

Грибов Павел Сергеевич

Название диссертации: «Терминальные алкины нитраминового ряда и создание полимеров на их основе»

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

1 марта 2024 года

Дата приема к защите

13 марта 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

15 марта 2024 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи



ГРИБОВ
Павел Сергеевич

ТЕРМИНАЛЬНЫЕ АЛКИНЫ НИТРАМИНОВОГО РЯДА И СОЗДАНИЕ
ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва, 2024

Работа выполнена в группе «Лаборатория энергонасыщенных мономеров и полимеров»
(№20) Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Шереметев Алексей Борисович

доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник, заведующий группой №20 ИОХ
РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Бадамшина Эльмира Рашатовна

д.х.н., профессор, зам. директора ФИЦ
проблем химической физики и медицинской
химии РАН

Королёв Вячеслав Леонидович

д.х.н., в.н.с., ФГУП «Научно-
исследовательский институт прикладной
акустики».

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии
наук

Защита состоится 22 мая 2024 г. в 12:30 часов на заседании Диссертационного совета Д
24.1.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991, г.
Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте
ИОХ РАН: <http://zioc.ru/>. Автореферат размещён на официальном сайте Высшей
аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской
Федерации по адресу: <https://vak.minобрнауки.gov.ru/>

Автореферат разослан «_____» 2024 г.

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

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 24.1.092.01

Доктор химических наук

Г. А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Разработка методов синтеза полимеров, функциональность которых определяла бы конкретные области их применения, является крайне актуальной задачей. Эффективным подходом к решению этой задачи является введение в полимеризацию мономеров, включающих требуемые функциональные группы. Так, для создания энергоемких материалов (порохов, ракетных топлив и др.) нужны активные полимеры, т.е. содержащие эксплозофорные группы (NO_2 , ONO_2 , NNO_2 , N_3 и др.), что может обеспечить более высокую производительность составов на их основе. Наиболее изучены две группы активных полимеров: (i) полимерные нитроэфиры, которые содержат в структуре большое количество активного кислорода, но обладают отрицательными энталпиями образования и умеренной термостабильностью, и (ii) полимеры, содержащие высокоэнталпийные заместители (обычно азидо- либо тетразольный фрагменты), которые характеризуются положительными энталпиями образования, но не содержат кислорода. Полимеры, обладающие хорошим кислородным балансом и положительной энталпией образования практически не известны. Следует отметить, что для того, чтобы полимер имел перспективу практического использования, он должен получаться из доступного дешевого сырья, а методы синтеза мономеров и полимера должны быть просты и эффективны.

В поиске методов синтеза полимеров, обладающих как хорошим кислородным балансом, так и положительной энталпией образования, мы обратили внимание на известную реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидов к диалкинам, ведущую к формированию полимерной цепи. Однако, как диазиды, так и диалкины, ранее используемые как сомономеры для синтеза полимеров, не содержали эксплозофорных групп, включающих активный кислород.

В то время, как в литературе описано довольно много органических диазидов, включающих нитро-, нитрато-, нитрамино- и другие эксплозофорные группы, к началу нашего исследования было известно менее десятка алкинов, включающих нитро- или нитраминогруппу; молекулы, где встречалась бы комбинация двух алкиновых фрагментов с этими группами известны не были. Отметим, что нитрамины более химически и термически стабильны, а также доступнее, чем аналогичные нитроалканы и нитроэфиры. Таким образом, разработка методов синтеза алкинов нитраминового ряда, обеспечивающая выход к нитраминодиалкинам, и изучение их свойств является актуальным направлением исследований.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ № 20-03-00514 и Минобрнауки № 075-15-2020-803.

Цель работы: Разработка методов синтеза терминальных диалкинов нитраминового ряда из доступного сырья, и изучение их реакционной способности, в первую очередь, активность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с органическими диазидами, содержащими дополнительные эксплозофорные группы, как ключевого подхода к созданию нитраминополимеров с 1,2,3-триазольными циклами. При реализации этой работы решались следующие задачи:

- Разработка методов синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов;
- Разработка методов синтеза пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов;
- Исследование реакционной способности диалкинов нитраминового ряда. Синтез нитраминополимеров 1,2,3-триазольного типа по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидных и диалкиновых сомономеров, включающих эксплозофорные группы.
- Исследование спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких мономеров и полимеров.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

- Впервые систематически исследованы методы синтеза моно- и дипропаргильных производных нитраминов различного строения.
- Впервые показано, что первичные нитрамины могут алкилироваться первичными, вторичными и функционализированными спиртами в условиях реакции Мицунобу.
- Показано, что ацетилены нитраминового ряда способны участвовать в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, давая желаемые продукты.
- Разработан первый метод получения нитраминополимеров 1,2,3-триазольного типа, основанный на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидных и диалкиновых сомономеров, включающих эксплозофорные группы.

Практическая значимость работы: Разработан простой и эффективный катализитический метод получения *N*-(хлорметил)нитраминов - универсальных прекурсоров для синтеза низкомолекулярных и полимерных нитраминов.

Разработаны способы синтеза разнообразных диацетиленов нитраминового ряда, представляющих интерес для конструирования энергоемких полимеров.

Предложен новый метод алкилирования первичных нитраминов, основанный на реакции Мицунобу, расширяющий возможности синтеза.

Разработан метод получения перспективных энергоемких полимеров нового типа – нитраминополимеры с 1,2,3-триазольными циклами в полимерной цепи. В основу метода положена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения между диазидными и диалкиновыми энергоемкими сомономерами.

Степень достоверности результатов: Состав и структура соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, методом гель-проникающей хроматографии, а также рентгеноструктурного анализа.

Публикации по теме диссертационного исследования: По теме диссертации опубликовано 7 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 2 тезиса докладов на российских научных конференциях.

Структура и объём работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 224 страницах машинописного текста, включает 18 рисунков, 115 схем, 40 таблиц. Библиографический список содержит 118 наименований.

Личный вклад соискателя: Диссидентом проведен поиск, анализ и обобщение научной литературы с привлечением современных систем сбора и обработки научно-технической информации, таких как электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также тексты статей, монографий и книг. Эксперименты, описанные в диссертации, проведены диссидентом, как и выделение и очистка продуктов. Грибов П. С. устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа. Обработка и интерпретация полученных результатов проведены диссидентом лично. Диссидент осуществлял подготовку материалов работ на конференции и к публикациям статей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объединение в структуре полимера 1,2,3-триазольного и нитраминного фрагментов может обеспечить положительную энталпию образования и приемлемый кислородный баланс. Однако помимо хороших энергетических характеристик полимер должен обладать требуемыми физическими

свойствами. Их можно контролировать изменением длины полимерной цепи, а также варьируя состав элементарного звена полимера путем введения в реакцию мономеров различного строения. Ряд диазидов, содержащих в своей структуре эксплозофорные группы, достаточно широк. Терминальные диацетилены с такими группами неизвестны. Поэтому крайне важно было разработать методы синтеза таких соединений различного строения, что необходимо для выявления взаимосвязей структура-свойство. При этом исходные соединения и реагенты должны быть доступны и достаточно дешевы, а используемые реакции просты в исполнении, что востребовано промышленностью. Наиболее дешевым сырьем для создания диалкинов является 2-пропин-1-ол (пропаргиловый спирт). Создание терминальных ацетиленов нитраминового ряда используя 2-пропин-1-ол возможно двумя путями (схема 1): (i) – синтез пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов алкилированием 2-пропин-1-ола *N*-(хлорметил)нитраминами; (ii) – алкилирование первичных нитраминов пропаргилирующими реагентами.

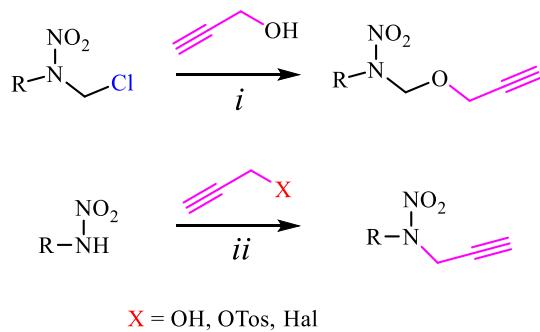


Схема 1

В настоящей диссертационной работе разработаны методы синтеза широкого ряда продуктов, включающих как разное количество нитраминогрупп, так и пропаргильных фрагментов, а также других групп, способных обеспечить корректировку свойств. Некоторые терминальные диацетилены нитраминового ряда введены в реакцию полимеризации с диазидами, что позволило получить нитраминополимеры, включающие 1,2,3-триазольные циклы в полимерную цепь.

