



На правах рукописи

АНТИШИН ДЕНИС ВЛАДИМИРОВИЧ

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

Специальность 02.00.03 – Органическая химия (1.4.3 – Органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск - 2022

Работа выполнена в Сибирском государственном университете науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева на кафедре «Химии и технологии органических соединений азота и экологической безопасности производства»

Научный руководитель: Астахов Александр Михайлович кандидат химических наук

Официальные оппоненты: Ильясов Сергей Гаврилович, доктор химических наук, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск,

Горностаев Леонид Михайлович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева», кафедра биологии, химии и экологии, г. Красноярск.

Защита состоится «09» июня 2022г. в ____ часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.09 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «04» апреля 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.09

Беянин М.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Энергоемкие нитримины представляют значительный интерес в качестве компонентов взрывчатых веществ, “холодных” порохов и газогенерирующих составов. Также соединения с нитриминной группой проявляют биологическую активность и, в частности, нашли широкое применение в качестве инсектицидов и пестицидов.

Классические способы получения этих соединений заключаются в N-нитровании соответствующих иминопроводных. Однако, число соединений, которые можно получить данным способом, ограничено. Другой путь синтеза целевых нитриминных соединений заключается в использовании реакций замещения в соединениях, уже имеющих нитриминную функцию ($>C=N-NO_2$) и содержащих легко уходящую под действием нуклеофильных агентов группу ($-SCH_3$, $-OCH_3$, $-NHNO_2$, $-N(NO)CH_3$ и др.). Для этих целей достаточно давно используется S-метил-N-нитроизотиомочевина [McKay A. F. 1952, Fishbein L., Gallagher J.A. 1954, Hafner L.S., Evans R. 1959, Fidler, Zh. N. и др. 1973, Sorba G. и др. 1984, Hiskey M. A. и др. 1999, Maienfisch P. и др. 2001, Астахов А. М. и др. 2003, Lopez O. и др. 2005, Reshak A. H. и др. 2009]. Другим подобным соединением является S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонат, содержащий две метилсульфанильные группы. Наличие двух уходящих групп потенциально позволяет получать различные несимметричные производные нитрогуанидина за счет поэтапного замещения метилсульфанильных групп. Нуклеофильные реакции с S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонатом относительно мало изучены, основные публикации посвящены синтезу ряда неоникотиноидов, перспективных пестицидных средств [Пат. 5453529 США, Ковганко Н.В., Кашкан Ж.Н. 2004]. А так же в реакции с гидразином из него был получен 1,3-диамино-2-нитрогуанидин, являющийся исходным веществом для получения некоторых энергоемких соединений [Fischer D. и др. 2012].

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 нитриминных соединений.

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 энергоёмких нитриминов, а также для изучения их биологической активности.

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.

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

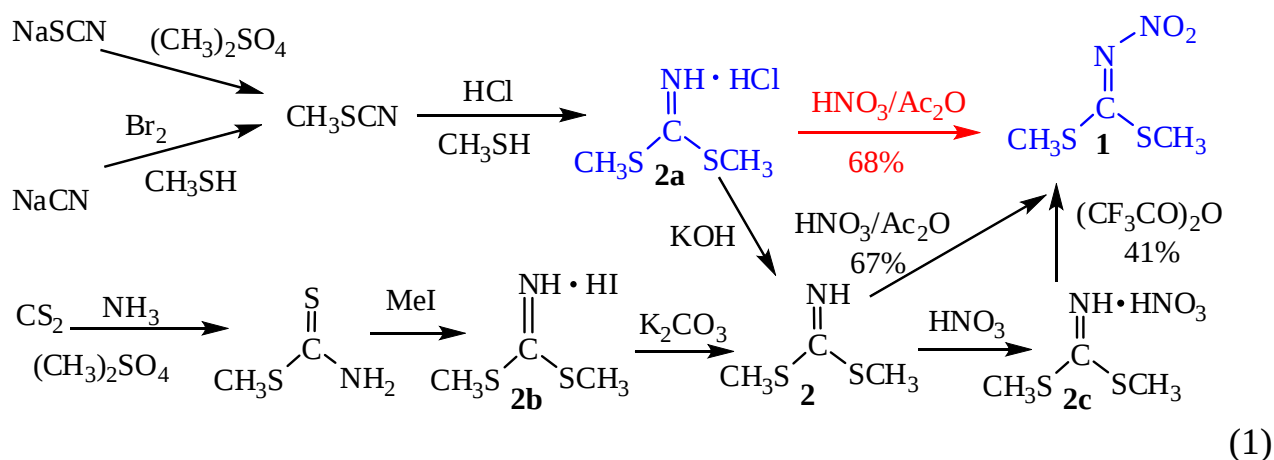
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1, литературный обзор, рассмотрены свойства, строение и применение нитриминнов, существующие методы их получения, путем нитрования иминнов и реакциями нуклеофильного замещения легкоуходящих групп соединений имеющих в своей структуре нитриминную группу.

В главе 2, обсуждения результатов, приводятся данные полученные при исследовании физико-химических свойств S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната, а так же реакций нуклеофильного замещения легкоуходящих группы. При этом синтезированы и успешно выделены ранее неизвестные нитриминны. Разработаны новые препаративные методы получения некоторых известных соединений – 4-нитросемикарбазида и его солей, нитроуретана и N-метил-S-метил-N'-нитроизотиомочевины.

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

S,S'-Диметил-N-нитроимидодитиокарбонат (**1**) может быть получен различными путями (схема 1).



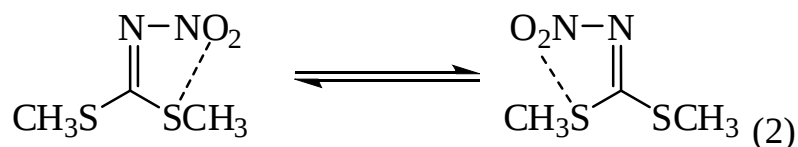
Во всех случаях предварительно необходимо синтезировать галогенводородные соли S,S'-диметилимидодитиокарбоната (**2a,b**). Самый простой метод получения гидрохлоридной соли (**2a**) это взаимодействие роданистого метила с меркаптаном с последующей обработкой реакционного

раствора хлористым водородом. В литературе описано нитрование S,S'-диметилимидодитиокарбоната (**2**) (получаемого реакцией нейтрализации гидрохлоридной соли) азотной кислотой в уксусном ангидриде, или нитрование в трехфторуксусном ангидриде азотнокислой соли S,S'-диметилимидодитиокарбоната (**2с**). Нами была предложена другая методика получения соединения **1**, нитрованием азотной кислотой в уксусном ангидриде непосредственно соединение **2а**, что позволяет сократить цепочку реакций, и при этом выход продукта выше, чем в других методиках.

Соединение **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 DMCO-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 иминой группы $\text{C}=\text{NNO}_2$ (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 (схема 2).



Аналогичные перегруппировки ранее наблюдались для многих соединений с атомом азота в состоянии sp^2 -гибридизации, в частности, для производных гуанидина и для нитрогуанидина.

