

Нитропроизводные 1,3,5-триазина. Синтез и свойства

А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, Б.Л.Корсунский

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 514–3244

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

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328

Впервые систематизированы сведения о нитропроизводных 1,3,5-триазина — представителях класса энергоемких веществ. Рассмотрены С-нитротриазины, нитраминотриазины, нитроалкилтриазины. Обобщены данные о синтезе ранее неизвестных тризамещенных 1,3,5-триазинов, содержащих различные функциональные группы, в том числе тринитрометильные.

Библиография — 69 ссылок.

Оглавление

I. Введение	311
II. Нитро-1,3,5-триазины	311
III. Нитрамино-1,3,5-триазины	313
IV. Нитрометильные, динитрометильные и тринитрометильные производные 1,3,5-триазина	315

I. Введение

1,3,5-Триазины известны уже около 200 лет.¹ Их используют в качестве гербицидов, пестицидов, конденсирующих средств в пептидном синтезе, модификаторов, антиоксидантов, термостабилизаторов, антипиренов, отбеливателей, красителей, а также базовых соединений для создания комбинаторных библиотек.^{1–6} Широкое применение нашли меламино-формальдегидные смолы.⁷ Обнаружено, что 1,3,5-триазины входят в состав некоторых природных объектов, например метеоритов и водорослей.^{8,9} Несмотря на многообразие литературных данных по замещенным 1,3,5-триазинам,^{1,7,9,10} информация о нитро-, нитрамино- и нитро(поли-нитро)метильных производных 1,3,5-триазинов отсутствует.

Целью настоящего обзора является обобщение и систематизация сведений о нитропроизводных 1,3,5-триазина, представляющих интерес как энергоемкие вещества. Часть

этих соединений синтезировали для использования в качестве взрывчатых веществ (ВВ) или компонентов взрывчатых смесей, поэтому при их описании уделяется внимание параметрам, характеризующим их взрывчатые свойства, а также приводится чувствительность к удару, трению и т.п.

II. Нитро-1,3,5-триазины

Существует несколько подходов к синтезу нитро-1,3,5-триазинов:

- 1) электрофильное нитрование триазинового цикла;
- 2) нуклеофильное замещение атома галогена или других легкоотходящих групп нитрит-ионом (нуклеофильное нитрование);
- 3) окисление amino-, нитрозо-, гидроксиламино- или азидогрупп;
- 4) циклотримеризация нитрилов, содержащих нитрогруппу;
- 5) нитрование гетероциклических металлоорганических соединений.

1. Электрофильное нитрование

Электрофильное нитрование 1,3,5-триазина (I) описано сравнительно недавно.¹¹ В отличие от ароматических соединений, в случае гетероароматических веществ, содержащих несколько атомов азота, нитрование сильно затруднено из-за акцепторного влияния атомов N в цикле (замена одного фрагмента C=C на C=N приводит к уменьшению скорости нитрования в 10⁶ раз).¹² Кроме того, при проведении нитрования в кислой среде возникают дополнительные сложности, связанные с тем, что азотсодержащие гетероциклы протонируются легче ароматических; это также понижает скорость нитрования. Вообще в ряду шестичленных азинов прямое нитрование используется лишь при наличии в гетероцикле активирующих групп (амино-, гидроксигрупп) или N-оксид-

А.В.Шастин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096)522–3301, e-mail: shastin@icp.ac.ru
Область научных интересов: синтетическая органическая химия, производные 1,3,5-триазина.

Т.И.Годовикова. Доктор химических наук, заместитель заведующего лабораторией химии полисераполиазотистых гетероциклических соединений ИОХ РАН. Телефон: (095)134–0376, (095)938–3627, e-mail: orakitin@ioc.ac.ru

Область научных интересов: химия энергоемких гетероциклических азотсодержащих соединений.

