замещения нитриминной группы, вместо метилсульфанильной (реакция с нитроаминогуанидином), а также неожиданное образование нитроцианамидного аниона (при реакции с азид-ионом).

5. Разработаны новые препаративные методы синтеза нитроуретана, 4-нитросемикарбазида и S-метил-N-метил-N'-нитроизотиомочевины.

6. Получены кинетические и активационные параметры реакции гидролиза водных растворов S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната, 4-нитро-семикарбазида и его щелочных солей. На основании полученных данных были найдены оптимальные условия проведения реакций нуклеофильного замещения и предположены механизмы протекания некоторых реакций.

Список литературы

1. Орлова, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. / под. ред. Л. Б. Мясниковой – Л. : Химия, 1973. – 688 с.
2. McKay A.F. Nitroguanidines / A.F. McKay // Chem. Rev. 1952. Vol. 51. N 2. P. 301-346.
3. Pellizzari, G. Nitroguanidina. / G. Pellizzari // Gazz. Chim. – 1891. – Vol. 21. – P. 405–409.
4. Thiele, J. Ueber Nitro- und Amidoguanidin. / J. Thiele // Ann. Chem. – 1892. – Vol. 270. – P. 1–63.
5. Choi C. S. Refinement of 2-nitroguanidine by neutron powder diffraction //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1981. – Т. 37. – №. 10. – С. 1955-1957.
6. Bulusu, S. Structure of Nitroguanidine: Nitroamine or Nitroimine? New NMR Evidence from ^{15}N -Labeled Sample and ^{15}N Spin Coupling Constants. / S. Bulusu, R. L. Dudley and J. R. Autera // Magnetic resonance in chemistry. – 1987. – Vol. 25. – P. 234-238.
7. Meyer R., Köhler J., Homburg A. Explosives 6th edition. — Weinheim: Wiley-VCH, 2007. — 433 p. — ISBN 978-3-527-31656-4.
8. Koch E. C. Insensitive High Explosives: III. Nitroguanidine–Synthesis–Structure–Spectroscopy–Sensitiveness //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2019. – Т. 44. – №. 3. – С. 267-292.
9. Фойер Г. (ред.). Химия нитро - и нитрозогрупп. Пер. с англ. Под ред. докт. хим. наук, проф. С. С. Новикова. М.: Мир, 1972 Том 1., - 536 с.
10. Oyumi Y., Rheingold A.L., Brill T.B. Thermal Decomposition of Energetic Materials. XXIV. A Comparison of the Crystal Structures, IR Spectra, Thermolysis and Impact Sensitivities of Nitroguanidine and Trinitroethylnitroguanidine. // Propell., Explos., Pyrotechn. 1987. Vol. 12. N 1. P. 46-52.

11. Bruden J.H., Burkhard L.A., Hughes E.W., Donohue J. The Crystall Structure of NQ // *Acta Cryst.* 1956. Vol 9. N 7. P. 573-578.
12. Choi C.S. Refinement of 2-Nitroguanidine by Neutron Powder Diffraction // *Acta Cryst.* 1981. Vol 37. N 10. P. 1955-1957.
13. Bracuti A.J. Crystal structure refinement of nitroguanidine // *J. Chem. Crystallogr.* 1999. Vol. 29. N 6. P. 671-676.
14. Nordenson S. On Nitroguanidines. II. The Structure of N-Methyl-N'-nitroguanidine // *Acta Cryst.* 1981. B37. P. 1543-1547.
15. Vasiliev A.D., Astachov A.M., Molokeev M.S., Kruglyakova L.A., Stepanov R.S. 1-Ethyl-2-Nitroguanidine // *Acta Cryst.* 2003. E59. P. 193-194.
16. Nordenson S., Hvoslef J. On Nitroguanidines. I. Two Crystalline Modifications of N-Methyl-N-nitroso-N'-nitroguanidine, a Potent Carcinogen in the Nitrimino-Amino Form // *Acta Cryst.* 1981. B37. P. 373-378.
17. Rice S. et.al. Structure of N-Methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine // *J.Am.Chem.Soc.* 1984. Vol. 106. N 2. P. 239-243.
18. Астахов А.М. и др. Кристаллическая и молекулярная структура 2-нитро-1-уреидогуанидина // *ЖСХ.* 2003. Т. 44. № 2. С. 359-363.
19. Nordenson S. Structure of 2-Nitriminoimidazolidine // *Acta Cryst.* 1981. B. 37. P.1774-1776.
20. Gao A., Rheingold A.L., Brill T.B. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 47. A Trigger Linkage Study of High-Nitrogen Content. Nitraminotetrazoles and Nitramino-1,2,4-triazoles // *Propell., Explos., Pyrotechn.* 1991. Vol. 16. N 3. P. 97-104.
21. Palopoli S.F., Geib S.J., Rheingold A.L., Brill T.B. Synthesis and Modes of Coordination of Energetic Nitramine Ligands in Copper (II), Nickel (II), and Palladium (II) Complexes // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27. N 17. P. 2963-2971.
22. Tappan B.C., Incarvito C.D., Rheingold A.L., Brill T.B. Thermal decomposition of energetic materials 79. Thermal, vibrational, and X-ray structural characterization of metal salts of mono- and di-anionic 5-nitraminotetrazole // *Thermochimica Acta.* 2002. Vol. 384. P. 113-120.