В электронном спектре соединение **1** имеет два пика поглощения с максимумами при 210 и 307 нм, $\lg \epsilon$ 3,82 и 4,18, соответственно. Зависимость оптической плотности от концентрации подчиняется закону поглощения Бугера-Ламберта-Бера, что позволяет следить за протеканием реакции во времени и количественно определять содержание вещества в реакционном растворе.

Согласно рентгеноструктурному анализу молекула соединения **1** имеет плоскую геометрию (за исключением атомов водорода метильных групп), сумма валентных углов атомов C(1) и N(1) составляет 360° (рисунок 1). В молекуле расстояние между атомами S(1)...O(1) 2,586 Å, существенно меньше

суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3,13 Å) и свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между атомами серы и кислорода. Аналогичное взаимодействие ранее наблюдалось для схожей по строению и реакционной способности (в реакциях нуклеофильного замещения) S-метил-N-нитроизотиомочевина, а также для ряда других соединений, у которых нитриминная группа непосредственно связана с атомом серы.

При этом, несмотря на укороченное значение межатомного контакта 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 **1** по рентгеноструктурным данным сложно.

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

Низкая растворимость соединения **1** в воде не позволяет использовать её в качестве растворителя при проведении реакций нуклеофильного замещения. С другой стороны известно, что подобные реакции протекают с наибольшей скоростью и максимальным выходом конечных продуктов именно в водной среде [Mc Kay 1949]. Поэтому для выполнения этих взаимоисключающих требований мы использовали при проведении синтезов в качестве растворителя водный раствор этанола.

Также нами был предварительно изучен гидролиз соединения **1**, при его максимально возможной концентрации в водном растворе (порядка 0,01 моль/л), для подбора оптимального времени выдержки, при котором более вероятно протекание целевых реакции, а не разложение исходного вещества.

Реакция гидролиза соединения **1** в интервале температур от 80 до 95°C описывается кинетическим уравнением первого порядка (рисунок 2). Значения

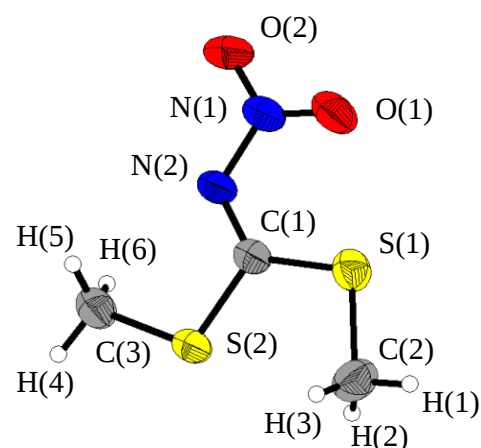


Рисунок 1 – Молекулярное строение соединения **1**

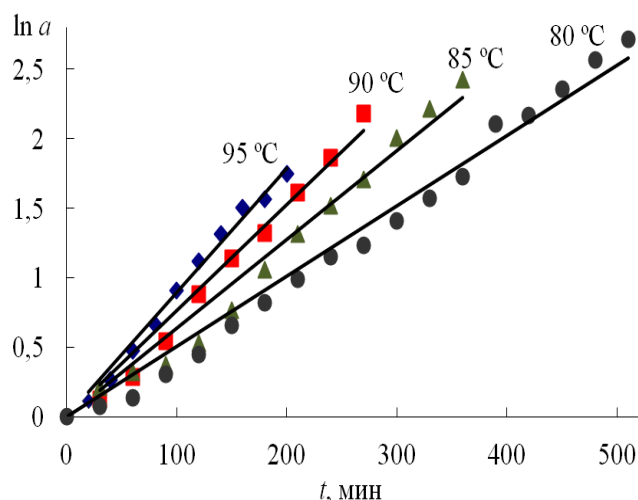


Рисунок 2 – Зависимость логарифма степени гидролиза соединения **1** от времени при различных температурах.

констант скорости реакции и вычисленные по ним активационные параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кинетические и активационные параметры водного гидролиза S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната

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
$E_a = 34,9 \pm 1,2 \text{ кДж/моль}; \lg A = 1,12 \pm 0,18; R = 0,999.$				

Из исследования гидролиза соединения **1** определено предельное время выдержки реакционной массы при температуре кипения, которое составляет не более 2 часов. В противном случае гидролиз внесет значительный вклад в уменьшение концентрации соединения **1** и, соответственно, в выход целевого продукта.

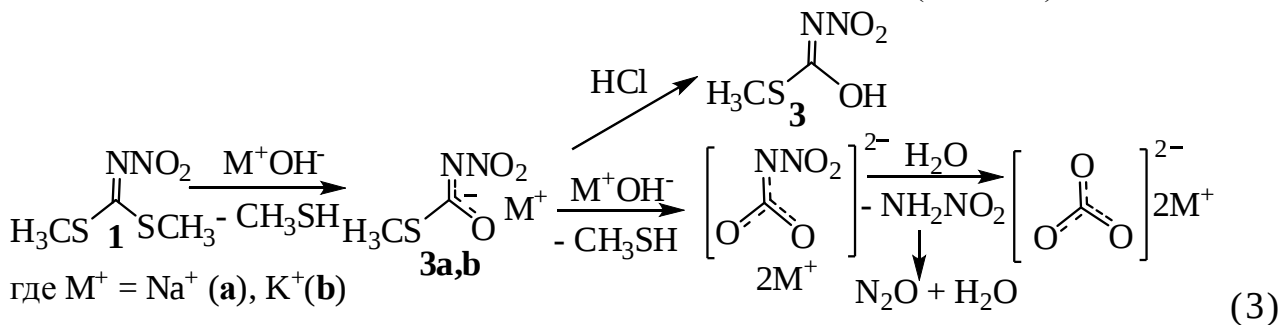
2.2 Реакции нуклеофильного замещения метилсульфанильных групп в S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонате

2.2.1 Реакция с гидроксид анионом

При реакции соединения **1** с водно-спиртовым раствором гидроксида натрия получается смесь веществ. Одним из продуктов реакции является карбонат натрия, выход которого зависит от мольного соотношения соединения **1** и гидроксидом натрия. Увеличение концентрации щёлочи и времени реакции приводит к возрастанию выхода карбоната натрия. При мольном соотношении компонентов в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 2 была получена ранее неизвестная натриевая соль S-метил-N-нитротиокарбамата (**3a**).

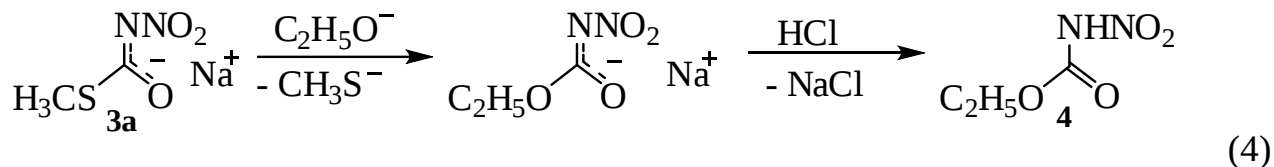
Аналогичным образом из соединения **1** и гидроксида калия была получена калиевая соль S-метил-N-нитротиокарбамата (**3b**).