Разработка методов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов

N-(Хлорметил)нитрамины являются очень активными алкилирующими агентами, что делает их перспективными прекурсорами для разнообразных синтезов. Известные способы их получения обладают рядом недостатков, такими как невысокие выходы, высокая стоимость и токсичность реагентов. Кроме того, количество субстратов, которые были вовлечены в процесс,

невелико, что говорит об ограниченной применимости известных протоколов. Таким образом, одной из задач исследования стала разработка общих, удобных методов получения этих соединений.

Синтез *N*-(хлорметил)ъных производных нитраминов возможен тремя путями: (*i*) хлородеацетоксилированием *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, (*ii*) замещением гидроксигруппы *N*-(метилол)нитраминов на хлор и (*iii*) хлорметилированием первичных нитраминов (схема 2). Следует отметить, что некоторые субстраты доступны в виде ацетатов, другие - как первичные нитрамины или их метилольные производные. Поэтому представлялось целесообразным разработать методы получения *N*-(хлорметил)нитраминов из всех этих исходных соединений.

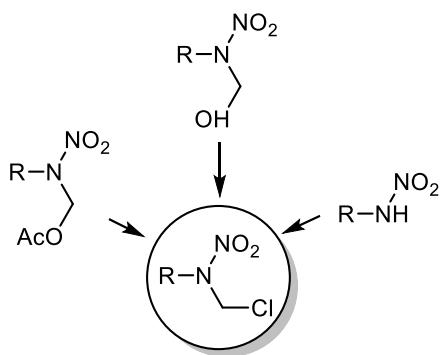


Схема 2

Разработка метода синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из *N*-(ацетоксиметил)нитраминов

Доступно довольно много нитраминов, включающих один или два *N*-(ацетоксиметил)ъных фрагмента. Мы использовали ацетоксиоединение **1а** как модельное, поскольку оно легко может быть получено нитролизом уротропина и весьма стабильно (схема 1). Проведено систематическое исследование реакции соединения **1а** с тионилхлоридом в присутствии различных кислот Льюиса ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , SnCl_2 , SnCl_4 , TiCl_4 и др), приводящей к образованию хлорметилнитрамина **2а**. Варьировалась температура и растворители. В результате проведенной работы было обнаружено, что оптимальным является применение TiCl_4 в качестве катализатора и 1,2-дихлорэтана (ДХЭ), как растворителя. Процесс хлородеацетоксилирования при этом завершается при комнатной температуре за 2 ч, давая целевой продукт **2а** с выходом 96%. Ранее используемая конц. H_2SO_4 позволяла достичь лишь выхода 66%.

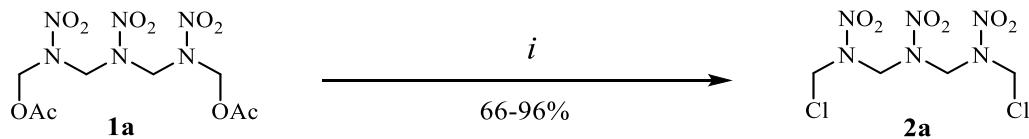


Схема 3. Условия реакций: *i*, различные растворители, SOCl_2 , 20-50°C, различные кислоты Льюиса.

Мы обнаружили, что этот протокол имеет общий характер, а оптимизированные условия применимы к функционализированнымmono- и бис-ацетоксиметилнитраминам, включающим различное количество нитраминогрупп. Синтезированные хлорметилнитрамины представлены на схеме 4.

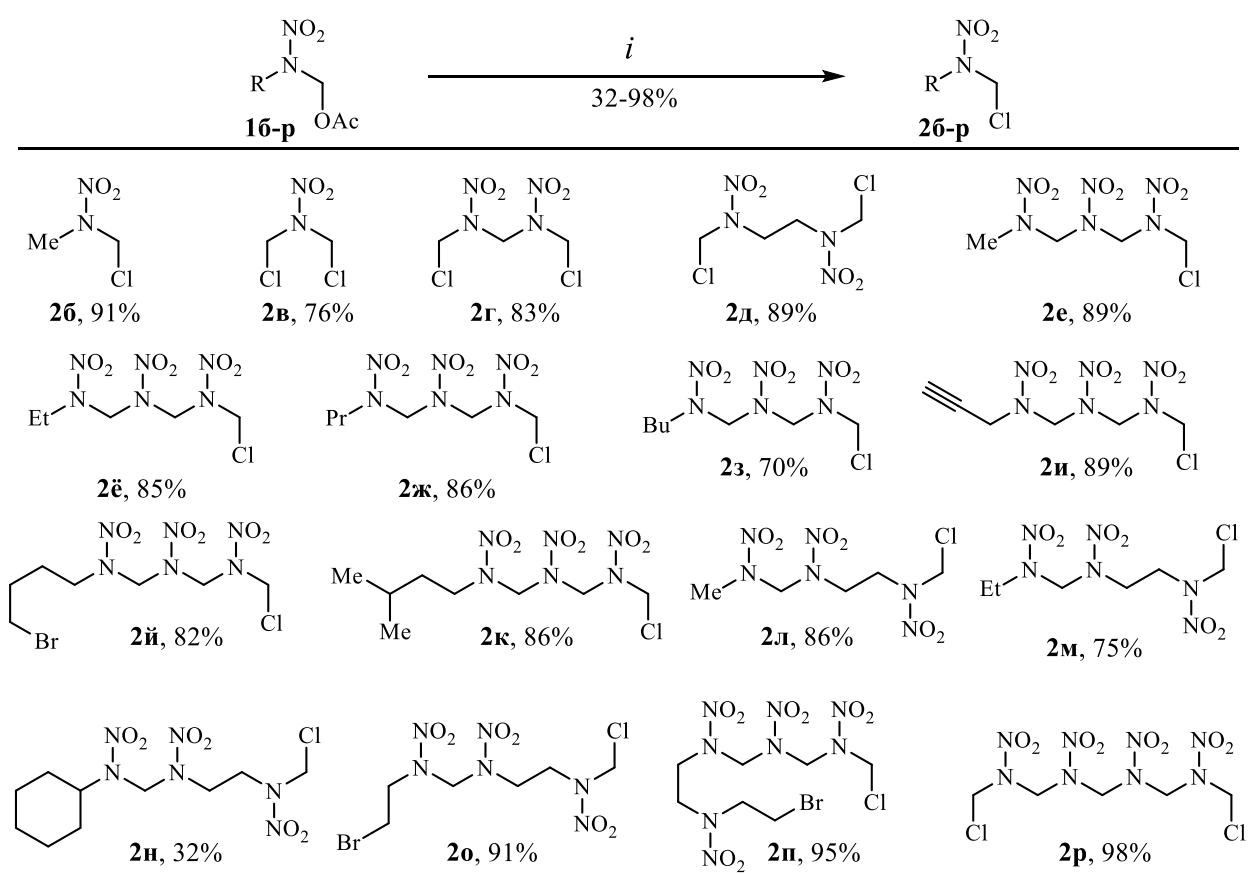


Схема 4. Условия реакций: *i*, SOCl_2 , TiCl_4 , ДХЭ, 2-4 ч, 20°C

Разработка метода синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из первичных нитраминов и их метилольных производных

Как выяснилось, TiCl_4 не катализирует замещение гидроксигруппы на хлор в *N*-(метилол)нитраминах. Мы обнаружили, что замена TiCl_4 на SnCl_2 позволяет осуществить требуемый процесс. *N*-(Хлорметил)нитрамины,

синтезированные из *N*-(метилол)нитраминов, приведены на схеме 5. Выходы целевых продуктов в этом случае ниже, чем достигнутые из соответствующих ацетоксипроизводных, что, вероятно, обусловлено более низкой стабильностью метилолнитраминов.

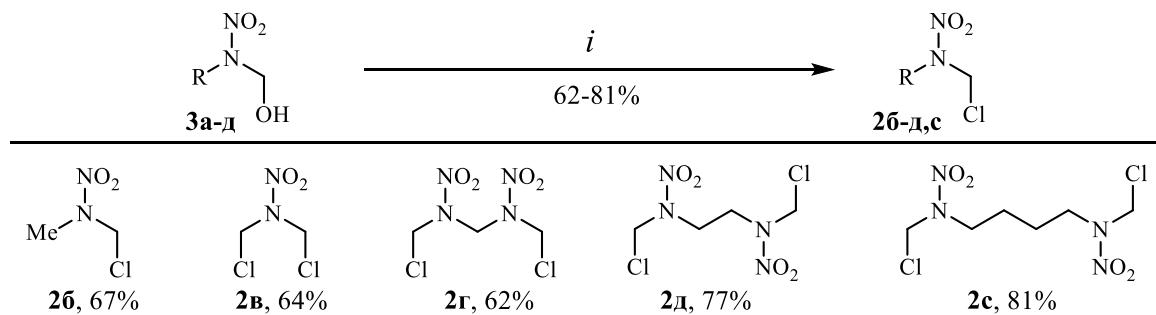


Схема 5. Условия реакций: *i*, SOCl_2 , SnCl_2 , ДХЭ, 1-4 ч, 20°C

Процесс прямого хлорметилирования доступных первичных нитраминов в некоторых случаях весьма эффективен. Реакция протекает при перемешивании первичного нитрамина с параформом и тионилхлоридом при комнатной температуре в ДХЭ, и также катализируется SnCl_2 (схема 6). Выходы продуктов достигают 88%. Этот метод, однако, имеет ограничения. Так, попытки получить производное **2ф**, с нитрильным, **2и**, с фуразановым, и **2ч**, с азофуразановым фрагментами, не увенчались успехом. В случае соединения **2ф** это может быть обусловлено реакцией нитрильной группы с катализатором, а для соединений **2и** и **2ч** – крайне низкой нуклеофильностью соответствующих нитраминов из-за электроноакцепторного влияния фуразанового цикла.

