

## 1,3,6,8-四氧化并四嗪的合成 (TTTO)

迈克尔·SKlenov, Alexey A. Guskov, Oleg V. 阿尼金, 亚历山大·M. 丘拉科夫, \*  
Yurii A.Strelenko, Ivan V. Fedyanin, Konstantin A. Lyssenko 和 Vladimir A.塔尔塔科夫斯基

摘要: 本研究首次合成和表征了一种新的高能化合物[1,2,3,4]四嗪[5,6-e][1,2,3,4]四嗪 1,3,6,8-四氧化物 (TTTO)。它由 2,2-bis(tert-butyl-NNO-azoxy)acetoni-trile 合成了十步。合成策略基于通过生成氧化二氮离子及其与叔丁基-NNO-氮氧基团的分子内耦合来顺序闭合两个 1,2,3,4-四嗪 1,3-二氧化环。单晶 X 射线确认了 TTTO 结构。

C 带有 N-氧化氧原子的 cyclic 高氮系统作为新一代高能密度材料 (HEDM) 具有重大意义。1]这种类型中最有前途的化合物之一是[1,2,3,4]四嗪[5,6-e]-[1,2,3,4]四嗪 1,3,6,8-四氧化物 (TTTO) [2,3] 1 (图 1 a)。

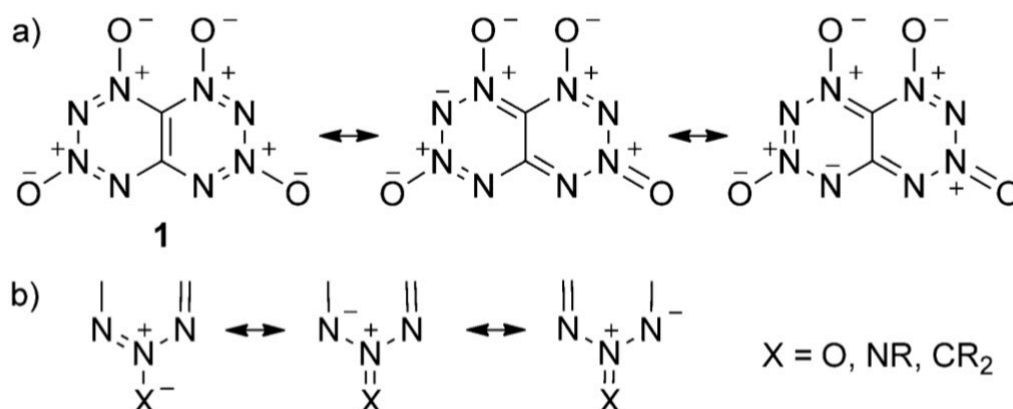


图 1.a) TTTO 的共振结构 1.b)“交替电荷化合物”的 Y 型结构单元。

它属于所谓的“交替收费的化合物”家族。我们引入这个术语[4]是为了表示具有硝酸盐的循环共轭化合物，其原子在氮链中具有特定的 Y 型排列 (图 1b)。这些高氮化合物表现出增强的稳定性。之前已经发表了基于 PMO 理论的“交替电荷复合物”的构建原则[5]。4]

我们早在 1999 年就开始了 TTTO 1 的理论研究。6]这种分子因其高能量特性和蝴蝶状结构的美学完美而备受科学界的关注。从那时起，已经发表了一些关于 TTTO 1 的理论研究。7]根据理论数据，TTTO 1 的地层热量约为 206 千卡莫尔 1, [7b]密度 1.98 克厘米, [3a, 7c]估计爆炸速度 9.71 公里 s<sup>-1</sup>, [7b]和爆炸压力 432 千巴, [7b], 这使其与已知最强大的炸药相当。获得了[1,2,3,4]四嗪[5,6-e][1,2,3,4]四嗪 1,3,5,7-四氧化物 (iso-TTTO) 的类似估计数据。

[\*]博士 M. S. Klenov, A. A. Guskov 博士 O. 五. 阿尼金, 教授。医生 A. M. 丘拉科夫 博士 Y. A. Strelenko, 教授。医生五. A. 塔尔塔科夫斯基