Свободный S-метил-N-нитротиокарбамат (**3**) легко выделяется количественно из его солей действием соляной кислоты (схема 3).



При замене водного спирта на абсолютный этанол образование соединения **3a** не происходит, кроме карбоната натрия из реакционного

раствора была выделена натриевая соль этилового эфира нитрокарбаминовой кислоты из которой свободный нитроуретан (**4**) был выделен действием соляной кислоты (схема 4).



В спектре ЯМР ^1H соединения **3** присутствуют два сигнала: метильной группы при 2.30 м.д. и уширенный сигнал при 10.76 м.д. протона гидроксильной группы. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал метильного атома проявляется при 12.0 м.д., а второго атома углерода при 167.3 м.д. В спектре ЯМР ^{15}N сигнал атома азота нитрогруппы проявляется при -39.7 м.д., а второй атом азота проявляется при -164.3 м.д.

Физико-химические характеристики полученных веществ, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики соединения **3, 3a,b**.

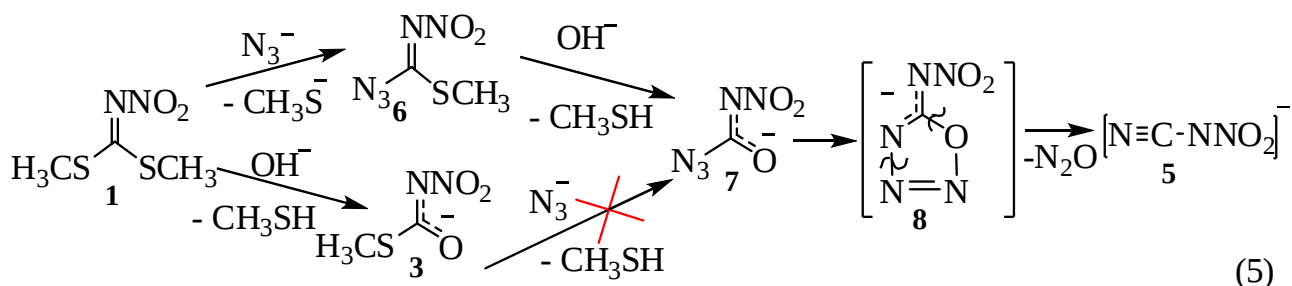
№	η , %	$\lambda_{\text{макс}}$, НМ (lgε)	ИК ν , см ⁻¹	$T_{\text{пл}}$, °C	Масс-спектр, m/z (расчетное / измеренное)
3	94	280 (4,10)	3121, 2980, 2865, 2980 (CH ₃), 1641 (C=N), 1408, 1337, 1192 (N-NO ₂)	93-95	135,9937 / 135,9938
3a	65	280 (4,10)	3121, 2980, 2799 (CH ₃), 1632 (C=N), 1605, 1408, 1337, 1316, 1276, 1192 (N-NO ₂)	149-150	
3b	62	280 (4,10)	3429, 3223, 2972, 2927 (CH ₃), 1631 (C=N), 1405, 1301, 1197 (N-NO ₂)	112	

2.2.2 Реакция с азид ионом

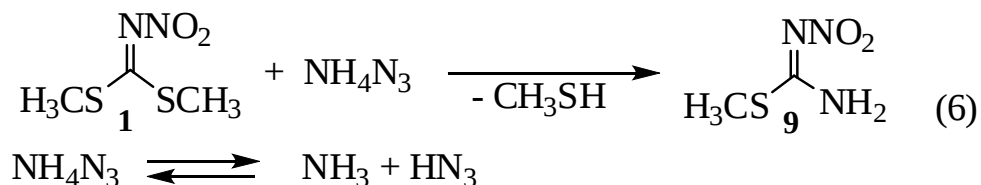
В реакции азид натрия с S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонатом ожидалось получение соответствующих моно-, либо диазидопроизводных. Однако оказалось, что реакция протекает иначе, и кроме продуктов щелочного гидролиза соединения **1** неожиданно был выделен нитроцианамид натрия (**5**).

Образование соли **5** можно объяснить следующим образом, на первой стадии происходит нуклеофильное замещение одной метилсульфанильной группы и образование моноазидопроизводного (**6**). При этом азид натрия является солью слабой кислоты и сильного основания и в водном растворе создает основную среду. Замещение оставшейся метилсульфанильной группы в соединении **6** под действием гидроксид аниона приводит к образованию промежуточного аниона азидо-N-нитроформамида (**7**). Последний, вероятно циклизуется в 5-нитримино-1,2,3,4-оксатриазол (**8**). Этот ранее не описанный

гетероцикл, по-видимому, неустойчив и при его разложении с выбросом молекулы N_2O образуется стабильный анион нитроцианамид (схема 5). Другой возможный путь образования этого гетероцикла азидирование соединения **3** также образующегося в ходе реакции, был исключен. Отдельно проведенные опыты показали, что соединение **3** с азидом натрия в сходных условиях не реагирует.



Для уменьшения основности раствора была проведена реакция с азидом аммония в растворе метанола. Однако к успеху это не привело. Единственным продуктом реакции оказалась S-метил-N-нитроизотиомочевина (**9**): (схема 6).



Образование последней можно объяснить распадом азиды аммония на азотистоводородную кислоту и аммиак с последующей реакцией аммиака с соединением **1**.

2.2.3 Реакция с алифатическими аминами

Реакция соединения **1** с аммиаком, при определенных условиях, протекает с замещением одной метилсульфанильной группы, так же протекают реакции с алкиламинами при комнатной температуре в спиртовых растворах, так, в реакции с метиламином и этиламином были выделены S,N-диметил-N'-нитроизотиомочевина (**10**) и S-метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевина (**11**) (схема 7). Физико-химические характеристики полученных веществ, представлены в таблице 3.

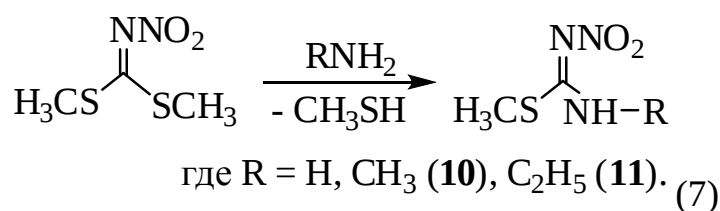
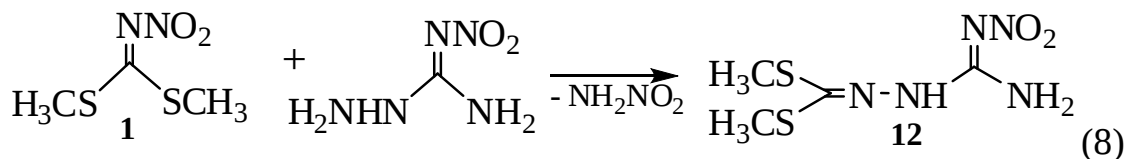


Таблица 3 – Физико-химические характеристики производных нитроизотиомочевин.