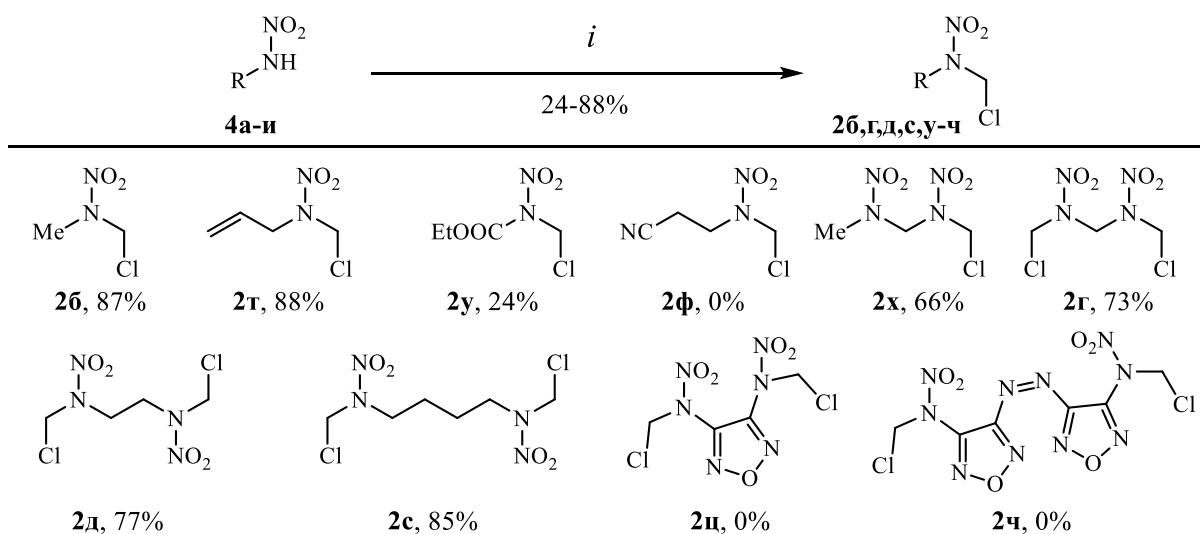


Схема 6. Условия реакций: *i*, $(\text{CH}_2\text{O})_n/\text{SOCl}_2/\text{SnCl}_2$, ДХЭ, 1-3 ч, 20°C

Таким образом, были разработаны три дополняющие друг друга метода синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов, обеспечивающие их получение с высокими выходами либо из первичных нитраминов, либо из *N*-(метилол)нитраминов, либо из *N*-(ацетоксиметил)нитраминов. Такая гибкость сырьевой базы способна обеспечить надежное производство разнообразных *N*-(хлорметил)нитраминов.

Синтез пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов

Как известно, атом хлора в *N*-(хлорметил)нитраминах весьма подвижен и замещается даже такими слабыми нуклеофилами, как простейшие спирты (в отсутствие основания или другого катализатора). Мы предположили, что при использовании пропаргилового спирта могут быть получены пропаргиловые эфиры *N*-(метилол)нитраминов, представляющие интерес в качестве функционализированных синтонов для синтеза разнообразных производных, в частности, мономеров для получения нитраминополимеров. *N*-(Хлорметил)метилнитрамин **2б** был использован как модельный субстрат (схема 7). В качестве растворителя были опробованы ДХЭ и хлористый метилен. В ДХЭ алкилирование пропаргилового спирта (3 экв.) хлорметилнитрамином **2б** при комнатной температуре не протекает. При использовании 10 экв. пропаргилового спирта целевое соединение **5а** образуется с выходом 41% (20°C, 24 ч.). Замена ДХЭ на CH₂Cl₂, а также введение различных катализаторов не позволили существенно изменить выход. Однако мы обнаружили, что реакция при использовании 10 экв. пропаргилового спирта *без растворителя* заканчивается уже через 30 мин при комнатной температуре, давая продукт **5а** с выходом 73%. Избыток спирта по окончании реакции удалялся из реакционной смеси под вакуумом и использовался в других синтезах.

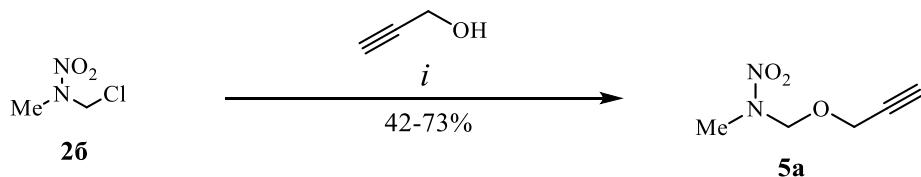


Схема 7. Условия реакций: *i*, растворитель (ДХЭ, CH₂Cl₂) или избыток пропаргилового спирта, катализатор, 20-80°C

Несмотря на то, что эта реакция имеет общий характер, для синтеза аналогов требуется небольшая корректировка условий (во всех случаях контроль процесса осуществлялся при помощи ТСХ). Так, для завершения реакции 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана **2в** с пропаргиловым спиртом

(соотношение 1:10) при 20°C требуется более 8 ч. Однако, при проведении процесса при 60°C желаемый продукт **5б** был выделен с выходом 88%. Поскольку хлорметилнитрамины **2а,г,д,р** кристаллические вещества, для нормального протекания реакции потребовалось увеличить избыток пропаргилового спирта до 20 экв. 1,5-Дихлор-2,4-динитро-2,4-диазапентан **2г** превращается в целевой эфир **5в** при 20°C за 24 ч с выходом 26%. Увеличение температуры до 60°C позволило повысить выход **5в** до 59% и сократить время процесса до 30 мин. Атом хлора в *N*-(хлорметил)нитраминах **2а,р** практически не замещается при 25°C. Мы нашли, что при 100°C пропаргиловый эфир три(нитрамин)ного производного **5г** через 0.5 ч может быть получен с выходом 84%. Соединение **5д** с четырьмя нитраминными группами было получено с выходом 48% через 8 ч, когда реакция дихлорида **2р** с пропаргиловым спиртом была проведена при 40°C. При 60°C выход возрос до 81%, а полная конверсия произошла за 2 ч. Подъем температуры до 100°C привел к снижению выхода до 60%. Дихлорид **2д**, содержащий в структуре этиленовый фрагмент, оказался гораздо более реакционноспособным, чем соответствующий метиленовый гомолог. Реакция с ним полностью завершалась за 1 ч уже при комнатной температуре давая продукт **5е** с выходом 85%; повышение температуры реакции приводит лишь к разложению субстрата (схема 8).