23. Tappan B.C., Beal R.W., Brill T.B. Thermal decomposition of energetic materials. 80. Pyrolysis of 5-nitraminotetrazole salts of group 1 metals and DFT analysis of the volatile MNCO product ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) // *Thermochimica Acta*. 2002. Vol. 384. P. 113-120.
24. А.Д. Васильев, А.М. Астахов, М.С. Молокеев, Л.А. Круглякова, А.М. Сиротинин, Р.С. Степанов. Кристаллическая и молекулярная структура нитраминопроизводных тетразола и 1,2,4-триазола. III. Моногидрат литиевой соли 5-нитраминотетразола // *ЖСХ*. 2004. Т. 45. № 2. С. 378-382.
25. А.Д. Васильев, А.М. Астахов, М.С. Молокеев, А.М. Сиротинин, Л.А. Круглякова, Р.С. Степанов. Кристаллическая и молекулярная структура нитраминопроизводных тетразола и 1,2,4-триазола. III. Диаммониевая соль 5-нитраминотетразола // *ЖСХ*. 2004. Т. 45. № 1. С. 181-186.
26. Astakhov A.M., Vasiliev A.D., Molokeev M.S., Revenko V.A., Kruglyakova L.A., Stepanov R.S.. Structure of Nitramino-1,2,4-triazoles: Nitramines or Nitrimines? // «Energetic Materials». 34th International ICT-Conference. Karlsruhe, Germany. 2003. P. 52/1-52/13.
27. Vasiliev A.D., Astachov A.M., Molokeev M.S., Kruglyakova L.A., Stepanov R.S. 1,2-Dinitroguanidine // *Acta Cryst*. 2003. C.59. P. 550-552.
28. Astachov A.M., Vasiliev A.D., Molokeev M.S., Kruglyakova L.A., Stepanov R.S. 1-2-dinitroguanidines: structure – property relationships /V. Seminar. New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice, Czech Republic. 2002. P. 29-41.
29. Vasiliev A.D., Astachov A.M., Molokeev M.S., Kruglyakova L.A., Stepanov R.S. 2-Nitrimino-1-nitroimidazolidine. // *Acta Cryst*. 2003. C.59. P. 499-501.
30. Kyziol J., Daszkiewicz Z., Zaleski J. 2,3-Dihydro-3-methyl-2-nitrimino-1, 3-thiazole// *Acta Cryst*, 2000, C56, p. 1401 – 1403.
31. Zaleski J., Spaleniak G., Kyziol J.B. N-(3H-Thiazol-2-ylidene) nitramine and N-methyl-N-(thiazol-2-yl)nitramine // *Acta Cryst*, 2004, C60, p. 627 – 629.

32. McKay A.F., Picard J.P., Brunet P.E. Structures of Nitroguanidine and Its Derivatives // *Canad. J. Chem.* 1951. Vol 29. N 4. P.746-754.
33. Kumler W.D., Sah P.P.T. The Structure of Nitroguanidine and Nitroaminoguanidine // *J. Org. Chem.* 1953. Vol. 18. N 6. P. 669-675.
34. Астахов А.М. Термическое разложение первичных нитраминов в конденсированном состоянии. Автореф. дис... канд.хим. наук. СибГТУ. Красноярск, 1999. 22 с.
35. Метелкина Э.Л., Варлыго К.В., Паперно Т.Я., Беркова Г.А. Производные 2-нитрогуанидина. I. Исследование строения гидразобиснитроформамидина // *ЖОХ.* 1995. Т. 65. № 4. С. 634-636.
36. Метелкина Э.Л., Варлыго К.В., Паперно Т.Я., Беркова Г.А. Производные 2-нитрогуанидина. II Кислотно-основные свойства гидразобиснитроформамидина. Синтез и исследование строения солей методами ПМР, ИК и УФ спектроскопии // *ЖОХ.* 1995. Т. 65. № 10. С. 1693-1697.
37. Метелкина Э.Л., Новикова Т.А. Производные 2-нитрогуанидина. IV. Синтез и строение соединений, содержащих нитроформамидиновый фрагмент // *ЖОрХ.* 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1615-1618.
38. Исаев Э.И., Крешков А.П., Дроздов В.А., Прокофьев В.Л. Влияние неводных растворителей на кислотно-основные свойства нитрогуанидина // *Тр. I Конференции по аналит. химии неводн. растворов и их физ.-хим. св-вам.* Москва, 1968. Ч. 1. С. 65-68
39. Ripper E., Krien G. Uber a- und b-Nitroguanidin // *Explosivstoffe.* 1969. B. 17. N 7. S. 145-151.
40. Морозова Н.С., Метелкина Э.Л., Новикова Т.А., Шляпочников В.А., Сергиенко О.И., Перекалин В.В. Интерпретация колебательных спектров NQ // *ЖОрХ.* 1983. Т. 19. Вып. 6. С. 1228-1232.
41. Liy Jingjiang, Ren Shaoxuan, Qi Zhuchai, Qin Yuansheng, Xu Kegin, Chang Xiangi. Исследование строения нитрогуанидина// *Acta armamentarii.* 1982. N 4. P.28-34.