№	η , %	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ)	ИК ν , см ⁻¹	T _{пл} , °C	Масс-спектр, m/z (расчетное / измеренное)
10	82	286,5 (4,10)	2989 (CH ₃), 3358 (NH ₂ , NH), 1549 (C=N), 1440, 1407, 1184, 1149 (N-NO ₂)	144	149,0254 / 149,0258
11	61	287 (4,19)	2981 (CH ₃), 3350 (NH ₂ , NH), 1552 (C=N), 1444, 1428, 1190, 1150 (N-NO ₂)	98	

2.2.4 Реакция с аминонитрогуанидином

Как и в реакции с азид ионом ожидаемые продукты моно и/или дизамещения метилсульфанильных групп в реакции соединения **1** и аминонитрогуанидина получены не были. Неожиданно единственным продуктом реакции оказался ранее не известный нитрогуанилгидразон S,S'-диметилдитиокарбонат (**12**) (схема 8).



Такой необычный ход реакции, с замещением нитрогруппы и образованием соединения **12** был подтвержден масс-спектрометрией и спектроскопией ЯМР ¹H и ¹³C, а строение соединения однозначно доказано рентгеноструктурным анализом, рисунок 3.

Молекула соединения **12** 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°. 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, 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. Попытка замещения метилсульфанильных групп в соединения **12** действием гидроксида калия к успеху не привела. В результате реакции образуется только калиевая соль

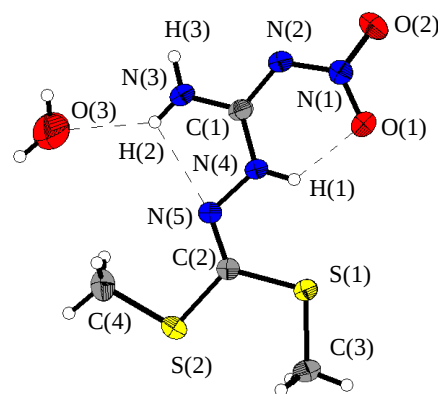


Рисунок 3 – Молекулярное строение моногидрата соединения **12**.

нитрогуанилгидразона S,S'-диметилдитиокарбоната (**12a**). Даже при многократном избытке щелочи в жестких условиях реакции замещения метилсульфанильных групп не протекало, после подкисления реакционного раствора был вновь количественно выделен исходное соединение **12**. Физико-химические характеристики полученных веществ, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические характеристики соединения **12** и **12a**.

№	η , %	$\lambda_{\text{мак}}$, нм (lg ϵ)	ИК ν , см ⁻¹	T _{пл} , °C	ЯМР, δ , м.д.
12	91	212 (2,91), 254,5 (2,98), 316,5 (3,15).	3011, 2926 (CH ₃), 3461, 3173, 3120 (NH ₂ , NH), 1622 (C=N), 1570, 1529, 1444, 1420, 1133, 1052 (N-NO ₂)	174- 175,5	¹ H: 2,56, 2,59 (CH ₃), 3,37 и 11,48 (NH ₂), 7,73 и 8,42 (NH). ¹³ C: 15,1 и 15,3 (SCH ₃), 157,4 (-S-C=N-S-), 157,5 (C=NNO ₂).
12a	86	210 (2,91), 255 (3,00)	2985, 2921, 2848 (CH ₃), 3558, 3460, 3395, 3348 (NH ₂ , NH), 1679, 1634 (C=N), 1581, 1524, 1417, 1329, 1108, 1021 (N-NO ₂)	205	¹ H: 2,36, 2,44 (CH ₃), 6,8 (NH ₂). ¹³ C: 15,36, 15,55 (SCH ₃), 148,90 (-S-C=N-S-), 160,95 (C=NNO ₂)

