

СИНТЕЗ 2-НИТРО-1,3-БИС(3,3'-ДИГИДРОКСИМЕТИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛИЛ-2-АЗАПРОПАНА РЕАКЦИЕЙ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Е.О. Шестакова, И.А. Щурова, С.Г. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

2-Нитро-1,3-бис(3,3'-дигидрокси-метил)-1,2,3-триазолил-2-азапропан (2-НДТАП) представляет интерес в качестве исходного вещества в синтезе высокоэнергетических соединений. В статье рассмотрен синтез 2-НДТАП реакцией азид-алкинового циклоприсоединения 1,3-диазида-2-нитро-2-азапропана с пропаргиловым спиртом в среде трет-бутилового спирта в присутствии медного катализатора (проволока, порошок меди, оксид меди, наноксид меди). Исследовано влияние катализатора и температуры процесса на его продолжительность, выход и качество продукта. Структура 2-НДТАП подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В результате разработан метод получения 2-НДТАП с выходом 62 % и содержанием основного вещества выше 97 %.

Ключевые слова: реакция азид-алкинового циклоприсоединения, азидаалкилнитрамина, 1,3-диазида-2-нитро-2-азапропан, пропаргиловый спирт, 2-нитро-1,3-бис(3,3'-дигидрокси-метил)-1,2,3-триазолил-2-азапропан.

ВВЕДЕНИЕ

Азидаалкилнитрамина представляют интерес в качестве исходных веществ в клик-реакции – азид-алкинового циклоприсоединения с замещенными ацетиленами. Так, в литературе на основе 1,5-диазида-3-нитразапентана (КД-2), впервые, клик-реакцией с последующим нитрованием и азидированием промежуточных продуктов синтезировано соединение 3-нитро-1,5-бис(4,4'-диметилазид)-1,2,3-триазолил-3-азапентан и исследованы его физико-химические характеристики [1].

Данная реакция способствует получению новых высокоэнтальпийных соединений, содержащих одновременно в своей структуре азидные, нитраминные и 1,2,3-триазольные функциональные группы, обладающих большей термической и химической стабильностью, меньшей чувствительностью, и представляющих интерес в качестве компонентов высокоэнергетических композиций [1-4].

Ранее нами был разработан метод синтеза линейного азидаметилнитрамина – 1,3-диазида-2-

нитро-2-азапропана (DANP), перспективного жидкого пластификатора, из мочевины и ее производных [5, 7], но, ввиду его высокой чувствительности и летучести, он не нашел широкого применения.

В связи с этим, актуальной задачей является расширение спектра возможных применений DANP за счет его химической трансформации. Одним из перспективных и интересных направлений является исследование реакции азид-алкинового циклоприсоединения DANP с пропаргиловым спиртом с целью получения нового производного 1,2,3-триазола, такого, как, 2-нитро-1,3-бис(3,3'-дигидрокси-метил)-1,2,3-триазолил-2-азапропан (2-НДТАП, рис. 1), представляющего интерес в качестве исходного вещества в синтезе высокоэнергетических соединений.

Для решения поставленной задачи в данной работе проведено исследование влияния катализатора и температуры реакции на ее продолжительность, выход и качество продукта, а также проведен поиск рациональных методов выделения целевого продукта.

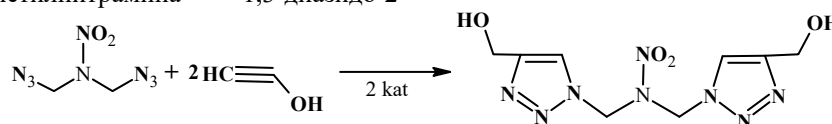


Рис. 1. Схема синтеза 3-нитро-1,5-бис(4,4'-дигидрокси-метил)-1,2,3-триазолил-3-азапентана

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию азид-алкинового циклоприсоединения DANP с пропаргиловым спиртом проводили в условиях аналогичных для КД-2 в присутствии медного катализатора [1]: молярное соотношение

реагентов – 1 : 2 : 2, соответственно; растворитель – трет-бутиловый спирт; температура реакции – 35 °С. Данная реакция протекает в гетерогенной среде и после ее завершения (контролировали методом ТСХ) 2-НДТАП образуется в виде белого осадка в смеси с

катализатором. Так как продукт обладает хорошей растворимостью в воде, то выделение его описанным в литературе [1] способом (разбавлением в воде и последующей фильтрацией осадка) нам не подходит. Поэтому необходимо было разработать эффективный способ его выделения. Для этого к реакционной массе приливали минимальное количество ацетонитрила и нагревали до полного растворения осадка, медный катализатор отделяли горячим фильтрованием, маточный раствор охлаждали, а выпавший целевой продукт отфильтровывали.