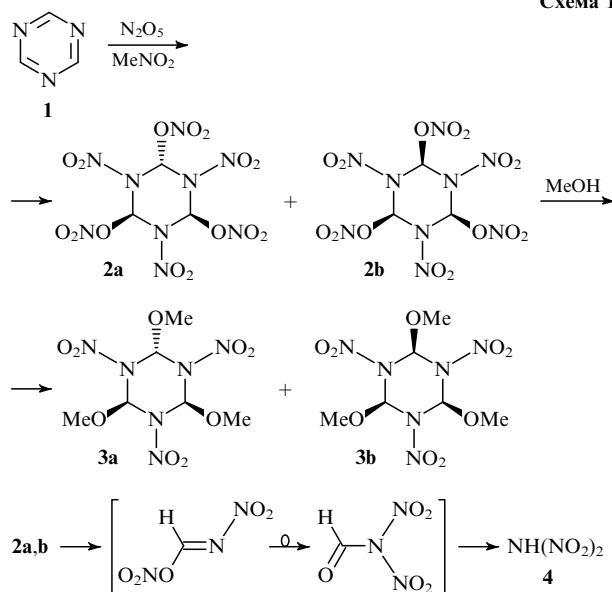
Б.Л.Корсунский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики термического разложения ИПХФ РАН. Телефон: (095)939–7110, e-mail: kors@polymer.chph.ras.ru, kors@icp.ac.ru

Область научных интересов: химия энергоемких соединений.

Дата поступления 18 декабря 2002 г.

ных группировок, причем независимо от природы гетероцикла не удается ввести в молекулу одновременно более двух нитрогрупп.¹³ Нитрование незамещенного триазина азотным ангидридом (схема 1) протекает как сопряженное присоединение нитрата нитрония по связи N=C с образованием изомерных *N*-нитронитрокси-1,3,5-гексагидротриазинов 1,3,5-тринитро-*цис*-2,4,6-тринитроксигексагидротриазина (**2a**) и 1,3,5-тринитро-*транс*-2,4,6-тринитроксигексагидротриазина (**2b**).¹¹ В данном случае реакция нитрования проходит подобно известным реакциям галогенирования триазинового цикла, приводящим к образованию пергалогенпроизводных гексагидротриазина.¹⁴ О структуре полученных соединений авторы работы¹¹ судили по спектрам ЯМР реакционной смеси и составу смеси продуктов их метанолиза **3a** (выход 14%) и **3b** (выход 10%). Сами нитронитрокси-1,3,5-гексагидротриазины **2a,b** выделить не удалось из-за их низкой стабильности (по данным спектроскопии ЯМР они достаточно устойчивы при температуре ниже 0°C и разлагаются с примерно одинаковыми скоростями при 20°C). По мнению авторов работы¹¹, конечным продуктом разложения этих соединений является динитрамид (**4**) (см. схему 1). Последний получается в результате ретро-[2+2+2]циклоприсоединения гексагидротриазинов **2a,b**, протекающего с промежуточным образованием имидоилнитрата, который перегруппировывается в *N,N*-динитроформамид, дающий динитрамид **4**. Продукты **3a,b** представляют собой метокси-замещенные аналоги гексогена.

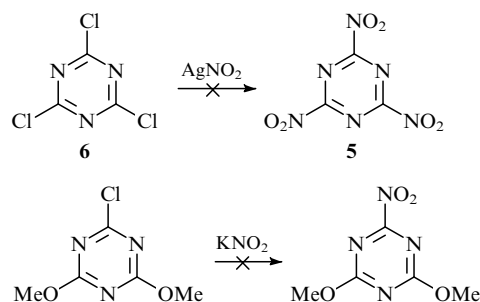
Схема 1



2. Нуклеофильное нитрование

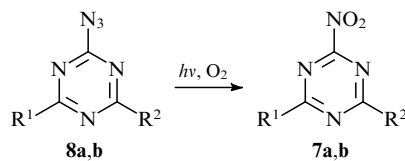
Для соединений ароматического ряда нуклеофильное нитрование практически не применяется из-за высокой подвижности ароматической нитрогруппы и амбидентного характера нитрит-иона.¹⁵ Однако авторы работы¹⁶ использовали нитриты щелочных металлов в качестве эффективных нуклеофилов при замещении атомов хлора в 1-галоген-4-нитро-, 1-галоген-4,6-динитро- и 2,4,6-тринитро-1-хлорбензолах в условиях межфазного катализа (твердая фаза – жидкость) в присутствии 18-краун-6-эфира.¹⁶ Нуклеофильное нитрование протекает с приемлемыми выходами и в случае некоторых галогензамещенных пиридазинов.¹⁷ Неудивительно, что первой (но неудачной) попыткой синтеза 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазина (**5**) было именно нуклеофильное нитрование цианурхлорида (**6**) нитритом серебра.¹⁸ Не при-