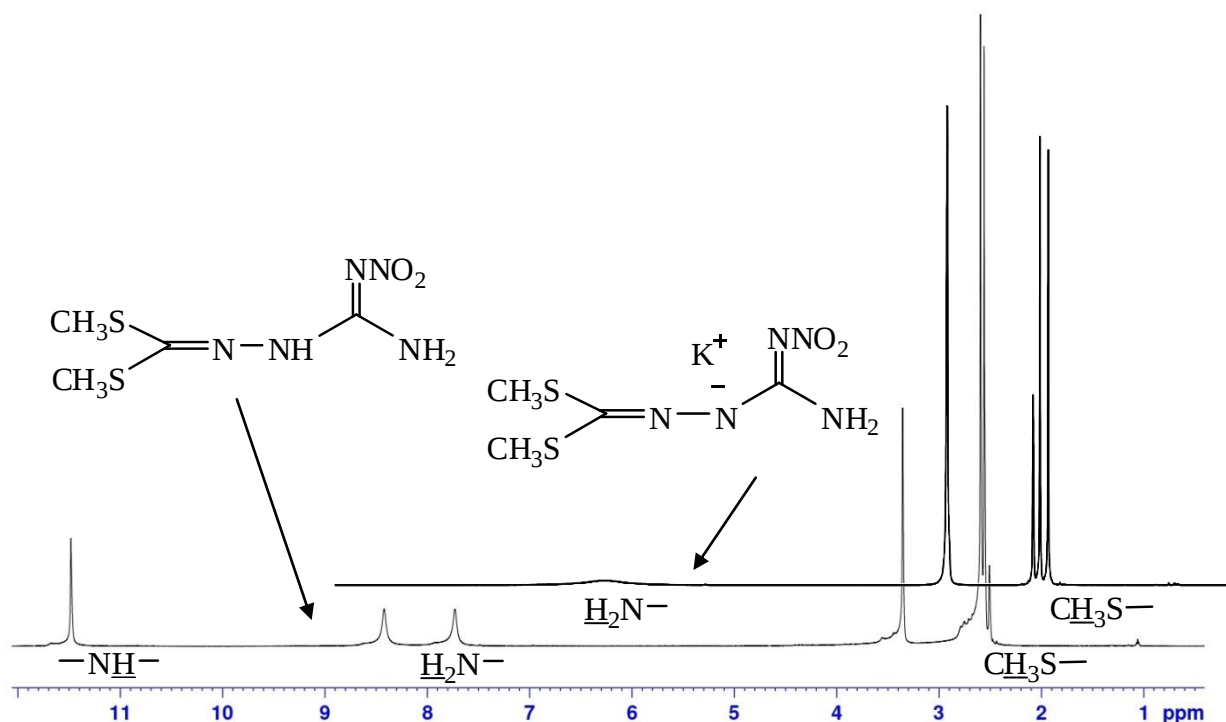


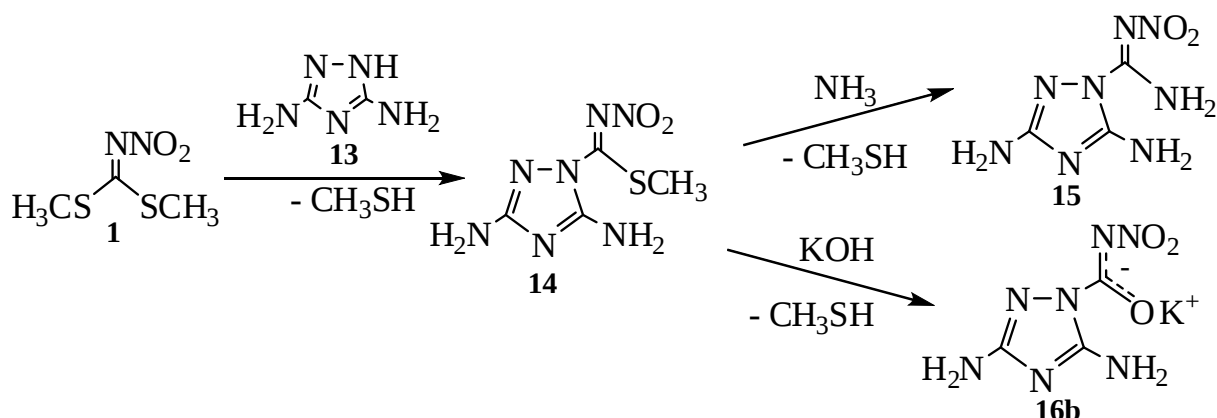
Рисунок 4 – Спектр ЯМР ¹H соединения **12** и **12a**.

На рисунке 4 показано отнесение пиков протонов в спектре ЯМР ¹H для соединения **12** и **12a**. При ионизации подвижный атом водорода вторичной аминогруппы при 11,48 м.д. исчезает, а протоны первичной аминогруппы при 8,42 и 7,73 м.д. нитрогуанильного фрагмента проявляются в виде одного уширенного сигнала в более сильном поле при 6,81 м.д.

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

Известно, что 3,5-диамино-1,2,4-триазол (**13**), в реакции нуклеофильного замещения с S-метил-N-нитроизотиомочевиной, реагирует по пиррольному атому азота гетероцикла [Астахов А.М. и др., 2003]. Поэтому в реакции с соединением **1** мы также ожидали получение продуктов с замещением по первому положению триазольного цикла.

При реакции соединения **13** с соединением **1** был выделен продукт замещения одной метилсульфанильной группы, 3,5-диамино-1-(S-метил-N-нитроимидоизотиокарбомато)-1,2,4-триазол (**14**) (схема 9).



(9)

Полученное соединение **14** содержит метилсульфанильную группу, которая также может быть замещена при действии нуклеофильных агентов. Так реакция с водным раствором аммиака приводит к известному 3,5-диамино-1-нитроамидино-1,2,4-триазолу (**15**), что однозначно доказывает протекание реакции соединения **13** с соединением **1** именно по пиррольному атому азота гетероцикла.

При действии гидроксида калия на соединение **13** была получена калиевая соль 3,5-диамино-1-(N-нитрокарбоксамидо)-1,2,4-триазола (**16b**). Соли соединения **7** получают и при непосредственной реакции между соединением **13** и солями **3a,b**, так были получены натриевая (**16a**) и калиевая (**16b**).

В спектре ЯМР ^1H соединения **16a** протоны аминогрупп 3,5-диамино-1,2,4-триазольного фрагмента проявляются при 7,02 и 5,11 м.д. 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 карбоксамидо при 160,7 м.д. Физико-химические характеристики полученных веществ, представлены в таблице 5.

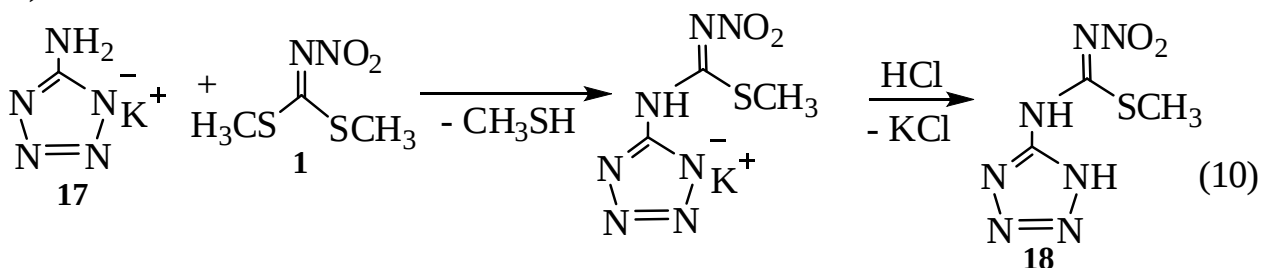
Таблица 5 – Физико-химические характеристики триазол производных.

№	η , %	$\lambda_{\text{макс}}$, НМ (lg ϵ)	ИК ν , см ⁻¹	T _{пл} , °C	ЯМР, δ , м.д.
14	80	247 (3,84), 293 (3,92)	2921 (CH ₃), 3427, 3311, 3118 (NH ₂ , NH), 1639 (C=N), 1577, 1537, 1462, 1263, 1238 (N-NO ₂)	>250 разл.	
16a	71	205 (4,01), 280 (3,70)	3461, 3356, 3182, 3012 (NH ₂ , NH), 1689 (C=O), 1647 (C=N), 1620, 1448, 1428, 1207 (N-NO ₂)	104	
16b	80	205 (4,03), 280 (3,71)	3423, 3344, 3274, 3258, 2833, 2756 (NH ₂ , NH), 1671 (C=O), 1646 (C=N), 1619, 1466, 1417, 1242, 1203 (N-NO ₂)	175	¹ H: 5,11 и 7,02 (NH ₂). ¹³ C: 155,1 (C ₅), 156,6 (C ₃) и 160,7 ((C-NNO ₂)=O)

2.2.6 Реакция с 5-аминотетразолом

Нуклеофильность аминогруппы 5-аминотетразола недостаточна для протекания реакции с S-метил-N-нитроизотиомочевиной, поэтому для синтеза 1-(тетразол-5-ил)-2-нитрогуанидина используют соли 5-аминотетразола с щелочными металлами.

Реакцией калиевой соли 5-аминотетразола (**17**) соединением **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. Свободная 1-(тетразол-5-ил)-2-нитро-3-метилизотиомочевина (**18**) выделена из соли действием соляной кислоты (схема 10).



Замещение одной метилсульфанильной группы доказано ЯМР-спектроскопией ¹³C. Сигнал атома углерода метильной группы проявляется при 13,0 м.д. В более слабом поле проявляются два сигнала, при 152,8 м.д., принадлежащий углероду тетразольного кольца, и сигнал при 160,7 м.д. углерода нитриминной группы. В спектре ЯМР ¹H соединения **18** проявляется уширенный сигнал при 13,01 м.д. относящийся к протону водорода тетразольного кольца, а в области 2,56 м.д. сигнал от протонов метильной группы.

Основным побочным продуктом в реакции является 5-аминотетразол, вероятно, образующийся при гидролитическом разложении аниона соединения **18**.