2-Нитро-1,3-бис(3,3'-дигидрокси-метил)-1,2,3-триазолил-2-азапропан в последующих синтезах выделяли вышеописанным способом.

В качестве катализатора нами были рассмотрены медная проволока, порошки меди, оксида меди (II) и наноразмерного оксида меди (n-CuO) [4]. В таблице 1 представлены результаты исследования влияния выше перечисленных катализаторов на время реакции, выход и качество 2-НДТАП.

Табл. 1. Влияние медного катализатора на время реакции, выход и качество 2-НДТАП

№ п/п	Катализатор	Время реакции	Выход, %	Температура плавления, °С	Содержание основного вещества, %
1	Проволока	55 ч	43,0	106÷110	90,87
2	Медный порошок ¹	15 ч	37,0	92÷98	98,78
3	Медный порошок ²	9 ч 30 мин	47,8	111÷113	97,97
4	n-CuO ³	10 ч	71,0	111÷114	96,08
5	n-CuO ⁴	11 ч 30 мин	50,0	108÷114	95,60
6	CuO ⁵	19 ч	29,0	106÷110	91,26

Примечания:
 1. Медный порошок получен по методике, описанной в литературе [7].
 2. Медный высокодисперсный электролитический порошок (ТУ 1793-094-00194429-2013).
 3. Наноразмерный оксид меди с удельной поверхностью не менее 10 м²/г (ТУ 1793-215-10018691-2017).
 4. Наноразмерный оксид меди с удельной поверхностью не менее 20 м²/г (ТУ 1791-003-36280340-2008).
 5. Порошок оксида меди (ГОСТ 16539-79).

Так, при использовании в качестве катализатора медной проволоки (табл. 1, опыт № 1) реакция протекает медленно, в течение 55 ч с выходом 43 %. В то время, как медный порошок способствует сокращению времени реакции до 9 ч 30 мин (табл. 1, опыт № 3) и увеличению содержания основного вещества до 97,97 %. Максимальный выход 2-НДТАП (71 %) был получен с наноразмерным оксидом меди; при этом время реакции составило 10 ч, а содержание основного вещества 96,08 %.

Таким образом, в качестве катализатора целесообразнее использовать порошок меди

(ТУ 1793-094-00194429-2013), так как он более дешевый по сравнению с наноразмерным оксидом меди (ТУ 1793-215-10018691-2017) и, несмотря на более низкий выход 2-НДТАП (47,8 %), способствует протеканию клик-реакции за 9 ч 30 мин и получению более качественного продукта с содержанием основного вещества 97,97 % вместо 96,08 % (табл. 1, опыт № 4).

Было изучено влияние температуры на время реакции, выход и качество 2-НДТАП результаты исследований приведены в таблице 2.

Табл. 2. Влияние температуры на время реакции, выход и качество 2-НДТАП

№ п/п	Температура реакции, °С	Время реакции	Выход, %	Температура плавления, °С	Содержание основного вещества, %
1	35	9 ч 30 мин	47,8	111÷113	97,97
2	50	2 ч	62,0	111÷114	97,97
3	70	1 ч 30 мин	42,4	111÷114	98,37

Из таблицы 2 видно, что в зависимости от температуры реакции, качество продукта меняется не существенно, но при этом на 8 ч сокращается время реакции – с 9 ч 30 мин (табл. 2, опыт № 1) при 35 °С до 1 ч 30 мин при 70 °С (табл. 2, опыт № 3). Однако, при 50 °С, несмотря на незначительное увеличение времени реакции с 1 ч 30 мин до 2 ч (табл. 2, опыт № 2), 2-НДТАП был получен с выходом 62 %, что почти на 20 % выше чем при 70 °С.