N. D. 俄罗斯科学院泽林斯基有机化学研究所

47 Leninsky prosp., 119991 Moscow (Russian Federation) 电子邮件: churekov@ioc.ac.ru

医生 I. 五. Fedyanin 博士 K. A. 利森科

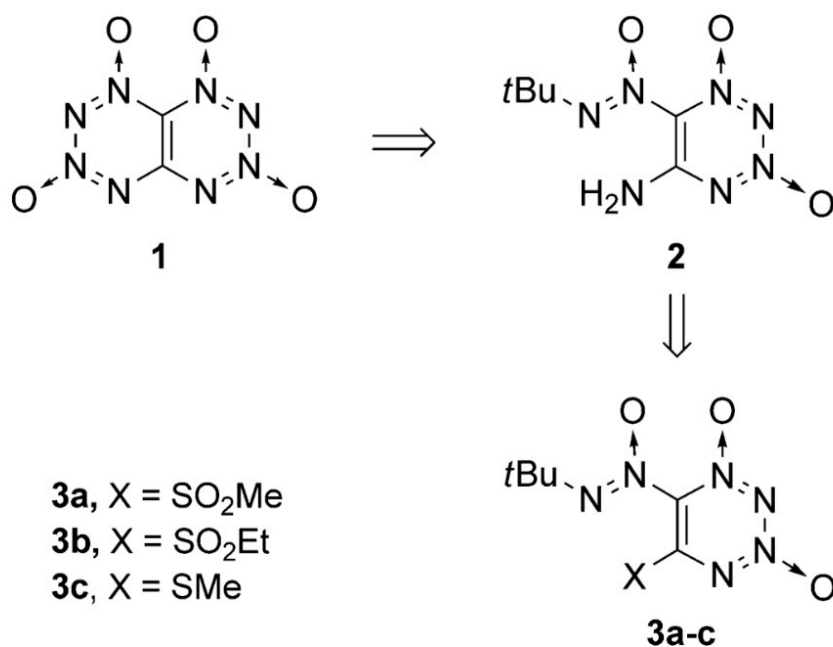
A. N. Nesmeyanov 有机元素化合物研究所俄罗斯科学院

28 Vavilova St., 119991 莫斯科 (俄罗斯联邦)

本文的支持信息可以在以下网址找到: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201605611>。

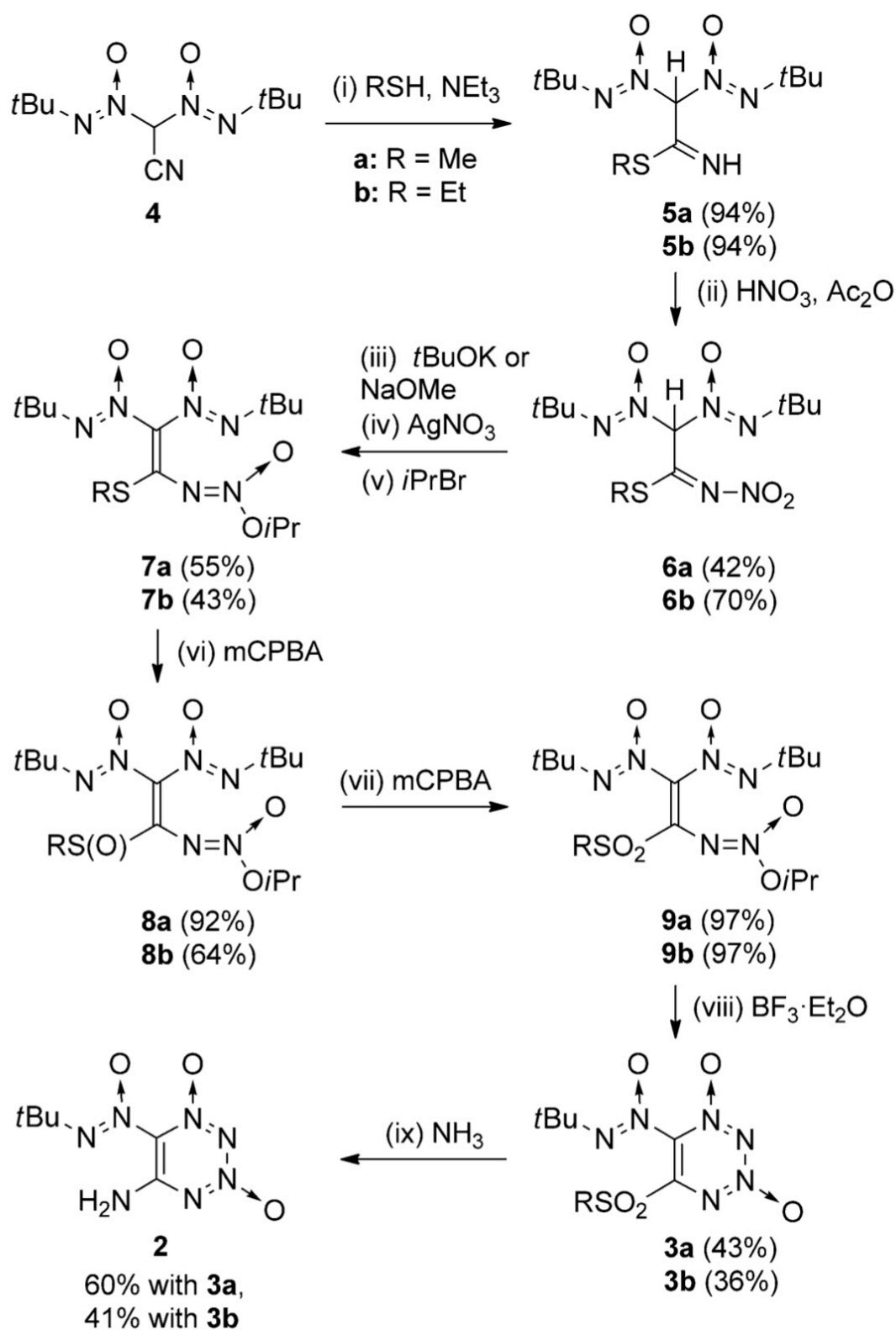
在这里, 我们报告 TTTO 1 的第一次合成。合成策略基于两个 1,2,3,4-四嗪 1,3-二氧化物 (TDO) 环的顺序闭合。如前所述, [9]邻近位置含有氨基和 (叔丁基-NNO-氮氧基) 的芳香化合物是环化 TDO 的直接前体。TDO 2 可能是 TTTO 1 (方案 1) 的前身。它可以获得

