



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016105193, 17.02.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.02.2016Дата регистрации:
07.08.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.02.2016

(45) Опубликовано: 07.08.2017 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова 1, ФГБУН ИПХФ РАН,
директору ИПХФ РАН, академику С.М.
Алдошину

(72) Автор(ы):

Чапышев Сергей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

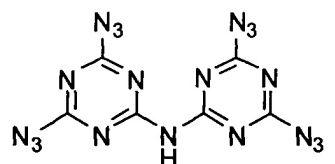
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Y. Pan et al. "Design and selection
of nitrogen-rich bridged di-1,3,5-triazine
derivatives with high energy and reduced
sensitivity" Journal of Molecular Modeling,
vol.18, N7, 2012, 3125-3138. M. H. V. Huynh et
al. "4,4',6,6'-Tetra-Substituted Hydrazo- and
Azo-1,3,5-Triazines" Energetic Materials, vol.22,
N4, 2004, 217-229. RU 2423357 C2, (см.
прод.)

(54) Способ получения N,N-бис(4,6-диазида-1,3,5-триазин-2-ил)амин

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения
N,N-бис(4,6-диазида-1,3,5-триазин-2-ил)амин (I)
путем взаимодействия N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-
триазин-2-ил)амин с азидирующим агентом, в
качестве которого используют азид натрия, в
среде водного ацетона при комнатной
температуре, с последующим выделением
целевого продукта высаживанием из воды



(I)

Технический результат: разработан способ
получения N,N-бис(4,6-диазида-1,3,5-триазин-2-
ил)амин формулы (I) с высоким выходом и
чистотой. 3 пр.

(56) (продолжение):

10.07.2011. US 20060211565 A1, 21.09.2006.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016105193, 17.02.2016**(24) Effective date for property rights:
17.02.2016Registration date:
07.08.2017

Priority:

(22) Date of filing: **17.02.2016**(45) Date of publication: **07.08.2017** Bull. № 22

Mail address:

**142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova 1, FGBUN IPKHF RAN,
direktoru IPKHF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

Chapyshev Sergej Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

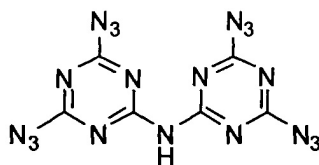
**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING N,N-BIS(4,6-DIAZIDO-1,3,5-TRIAZINE-2-YL) AMINE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of
producing N,N-bis(4,6-diazido-1,3,5-triazine-2-yl)
amine (I)



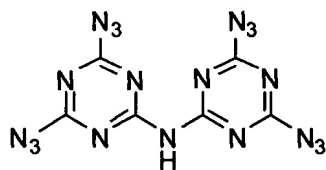
(I)

by reacting N, N-bis (4,6-dichloro-1, 3,5-triazine-2-yl) amine with an azidating agent, in which sodium azide is used, in an aqueous acetone medium at room temperature, followed by isolation of the desired product by precipitation from water (I).

EFFECT: method of producing a compound of formula I is developed with high yield and purity.

3 ex

Описывается способ получения N,N-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин формулы (I), путем взаимодействия N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)амин с азидирующим агентом, в качестве которого используют азид натрия, в среде водного ацетона при комнатной температуре, с последующим выделением целевого продукта высаживанием из воды.

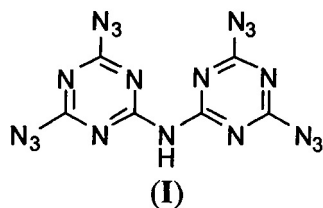


(I)

Технический результат описываемого способа заключается в разработке высокотехнологичного и дешевого способа получения N,N-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин формулы (I) из N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)амин и дешевого азидирующего агента в простых условиях проведения синтеза и выделения целевого продукта с высоким выходом и чистотой.

Изобретение может быть использовано в органическом синтезе.

Изобретение относится к способу получения N,N-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин формулы (I).