42. Richards R.I., York R.W. A Proton Magnetic Resonance Investigation of the Structure of Nitroguanidine // Trans. Faraday Soc. 1958. Vol 54. N 3. P. 321-326.
43. Прокофьев В.Л., Исаев Э.И. К вопросу о структуре нитрогуанидина // Сб. научн. тр. по тепло- и массообмену. Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром. Москва, 1972. N 4. С. 89-98.
44. Gouesnard J.P. Structure de la N-methyl-N-Nitroso-N'-nitroguanidine et de la trimethyl nitroso uree: etude par RMN ^{15}N // J. Molec. Struct. 1982. V. 96. N 1-2. P. 101-106.
45. A.M. Astachov, A. G. Kozlov, P. V. Brovchenko, W. A. Sokolenko, E. S. Buka, A. I. Rubailo S,S'-Dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate - a precursor of new energetic nitrimines, simple method of synthesis and characterization // International Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials" . 2015. Pardubice. Czech Republic. P. 426–430.
46. Астахов, А. М. Нитримины I. Синтез, строение и свойства 3,5-диамино-1-нитрамино-1,2,4-триазола. / А.М. Астахов, А.Д. Васильев, И.В. Гелемурзина, В.А. Соколенко, Л.А. Круглякова, Р.С. Степанов // Журнал органической химии. – 2003. – Том. 39. – № 1. – С. 130–134.
47. Kumler W.D. The Infrared Spectra of Nitroguanidine and Related Compounds // J.Am.Chem.Soc. 1954. Vol. 76. N3. P. 814-816.
48. Шляпочников В.А. Колебательные спектры алифатических нитросоединений. – М.: Наука, 1989. – 134с.
49. Astakhov, A.M. New NMR data of molecular dynamic of nitroguanidine / A.M. Astakhov, P.V. Brovchenko, W.A. Sokolenko, G.E. Salnicov, A.I. Rubailo // Proceedings of the 14 Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, 2011. – P. 458 - 463.
50. McKay A. F., Wright G. F. Preparation and properties of N-methyl-N-nitroso-N'-nitroguanidine // Journal of the American Chemical Society. – 1947. – T. 69. – №. 12. – С. 3028-3030.

51. Davis T. L., Abrams A. J. J. Studies in the Urea Series. Transformations of Nitroguanidine // Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. – American Academy of Arts & Sciences, 1926. – Т. 61. – №. 9. – С. 437-457.
52. Davis T. L., Luce S. B. Alkyl-nitroguanidines // Journal of the American Chemical Society. – 1927. – Т. 49. – №. 9. – С. 2303-2305.
53. McKay A. F. The Reactions of Ethylamine and p-Aminoacetanilide with 1-Nitroso-2-Nitramino-2-Imidazoline // The Journal of Organic Chemistry. – 1951. – Т. 16. – №. 12. – С. 1846-1850.
54. Meen R. H., Wright G. F. The Scission of New 1-Alkyl-1, 3-dinitroguanidines and an Analog // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Т. 74. – №. 8. – С. 2077-2079.
55. Хмельницкий Л. И. Справочник по взрывчатым веществам. Часть 2. / под. ред. Новикова С. С. // М: 1961. 139 с.
56. Дик В. Н. Взрывчатые вещества, пороха и боеприпасы отечественного производства. Часть 1 / В.Н. Дик // - Минск: Охотконтракт. 2009. – 280 с.
57. Рынок пороха в России. / Discovery research group // Аналитический отчет. 2007. - 41 с.
58. Карпенко А.В. Ракетный комплекс Д-6. / А.В. Карпенко // Невский бастион. 1999. №1. 142 с.
59. Doherty R.M. A comparative evaluation of several insensitive high explosives / R.M. Doherty, R. L. Simpson // 28 th International Annual Conference of ICT Karlsruhe, Germany, 1997 32-1-32-23
60. Koch E. C. Insensitive high explosives: IV. Nitroguanidine–Initiation & detonation // Defence Technology. – 2019. – Т. 15. – №. 4. – С. 467-487.
61. Fedoroff B. T. et al. Dictionary of explosives, ammunition and weapons (german section). – Picatinny arsenal dover NJ, 1958.
62. Arribat IC, Fabre I. Mission a Düneberg (Allemagne), 21-Mars-19 Avril 1946, Document N 7, Fabrication de la Nitroguanidine e emploi en Allemagnedans les poudres et les projectiles explosifs, 29. Octobre 1946. France: Poudrerie Nationale de Sevran-Livry; 1946. 17 p.