方案 1. TTTO 1 的逆合成。



来自 TDOs 3 a-c 轴承离开组 X。最近, 我们开发了化合物 3c (X=SMe) 的合成。<sup>10]</sup>无论如何, 其总体产量都很低[如果来自 2,2-bis(tert-butyl-NNO-azoxy)acetonitrile (4), 产量为 3%], 合成本身似乎很难扩展。初步研究表明, SMe 组在化合物 3c 中用氨代替产生了 TDO 2, 但收率很低 (18-20%), 该反应伴随着一些副产物的形成。<sup>11]</sup>考虑到这一点, 我们开发了一种更有效的方法, 用于从具有电子提取取代基 SO<sub>2</sub>Me (3a) 和 SO<sub>2</sub>Et (3b) 的 TDO 合成 TDO 2 (方案 2)。

从 TDO 3 a (5%) 制备的 TDO 2 的总产率高于 TDO 3 b (2%) 的合成 (见



方案2。TDO 2的合成。(i) 对于R=Me: MeSH, NEt<sub>3</sub>, tBuOMe, 58C, 48h; 对于R=Et: EtSH, NEt<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 258C, 24h。(ii) HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ac<sub>2</sub>O, -5-0 8C, 1.5h。(iii) 对于R=Me: tBuOK, tBuOH, 30 8C,

10 分钟; 对于 R=Et: MeONa, MeOH, 208C, 5 分钟。(iv) AgNO<sub>3</sub>, MeCN。(v) iPrBr, Et<sub>2</sub>O, 25 8C, 30 d。(vi) mCPBA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 8C, 3 小时。(vii) mCPBA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 8C, 24 小时。(viii) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 8C, 4 d。(ix) NH<sub>3</sub>, MeCN, 20 8C, 5 分钟。mCPBA = m-氯过氧苯甲酸。

支持信息)。在这方面, 下面我们只讨论第一个变体。尽管如此, 方案 2 显示了两种变体合成链每一步的产量。

合成链从丁腈 4 开始, 我们最近发现了一条途径。[10]与 MeSH/Et<sub>3</sub>N 的反应提供了高收率的硫代胺酸盐 5a。Ac<sub>2</sub>O 中 5a 与 HNO<sub>3</sub> 的硝化使 N-硝胺 6a 的收率为 42%。后者去质子化, 然后与 AgNO<sub>3</sub> 反应产生 Ag 盐, 并将其与作为溶剂的 et<sub>2</sub>O 中的 iPrBr 烷基化导致 azoxyalkene 7a (55%的收率, 三个步骤)。在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中用 mCPBA 氧化 azoxyalkene 7a 作为溶剂, 生成亚砷 8a。[12]原产品含有杂质, 需要色谱纯化。随后对唑烷基烯 8a 的氧化产生了 practically 纯磺酮 9a (收率为 97%)。多余的 BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O 用于将磺 9a 循环到 TDO 3a。我们未能以纯粹的形式隔离后者。<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>14</sup>n 核磁共振光谱证实了 TDO 3a 的结构。TDO 3a 与 MeCN 中 NH<sub>3</sub> 饱和溶液的反应 5 分钟导致 MeSO<sub>2</sub> 组替代, 使 TDO 2 (60%的产量) 成为无色晶体, m.p. 185-1878C (分解)。X 射线晶体学-raphy[13] (图 2)、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>14</sup>n 核磁共振光谱、HRMS 和红外光谱证实了其结构。