(I)

Азидотриазины являются высокоэнергоемкими соединениями и применяются в качестве иницирующих взрывчатых веществ, генераторов молекулярного азота и исходных соединений для получения углерод-нитридных наноматериалов (Q.L. Yan, S. Zeman, J.G. Zhang et al., J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 14861). Главным критерием оценки энергетических характеристик и практически полезных свойств азидотриазинов является их положительная энтальпия образования, которую повышают, увеличивая число связей C-N и N-N в молекулах путем введения большего числа азидогрупп, а также -NHNH- и -N=N-соединительных мостиков между триазиновыми циклами (M.H.V. Huynh, M.A. Hiskey, E.L. Hartline et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 4924). Другими практически важными характеристиками азидотриазинов являются их высокая термическая стабильность и относительно низкая чувствительность к механическим воздействиям (Q.L. Yan, S. Zeman, J.G. Zhang et al., J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 14861), а также наличие кислых протонов для получения из азидотриазинов высокоплавких солей с ионами металлов и энергоемких полиазитистых оснований (Y. Huang, Y. Zhang, J.M. Shreeve, Chem. Eur. J. 2011, 17, 1538).

Известно большое число высокоэнергоемких азидотриазинов и способы их получения, например 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин (E. Keßenich, N.M. Klapötke, J. Knitzek et al., Eur. J. Inorg. Chem. 1998, 2013), 2-амино-4,6-диазидо-1,3,5-триазин (Q.L. Yan, T. Musil, S. Zeman et al., Thermochim. Acta 2015, 604, 106), 2,4-диазидо-6-нитроамино-1,3,5-триазин (J.W. Fronabarger, M.E. Sitzmann, M.D. Williams, U.S. Patent 7375221, 2008), N,N'-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)гидразин и N,N'-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазин-2-ил)диазен (M.H. Huynh, M. Hiskey, C. Pollard et al., J. Energ. Mater. 2004, 22, 217), положительная

энтальпия образования которых соответственно равна 5162, 4326, 3800, 4952 и 6168 кДж/кг. Недостатком 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина и 2,4-дiazидо-6-нитроамино-1,3,5-триазина является их очень высокая чувствительность к механическим воздействиям, из-за чего получение таких азидов даже в граммовых количествах чрезвычайно опасно и технологически затруднено. С другой стороны, N,N'-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)гидразин и N,N'-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)дiazен не содержат кислых протонов и не могут быть использованы в качестве исходных соединений для синтеза энергоемких солей с ионами металлов и полиазотистыми основаниями, как это удается делать в случае с 2,4-дiazидо-6-нитроамино-1,3,5-триазином (Y. Huang, Y. Zhang, J.M. Shreeve, Chem. Eur. J. 2011, 17, 1538). В литературе отмечалось, что одним из перспективных энергоемких соединений может быть N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин, который по данным квантовохимических расчетов должен иметь высокую энтальпию образования (4861 кДж/кг) и одновременно обладать способностью образовывать энергоемкие соли с ионами металлов и полиазотистыми основаниями, благодаря наличию в своей структуре кислотной NH группы (Y. Pan, W. Zhu, H. Xiao, J. Mol. Model. 2012, 18, 3125). Однако синтез N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)аминa никогда на практике не проводился.

Наиболее близким по технологической сущности и достигаемому эффекту является описанный способ (Y. Huang, Y. Zhang, J.M. Shreeve, Chem. Eur. J. 2011, 17, 1538) получения 4,6-дiazидо-1,3,5-триазинил-2-аминa, предлагаемый в качестве прототипа. Данный способ включает азидирование 4,6-дихлор-1,3,5-триазинил-2-аминa азидом натрия в водном ацетоне при комнатной температуре, с последующим высаживанием целевого продукта из воды.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)аминa формулы (I).

Поставленная задача решается заявляемым способом получения N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)аминa путем взаимодействия описанного в литературе (N. Nohara, S. Sekiguchi, K. Matsui, J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, 519) N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)аминa с азидирующим агентом с последующим выделением целевого продукта, в котором в качестве азидирующего агента берут азид натрия, процесс ведут в среде водного ацетона на воздухе при комнатной температуре, целевой продукт выделяют высаживанием из воды.