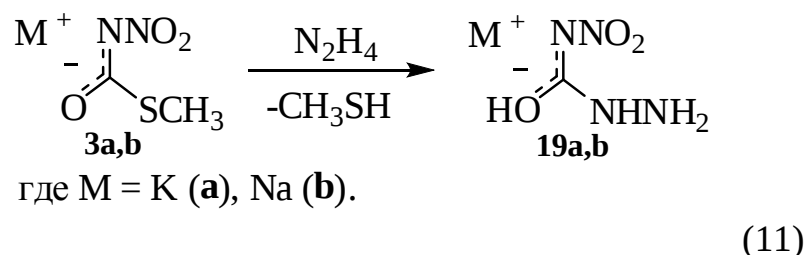
Заместить метилсульфанильную группу в соединении **18** не удалось. Со щелочами, даже при многократном избытке и длительном нагревании, она не реагирует, а образует дикалиевую соль.

2.3 Реакция S-метил-N-нитротиокарбамата с гидразином

Впервые полученное нами соединение **3** содержит метилсульфанильную группу и поэтому также представляет интерес в качестве исходного соединения в реакциях нуклеофильного замещения.

При взаимодействии эквимольных количеств соединения **3** и гидразина количественно образуется лишь гидразиниевая соль, а реакция нуклеофильного замещения не протекает. При действии на соединения **3** двух молей гидразина происходит выделение меркаптана и образуется ранее известная гидразиниевая соль 4-нитросемикарбазида (**19c**). Это позволяет предположить, что в реакции нуклеофильного замещения с гидразином участвует анион соединения **3**.

Исследование реакции с гидразином солей **3a,b** подтвердило это предположение и показало, что в обоих случаях для образования соответствующих солей 4-нитросемикарбазида (**19a,b**) достаточно одного моля гидразина (схема 11).



Аммонийная соль нитросемикарбазида (**19d**) была получена из соединения **3b** действием хлористого аммония и далее гидразина, без выделения промежуточной аммонийной соли соединения **3**.

Соединение **19** и его соли, представляющие интерес как энергоёмкие соединения и как исходные вещества для синтеза других соединений, ранее были получены реакцией гидразина с N,N'-динитро мочевиной [Ильясов С.Г. и др. 1999].

Предлагаемый нами метод получения солей соединения **19** имеет ряд преимуществ по сравнению с методом их получения из N,N'-динитро мочевины. 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 нитросемикарбазида кристаллизуются непосредственно из реакционного раствора и показывают высокую чистоту даже без дополнительной очистки. В то же время, получение солей соединения **19** по ранее известной методике ведется в водной среде, использовать этанол в ней нельзя в связи с тем, что со

спиртами N,N'-динитрометан достаточно быстро, даже при низких температурах, реагирует с образованием нитроуретанов.

Физико-химические характеристики полученных веществ, представлены в таблице 6.

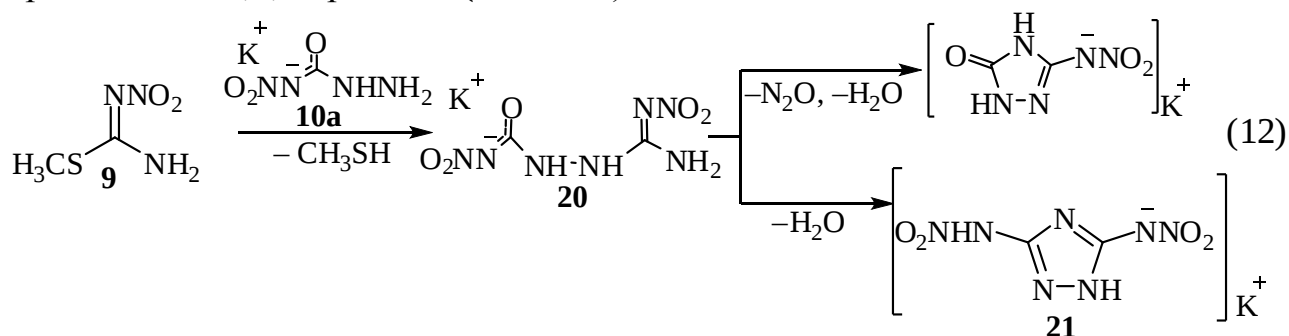
Таблица 6 – Физико-химические характеристики соединений **19** и **19a-d**.

№	η , %	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ)	ИКv, см ⁻¹	T _{пл} , °C
19	85	256 (3,91)	3476, 3387, 3110, 2995, 2760, 2684 (NH ₂ , NH), 1657 (C=O), 1623 (C=N), 1567, 1530, 1499, 1397, 1329, 1291 (N-NO ₂)	120
19a	76	255,5 (3,91)	3325, 3228, 3018, 2925, 2852 (NH ₂ , NH), 1667 (C=O), 1619 (C=N), 1535, 1359, 1263, 1187 (N-NO ₂)	130
19b	73	255 (3,91)	3772, 3734, 3663, 3518, 3410, 3314, 3253, 3207, 2923, 2856, 2732, 2677, 2397, 2271, 2127 (NH ₂ , NH), 1661 (C=O), 1606 (C=N), 1502, 1376, 1320, 1158 (N-NO ₂)	151
19c	70	255 (3,91)	3318, 3260, 3017 (NH ₂ , NH), 1778 (C=O), 1656, 1615, (C=N), 1545, 1405, 1351, 1315, 1257 (N-NO ₂)	145
19d	82	256 (3,91)	3325, 3229, 3001, 2924, 2845, 2801, 2644 (NH ₂ , NH), 1667 (C=O), 1619 (C=N), 1548, 1382, (N-NO ₂)	130

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

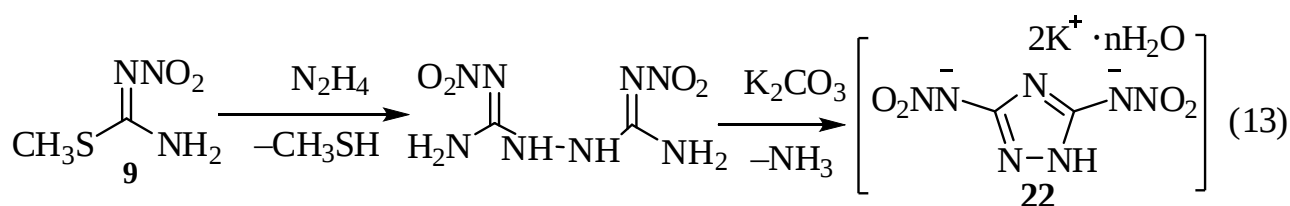
Получить какой либо продукт в реакции соединения **1** с соединением **19** ни с его калиевой солью не удалось. В реакционном растворе происходит разложение продукта реакции сразу после его образования, либо водный гидролиз исходных веществ без их взаимодействия друг с другом.

Для установления потенциальной возможности протекания подобной реакции нуклеофильного замещения метилсульфанильной группы была изучена реакция между соединением **10a** и более реакционноспособного соединения **9**, в ходе которой планировалось получить калиевую соль 2,5-динитро-1-уреидогуанидина (**20**), либо продукты ее дальнейшей циклизации – производные 1,2,4-триазола (схема 12).



В ходе реакции происходит выделение метилмеркаптана и реакционной смеси была выделена калиевая соль 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (**21**), что на первый взгляд подтверждает возможность протекания реакции по вышеприведенной схеме. Однако по спектральным данным было установлено, что образовалась смесь солей, с преобладанием дикалиевой соли 3,5-динитримино-1,2,4-триазола (**22**). Общий низкий выход продуктов реакции также противоречил эквимольному начальному взаимодействию исходных компонентов.