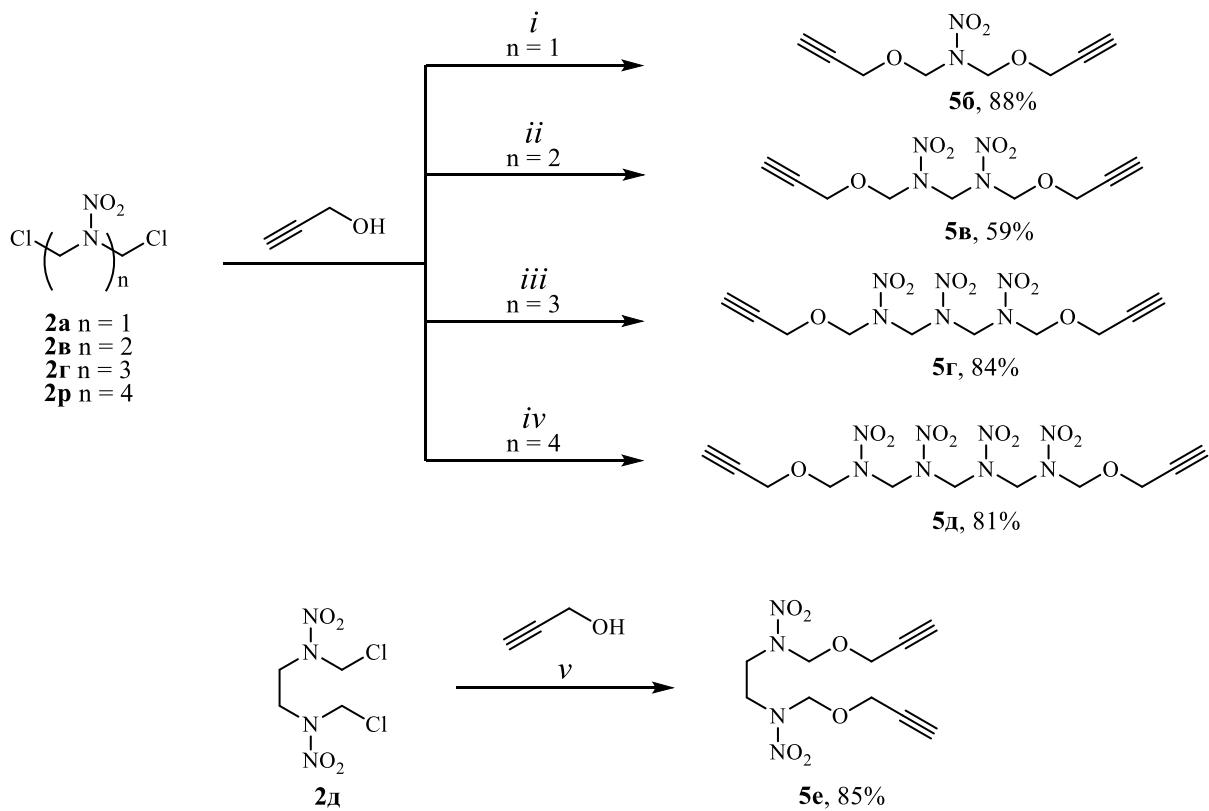


Схема 8. Условия реакций: *i*, 10 экв. пропаргилового спирта, 60°C, 0.5 ч; *ii*, 20 экв. спирта, 60°C, 0.5 ч; *iii*, 20 экв. спирта, 100°C, 0.5 ч; *iv*, 20 экв. спирта, 60°C, 1.5 ч; *v*, 20 экв. спирта, 20°C, 1 ч.

Таким образом, впервые разработан метод синтеза моно- и дипропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов и пропаргилового спирта. Для синтеза не требуются ни растворители, ни катализатор, а избыток пропаргилового спирта регенерируется. Процесс прост, дешев, позволяет получать продукты с хорошими выходами и легко масштабируется. Синтезированные дипропаргиловые эфиры представляют интерес в качестве мономеров, а также синтонов для получения полигетероциклических нитраминов.

Разработка способов синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов

Для синтеза соединений, где пропаргильный фрагмент непосредственно связан с нитраминогруппой, *N*-(пропаргил)нитраминов, было исследовано два подхода: (*i*) алкилирование анионов первичных нитраминов пропаргилирующими реагентами, и (*ii*) алкилирование первичных нитраминов спиртами в условиях реакции Мицунобу (схема 9)

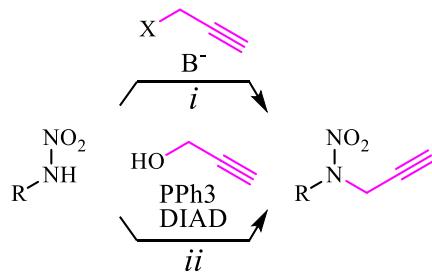


Схема 9

Синтез *N*-(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов

Нитраминогруппа, а также анионы первичных нитраминов амбидентны. Как указано на схеме 10, эти анионы могут алкилироваться как по атому азота, так и кислорода, давая изомерные продукты – *N*-*R*-*N*-алкилнитрамины (**a**), или 1-алкокси-2-*R*-диазен-1-оксиды (**6**). Соотношение продуктов зависит как от природы первичного нитрамина и алкилирующего реагента, так и от условий реакции. Образующиеся диазеноксиды часто имеют низкую стабильность и разлагаются в реакционной смеси.

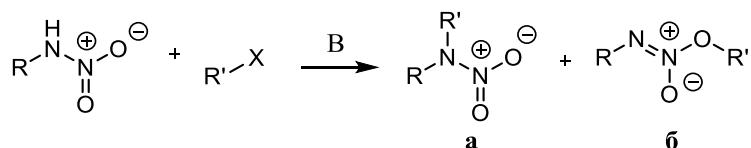


Схема 10

До нашей работы было получено менее десятка *mono*(пропаргил)нитраминов, а дипропаргильные аналоги были неизвестны. Привлекательным объектом для нас был ди(пропаргил)нитрамин, стратегия синтеза которого основывалась на использовании в качестве субстрата доступного и дешевого *N*-нитроуретана **6**, что показано на схеме 11.

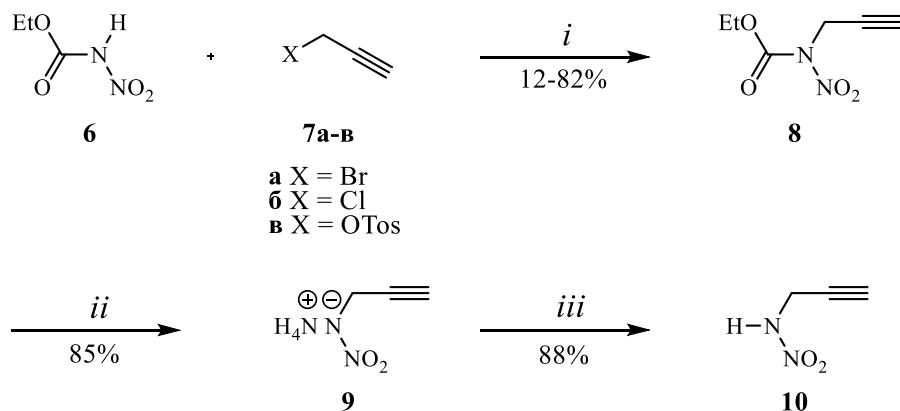


Схема 11. Условия реакций: *i*, различные растворители и основания, 20-80 °C, *ii*, NH₃/Et₂O, *iii*, H⁺

На первой стадии этого процесса нитроуретан **6** подвергался алкилированию пропаргилбромидом **7a**, пропаргилхлоридом **7b** или пропаргилтозилатом **7c**. Скрининг растворителей продемонстрировал, что алкилирование протекает при комнатной температуре в хлористом метилене, бензоле, ТГФ, MeOH, DMSO, MeCN и DMFA. Показано, что использование в качестве основания триэтиламина дает лучший результат. При использовании пропаргилбромида **7a** удалось добиться 72% выхода соединения **8**, тогда как пропаргилхлорид **7b** образует сложную смесь веществ. Самый высокий выход (82%) соединения **8** был получен в DMFA, при обработке пропаргилтозилатом **7c** в течение 96 ч при комнатной температуре.

При обработке соединения **8** избытком газообразного аммиака в диэтиловом эфире сложноэфирная группа легко удалялась, давая аммонийную соль **9** с выходом 85%. После подкисления **9** ортофосфорной кислотой пропаргилнитрамин **10** выделен с выходом 88%.

Были предприняты попытки алкилирования пропаргилнитрамина **10** в условиях аналогичных тем, что использованы для синтеза соединения **8** (схема 12). Из-за большей нуклеофильности аниона соединения **10**, по сравнению с анионом **6**, процесс алкилирования протекал быстрее. Однако, выход целевого ди(пропаргил)нитрамина **11** не превышал 43%. Попытки улучшить выход сменой основания или варьированием температуры не увенчались успехом.

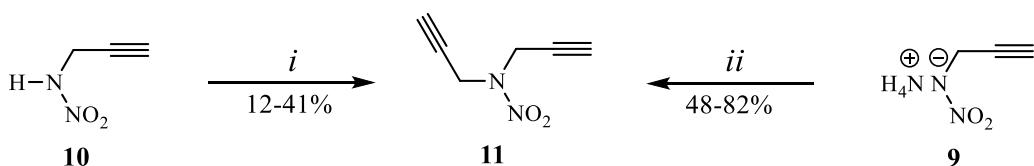


Схема 12. Условия реакций: *i*, HC≡CCH₂X (**7a,b**), основание (NEt₃, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃), DMFA, 20-80°C, *ii*, HC≡CCH₂X (**7a,b**), DMFA, 20-80°C

Нами найдено, что обработка аммонийной соли **9** пропаргилтозилатом **7c** наиболее эффективна. При соотношении **9** : **7c** = 1:1 выход дипропаргилнитрамина **11** через 12 ч при комнатной температуре составил 68%. При повышении температуры до 60°C процесс завершается за 30 мин, давая продукт **11** с выходом 82%.

В оптимизированных условиях образовывался исключительно продукт *N*-алкилирования. Очистка целевого ди(пропаргил)нитрамина **11** достигается простой фильтрацией сырца через небольшой слой силикагеля. Реакция

хорошо масштабируется, что делает ее пригодной для практического применения.