63. Corley J. D., Aubert S. A. Insensitive Munitions Development for General Purpose Bombs. – Air force armament lab EGLIN AFB FL, 1990. – №. MSD/PA-90-076.
64. Cumming A.S., Torry R.W., Debenham D.F., Garaty B.J. Insensitive high explosives and propellants e the United Kingdom approach. In: Insensitive munitions technology symposium, 1994; p. 348.
65. Bocksteiner G., Cliff M.D., Horsley R.A., Wolfson M.G. PBX munitions e aninsensitive, alternative filling for general purpose bombs, PARARI 1997.
66. Spear R.J., Davis L.M. An Australian insensitive munitions policy a working paper prepared for the Australian ordnance council, MRL-GD-0020, defence science and technology organisation. Melbourne, Victoria, Australia: MRL; 1989. p. 30.
67. Kleinschmidt E. Ü. bertragungssichere Sprengstoffe e ein Ziel für zukünftige Entwicklungen, 16. Sprengstoffgesprach, 4-6. 1992. p. 342. November 1992, Meppen, S.
68. Kroh M. Detonation properties of some plastic bonded aluminium containing high explosives. In: 12th symposium on explosives and pyrotechnics, san Diego, CA, USA, 13-15 March, 1-17 e 1-22; 1984.
69. Nouguez B. High explosives for I.m. : a trade off. ADPA Meet 1996;18.3.
70. Lamy P, Leiber C.O., Cumming A.S., Zimmer M. Air senior national representative long term technology project on insensitive high explosives (IHEs) studies of high energy insensitive high explosives. In: ICT-annual conference, 1996, vol. 1;
71. Barry J.W., Zimmermann G.A. ATEX e a castable insensitive high explosive, 21.th DDESB. 1984. p. 249-258. Houston, Texas, 28-30. August, 1984.
72. Schmidt A. Thermochemische Tabellen für die Explosivchemie. Z Gesamte Schiess Sprengstoffwes 1934;29: 259-266.
73. Stinecipher M.M. Eutectic composite explosives containing ammonium nitrate. In: 7th international detonation symposium, anapolis, MD, 16-19 july 1981; p. 801-810.

74. Stinecipher M.M. Investigation of the physical and explosives properties of the eutectic explosive ammonium nitrate/ammonium 3,5-Dinitro-1,2,4-triazolate, LA-9267. USA: LASL, NM; 1979. p. 8.
75. пат. США 8663406. Aubert S. A., Roos B. D. Melt cast insensitive eutectic explosive : – 2014.
76. Ammon H. L. Updated Atom/Functional Group and Atom_Code Volume Additivity Parameters for the Calculation of Crystal Densities of Single Molecules, Organic Salts, and Multi-Fragment Materials Containing H, C, B, N, O, F, S, P, Cl, Br, and I //Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials. – 2008. – Т. 33. – №. 2. – С. 92-102.
77. Bellamy A. J. FOX-7 (1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethene) //High Energy Density Materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. – С. 1-33.
78. Speltz L. M., Walworth B. L., Pavlista A. D. Substituted nitro and cyanoguanidines and their use for increasing crop yields : пат. 4944788 США. – 1990.
79. Ковганко, Н. В. Достижения в синтезе неоникотиноидов. / Н.В. Ковганко, Ж.Н. Кашкан // Журнал органической химии. – 2004. – Том 40. – № 12. – С. 1759–1775.
80. Lopez, O. New trends in pest control: the search for greener insecticides / O. Lopez, J.G. Fernandez–Bolanosa, M.V. Gilb // Green Chem. – 2005. – Vol. 7. – P. 431–442.
81. Пат. 4,880,933 Nov. 14, 1989 Nitro– or cyano–derivatives of 2–mno–midazolines and 2–mno–tetrahydropyrimdnes Kozo Shiokawa, Kawasaki; Shinichi Tsuboi, Hino; Koichi Moriya, Tokyo; Katsuhiko Shibuya, Hachioji, all of Japan
82. Пат. 7,763,640 B2 Jul. 27, 2010 Substituted oxyguanidines Peter Jeschke, Peter Lösel,
83. Maienfisch, P. A novel method for the preparation of N,N'–disubstituted–N''–nitroguanidines, including a practical synthesis of the neonicotinoid

insecticide clothianidin. / P. Maienfisch, H. Huerlimann, J. Haettenschwiler // Tetrahedron. – 2000. Vol. 41. – P. 7187–7191.