Для получения целевого продукта предлагается использовать: а) мольное соотношение исходных N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)аминa и азидa натрия от 1/4 до 1/8, б) объемное отношение воды к ацетону от 1/1000 до 1/10, в) температуру проведения реакции от 0 до 70°C и г) время проведения реакции от 30 мин до 12 ч.

Изобретение характеризуется следующими примерами.

Пример 1. К раствору 6,26 г (20 ммоль) N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)аминa в 200 мл ацетона добавляли раствор 5,85 г (90 ммоль) азидa натрия в 10 мл воды и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего ацетон отгоняли при пониженном давлении, а к остатку приливали 200 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из смеси этанол-ацетон, 2/1. Получали N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин с т.пл. 220-222°C в виде белого кристаллического вещества. Вес 6,44 г (95%). Найдено (%): C 21,32, H 0,34, N 78,34, C₆HN₁₉. Вычислено (%): C 21,25, H 0,30, N 78,45. ИК-спектр (микрoкристаллы, ν, см⁻¹): 3300 (NH), 2199, 2167, 2146 и 2124 (N₃), 1612, 1590, 1545, 1510, 1449, 1347, 1313, 1242,

1217, 1197, 1162, 971, 800, 763, 735, 714, 704, 689. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 11.86 (NH). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 165.3 (2C, C-2), 170.2 (4C, C-4,6). Спектр ЯМР ^{15}N (50,4 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): -138.6 (N_γ , N_3); -145.9 (N_β , N_3); -165.4 (N-1,3); -165.6 (N-5); -170.6 (NH); -263.0 (N_α , N_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 $[\text{M}+1]^+$ (13), 339 $[\text{M}]^+$ (100), 313 $[\text{M}-\text{CN}]^+$ (5), 243 (13), 215 (6), 201 (5), 119 (9), 118 (9), 107 (4), 94 (11), 93 (46), 92 (14), 79 (6), 78 (71), 69 (8), 68 (5), 67 (54), 66 (27), 54 (21), 53 (23), 52 (12), 41 (5).

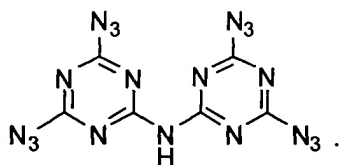
Пример 2. К раствору 6,26 г (20 ммоль) N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)амин в 200 мл ацетона добавляли раствор 7,8 г (100 ммоль) азид натрия в 20 мл воды и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, после чего ацетон отгоняли при пониженном давлении, а к остатку приливали 200 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из смеси этанол-ацетон, 2/1. Получали N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин с т.пл. 220-222°C в виде белого кристаллического вещества. Вес 6,38 г (94%). Найдено (%): C 21,34, H 0,35, N 78,31, C_6HN_{19} . Вычислено (%): C 21,25, H 0,30, N 78,45.

Пример 3. К раствору 6,26 г (20 ммоль) N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)амин в 200 мл ацетона добавляли 5,85 г (90 ммоль) азид натрия и полученную смесь перемешивали при 70°C в течение 1 ч, после чего ацетон отгоняли при пониженном давлении, а к остатку приливали 200 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из смеси этанол-ацетон, 2/1. Получали N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин с т.пл. 220-222°C в виде белого кристаллического вещества. Вес 6,51 г (96%). Найдено (%): C 21,30, H 0,35, N 78,35, C_6HN_{19} . Вычислено (%): C 21,25, H 0,30, N 78,45.

Таким образом предлагаемый способ получения позволяет достичь цели изобретения и получить с высоким выходом и чистотой N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин, который обладает высокой положительной теплотой образования (4861 кДж/кг), технологичен для промышленного производства и может быть использован в органическом синтезе в качестве высокоэнергоемкого компонента для получения энергоемких материалов.

(57) Формула изобретения

Способ получения N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин (I) путем взаимодействия N,N-бис(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-ил)амин с азидирующим агентом, в качестве которого используют азид натрия, в среде водного ацетона при комнатной температуре, с последующим выделением целевого продукта высаживанием из воды



(I)