Перспективным исходным соединением является легкодоступный *N,N'*-этилендинитрамин **2е**. Мы исследовали процесс его алкилирования пропаргилбромидом **7а** и пропаргилтозилатом **7в**. Контроль реакции во всех случаях осуществлялся методом ТСХ. Следует отметить, что во всех случаях образуется два изомера – продукты *N,N'*- (**12а**) и *N,O*-диалкилирования (**12б**), которые были разделены хроматографически и детально охарактеризованы. Соотношение этих изомеров и выходы зависят от применяемого основания, однако *N,N'*-изомер всегда превалировал. При использовании триэтиламина в качестве основания при комнатной температуре наблюдалась очень медленная конверсия исходного соединения вне зависимости от используемого алкилирующего агента. При повышении температуры до 60°C суммарный выход не превышал 21%. Самые высокие выходы (40-42%) получены при использовании в качестве оснований щелочей (КОН, LiOH, NaOH) в ДМФА (60°C, 3 ч) (схема 13). Выход *N,N'*-продукта возрастал с увеличением размера катиона металла.

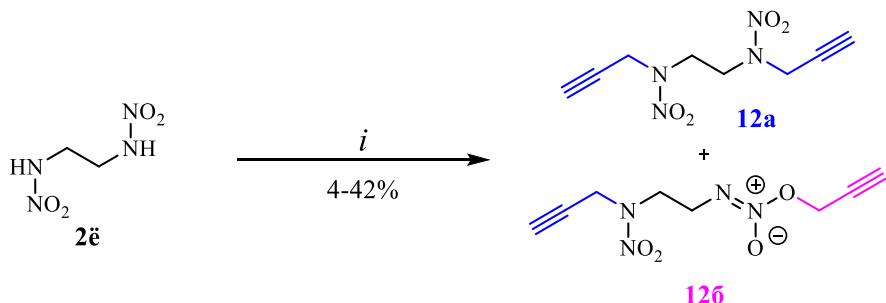


Схема 13. Условия реакций: *i*, HC≡CCH₂X (**7а,в**), ДМФА, различные основания, 20-60°C.

N-Метилнитрамин реагирует с пропаргилтозилатом **7в** в присутствии NaOH в ДМФА при 60°C за 3 ч, давая продукт **13а**. На завершение аналогичной реакции 3-нитрамино-4-нитрофуразана, где нитраминогруппа связана с сильным электроноакцепторным нитрофуразанильным фрагментом, потребовалось 11 ч. В обеих реакциях зафиксированы (ТСХ, ЯМР ¹H) и выделены только продукты *N*-алкилирования **13а** и **14а** соответственно (схема 14). Бис(пропаргил)ные продукты **15а** и **16а** получены алкилированием анионов 3,4-ди(нитрамино)фуразана и 4,4'-ди(нитрамино)азофуразана с выходами 8 и 12% через 10 и 14 ч, соответственно. Вероятно, низкие выходы обусловлены как образованием и

последующей деструкцией продуктов *O*-алкилирования, нестабильных в условиях реакции, так и постепенной деструкцией исходного соединения.

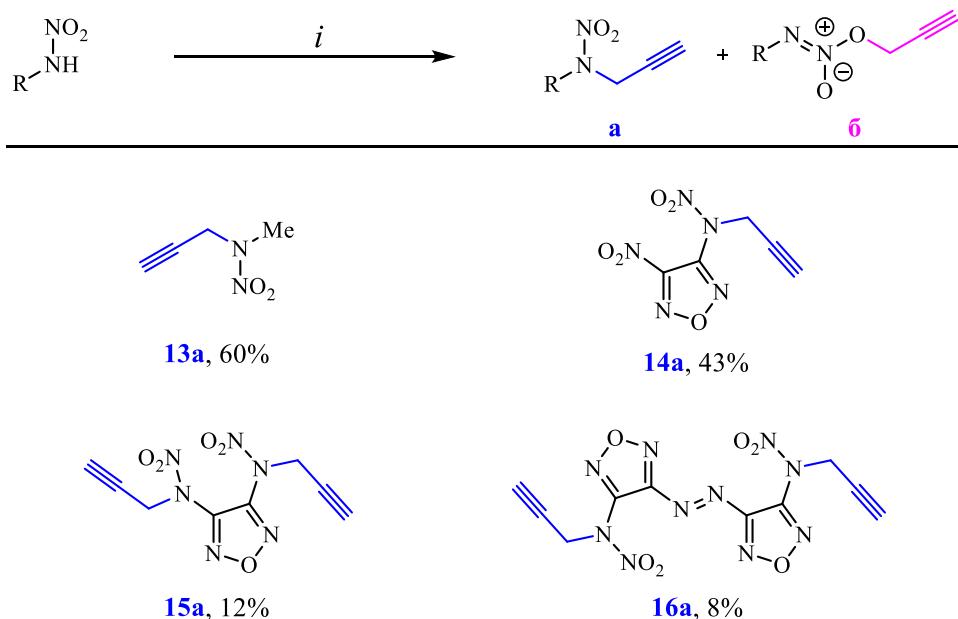


Схема 14. Условия реакций: *i*, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OTos}/\text{NaOH}$, ДМФА, 60°C , 3-14 ч

Таким образом, разработан простой метод синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов пропаргилбромидом и пропаргилтозилатом. Продемонстрировано, что нитрамины содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, могут быть подвергнуты пропаргилированию. Результат реакции (выход, соотношение изомеров) сильно зависит от строения нитрамина, используемого основания и температуры. Оптимизированные протоколы хорошо масштабируются, а синтезированные моно- и бис(пропаргил)нитрамины стабильны при обычных условиях, что открывает широкие возможности для их исследования и применения. Невысокие выходы, наблюдаемые в ряде случаев, вероятно, обусловлены образованием и последующей деструкцией нестабильных в условиях этой реакции продуктов *O*-алкилирования, а также постепенной деструкцией исходного соединения в условиях реакции. Дальнейший поиск более эффективных условий для алкилирования нитраминов является актуальной задачей.

Алкилирование первичных нитраминов по реакции Мицунобу

В стремлении разработать альтернативный метод алкилирования первичных нитраминов мы обратили внимание на реакцию Мицунобу. Реакция Мицунобу применяется для алкилирования соединений, содержащих подвижные протоны, спиртами в присутствии трифенилfosфина и эфиров

азодикарбоновой кислоты. Однако сведения о возможности её использования для алкилирования нитраминов отсутствуют. Важно отметить, что *N*-алкилнитрамины находят широкое применение в военно-космической и гражданской отраслях, поэтому поиск новых способов их получения является важной задачей.

Нами впервые показано, что реакция Мицунобу пригодна для алкилирования первичных нитраминов. Проведено исследование, направленное на поиск оптимальных условий алкилирования по реакции Мицунобу, в которых было бы возможно вовлечь структурно разнородные спирты и нитрамины в этот процесс и получить целевые производные. В качестве модельного субстрата был выбран *N*-бутилнитрамин **17**, который обрабатывали метанолом в стандартных для реакции Мицунобу условиях ($0^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$, дизопропил азодикарбоксилат (DIAD), PPh_3 , 24 ч, инертная атмосфера). При эквимольном соотношении компонентов целевой *N*-бутил-*N*-метилнитрамин **18** действительно удалось получить, хотя и лишь с выходом 14%; полная конверсия не была достигнута. В ходе оптимизации условий реакции обнаружено, что выход может быть повышен до 74% при соотношении **17** : MeOH : PPh_3 : DIAD равном 1 : 1.7 : 1.4 : 1.7 (схема 15).

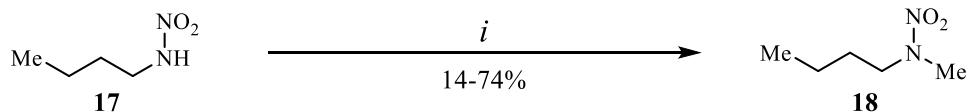


Схема 15. Условия реакций: *i*, $\text{MeOH}/\text{TGF/DIAD/PPh}_3$, $0^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$, 24 ч, N_2 .

Нами показано, что реакция имеет общий характер (более 40 примеров, на схеме 16 указаны лишь некоторые). В процесс вступают алкил-, арил- и гетарилнитрамины. В качестве алкилирующих реагентов могут использоваться как первичные, так и вторичные спирты, а также спирты содержащие разнообразные функциональные группы. Обнаружено, что в условиях реакции Мицунобу часто образуется смесь *N*- или *O*-изомерных продуктов, соотношение которых зависит как от строения нитрамина, так и спирта. Все *N*- и *O*-производные выделены в индивидуальном виде (хроматография) и охарактеризованы спектральными методами.