Ранее было описана реакция S-метил-N-нитроизотиомочевины с гидразином, с последующей циклизацией в основной среде в соединение **22** [Астахов А.М. и др., 2009] (схема 13).



Гидразин может образовываться при гидролизе калиевой соли 4-нитросемикарбазида. Для подтверждения такой возможности был изучен водный гидролиз соединения **19** и **19a,b**.

2.5 Исследование гидролиза 4-нитросемикарбазида и его щелочных солей

Сравнение скоростей гидролиза соединения **19** и **19a,b** показало отсутствие влияния катиона металла на скорость реакции на рисунке 6.

Поэтому в дальнейшем для нахождения активационных параметров реакции была изучена кинетика гидролиза при различных температурах только для соединения **19** и **19a**. В интервале температур 70 – 100 °С реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Линеаризованная температурная зависимость скорости реакции показана на рисунке 5, кинетические и активационные параметры представлены в таблице 7.

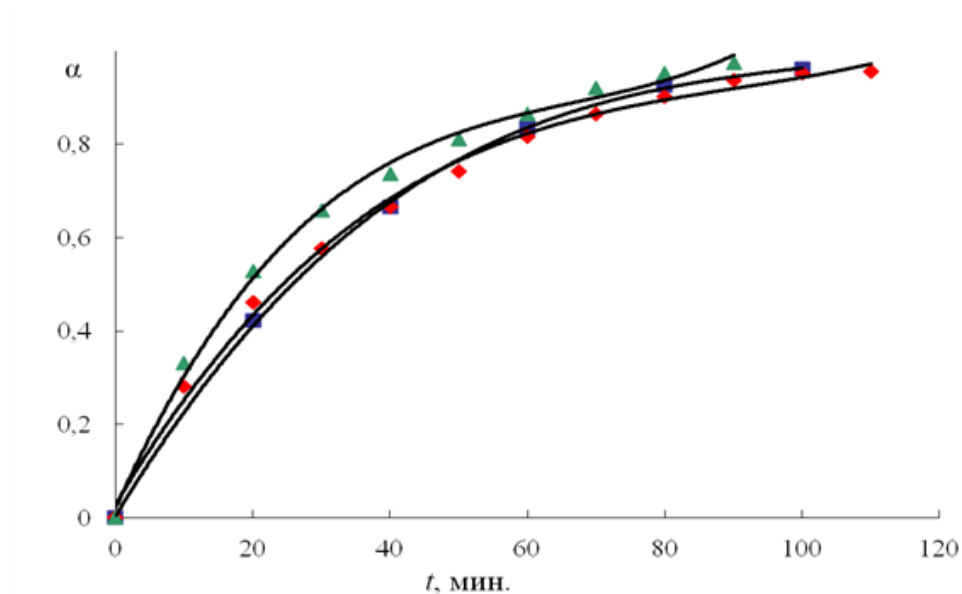


Рисунок 5 – Зависимость степени гидролиза от времени при 100 °С соединений **19**(▲), **19a**(◆), **19b**(■).

Таблица 7 – Кинетические и активационные параметры гидролиза соединения **19** и **19a**.

Соединение 19a					Соединение 19				
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
$E_a, \text{кДж/моль}$	$108,8 \pm 2,3$				$144,1 \pm 8,8$				
$\lg A$	$11,9 \pm 0,3$				$17,0 \pm 1,3$				
R	0,999				0,974				

Из данных таблицы 7 и рисунка 6 видно, что до температуры кипения растворителя скорость гидролиза калиевой соли заметно выше, чем свободного 4-нитро-семикарбазида, то есть анион последнего менее устойчив. Можно предположить следующую схему водного гидролиза аниона соединения **19** (схема14).

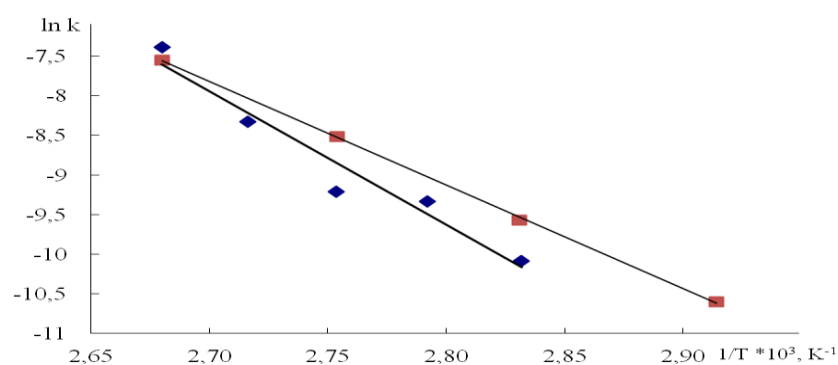
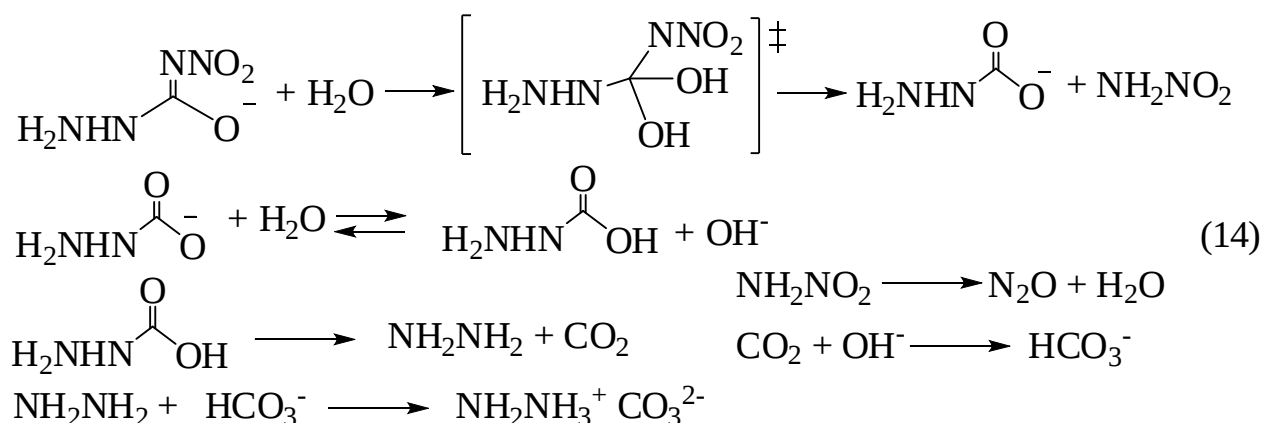
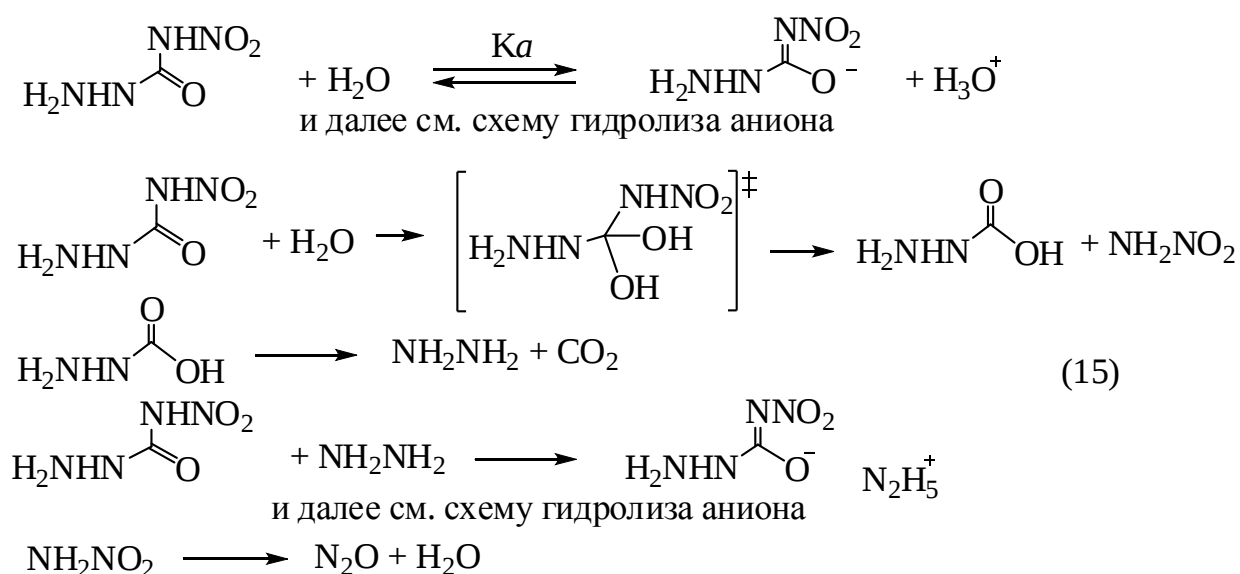