вела к успеху и аналогичная реакция 4,6-диметокси-2-хлор-1,3,5-триазина с нитритом калия.¹⁹

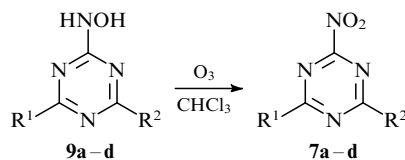


3. Окисление азотсодержащих групп

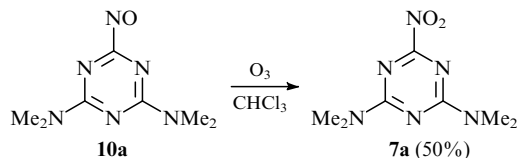
Удобным методом синтеза нитроазинов является окисление экзоциклических азотсодержащих групп.¹³ Немногочисленные моонитро-1,3,5-триазины **7** получены фотохимическим окислением азидо-1,3,5-триазинов **8** в присутствии кислорода²⁰ (подобно окислению азидопиримидинов²¹) либо озонированием соответствующих гидроксиминоотриазинов **9** или нитрозотриазинов **10**, например бисдиметиламинозамещенного производного **10a**.^{22,23} Выходы моонитротриазинов **7** составляют 15–50%. При фотоокислении предполагается промежуточное образование триплетного нитрена. Окисление озонном чувствительно к электронным свойствам заместителей в триазиновом цикле; так, для успешного протекания реакции необходимо наличие одной или двух диалкиламиногрупп в цикле.



a: R¹ = R² = NMe₂ (29%); b: R¹ = OMe, R² = NMe₂ (15%).

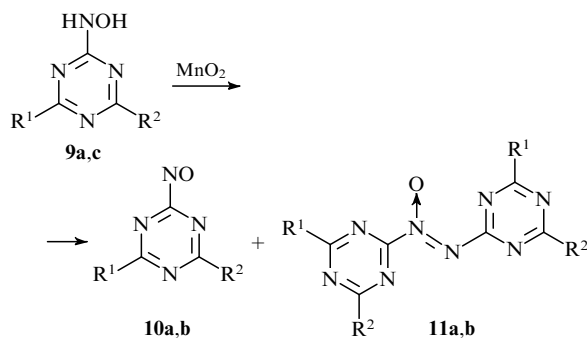


a: R¹ = R² = NMe₂ (28%); b: R¹ = OMe, R² = NMe₂ (30%);
c: R¹ = R² = N(CH₂)₅ (50%); d: R¹ = R² = OMe (0%).

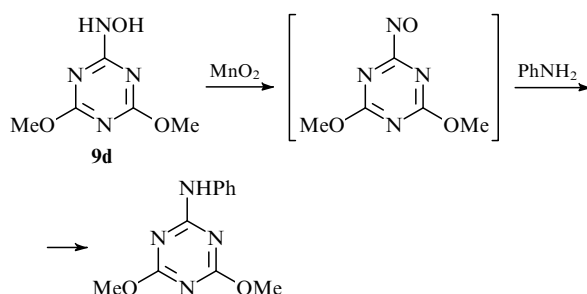


Однако этим методом невозможно ввести несколько нитрогрупп в триазиновый цикл. Окисление гидроксиминоотриазинов **9a,c** оксидом марганца в хлороформе позволяет получать только нитрозотриазины **10a,b** и продукты их конденсации с исходными гидроксиминами **11a,b**.²⁴ При окислении в тех же условиях 2-гидроксимино-4,6-диметокси-1,3,5-триазина (**9d**) наблюдалось образование растворов с характерной для нитрозоазинов зеленоватой окраской, однако ни выделить соответствующий триазин, ни зафиксировать его аддукт с анилином не удалось. Единственным идентифицированным соединением оказался 4,6-диметокси-2-фениламино-1,3,5-триазин, образовавшийся, по мнению

авторов работы²⁴, в результате замещения подвижной нитрозогруппы анилином.

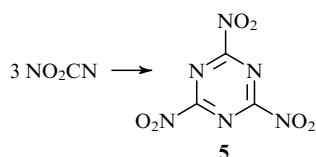


Соединения	R ¹ , R ²	Выход 10, %	Выход 11, %
9a, 10a, 11a	NMe ₂	35	0
9c, 10b, 11b	N(CH ₂) ₅	30	30



4. Циклотримеризация

Тримеризация гипотетического нитроциана в 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазин (**5**) обсуждается в работе²⁵, посвященной расчету энергетических характеристик тринитротриазина как представителя нового класса энергоемких соединений общей формулы C_nN_{2n}O_{2n}.