84. Xue, S. Optical Activity 1,5-Substituted-1,3,5-hexahydrotriazine-2-Nnitroimines: Synthesis and Insecticidal Activity / S. Xue, H. Bu, L. Liu, X. Xu, X. Ma, J. Zhu // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2013. – Vol. 50 – № 5. – P. 1067–1070.

85. Maienfisch, P. The discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. / P. Maienfisch, H. Huerlimann, A. Rindlisbacher, L. Gsell, H. Dettwiler, J. Haettenschwiler, E. Sieger, M. Walti // Pest. Manag. Sci. – 2001. – Vol. 57. – P. 165–176.

86. Uneme, H. Synthesis and insecticidal activity of nitroguanidine derivatives. / H. Uneme, K. Iwanaga, N. Higuchi, Y. Kando, T. Okauchi, A. Akayama, I. Minamida // Pestic. Sci. – 1999. – Vol. 55. – P. 197–218.

87. Uneme, H. Chemistry of Clothianidin and Related Compounds. / H. Uneme // J. Agric. Food Chem. – 2011. – Vol. 59. – P. 2932–2937.

88. Wakita, T. Synthesis and Structure–Activity Relationships of Dinotefuran Derivatives: Modification in the Nitroguanidine Part / T. Wakita, K. Kinoshita, N. Yasui, E. Yamada, N. Kawahara, K. Kodaka // J. Pestic. Sci. – 2004. – Vol. 29. – № 4. – P. 348–355.

89. Bong, Y. K. Synthesis of guanidine analogues as potential nitric oxide synthase inhibitors. / Y. K. Bong // PhD Diss. – 2004. – P. 200.

90. Jiu, K.H. Nitroguanidines and guanidine-containing heterocycles as potential nitric oxide synthase inhibitors. / K.H. Jiu // PhD Diss. – 2008. – P. 123.

91. Пат. 4,060,621 Nov. 29, 1977 Pyrdyl alkylguandine compounds Graham John Durant, Welwyn Garden City; John Colin Emmett, Codicote; Charon Robin Ganellin, Welwyn Garden City, all of England

92. Пат. 4,104,382 Aug. 1, 1978 Pharmaceutical compositions and methods of inhibiting H-1 and H-2 histamine receptors James Whyte Black, Hemel Hempstead; Michael Edward Parsons

93. Пат. 4,129,657 Dec. 12, 1978 Imdavaole guand nes and use as inhibitors of histamine activity Graham J. Durant, Welwyn Garden City; John C. Emmett, Codicote; Charon R. Ganellin, Welwyn Garden City, all of England
94. Пат. 4,238,487 Dec. 9, 1980 Amnoalkyl benzofuran dervatives John B. Bicking, Lansdale, Pa.
95. Пат. 4,279,819 Jul. 21, 1981 Aminoalkyl furan derivatives Barry J. Price, Hertford; John W. Clitherow, Sawbridgeworth; John Bradshaw, Ware, all of England
96. Пат. 4,293,699 Oct. 6, 1981 Pharmacologically active guandine compounds Graham J. Durant, Welwyn Garden City; John C. Emmett, Codicote; Charon R. Ganellin, Welwyn Garden City, all of England
97. Пат. 4,338,328 Jul. 6, 1982 Sulphoxides of heterocyclicthioalkylthioureas, ureas and guandenes George R. White, Harpenden, Englan
98. Пат. 4,382,090 May 3, 1983 N-thiazolylmethylthioalkyl-N"alkylamidnes and related compounds Richard P. Pioch, Indianapolis, In
99. Пат. 6,413,981 B1 Jul. 2, 2002 Bicyclic heterocyclic substituted phenyloxazolidinone antibacterials, and related compositions and methods Steven Paget, Belle Mead, NJ (US); Dennis Hlasta, Doylestown, PA (US)
100. Heyboer N., Visser G. H., Kerling K. E. T. Note on the conversion of the amino group of amino acids into the nitroguanidino group //Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1962. – T. 81. – №. 1. – C. 69-72.
101. Yamagata K., Seko S. Method for nitrating isourea : заяв. пат. 12282479 CIIA. – 2009.
102. McKay, A. F. The Preparation of N-Substituted-N1-nitroguanidines by the Reaction of Primary Amines with N-Alkyl-N-nitroso-N1-nitroguanidines. / A. F. McKay // J Amer Chem. Soc. – 1949. – Vol. 71. – P. 1968–1970.
103. Пат. 6,534,546 CIIA. B1 Mar. 18, 2003 Aniline derivatives possessing an inhibitory effect of nitrc oxide synthase Toshio Honda, Tokyo (JP); Toshihiko Makino, Shizuoka-ken (JP); Toshiaki Nagafuji, Shizuoka-ken (JP); Yasushi Kitoh, Shizuoka-ken (JP); Nobuaki Kimura, Shizuoka-ken (JP)