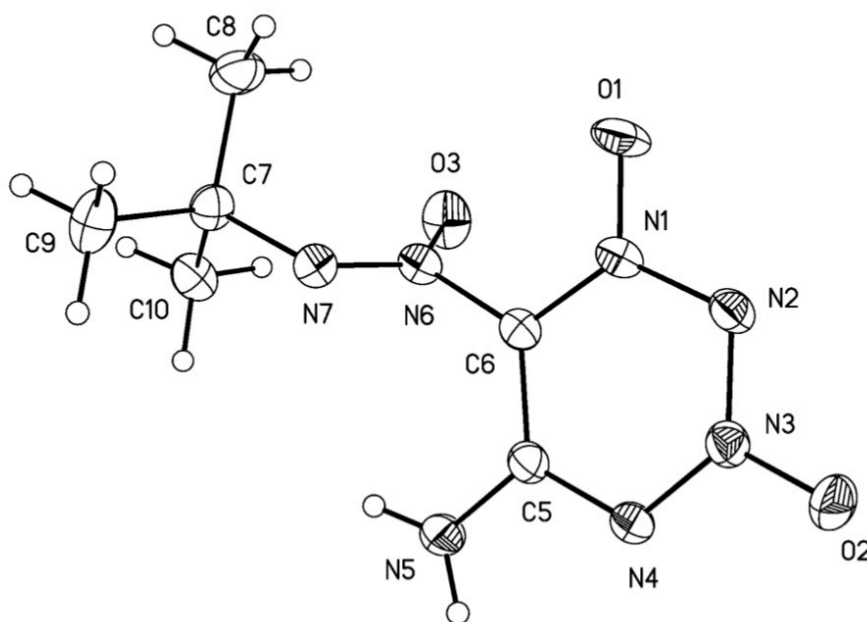
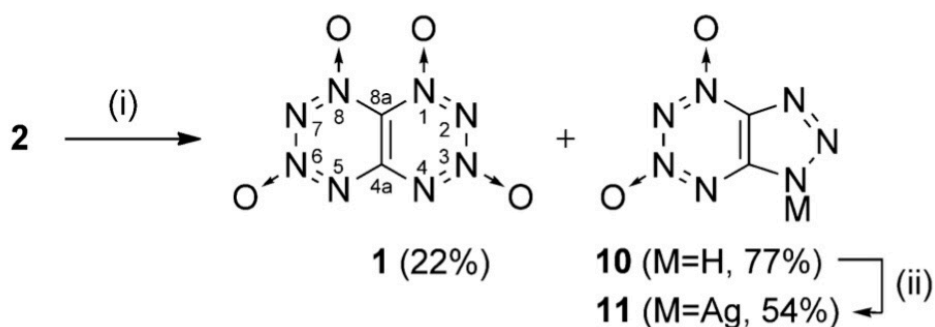


图 2。TDO 2 在晶体中的两个晶体独立分子之一的一般视图中。非氢原子的各向异性位移参数为 50%。

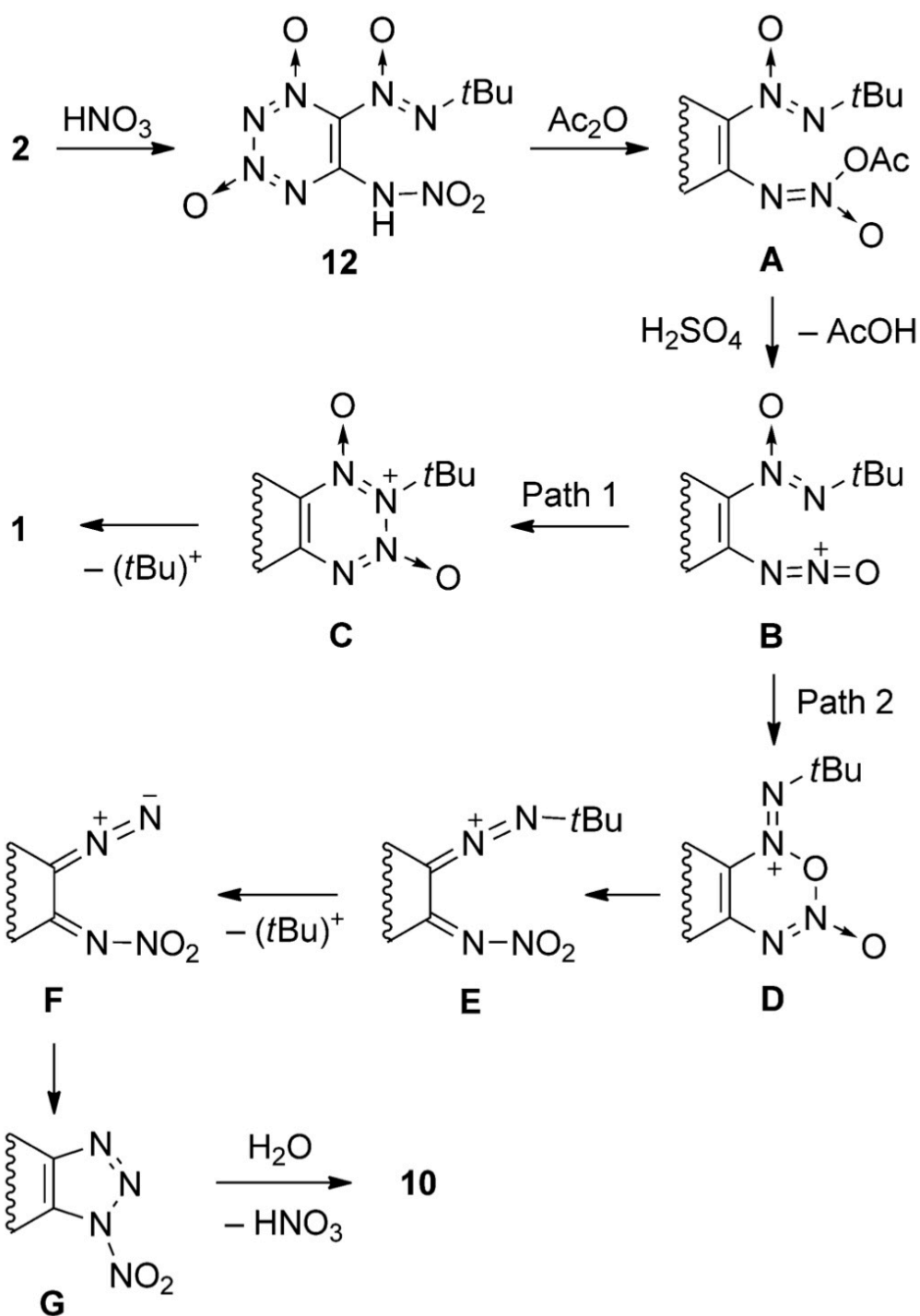
为了将 TDO 2 转换为 TTTO 1, 我们使用了 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O 试剂系统。该系统早些时候成功用于苯、咪唑烷和三唑底物的 TDO 环形成。[14]反应在 0-58C 下进行 30 分钟, 以 22%的收率达到 TTTO 1。在硅胶上通过柱色谱法纯化。洗脱剂含有 1%的三氟乙酸。

