



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C07D 213/84 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016120103, 24.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.05.2016

Дата регистрации:
09.01.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.05.2016

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2017 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 09.01.2018 Бюл. № 1

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):

Чапъшев Сергей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

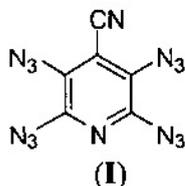
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 3773774 A, 20.11.1973. V.V.
NEDEL'KO ET AL, Russian Journal of
Physical Chemistry B, vol.5, no.2, 2011, pp.244-
249. RU 2423350 C2, 10.07.2011.

(54) 2,3,5,6-Тетраазидопиридин-4-карбонитрил и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрилу формулы (I) и способу его получения.



2,3,5,6-Тетраазидопиридин-4-карбонитрил формулы (I) получен азидированием тетрафторпиридин-4-карбонитрила азидом натрия в водном ацетоне, процесс ведут на воздухе при несильном нагревании. Технический результат: получено новое соединение, которое может быть использовано для получения новых энергоемких материалов. 2 н.п. ф-лы, 3 пр.

С 2
5
1
4
0
4
1
5
R U

R U
2
6
4
0
4
1
5
С 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07D 213/84 (2006.01)

(21)(22) Application: **2016120103, 24.05.2016**

(24) Effective date for property rights:
24.05.2016

Registration date:
09.01.2018

Priority:

(22) Date of filing: **24.05.2016**

(43) Application published: **27.11.2017** Bull. № 33

(45) Date of publication: **09.01.2018** Bull. № 1

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) **2,3,5,6-TETRAAZIDOPYRIDIN-4-CARBONITRILE AND METHOD OF ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the 2,3,5,6-tetraazidopyridin-4-carbonitrile of the formula



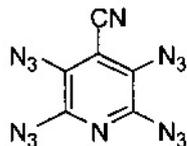
which is obtained by azidation of

tetrafluoropyridine-4-carbonitrile with sodium azide in aqueous acetone, the process is conducted in air at a gentle heat.

EFFECT: new compound is produced, which can be used to generate new energy-intensive materials.

2 cl, 3 ex

Изобретение относится к 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрилу формулы (I) и способу его получения.



(I)

10 Технический результат: получено и описано новое соединение, которое может быть использовано для синтеза высокоэнергоемких соединений.

Азотсодержащие гетероциклические ди-, три- и тетраазиды являются высокоэнергоемкими соединениями и могут применяться в качестве иницирующих взрывчатых веществ, генераторов молекулярного азота и исходных соединений для

15 получения углерод-нитридных наноматериалов (С. Ye, H. Gao, J.A. Boatz et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7262; M.H.V. Huynh, M.A. Hiskey, D.E. Chavez et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12537). Главным критерием оценки энергетических характеристик и практически полезных свойств азидов является их положительная теплота образования, которую повышают, увеличивая число связей C-N и N-N в молекулах путем введения

20 большего числа азидогрупп и эндоциклических атомов азота в ароматическое кольцо (M.H.V. Huynh, M.A. Hiskey, E.L. Hartline et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 4924).

Известно большое число высокоэнергоемких азидов и способы их получения, например, 3,6-диазидо-1,2,4,6-тетразин и 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин (M.H.V. Huynh, M.A. Hiskey, D.E. Chavez et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12537), 2,4,6-

25 триазидопиримидин (С. Ye, H. Gao, J.A. Boatz et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7262), 2,5,8-триазидо-сим-гептазин (D.R. Miller, D.C. Swenson and E.G. Gillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, 126, 5372) и 2,3,4,5-тетраазидопиридин-6-карбонитрил (С.Е. Pannell, *US Pat.* 3773774; *Chem. Abstrs.*, 1974, 80, 59869), положительная теплота образования которых соответственно равна 248,4, 262,4, 253,6, 334,8 и 383,0 ккал/моль.

Наиболее близким по строению является 2,3,4,5-тетраазидопиридин-6-карбонитрил (С.Е. Pannell, *US Pat.* 3773774; *Chem. Abstrs.*, 1974, 80, 59869), получаемый азидированием тетрахлорпиридин-2-карбонитрила азидом натрия в апротонных полярных растворителях. Недостатком данного триазида является технологическая сложность его получения, включающего окислительный аммонолиз 2-метилпиридина до пиридин-

35 2-карбонитрила, высокотемпературное (500-650°C) газофазное хлорирование на платино-палладиевых катализаторах пиридин-2-карбонитрила до тетрахлорпиридин-2-карбонитрила и последующее азидирование азидом натрия тетрахлорпиридин-2-карбонитрила до тетраазидопиридин-6-карбонитрила. По этой причине тетрахлорпиридин-2-карбонитрил является коммерчески недоступным соединением и не производится ни одной химической компанией.

40 Задачей настоящего изобретения является разработка неизвестного из литературных и патентных данных 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрила (I) в качестве нового высокоэнергоемкого соединения. Другим объектом защиты является способ получения соединения формулы (I) из коммерчески легкодоступного исходного соединения.