104. S. Rice, M. Y. Cheng, R. E. Craimer, M. Mandel, H. F. Mower, K. Seff // J. Am. Chem. Soc. Vol. 106. – 1984. – P. 239–243.
105. C. L. Galters, P. R. Morrow, S. Nag, T. L. Smalley, M. F. Tschantz, J. S. Vaughn, D.N. Wichems, S. K. Ziglar, J. C. Fishbein // J. Am. Chem. Soc. Vol. 114. – 1992. – P. 1406–1411.
106. Fishbein L., The Preparation and Reactions of 2-Alkyl-1 (or 3)-nitro-2-thiopseudourea. Part I. Reaction with Amines./ L. Fishbein, J.A. Gallagher // J Amer. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 7. – P.1877–1879.
107. Fishbein L., Some New 1-(Nitroxyalkyl)-3-nitroguanidines and their Cyclic Products / L. Fishbein, J.A. Gallagher // J Amer. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 12. – P.3217–3219
108. Пат. 3,702,325 CIIIA. Nov. 7, 1972 Indole alkalod dervatives Yves Louis-Marie Fellion,
109. Milani, V. 2,2,2-Trifluoroethylnitroguanidine / V. Milani, S. Skolnik, R. Evans // The Journal of Organic Chemistry. – 1955. – Vol. 20. – P. 2903.
110. Evans, R. 2- Fluoro- and 2,2-Difluoroethylnitroguanidine / R. Evans, V. Milani, L. S. Hafner, S. Skolnik // The Journal of Organic Chemistry. – 1958. – Vol. 23. – P. 1077–1078.
111. Пат.5,166,164 Nov. 24, 1992 Nitroguanidine compounds useful as insecticoes Katsumi Nanjo; Kiyoshi Takasuka; Shigenori Segami, all of Tokorozawa; Akinori Kariya, Higashimurayama, all of Japan
112. Пат. 5,633,375 May 27, 1997 Guandinedervatives their production and insectc des Hideki Uneme, Osaka; Koichi Iwanaga, Ikeda; Noriko Higuchi, Matsubara; Isao Minamida,Kawabe-gun; Tetsuo Okauchi, Hirakata, all of Japan
113. Paul, R. Some Side Reactions of Nitro-L-arginine / R. Paul, G. W. Anderson, F. M. Callahan // The Journal of Organic Chemistry. – 1961. – Vol. 26. – P. 3347–3350.
114. Hiskey, M.A. Preparation of 1-substituted-3,3-dinitroazetidines / M.A. Hiskey, M.C. Johnson, D.E. Chavez // Journal of Energetic Materials. – 1999. – Vol. 17. – P. 233–252.

115. Hafner, L.S. Preparation of 2-Imino- and 2-nitrimino-1,3-diazacycloalkanes. / L.S. Hafner, R. Evans // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1959. – Vol. 24 – P. 1157–1159.
116. Ronald, A.H. Reaction of Azide Ion with N-Methyl-N-nitroso-N-nitroguanidine and N-Nitro-S-methylisothioureia / A.H. Ronald, R. H. Boschan // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1954. – Vol. 76. – P. 1949–1950.
117. Пат. 3,073,731 Jan. 15, 1963 Plasticizing agents for nitro cellulose Joseph Cohen, Arcadia and William G. Finnegan and Ronald A. Henry, China Lake, Calif.
118. Chavez D.E., Parrish D.A. Synthesis and Characterization of 1-Nitroguany-3-nitro-5-amino-1,2,4-triazole // *Propellants Explos. Pyrotech.* 2012, 37, 536 – 539.
119. Astachov, A.M. New 1,2,4-Triazolyl and Tetrazolyl Derivatives of Nitroguanidine / A.M. Astachov, I.V. Gelemurzina, A.D. Vasiliev, A.A. Nefedov, L.A. Kruglyakova, R.S. Stepanov // *Energetic Materials. Ignition, Combustion and Detonation*. 32th International ICT-Conference. 2001. Karlsruhe. FRG. P. 139/1–139/10.
120. Фидлер, Ж.Н. Взаимодействие гидразидов карбоновых кислот с 1-нитро-2-метилизотиомочевинной / Ж.Н. Фидлер, М.Г. Лучина, В.А. Лопырев, А.А.Стоцкий // *Журнал органической химии*. – 1973. – Том 9. – № 6. – С. 1205–1209.
121. Пат. 5,256,679 Oct. 26, 1993 Substituted guanidinederivatives, their preparation and use Isao Minamida; Yasuyuki Kando; Hitoshi Ishizuka, all of Ibaraki; Tetsuo Okauchi, Osaka; Hideki Uneme, Ibaraki, all of Japan
122. Пат. 6,160,126 Dec. 12, 2000 Synthetic intermediates for the preparation of N,N'-disubstituted isothoureadervatives and N'-cyclic(methyl)-N'-substituted isothoureadervatives. Yasuyuki Kando; Hideki Uneme; Isao Minamida, all of Tsukuba, Japan
123. Saroff, H.A. The conversion of the amino group of amino acids and proteins to the non-basic nitroguanidino group. / H.A. Saroff, R.L. Evans // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1959. – Vol. 36. – P. 511–518.