Таким образом, в результате проведенных исследований в качестве медного катализатора реакции азид-алкинового циклоприсоединения 1,3-диазида-2-нитро-2-азапропана с пропаргиловым спиртом был выбран порошок меди (ТУ 1793-094-

00194429-2013), обеспечивающий завершение реакции при температуре 50 °С в течение 1 ч 30 мин с выходом целевого продукта 62 % и содержанием основного вещества более 97 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие методы. Температуру плавления определяли с помощью прибора ПТП (М). ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H (400 МГц) и ¹³C (100 МГц) регистрировали на спектрометре AM-400 фирмы «Bruker» в растворителе DMSO-d₆ (δ_H 2.50 м.д., δ_C 39.50 м.д.). Анализ методом тонкослойной хроматографии проводили с использованием

алюминиевых пластин Merk 60 F₂₅₄. Содержание основного вещества определяли на хроматографе Agilent 1200, снабженном градиентным насосом, автоматическим пробоотборником, термостатируемым блоком колонок и диодно-матричным детектором (Agilent Technologies).

Медный порошок получали по методике, представленной в литературе [7].

Общая методика получения 2-нитро-1,3-бис(3,3'-дигидроксиметил)-1,2,3-триазолил-2-азапропана. К раствору 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана 0,52 г (0,003 моль) в трет-бутиловом спирте (3,8 мл) при 20÷25 °С последовательно дозируют пропаргиловый спирт 0,32 г (0,006 моль) и медный катализатор 0,38 г (0,006 моль). Реакционную массу в виде суспензии перемешивают до образования плотного белого осадка. Окончание реакции контролируют методом ТСХ (элюент: бензол / метанол (3,5 / 1,5)). Затем к реакционной массе приливают 3,5 мл ацетонитрила и нагревают до полного растворения осадка, медный катализатор отделяют горячим фильтрованием, а маточный раствор охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Результаты исследований (условия реакции и характеристики полученного продукта) приведены в таблице 1.

ИК-спектр, см⁻¹: 3378, 3189, 3154, 3104, 3054, 3026, 3004, 2951, 2875, 1577, 1550, 1455, 1418, 1292, 1273, 1222, 1155, 1126, 1093, 1064, 1050, 1035, 1007, 944, 932, 879, 836, 783, 750, 710, 624.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆): 8.09 (s; 2H, CCHN), 6.53 (s; 4H, NCH₂N), 5.44-5.47 (t; 2H, CH₂OH), 4.52-4.53 (d, 4H, CCH₂OH).

¹³C (100 МГц, ДМСО-d₆): 55.16, 62.79, 124.04, 148.50.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований реакцией азид-алкинового циклоприсоединения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана с пропаргиловым спиртом в присутствии порошка меди было синтезировано новое соединение – 2-нитро-1,3-бис(3,3'-дигидроксиметил)-1,2,3-триазолил-2-азапропан с выходом 62 % и содержанием основного вещества более 97 %. Разработанный метод может послужить основой синтеза новых высокоэнергетических соединений.

Работа выполнена по базовой тематике № 0308-2021-0003 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Synthesis, crystal structure, and thermal behaviors of 3-nitro-1,5-bis(4,4'-dimethylazide)-1,2,3-triazolyl-3-azapentane (NDTAP) [Текст] / Y. Wang [и др.] // Propellants Explos. Pyrotech. – 2013. – № 35. – P. 1–7.

2. Odlo, K. One-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles from terminal acetylenes and in situ generated azides [Текст] / K. Odlo,

E.A. Høydahl, T.V. Hansen. // Tetrahedron Letters. – 2007. – № 48. – P. 2097–2099.

3. Синтез 1,2,3-триазолов на основе гетероциклических α-нитридов [Текст] / Д.В. Каторов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – № 11. – С. 2098–2107.

4. Wu, P. Catalytic Azide-Alkyne Cycloaddition: Reactivity and Applications [Текст] / P. Wu, V.V. Fokin // Aldrichimica Acta. – 2007. – Vol. 40, № 1. – P. 7–17.

5. I'yasov, S.G. Preparation of 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane from urea [Текст] / S.G. I'yasov, E.O. Danilova // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2012. – № 37. – P. 427–431.