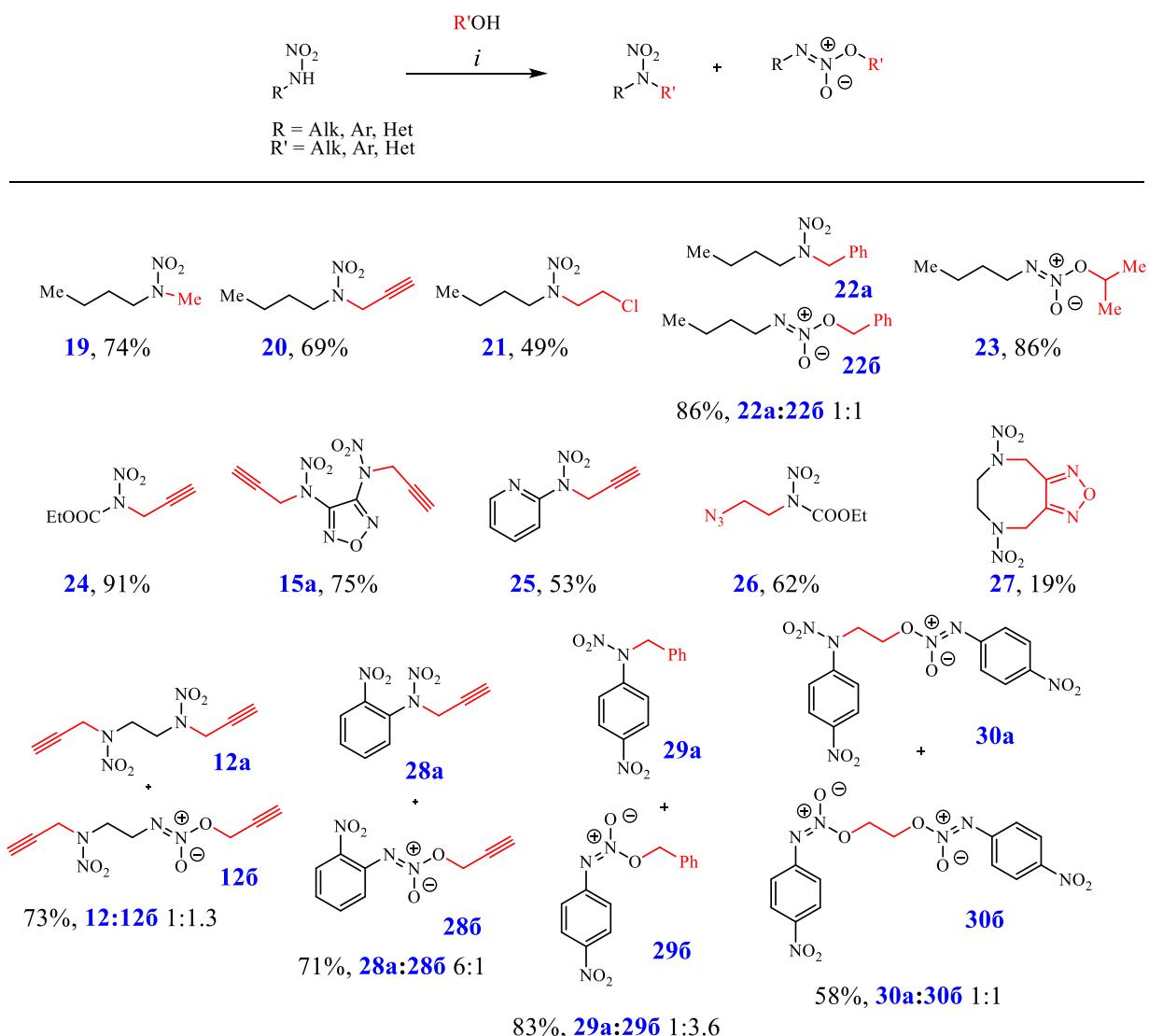


Схема 16. Условия реакций: i, ROH/DIAD/PPh₃, ТГФ, 0°C → 20°C, 24 ч, N₂.

Отдельно укажем, что в качестве алкилирующего реагента весьма хорошо себя показал пропаргиловый спирт. При его использовании требуемые *N*-(пропаргил)нитрамины получены с хорошими выходами (в несколько раз выше, чем при алкилировании соответствующих анионов нитраминов).

Таким образом, впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамины алкилируются различными спиртами в условиях реакции Мицунобу, давая соответствующие *N*-алкилнитрамины, а также изомерные *O*-производные. Продукты, как правило, образуются с хорошими выходами. Все синтезированные продукты были детально охарактеризованы спектральными методами. Использование разработанного протокола открывает широкие возможности для исследования соединений указанных типов.

N-(Пропаргил)нитрамины в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения

Благодаря проведенным исследованиям широкий ряд терминальных ацетиленов, включающих нитраминогруппу, стал доступен. Это позволило изучить их реакционную способность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. Показано, что нитраминогруппа не мешает ацетиленовому фрагменту молекулы вступать в реакцию с диполями. Так, пропаргилнитроуретан **8** и дипропаргилнитрамин **11** реагируют с 3-(азидометил)-4-метилфуразаном при катализе одновалентной медью, образуя соответствующие 1,2,3-триазолы **31а,б** с хорошими выходами. Нитрилоксид (генерированный *in situ* дегидрогалогенированием N-гидроксибензилкарбоксимидаилхлорида) также участвует в циклоприсоединении с теми же алкинами, давая соответствующие изоксазолы **32а,б**. При реакции пропаргилнитраминов с диазоуксусным эфиром образуются пиразолы **33а,б** (схема 17). Исследование показало, что и другие полученные в нашей работе ацетилены, включающие нитраминогруппу, также вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, давая ожидаемые продукты. Нами продемонстрировано, что реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения могут быть осуществлены как в катализитическом варианте, так и без катализаторов, через термическую инициацию.

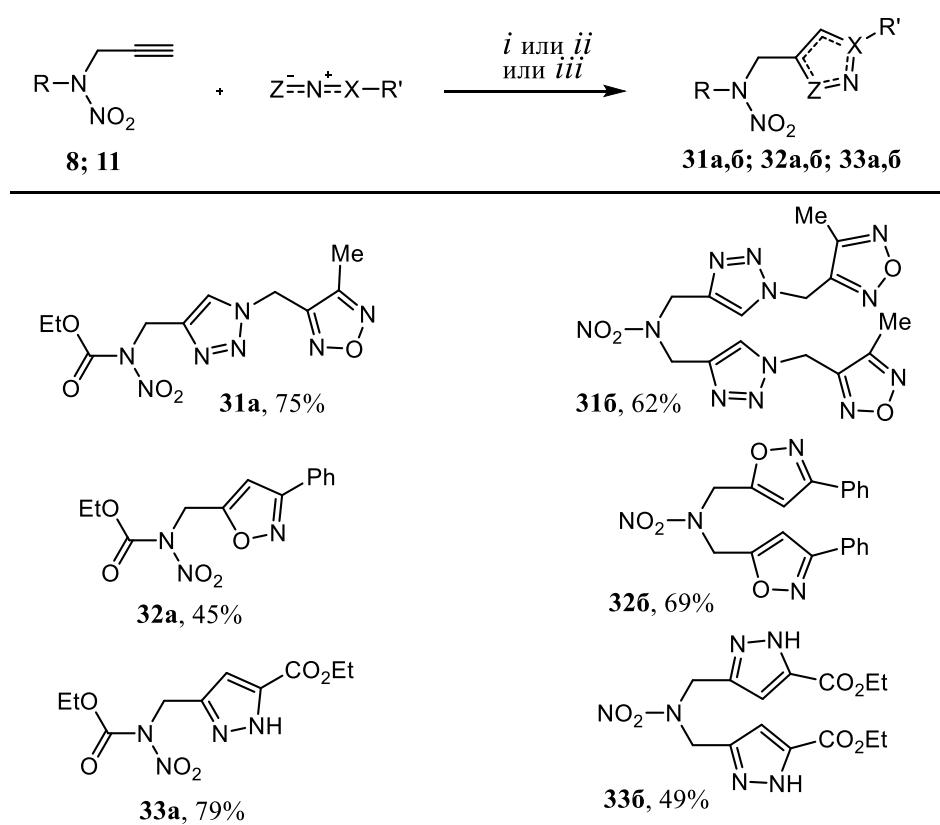


Схема 17. Условия реакций: *i*, 3-азидометил-4-метилфуразан, CuSO₄•5H₂O, аскорбат натрия, ДМФА, комнатная температура, 24 ч; *ii*, Ph-C(=NOH)Cl, NEt₃, CH₂Cl₂, 0–20 °C; *iii*, MeO₂C-CHN₂, ДХЭ, кипячение, 110 h.