令人惊讶的是, 主要反应产物被证明是三唑 10 (77%的收率), 其特征为 Ag 盐 11 (54%的收率; 参见参考。[15])。我们没想到会这样, 因为在这种反应条件下从未观察到三唑。

方案 4 中提出了 TTTO 1 (方案 3) 和三唑 10 形成的合理机制。首先, TDO 2 被转化为硝胺 12, 硝胺在硝基的氧原子上乙酰化, 以提供化合物 A。质子化后, 后者消除 AcOH 分子, 形成氧化二氮离子 B。我们认为, 它与邻近的叔丁基-NNO-氮氧基的分子内耦合应该朝两个方向发展。在第一种情况下, NNO 阳离子攻击 azoxy 基的氮原子, 以给出中间 C, 从而消除叔丁基阳离子, 从而提供 TTTO 1。在第二种情况下, NNO 阳离子攻击氮氧基的氧原子, 产生循环阳离子 D。以下环形开口可以负担得起消除阳离子 E



方案 3。TTTO 1 的合成。(i)  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ac}_2\text{O}$ 、0-5  $^\circ\text{C}$ , 30 分钟。(ii)  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 。



方案4。化合物1和10形成的合理机制。

叔丁基阳离子与地唑酮 F 的形成。随后的环化以及 N-硝基三唑 G 的水解产生三唑 10。

TTTO 1 作为黄色粉末获得，m.p. 183-186 °C (分解)。X 射线、 $^{13}\text{C}$  和  $^{14}\text{N}$  核磁共振光谱、红外光谱、EI MS 和 HRMS 证实了其结构。从干苯中生长出适合 X 射线衍射的晶体。根据 X 射线研究[13]，形成了 TTTO 1 与苯的比例为 1:1 的分子复合物 (图 3)

我们种植 TTTO 1 单晶的尝试没有成功，由于可能的全分子紊乱，甚至从粉末中对 TTTO 1 进行索引也不可行，这种对称结构很常见。然而，通过苯结晶获得的苯复合物是有序的。晶体结构的部分如图 4 所示。TTTO 1 和苯的分子被包装成堆栈，分子环平面之间的平均距离等于 3.242 (3) Å 和 3.244(2) Å 从 TTTO 1 摩尔-cule 的两侧。如此短的距离意味着相对较强的供体-受体相互作用和摩尔-ecules 之间的电荷转移。角度 C(8a)-N(1)-O(1)和 C(8a)-N(8)-O(8)等于 123.74(18)和 123.61(19)°，以及氧原子 O(1)和 O(8)之间在等同于 2.619(2) Å 的周位置的非常短的距离表明这些氧之间可能跨环相互作用。TTTO 1 分子中键长的交替：N(1)-N(2) 1.348(2)，N(2)-N(3)