6. Шестакова, Е.О. Методы получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана [Текст] / Е.О. Шестакова, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2018. – № 4. – с. 18-23.

7. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества [Текст] / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во «Химия», 1974. – 408 с.

Шестакова Елена Олеговна – научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301489, e-mail: danilovalina@mail.ru.

Щурова Ирина Анатольевна – старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854) 30-11-31, e-mail: shchurova_irina@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаврилович – заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854) 30-59-37, e-mail: ilysov@ipcet.ru.

SYNTHESIS OF 2-NITRO-1,3-BIS(3,3'-DIHYDROXYMETHYL)-1,2,3-TRIAZOLYL-2-AZAPROPANE BY THE REACTION OF AZIDE-ALKYN CYCLOADDITION

E.O. Shestakova, I.A. Shchurova, S.G. Il'yasov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

2-Nitro-1,3-bis (3,3'-dihydroxymethyl)-1,2,3-triazolyl-2-azapropane (2-NDTAP) is of interest as a starting material in the synthesis of high-energy compounds. The article discusses the synthesis of 2-NDTAP the reaction of azide-alkyne cycloaddition 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane with propargyl alcohol in tert-butyl alcohol in the presence of a copper catalyst (wire, copper powder, copper oxide, nano copper oxide). The influence of the catalyst and the temperature of the process on its duration, yield and product quality has been investigated. The structure of 2-NDTAP was confirmed by IR and NMR spectroscopy. As a result, a method for obtaining 2-NDTAP with a yield of 62 % and a basic substance content of more than 97 % was developed.

Keywords: reaction of azide-alkyne cycloaddition, azidoalkylnitramines, 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane, propargyl alcohol, 2-nitro-1,3-bis (3,3'-dihydroxymethyl)-1,2,3-triazolyl-2-azapropane.

REFERENCES

- 1 Wang, Y. Synthesis, crystal structure, and thermal behaviors of 3-nitro-1,5-bis(4,4'-dimethylazide)-1,2,3-triazolyl-3-azapentane (NDTAP) [Text] / Y. Wang, K. Xu, F. Zhao, Y. Ji, J. Yi, S. Xu, F. Gao, B. Chen // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2013. – № 35. – P. 1–7.
- 2 Odlo, K. One-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles from terminal acetylenes and in situ generated azides [Text] / K. Odlo, E.A. Höydahl, T.V. Hansen // *Tetrahedron Letters.* – 2007. – № 48. – P. 2097–2099.
- 3 Katorov D.V. Synthesis of 1,2,3-triazoles from heterocyclic α -nitro azides [Text] / D.V. Katorov, G.F. Rudakov, L.N. Katorova, A.V. Yakushkov, D.P. Simonov, V.F. Zhilin // *Russian Chemical Bulletin.* – 2012. – Vol. 6, № 11. – P. 2114–2123.
- 4 Wu, P. Catalytic Azide-Alkyne Cycloaddition: Reactivity and Applications [Text] / P. Wu, V.V. Fokin // *Aldrichimica Acta.* – 2007. – Vol. 40, № 1. – P. 7–17.
- 5 Il'yasov, S.G. Preparation of 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane from urea [Text] / S.G. Il'yasov, E.O. Danilova // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2012. – № 37. – P. 427–431.
- 6 Shestakova, E.O. Synthetic methods for 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane [Text] / E.O. Shestakova, S.G. Il'yasov // *South-Siberian Scientific Bulletin.* – 2018. – № 4. – P. 18–23.
- 7 Karyakin Yu.V. *Pure Chemicals* [Text] / Yu.V. Karyakin, I.I. Angelov. – 4-th ed. revised and add. – M.: Publishing house "Chemistry", 1974. – 408 p.

Shestakova Elena Olegovna – Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854) 30-14-89, e-mail: danilovalina@mail.ru.

Shchurova Irina Anatolyevna – Senior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry of Nitrogen Compounds, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854) 30-11-31, e-mail: shchurova_irina@mail.ru.

Il'yasov Sergey Gavrilovich – Head of the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel. (3854) 30-59-37, e-mail: ilysow@ipcet.ru.