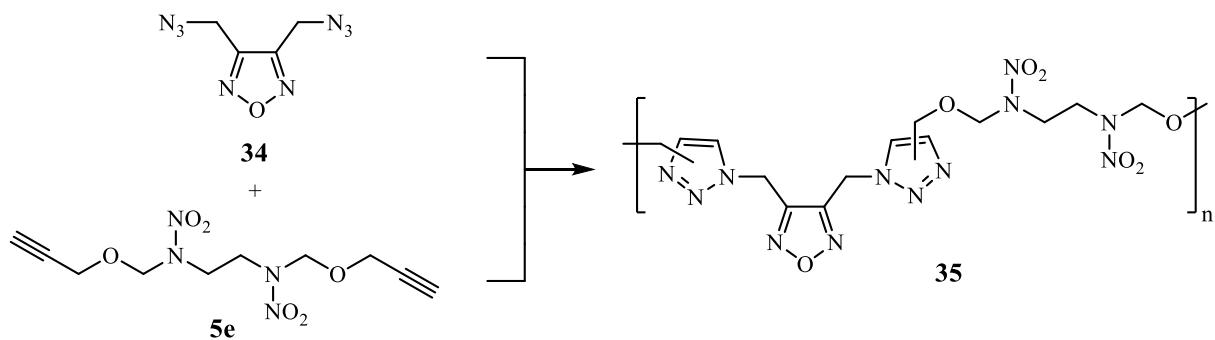
Таким образом, комбинация в одной молекуле ацетиленового и нитраминного фрагментов не мешает протеканию реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Нитрамины, включающие два пропаргильных фрагмента, в реакциях полимеризации

Опыт, полученный в ходе исследования реакционной способности ацетиленов нитраминового ряда, был применен для конструирования полимеров. Так, дипропаргиловый эфир с двумя нитраминогруппами **5e** был введен в реакцию циклоприсоединения с 3,4-бис(азидометил)фуразаном **34** для синтеза полимера **35**, образующегося за счет формирования 1,2,3-триазольных циклов. Реакция осуществлялась без использования катализатора и растворителя. При комнатной температуре процесс полимеризации протекает очень медленно. Нагрев до 60°C привел к постепенному росту молекулярной массы полимера, который останавливался через 66 ч. Дальнейшее повышение температуры реакции до 80°C дало возможность дополнительно увеличить молекулярную массу **35** (таблица 1). Строение полимера **35** подтверждено данными ЯМР (¹H, ¹³C, HSQC), ИК-

спектроскопией и элементным анализом. Отметим также, что полимеры, содержащие в своей структуре 1,2,3-триазольный и фуразановый фрагменты были ранее неизвестны.

Таблица 1. Реакция синтеза^a полимера **35** из диазида **34** и дипропаргилового эфира **5e**.



№	Время реакции, ч	M_n^b (г · моль ⁻¹)	M_w^b (г · моль ⁻¹)	D_M^b
1	2	1210	1720	1.42
2	10	1810	3338	1.84
3	18	2450	4539	1.85
4	42	2532	5122	2.02
5	66	2766	6747	2.44
6 ^b	100	14200	42400	2.99

Примечания: ^a – соотношение диазида **34** к дипропаргиловому эфиру **5e** 1:1 мольн.; ^b – M_n (среднечисловая молекулярная масса), M_w (средневесовая молекулярная масса) и D_M (дисперсность) определены гель-проникающей хроматографией (стандарт: полистирол); ^b – повышение температуры до 80°C.

Отработка условий реакции обеспечила возможность синтезировать полимер **35** десятками грамм, что позволило исследовать его свойства (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Полимер **35** имеет температуру стеклования 48°C и $T_{\text{разл.}} = 243^\circ\text{C}$ (рисунок 1), кроме того, он хорошо пластифицируется нитроглицерином (НГ) и азидными пластификаторами. Согласно расчетам полимер обладает положительной энталпиией образования ($\Delta H_f^\circ = +1400$ кДж/кг).

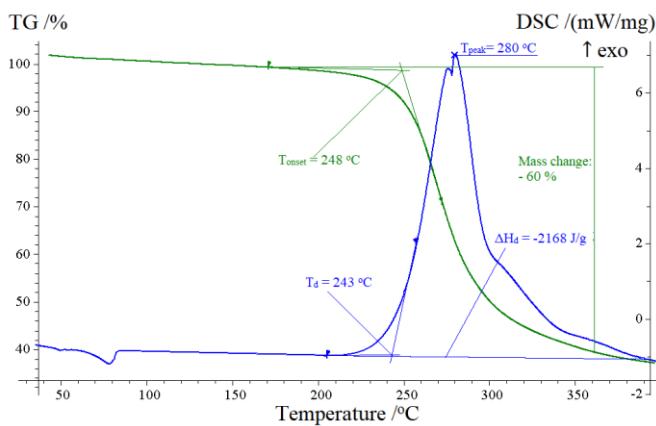


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГА для полимера **35**, скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Рисунок 2 демонстрирует скорости горения индивидуального и пластифицированного нитроглицерином (НГ) полимера в сравнении с нитроцеллюлозой (НЦ) при разных давлениях. Скорость горения состава **35**/НГ 50/50 выше, чем у состава НЦ/НГ 50/50.

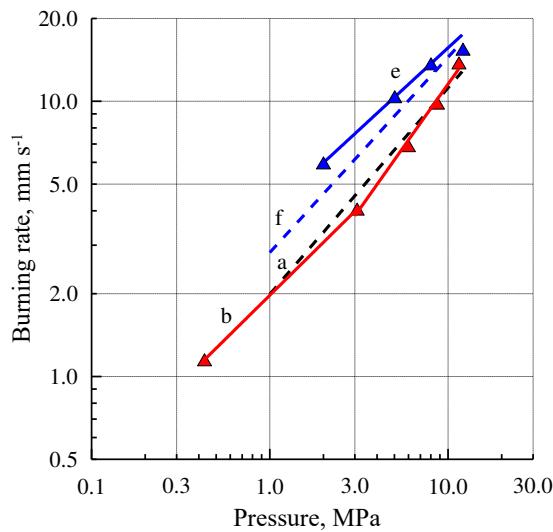


Рис. 2. Кривые скоростей горения для НЦ (кривая *a*), полимера **35** (кривая *b* – полимер с высокой молекулярной массой), состава **35**/НГ 50/50 (кривая *e*), НЦ/НГ 50/50 (кривая *f*).

Расчет показывает, что по силе пороха **35**/НГ 50/50 и НЦ/НГ 70/30 близки. Однако температура пламени пороха **35**/НГ 50/50 на ~ 700 К ниже, чем у НЦ/НГ 70/30, что предпочтительнее для эксплуатации (таблица 2). Это позволяет рассматривать возможность использования составов на основе полимера **35** в качестве более термостабильной альтернативы НЦ.

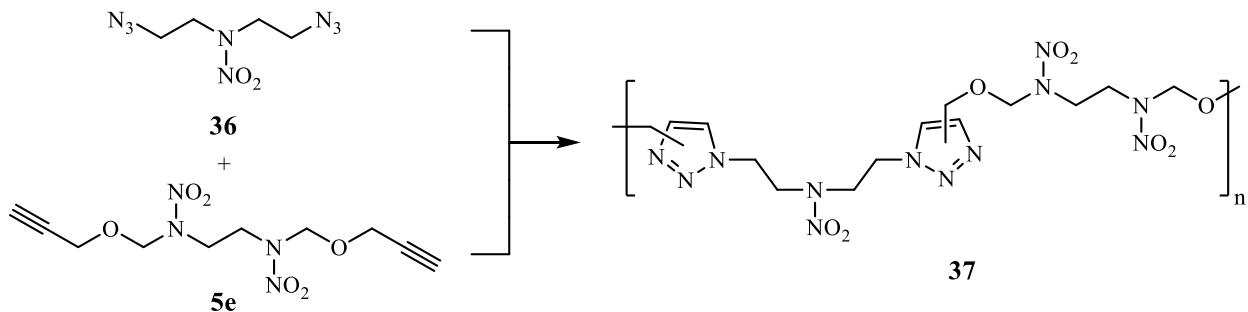
Таблица 2. Расчет термодинамических характеристик пластифицированного полимера **35** и НЦ.

Состав	F , ^a кДж/кг	T_c , ^b К
НЦ/НГ (70:30)	1155	3730
35 /НГ (70:30)	933	2380
35 /НГ (60:40)	1038	2584
35 /НГ (50:50)	1147	2975

Примечания: ^a Сила пороха; ^b Температура горения при изобарических условиях при давлении 300 Мпа.

В схожих реакционных условиях из диацетилена **5e** и ди(азидоэтил)нитрамина **36** был получен полимер **37**. Как и в предыдущем случае, увеличение температуры процесса привело к росту молекулярного веса (таблица 3).

Таблица 3. Синтез ^a полимера **37** из диазида **36** и дипропаргилового эфира **5e**.