Рисунок 6 – Линеаризованная Аррениусовская зависимость для гидролиза соединений **19**(◆), **19a**(■).



Как следует из уравнения, реакция гидролиза является реакцией второго порядка. Однако в условиях наших экспериментов концентрация воды много выше, чем аниона 4-нитросемикарбазида и поэтому может быть принята 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 (калиевая соль 4-нитросемикарбазида 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 разлагается на закись азота и воду.

Процесс гидролиза 4-нитросемикарбазида 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 4-нитросемикарбазидом (схема 15).



Поскольку скорость разложения аниона выше, чем самого 4-нитросемикарбазида 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, 4-нитросемикарбазид в реакциях с S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонатом и S-метил-N-нитроизотиомочевиной 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 S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с гидразином в метаноле [Клароетке Т.М. и др., 2012]. 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 гидразинолизе нитрогуанидина [McKay A.F., 1952].

В главе 3, экспериментальная часть, приведены условия получения новых и ранее известных нитриминнов. Данные подтверждающие их структуру и описывающие их свойства, данные рентгеноструктурного анализа и гидролиза водных растворов некоторых нитриминнов.

Основные результаты и 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-нитрокарбоксиамида-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.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. А. М. Астахов, Д. В. Антишин, А. Д. Васильев, Э. С. Бука. Кристаллическая структура S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната // Журнал структурной химии. **2015**. Т. 56, №4. С. 850-852.
2. А. М. Астахов, Д. В. Антишин, А. Д. Васильев, Э. С. Бука, В.А. Ревенко Простой способ получения 3,5-динитримино-1,2,4-триазола и его солей // Химия Гетероциклических Соединений. **2017**. В. 6-7, № 53. С. 722-727.
3. А. М. Астахов, Д. В. Антишин, А. А. Нефёдов, Г. Е. Сальников, Э. С. Бука Нитримины. VII. Реакция S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с щёлочами. Синтез S-метил-N-нитрототиокарбамата и его солей // Журнал органической химии. **2018**. Т. 54, В. 11. С. 1629-1233.
4. А. М. Astachov, D. V. Antishin, A. D. Vasiliev, E. S. Buka X-ray structure of S,S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbamate // Proceedings of the 17 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 9-11, **2014**. P. 533-537.
5. А. М. Astachov, D. V. Antishin, A. A. Nefedov, G. E. Salnikov, E.S. Buka Reaction of S,S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate with alkalis // Proceedings of the 18 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 15-17, **2015** P. 439-444.
6. А. М. Astachov, D. V. Antishin, E. S. Buka. Reaction of S-methyl-N-nitrothiocarbamate and its salts with hydrazine // Proceedings of the 19 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 20-22, **2016**. P. 386-390.
7. А. М. Astachov, D. V. Antishin, E. S. Buka. The kinetics of hydrolysis of 4-nitrosemicarbazide and its salts // Proceedings of the 20 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 26-28, **2017**. P. 478-482.

8. A. M. Astachov, **D. V. Antishin**, Y. V. Gatilov, A. A. Nefedov, E. S. Buka. Reaction of S,S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate with nitroaminoguanidine // Proceedings of the 20 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 26-28, **2017**. P. 483-489.
9. A. M. Astachov, **D. V. Antishin**, A. A. Nefedov, E. S. Buka Reaction of S,S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate with 5-aminotetrazole // Proceedings of the 21 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 18-20, **2018**. P. 431-436.
10. A.M. Astachov, **D. V. Antishin**, A. A. Nefedov, E.S. Buka Reaction of S,S'-dimethyl-N-nitroimidodithiocarbonate with 3,5-diamino-1,2,4-triazole // Proceedings of the 22 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Pardubice, April 10-12, **2019**. P. 284-290.
11. **Д. В. Антишин** Изучение реакции S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с азидом натрия // IV Всероссийская научно-практическая конференция «Экология, рациональное природопользование и охрана окружающей среды». Лесосибирск. **2014**. С. 285-286.
12. А. М. Астахов, **Д. В. Антишин**, Э. С. Бука Синтез N-нитросоединений из S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната с использованием реакций нуклеофильного замещения // Материалы докладов VII Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», Бийск. **2016**. С. 16-18.
13. А. М. Астахов, **Д. В. Антишин**, Э. С. Бука. Синтез производных нитросемикарбазида реакцией S-метил-N-нитрокарбамата с гидразином // Труды всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии», Москва. **2015**. С. 141-143.
14. **Д. В. Антишин**, А.М. Астахов, Э.С. Бука, И.О. Мосин, В.О. Тамашков. Нуклеофильные реакции аминуганидинов с S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбонатом // Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения», Красноярск. **2017**. С. 428-430.
15. А. М. Астахов, **Д. В. Антишин**, Э. С. Бука Реакция 3,5-диамино-1,2,4-триазола с S-метилтионитриминами // Материалы докладов VII Всероссийской научно-технической конференции «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», Бийск. **2018**. С. 24-25.
16. **Д. В. Антишин**, А. М. Астахов, Э. С. Бука, С. Н. Капаева, Е. А. Мурашкина. Исследование водного гидролиза S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната // Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки», Красноярск. **2019**. С. 408-410.