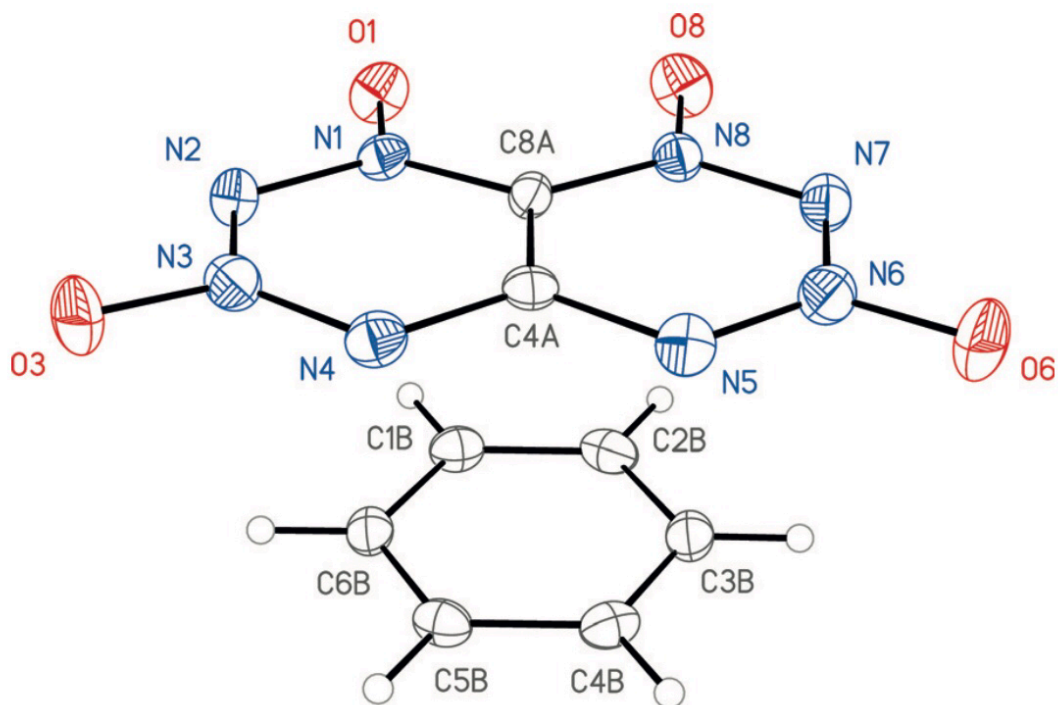


图 3。TTTO 1 和溶解在晶体中的苯分子的总体视图。非氢原子的各向异性位移参数的概率为 50%。



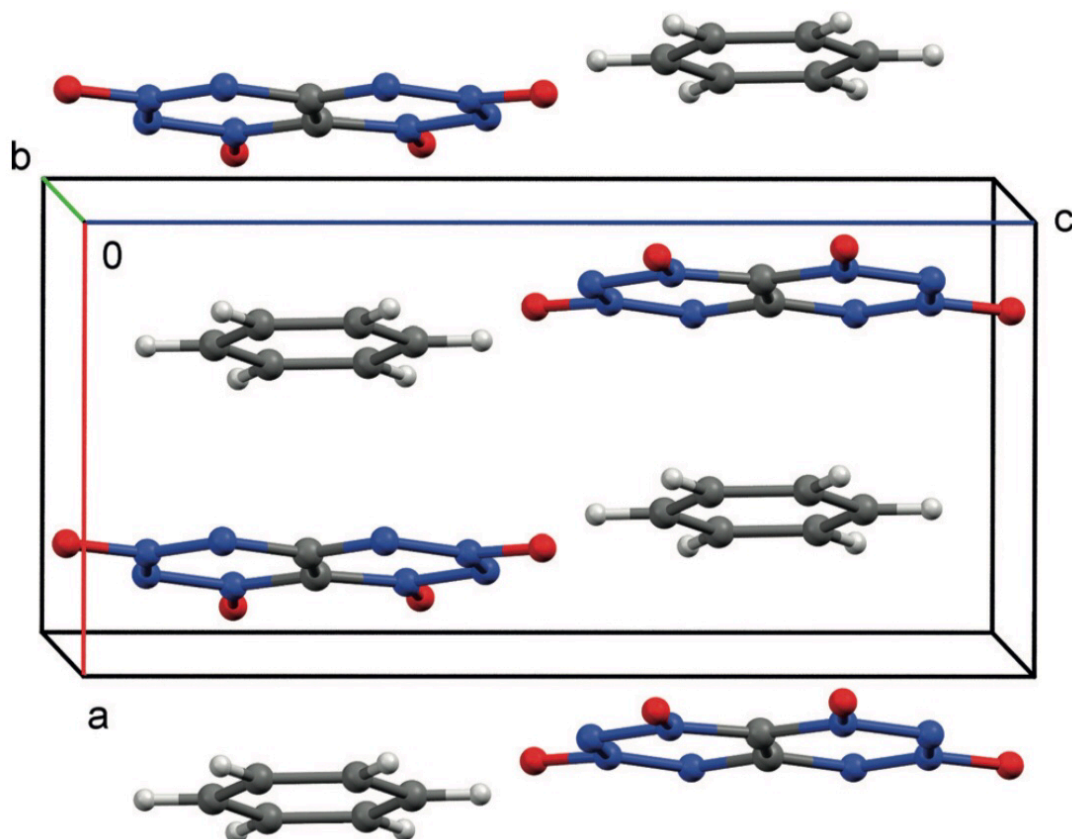


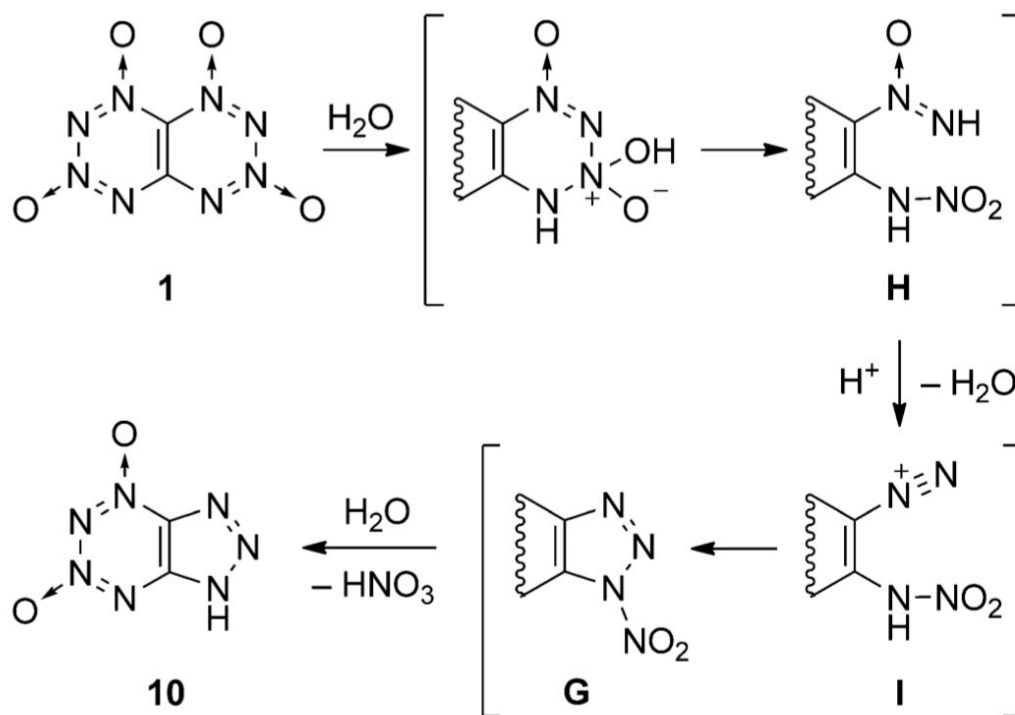
图 4. TTTO 1 与苯复合物中的晶体填料片段。

1.390 (2), N (3) -N (4) 1.328 (3) (3)) 与苯并 TDO 相似。[16]相比之下，在 5 个和 6 个位置[17]中具有 CO<sub>2</sub>Me 取代的无锯 TDO 中，所有 N 键的长度几乎相同，这支持片段之间更有效的共轭。例如，苯/萘对也观察到同样的趋势。

TTTO 1 的 <sup>13</sup>C 核磁共振光谱显示两个信号，分别为  $\delta = 129.0$  ppm (br, C-8a) 和 158.9 ppm (C-4a)。在  $\delta = 39$  ppm (N-3 和 N-6,  $D_{n1/2} = 32$  Hz) 和 54 ppm (N-1 和 N-8,  $D_{n1/2} = 13$  Hz) 处发现了两个狭窄的 <sup>14</sup>N 核磁共振信号。在  $\delta = 90$  ppm ( $D_{n1/2} = 430$  Hz) 的额外宽信号被分配给 N-4 和 N-5。TTTO 1 的质量谱 (EI, 70 eV) 显示了分子离子[M+C]的峰值。HRMS 频谱 (ESI, 负模式) 显示阴离子自由基[M<sup>-</sup>C]的相应峰值。

TTTO 1 及其与苯复合物的水解稳定性足以在露天短期保持两者。在 20 °C 下，TTTO 1 在 50% 的水 EtOH 中的水解在 2 小时内完成，产生三唑 10，产量为 86%。水解的合理机制涉及 H<sub>2</sub>O 对 N-3 原子的攻击，随后的 TDO 循环开启，以产生中间 H