№	Время реакции, ч	T, °C	M_n , ^b (г · моль ⁻¹)	M_w , ^b (г · моль ⁻¹)	D_M , ^b
1	12	55	1890	2740	1.450
2	19	60	2991	4544	1.519
3	25	70	3129	6151	1.966
4	33	80	3637	8027	2.207
5	43	80	4244	9980	2.351
6	65	80	4788	10814	2.259
7	91	80	5047	10209	2.023

Примечания: ^a – соотношение диазида **36** к дипропаргиловому эфиру **5e** 1:1 мольн.; ^b – M_n (среднечисловая молекулярная масса), M_w (средневесовая молекулярная масса) и D_M (дисперсность) определены гель-проникающей хроматографией (стандарт: полистирол)

Отработка условий реакции обеспечила возможность синтезировать полимер **37** десятками грамм, что позволило исследовать его свойства (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Нитраминополимер **37** имеет температуру стеклования 46°C и $T_{\text{н.разл.}} = 230^\circ\text{C}$ (рисунок 3). Согласно расчетам он обладает положительной энталпийей образования ($\Delta H_f^0 = +636 \text{ кДж/кг}$). Строение полимера **37** подтверждено данными ЯМР (^1H , ^{13}C , HSQC), ИК-спектроскопией и элементным анализом. Исследование показало, что **37** хорошо пластифицируется НГ и азидными пластификаторами, а получающиеся связующие обладают хорошими свойствами.

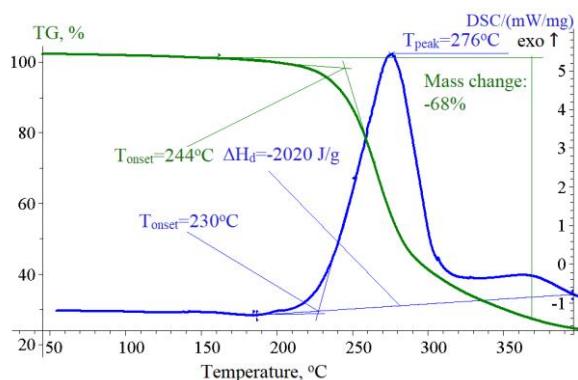


Рис. 3. Кривые ДСК и ТГА для полимера **37** (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Показано, что скорости горения составов **37**/НГ превосходят скорости горения аналогичных составов НЦ/НГ на 15-20% (рисунок 4, таблица 4). Таким образом, связующие на основе полимера **37** обладают потенциалом для использования в энергоемких материалах различного назначения.

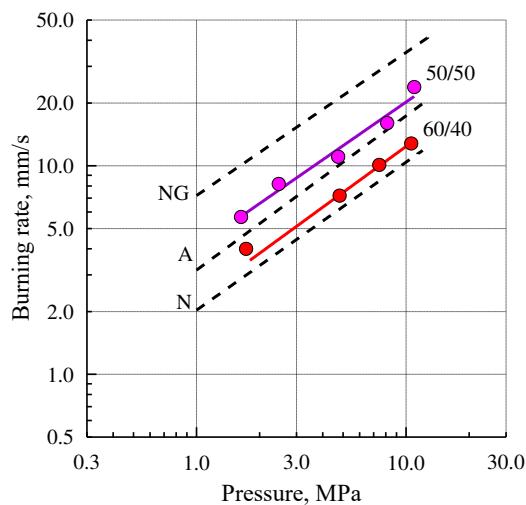


Рис. 4. Сравнение скоростей горения составов **37**/НГ (50/50 и 60/40) и порохов типа А и Н (50/50 и 60/40 НЦ/НГ, соответственно).

Таблица 4. Сравнение параметров горения для составов 37/НГ и НЦ/НГ.

Состав	$r_b = Ap^n$			r_b^2 , г мм/с	r_b^{10} , д мм/с
	A ^a	n ^b	Δp , ^c МПа		
НГ	7.42	0.68	1-12	11.8	35.5
37/НГ (50:50)	3.53	0.78	1.5-12	6.1	21.2
Порох А	3.16	0.74	1-12	5.3	17.4
37/НГ (60/40)	2.29	0.73	1.5-12	3.8	12.3
Порох Н	2.03	0.71	1-12	3.3	10.4

Примечания: ^a эмпирический коэффициент; ^b показатель давления в законе скорости горения; ^c диапазон давления; ^d скорость горения при 2 МПа; ^д скорость горения при 10 Мпа.

Таким образом, показано, что ацетилены нитраминового ряда вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными диполями. Используя это их свойство впервые были синтезированы и всесторонне изучены 1,2,3-триазолсодержащие нитраминополимеры, полученные реакцией дипропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов с диазидами. Важно отметить, что процесс полимеризации происходит без использования катализаторов и растворителя, а продукт не нуждается в очистке. Полученные полимеры представляют потенциальный интерес в качестве компонентов энергоемких материалов благодаря высокому содержанию азота и кислорода, а также положительным энталпиям образования и хорошей термостабильности.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование, направленное на разработку эффективных общих методов синтеза терминальных ацетиленов нитраминового ряда. Синтезированы терминальные алкины нитраминового ряда различного строения и изучена их реакционная способность.
2. Впервые получена серия *бис*(пропаргил)нитраминов - перспективных мономеров для конструирования энергоемких полимеров. Впервые синтезированы перспективные энергоемкие полимеры – нитраминополимеры, включающие 1,2,3-триазольные циклы в полимерную

цепь, полученные сополимеризацией диалкинов с диазидами, включающими эксплозофорные группы.

3. Разработан эффективный катализический метод синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из доступных субстратов – *N*-(метилол)нитраминов, их ацетатов и первичных нитраминов.
4. Разработан метод синтеза пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов и пропаргилового спирта.
5. Впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамины алкилируются первичными и вторичными спиртами по реакции Мицунобу.
6. Разработаны два метода синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов – алкилированием анионов первичных нитраминов пропаргилирующими реагентами и по реакции Мицунобу.
7. Проведено комплексное исследование физико-химических, спектральных и специальных свойств синтезированных мономеров и полимеров.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Gribov P. S., Mikhailova M. V., Kon'kova T. S., Matyushin Y. N., Sheremetev A. B. Di(propargyl)nitramine: synthesis and reactivity // *Mendeleev Commun.* – 2022 – Т. 32 – № 2 – С. 218-220. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.03.021
2. Gribov P. S., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B. Efficient Synthesis of *N*-(Chloromethyl)nitramines via TiCl₄-Catalyzed Chlorodeacetoxylation // *New J. Chem.* – 2022 – Т. 46 – С. 17548-17553. DOI: 10.1039/D2NJ03521A
3. Gribov P. S., Getmanova A. D., Sheremetev A. B. Nitrolysis of *N*-alkylurotropinium Salts // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2022 – Т. 58 – С. 345-348. DOI: 10.1007/s10593-022-03095-6
4. Gribov P. S., Frank D. F., Getmanova A. D., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B. Synthesis and structure of 3-substituted 1,5-dinitro-1,3,5-triazepanes // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 2022 – Т. 58 – С. 500-505. DOI: 10.1007/s10593-022-03119-1
5. Vinogradov D. B., Bulatov P. V., Petrov E. Yu., Gribov P. S., Kondakova N. N., Il'icheva N. N., Stepanova E. R., Denesyuk A. P., Sizov V. A., Sinditskii V. P., Sheremetev A. B. Promising oxygen- and nitrogen-rich azidonitramino ether

plasticizers for energetic materials // *Molecules* – 2022 – Т. 27 – № 22 – С. 7749-7771. DOI: 10.3390/molecules27227749

6. Gribov P. S., Kon'kova T. S., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B. Dipropargyl Ethers Possessing Nitramine units // *Mendeleev Commun.* – 2023 – Т. 33 – № 4 – С. 466-468. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.008

7. Gribov P. S., Kondakova N. N., Il'icheva N. N., Stepanova E. R., Denesyuk A. P., Sizov V. A., Dotsenko V. D., Vinogradov D. B., Bulatov P. V., Sinditskii V. P., Suponitsky K. Yu., Il'in M. M., Keshtov M. L., Sheremetev A. B. Energetic polymer possessing furazan, 1,2,3-triazole and nitramine subunits // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023 – Т. 24 – № 11 – С. 9645-9668. DOI: 10.3390/ijms24119645

Тезисы устных и постерных докладов на конференциях:

8. Грибов П. С. N-Хлорметильные производные нитраминов/ Грибов П. С., Шереметев А. Б. // Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем: Всероссийская конференция, Москва – 2019 – С. 235.

9. Грибов П. С. Синтез и исследование реакционной способности бис(пропаргил)нитрамина/ Грибов П. С., Михайлова М.В., Гетманова А.Д., Франк Д.Ф., Шереметев А. Б. // IX Молодёжная конференция ИОХ РАН, Москва – 2021 – С. 136.