124. Yang, D. Design, synthesis, and insecticidal activity of novel 1-alkoxy-2-nitroguanidines / D. Yang, C. Wan, Y. Xiao, C. Che, C. Ruib, Z. Qin // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 1838–1845.
125. Oliveira, B. L. Targeting nitric oxide synthase with $^{99m}\text{Tc}/\text{Re}$ -tricarbonyl complexes containing pendant guanidino or isothioureia moieties / B. L. Oliveira, P. D. Raposinho, F. Mendes, I. C. Santos, I. Santos, A. Ferreira, C. Cordeiro, A. P. Freir, J. D. G. Correia // Journal of Organometallic Chemistry. – 2011. – Vol. 696. – P. 1057–1065.
126. Пат. 4,315,009 Feb. 9, 1982 Antisecretory guanidine dervatives and pharmaceutical compositions containing them. Derrick F. Jones, Macclesfield; Keith Oldham, Cheadle, both of England
127. Астахов, А.М. Нитримины VI. Нтирование 1-фенил-2-нитрогуанидина и его нитропроизводных смесями азотной кислоты и уксусного ангидрида. / А.М. Астахов, В.А. Ревенко, Э.С. Бука // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Том 51. – № 10. – С. 26–28.
128. Астахов, А.М. / А.М. Астахов, В.А. Ревенко, Э.С. Бука // В сборнике трудов Всероссийской научно-технической конференции Успехи в специальной химии и химической технологии. М.: РХТУ. – 2005. – С. 22.
129. Астахов, А.М. / А.М. Астахов, В.А. Ревенко, Э.С. Бука // Известия высших учебных заведений. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 39–41.
130. Астахов, А.М. / А.М. Астахов, В.А. Ревенко, Э.С. Бука // Материалы Докладов научно-технической конференции Современные проблемы технической химии. Казань: КГТУ. 2004. С. 263–266.
131. Астахов А.М., Ревенко В.А., Бука Э.С. В Сборнике трудов Всероссийской научно-технической конференции Успехи в специальной химии и химической технологии. М.: РХТУ. 2005. С. 22.

132. Пат. 5453529 CIIA Nitroimino compound as intermediate for insecticides and pharmaceuticals / Kojima S., Funabora M., Kawahara N., Iiyoshi Y. Nippon Soda Co., Ltd.
133. Kagabu S., Hibi M., Nishimura K. Prodrug-oriented molecular design of neonicotinoids // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2005. V. 69, № 4. p. 705–713.
134. Fischer D. Energetic materials based on 3,5-diamino-1-nitroguanidine / Fischer D., Klapotke T.M., Stierstorfer J. // New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2012. p. 115–127.
135. Anikin O. V. et al. N-nitroimidoyl chlorides: synthesis and structure // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – T. 64. – №. 2. – С. 359-365.
136. Kessler H., Leibfritz D. Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch NMR-spektroskopie-XV // Tetrahedron, 1970, vol. 26, p.p. 1805 – 1820.
137. Kyziol J., Daszkiewicz Z., Zaleski J. 2,3-Dihydro-3-methyl-2-nitrimino-1, 3-thiazole// Acta Cryst, 2000, C56, p. 1401 – 1403.
138. Zaleski J., Spaleniak G., Kyziol J.B. N-(3H-Thiazol-2-ylidene) nitramine and N-methyl-N-(thiazol-2-yl)nitramine // Acta Cryst, 2004, C60, p. 627 – 629.
139. McKay A. F. The Preparation of N-Substituted-N1-nitroguanidines by the Reaction of Primary Amines with N-Alkyl-N-nitroso-N1-nitroguanidines // J. Am. Chem. Soc., 1949, 71 (6), p. 1968 – 1970.
140. Ronald, A.H. Reaction of Azide Ion with N-Methyl-N-nitroso-N-nitroguanidine and N-Nitro-S-methylisothiourea / A.H. Ronald, R. H. Boschan // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – Vol. 76. – P. 1949–1950.
141. Астахов А.М., Антишин Д.В., Васильев А.Д., Бука Э.С., Ревенко В.А. Простой способ получения 3,5-динитримино-1,2,4-триазола и его солей // Химия Гетероциклических Соединений, 2017, Номер 53, Выпуск 6 – 7, с. 722 – 727.
142. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Cryst., 2002, B58(3/1), p. 380 – 388.
143. . Astakhov A.M, Dyugaev K.P., Kuzubov A.A., Nasluzov V.A., Vasiliev A.D., Buka E.S., Theoretical studies of the structure nitrimines. I. Structure of 2-