Эта схема выглядит достаточно привлекательно; согласно расчетам (расчет *ab initio*, геометрические параметры оптимизированы методами HF/6-31G* и MBPT(2)/6-31G* с использованием программной системы ACES II), тримеризация гипотетического нитроциана должна быть энергетически выгодной: $\Delta E = -70.2$ ккал·моль⁻¹ (вычислена методом MBPT(2)). Тем не менее показано,²⁶ что в реакции HCN с NO₂BF₄ в нитрометане, тетрагидротиофен-1,1-диоксиде и в отсутствие растворителей тримеризация промежуточно образующегося близкого по строению (и менее затрудненного стерически) нейтрального NOCN не идет.

В рассчитанной структуре тринитротриазина симметрии C₃, соответствующей минимуму энергии, ароматический триазиновый цикл — плоский, нитрогруппы повернуты на 40° относительно плоскости цикла. Такое пространственное расположение нитрогрупп компенсирует их сопряжение с циклом и взаимное отталкивание отрицательно заряженных атомов кислорода и атомов азота триазинового цикла (минимальное значение — для угла 90°). Длина связей C—N в триазиновом цикле равна 1.331 Å, угол NCN — 128.4° (по данным электронной дифракции в незамещенном 1,3,5-триазине длина связи C—N равна 1.338 Å, угол NCN — 126.2°).

Для соединения **5** вычислены стандартная энтальпия образования (ΔH_f°), теплота взрывного разложения (ΔE_r) и относительный импульс (I_{sp}): $\Delta H_f^\circ = 46$ ккал·моль⁻¹, $\Delta E_r = 304$ ккал·моль⁻¹, $I_{sp} = 269$ с при атмосферном давлении и 294 с в вакууме. Эти характеристики близки к соответствующим параметрам гексогена, но рассчитанная плотность (ρ_0) тринитротриазина **5** выше (1.82 и 2.1 г·см⁻³ для гексогена и соединения **5** соответственно).²⁷ Авторы работы²⁵ надеются получить тринитротриазин **5** по предложенной ими схеме (тримеризацией нитроциана). В расчетной работе²⁸ приведены следующие характеристики соединения **5** (для сравнения в скобках даны соответствующие параметры гексанитробензола): скорость детонации (D) — 9530 (9413) м·с⁻¹; $\Delta H_f^\circ = 18$ (36) ккал·моль⁻¹, $\rho_0 = 1.973$ (1.973) г·см⁻³.

5. Нитрование металлоорганических соединений

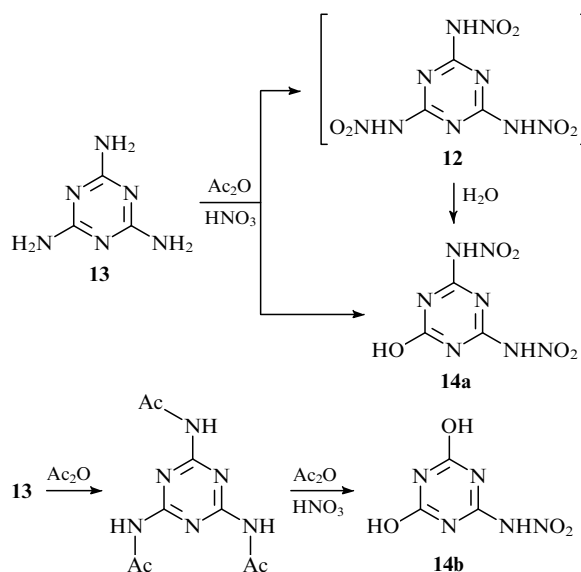
Еще одним, пока нереализованным методом получения нитрозамещенных триазинов может быть нитрование станильных производных 1,3,5-триазина. Недавно этим способом из 2-триметилстанилированных бензо[*b*]фурана, бензо[*b*]тиофена, замещенных индолов и 2-, 3- и 4-триметилстанилпиридинов под действием тетранитрометана или тетраоксида диазота были синтезированы 2-нитропроизводные (в случае 3- и 4-триметилстанилпиридинов выходы продуктов не превышают 2%).²⁹

Таким образом, 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазин, гетероциклический аналог одного из самых мощных взрывчатых веществ — гексанитробензола,³⁰ — получить до сих пор не удалось.