45 Высокая положительная теплота образования заявленного продукта обеспечивалась введением в ароматическое кольцо четырех энергоемких азидогрупп и одной цианогруппы, вклад каждой из которых в теплоту образования ароматических соединений соответственно составляет 84 и 40 ккал/моль. Благодаря этому 2,3,5,6-

тетраазидопиридин-4-карбонитрил имеет очень высокую (382 ккал/моль) положительную теплоту образования. В качестве способа получения заявленного продукта использовалась высокотехнологичная реакция азидирования азидом натрия тетрафторпиридин-4-карбонитрила, который является продажным реактивом и

5 производится многими химическими компаниями.

Для получения целевого продукта предлагается использовать: а) мольное соотношение исходных тетрафторпиридин-4-карбонитрила и азиды натрия от 1/4 до 1/6, б) объемное отношение воды к ацетону от 1/1000 до 1/10, в) температуру проведения реакции от 30 до 70°C и г) время проведения реакции от 5 мин до 12 ч.

10 Изобретение характеризуется следующими примерами.

Пример 1. К раствору 3,52 г (20 ммоль) тетрафторпиридин-4-карбонитрила в 100 мл ацетона добавляли 5,2 г (80 ммоль) азиды натрия и 5 мл воды и полученную смесь кипятили при 70°C в течение 5 мин, после чего ацетон отгоняли при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из этанола. Получали 2,3,5,6-

15 тетраазидопиридин-4-карбонитрил с т.пл. 103°C в виде желтого кристаллического вещества. Вес 4,61 г (86%). Найдено (%): С 27,13, N 72,87; C₆N₁₄; Вычислено (%): С 26,87,

N 73,13. ИК-спектр (микрористаллы, ν, см⁻¹): 2236 (CN), 2163, 2116 и 2041 (N₃), 1572, 1548, 1424, 1413, 1367, 1314, 1298, 1243, 1221, 1187, 1133, 1091, 1050, 1022, 945, 912, 881,

20 791, 765. Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 107,3 (1C, C-4), 110,5 (1C, CN), 125,0

(2C, C-3,5), 141,4 (2C, C-2,6). Спектр ЯМР ¹⁵N (50,4 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -99,5 (1N, CN), -114,6 (1N, N_γ), -137,0 (2N, N_γ, α-N₃), -143,6 (2N, N_β, α-N₃), -144,4 (2N, N_β, β-N₃), -145,3 (2N, N_γ, β-N₃), -276,9 (2N, N_α, α-N₃), -294,7 (2N, N_α, β-N₃).

25 Пример 2. К раствору 3,52 г (20 ммоль) тетрафторпиридин-4-карбонитрила в 100 мл ацетона добавляли 5,2 г (80 ммоль) азиды натрия и 5 мл воды и полученную смесь кипятили при 70°C в течение 30 мин, после чего ацетон отгоняли при пониженном давлении, а остаток перекристаллизовывали из этанола. Получали 2,3,5,6-

30 тетраазидопиридин-4-карбонитрил с т.пл. 103°C в виде желтого кристаллического вещества. Вес 4,40 г (82%). Найдено (%): С 27,22, N 72,78; C₆N₁₄; Вычислено (%): С 26,87, N 73,13.

Пример 3. К раствору 3,52 г (20 ммоль) тетрафторпиридин-4-карбонитрила в 100 мл ацетона добавляли 5,2 г (80 ммоль) азиды натрия и 10 мл воды и полученную смесь перемешивали при 40°C в течение 12 ч, после чего ацетон отгоняли при пониженном

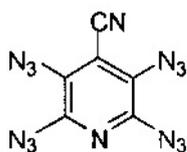
35 давлении, а остаток перекристаллизовывали из этанола. Получали 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрил с т.пл. 103°C в виде желтого кристаллического вещества. Вес 4,50 г (84%). Найдено (%): С 27,15, N 72,85; C₆N₁₄; Вычислено (%): С 26,87, N 73,13.

40 Таким образом, предлагаемый способ получения позволяет достичь цели изобретения и получить с высоким выходом ранее неизвестное соединение 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрил, которое обладает высокой положительной теплотой образования (382 ккал/моль), является более стабильным и менее взрывоопасным (не взрывается при нагревании от 10 до 103°C) по сравнению со своим прототипом, технологично

45 получается из легкодоступного исходного соединения и может быть использовано в качестве высокоэнергетического компонента при производстве энергоемких материалов.

(57) Формула изобретения

1. 2,3,5,6-Тетраазидопиридин-4-карбонитрил формулы (I)



5

(I)

в качестве высокоэнергоемкого соединения.

2. Способ получения 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрила путем взаимодействия
10 перфторзамещенного производного пиридин-4-карбонитрила с азидирующим агентом
в среде водного ацетона с последующим выделением целевого продукта, отличающийся
тем, что в качестве фторзамещенного производного пиридин-4-карбонитрила берут
2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-карбонитрил, процесс ведут на воздухе при несильном
(70°C) нагревании, а целевой продукт выделяют известными приемами.

15

20

25

30

35

40

45