nitroguanidine and its alkyl derivatives // J. Struct. Chem., 2009, 50(2), p. 201 – 216.

144. Астахов А.М., Гелемурзина И.В., Нефедов А.А., Круглякова Л.А., Васильев А.Д., Соколенко В.А., Семянников П.П., Трубин С.В., Дюгаев К.П., Федоров В.А., Бука Э.С. 1,2,4-Триазольные и тетразольные производные нитрогуанидина: синтез, строение и свойства // Материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы технической химии». Казань: КГТУ. 2003. С. 29-40.

145. Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. Synthesis, Structure, and Properties of N,N'-Dinitrourea // Propellants Explos. Pyrotech. 2013, 38, 327 – 334.

146. Ye C., Gao H., Twamley B., Shreeve J.M. Dense energetic salts of N,N'-dinitrourea (DNU) // New J. Chem., 2008, 32, 317–322.

147. Пат. 3,073,731 Jan. 15, 1963 Plasticizing agents for nitro cellulose Joseph Cohen, Arcadia and William G. Finnegan aid Ronald A. Henry, China Lake, Calif.

148. Fischer D., Klapotke T.M., Stierstorfer J. Energetic materials based on 2,3-diamino-1-nitroguanidine // New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2012. p. – 115-127.

149. Метелкина Э.Л., Новикова Т.А. Замещенные 2-нитрогуанидины в реакции с гидразин-гидратом // ЖорХ. 1993. Т. 29. Вып. 12. С. 2386-2389.

150. Глухачева В. С., Ильясов С. Г. Синтез 1, 3-диаминомочевины из N, N'-динитромочевины //Ползунов-ский вестник. – 2013. – №. 3. – С. 26. Ильясов С.Г., Глухачева В.С. Синтез и антиаритмическая активность калиевой соли нитросемикарбазон камфанона // Ползуновский вестн. 2013, 3, 26.

151. Ильясов С.Г., Глухачева В.С. Химия нитросемикарбазида. конденсация 4-нитросемикарбазида с глиоксалем // Ползуновский вестн. 2008, 3, 51.

152. Глухачева В. С., Ильясов С. Г., Сакович Г. В., Толстикова Т. Г., Брызгалов А. О., Плешкова Н. В. Синтез, свойство и применение 4-нитросемикарбазонов // Изв. АН. Сер. хим. 2016, 65, 550 [Glukhacheva V.S., Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Tolstikova T.G., Bryzgalov A.O., Pleshkova N.V. Synthesis, properties and application of 4-nitrosesemicarbazones // Russ. Chem. Rev. 2016, 85, 1025–1034.]

- Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Tolstikova T.G., Bryzgalov A. O., Pleshkova N.V. Russ.Chem.Bull. 2016, 65, 550].
153. Il'yasov S.G., Sakovich G.V. Lobanova A.A. Sinthesis, structure, and properties of N,N'-dinitrourea // Propellants Explos. Pyrotech. 2013, 38, 327.
154. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Казанцев И.В., Варанд В.Л., Ларионов С.В. Синтез и свойства солей 4-нитросемикарбазида // ЖОХ. 2006, 76, 1795. [Il'yasov S.G., Lobanova A.A., Popov N.I., Kazantsev I.V., Varand V.L., Larionov S.V. Russ. J. Gen. Chem. 2006, 76, 1719].
155. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями // ЖОрХ. 2002, 38, 1793. [Il'yasov S.G., Lobanova A.A., Popov N.I. Russ. J. Org. Chem. 2002, 38, 1731.].
156. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии // 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
157. Piskorz M., Urbanski T. Ultraviolet and infrared spectra of some nitramines //Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. – 1963. – Т. 11. – №. 11. – С. 615-624.
158. Astakhov A. M. et al. A simple method for the preparation of 3, 5-dinitrimino-1, 2, 4-triazole and its salts // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Т. 53. – №. 6-7. – С. 722-727.