方案 5。TTTO 1 水解的合理机制。

(计划 5)。质子化后，这种中间体的 azoxy 基应该消除 H<sub>2</sub>O 分子，以提供二氮阳离子 I。[18] 它可以与邻近的硝胺基团反应，产生 N-硝基三唑 G，其水解将产生三唑 10。

应该注意的是，在化合物 2 与 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O 系统反应中直接形成的三唑 10 不能是 TTTO 1 水解的产物，因为该反应是在无水介质中进行的。此外，进行了一项特别实验，表明 TTTO 1 在室温下在 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O 系统中保持不变一个多小时。

到目前为止，尚未对 TTTO 1 对外部脉冲的敏感性进行详细研究。在初步实验中，它在玛瑙迫击炮中摩擦时没有引爆，而是在未上釉的瓷器中爆炸。

总之，TTTO 1 的合成十步完成，2,2-双(叔丁基-NNO-氮氧基)乙腈 (4) 的总产率为 1%。TTTO 1 具有可接受的热稳定性；然而，低水解阻力可能会限制其实际使用。

致谢

这项工作得到了俄罗斯科学基金会(项目编号 14-50-00126)的财政支持，但 X 射线结构研究除外。I. 五. Fedyanin 和 K. A. Lyssenko 感谢俄罗斯基础研究基金会(项目编号 14-03-01089)对 X 射线结构研究的财政支持。

关键词：环化·高能材料·氮杂环·四嗪·总合成

本次引用：Angew. Chem. Int. Ed. 2016 年，55，11472-11475 Angew. Chem. 2016 年，128，11644-11647

[1] a) P. Politzer, P. Lane, J. S. Murray, Mol. Phys. 2014, 112, 719-725; b) P. 尹, Q. 张, J. M. Shreeve, 准确. Chem. Res. 2016 年, 49, 4-16。