III. Нитрамино-1,3,5-триазины

Для синтеза как замещенных, так и незамещенных нитраминов на основе гетероциклических соединений чаще всего используют нитрование соответствующих аминов, иногда с предварительной защитой группы NH₂. В ряду 1,3,5-триазина описаны первичные и вторичные (содержащие группировки NHNO₂ и NRNO₂ соответственно) нитрамины. Первый член ряда — 2,4,6-трис(нитрамино)-1,3,5-триазин (**12**) — до сих пор не получен. Попытки синтеза этого соединения предпринимались неоднократно.^{31,32}

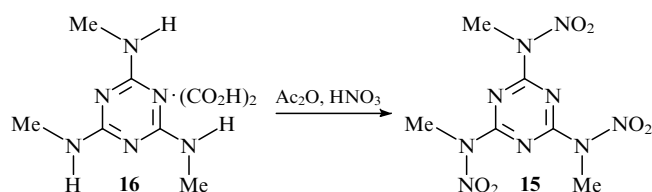
Показано,³³ что нитрование меламина (**13**) приводит к динитроаммелину (**14a**) с выходом 44–52%. Предполагают, что образующееся в ходе реакции соединение **12** может



гидролизуются до динитроаммелина с потерей нитрамино-группы (это характерно для нитраминных производных шестичленных гетероциклов).³² Интересно, что нитрование триацетилмеламина при более высокой температуре приводит к нитроаммелиду (**14b**). Исследуется возможность использования динитроаммелина в качестве энергоемкого соединения.^{33,34} Динитроаммелин быстро разлагается при нагревании до 228°C, нитроаммелид разлагается при 248°C и медленно возгорается при 200°C и давлении 1 Торр.

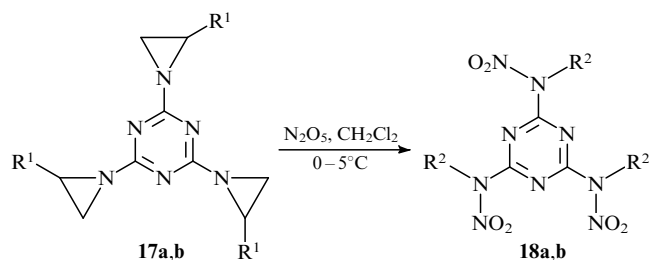
Авторы работы³⁵ рассматривали соли меламина (**13**) с нитрамидом и азотной кислотой в качестве перспективных энергоемких веществ.

Сведения о замещенных нитраминотриазинах (триази-нах, содержащих вторичные нитраминные группы в качестве заместителей) более многочисленны. Так, описаны³⁶ синтез и свойства 2,4,6-трис(метилнитрамино)-1,3,5-триазина (**15**). Его получают нитрованием комплекса 2,4,6-трис(метиламино)-1,3,5-триазина с щавелевой кислотой (**16**) ацетилнитратом при 40°C в течение 5 ч (выход продукта **15** — 72%).



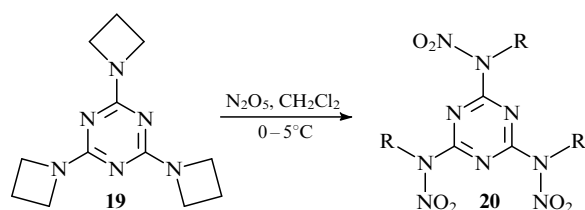
Согласно данным дериватографии, триазин **15** разлагается при 210°C. Получены следующие характеристики этого соединения (для сравнения в скобках приведены некоторые параметры тетрила): плотность монокристалла (ρ_m) — 1.67 г·см⁻³, $\Delta H_f^\circ = 275.1$ (33.9) кДж·моль⁻¹, чувствительность к трению > 36 (36), чувствительность к удару — 12.5 (6.5–12.5),[†] скорость детонации — 7228 м·с⁻¹ при плотности заряда $\rho = 1.53$ г·см⁻³ (7575 м·с⁻¹ при $\rho = 1.71$ г·см⁻³).³⁶