[2]在文献中, TTTO 也被称为 DTTO。

[3] a) K. O. Christe, D. A. 迪克森, M. Vasiliu, R. I. 瓦格纳, R. 海格斯, J. A. Boatz, H. L. Ammon, 推进剂爆炸. Pyrotech. 2015, 40, 463-468; b) S.G.Zlotin, 上午丘拉科夫, O.A.Luk'yanov, N. N. Makhova, A. Y. Sukhorukov, V. A. 塔尔塔科夫斯基, 门捷列夫公社. 2015 年, 25 日, 399-409。

[4] A.M. Churakov, V. A. 塔尔塔科夫斯基, “新的高氮异性恋-电荷交替的循环: 稳定性和合成策略”, 高能材料. 生产、加工和表征; 第 29 届信息和通信技术国际年会, 德国卡尔斯鲁厄, 1998 年, V7。

[5] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, PMO 有机化学理论, 全会出版社, 纽约, 1975 年。

[6] K.I. Rezchikova, A. M. Churakov, V. A. Shlyapochnikov, V. A. Tartakovsky, Russ. Chem. 公牛. 1999 年, 48, 870-872。

[7] a) K. R. Jorgensen, G. A. 奥耶德波, A. K. 威尔逊, J. 危险. 2011 年, 186, 583-589; b) P. Politzer, P. Lane, J. S. Murray, Cent. 欧尔. J. 能量. 2013 年, 10 月, 37-52; c) J. L. Mendoza-Cortes, Q. An, W. A. Goddard III, C. 叶, S. Zybin, J. 计算. Chem. 2016, 37, 163-167; d) C.-C.叶, Q. An, W. A. Goddard III, T. Cheng, W.-G.刘, S. 五. Zybin, X.-H.Ju, J. 母校. Chem. 2015 年, 1972 年 3 月 3 日-1978 年。

[8] a) H. Östmark, 新趋势 Res. 能量. 母校, Proc. Semin., 第 9 部分, 捷克共和国帕尔杜比采大学, 2006 年, 第 231-250 页; b) X. 宋, J. 李, H. 侯, B. 王, J. 计算. Chem. 2009, 30, 1816 – 1820; c) B.Tan, M. Huang, H. 黄, X. Long, J. 李, F. Nie, J. 黄, 推进剂爆炸了. Pyrotech. 2013 年, 38, 372-378。

[9] A.M.Churakov, V.A.Tartakovsky, Chem.Rev.2004, 104,2601-2616。

[10] M. S. Klenov, O. 五. 阿尼金, A. M. Churakov, Yu. A. Strelenko, I. 五. Fedyanin, 我. 五. 阿纳耶夫, V. A. 塔尔塔科夫斯基, 欧尔. J. 组织. Chem. 2015 年, 6170-6179。

[11]关于这种反应的详细研究将在其他地方发表。[12]我们未能从...获得 1,2,3,4-四嗪 1,3-二氧化物循环亚砷 8a。有关详细信息, 请参阅我们的进一步出版物。

[13] CCDC 1482531 (2) 和 CCDC 1482532 (1·PhH) 包含本文的补充晶体学数据。这些数据可以从剑桥大学免费获得晶体学数据中心。

[14] a) M. S. 克莱诺夫, V. P. Zelenov, A. M. Churakov, Yu. A. 斯特雷-

lenko, V.A.Tartakovsky, Russ. Chem. 2011 年, 60, 2040-2045 年; b) V. P. Zelenov, A.

A. 洛巴诺瓦, S. 五. Sysolyatin, N. 五. Sevodina, Russ. J. 组织. Chem. 2013, 49, 455–465;  
c) A.A. Voronin, V. P. Zelenov, A. M. Churakov, Y. A. Strelenko, I. 五. Fedyanin, V. A. Tartakovsky, 四面体 2014, 70, 3018-3022。

[15] A.A. Voronin, V. P. Zelenov, A. M. Churakov, Y. A. Strelenko, V. A. Tartakovsky, Russ. Chem. 公牛。2015 年, 64, 699-703。

[16] a) T. M. Klapçtke, D. G. Piercey, J. Stierstorfer, M. Weyrauther, 推进剂爆炸. Pyrotech. 2012, 37, 527-535; b) K. Yama-guchi, H. 高桥, T. Kaihoh, T. Itoh, M. Okada, K. 长田, G. 松村, A. Ohsawa, Acta Crystallogr. 教派。1992 年, 48 年, 1237 年-1239 年。

[17] M. S. Klenov, A. M. Churakov, Y. A. Strelenko, I. 五. 阿纳涅夫, K. A. Lyssenko, V. A. 塔尔塔科夫斯基, 四面体莱特。2015 年, 56, 5437-5444。

[18] 关于同样的反应, 请参阅: A. Y. Tyurin, A. M. 丘拉科夫, S. L. Ioffe, Yu. A. Strelenko, V. A. Tartakovsky, Russ. Chem. 公牛。1997 年, 46, 592-594。

收到: 2016 年 6 月 9 日

在线发布时间: 2016 年 7 月 20 日

本文翻译: 散发着芳香气味的引噪

2022 年 8 月 18 日