Нитрованием производных меламина — 2,4,6-триазиридино-1,3,5-триазина (**17a**) и 2,4,6-трис(метилазиридино)-1,3,5-триазина (**17b**) — под действием N_2O_5 в хлористом метиле при 0–5°C (мольное отношение **17**: $\text{N}_2\text{O}_5 = 1.0:3.3$) синтезированы нитрамины **18a,b** с выходами 95 и 78% соответственно.³⁷ Нитрование 2,4,6-триазетидино-1,3,5-триазина (**19**) в аналогичных условиях приводит к смеси продуктов, содержащей нитраминнитрат **20** (60%) в смеси с неидентифицированными соединениями.³⁸



$\text{R}^1 = \text{H}$ (**a**), Me (**b**); $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CHR}^1\text{ONO}_2$.

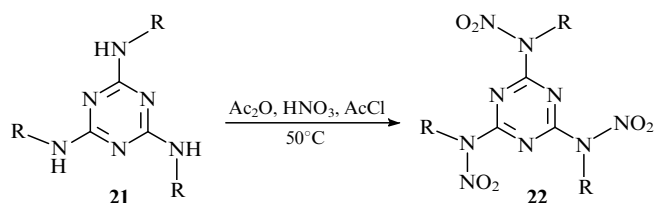
[†] Существует много способов выражения чувствительности взрывчатых веществ. Обычно это отношение числа взрывов стандартного количества вещества при определенном числе испытаний к числу всех испытаний при определенных массе и высоте падения груза. В данном случае в оригинальной работе³⁶ даны относительные величины. В отечественной литературе чувствительность традиционно выражают в процентах с указанием в круглых скобках массы и высоты падения груза, разделенных косой чертой: $x\%$ (M кг/ N см).



$\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{ONO}_2$.

Для триазина **18a**, получившего фирменное название «Tris-X», в работе³⁹ приведены следующие характеристики: $T_{\text{пл}} = 68–69^\circ\text{C}$, $\rho_m = 1.73$ г·см⁻³ (по данным PCA), чувствительность к удару — 57, скорость детонации — 8700 м·с⁻¹. Последняя величина свидетельствует о том, что соединение **18a**, несмотря на относительно низкую плотность, является мощным легкоплавким взрывчатым веществом.

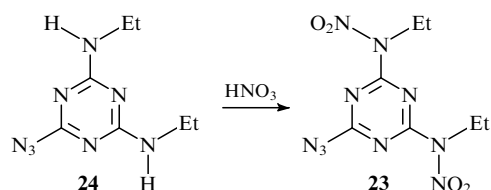
Из 2,4,6-трис(пикриламино)-1,3,5-триазина (**21**) синтезирован 2,4,6-трис(пикрилнитрамино)-1,3,5-триазин (**22**) с выходом 95%.⁴⁰



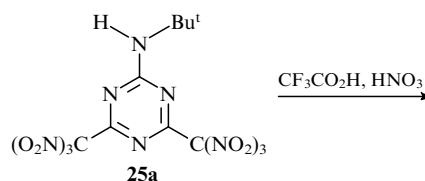
$\text{R} = 2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2$.

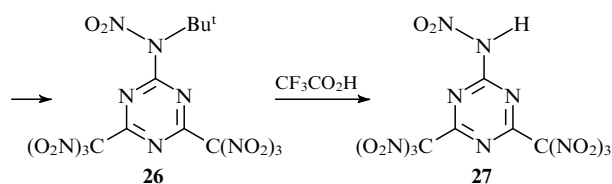
Соединение **22** оказалось нестабильным (медленно разлагается при 0°C и быстро при 100°C) в отличие от нитраминов **18a,b**, разлагающихся в температурном интервале 177–197°C.³⁹

Описан синтез⁴¹ 2-азидо-4,6-бис(этилнитрамино)-1,3,5-триазина (**23**) из 2-азидо-4,6-бис(этиламино)-1,3,5-триазина (**24**). Соединение **23** получено с выходом 20% и имеет следующие характеристики: $T_{\text{пл}} = 40–41^\circ\text{C}$, $\rho_m = 1.375$ г·см⁻³, $\Delta H_f^\circ = 540.2$ кДж·моль⁻¹, температура начала разложения — 207°C. Авторы работы⁴¹ предполагают, что разложение азидотриазина **23** начинается с элиминирования азота из азидогруппы.

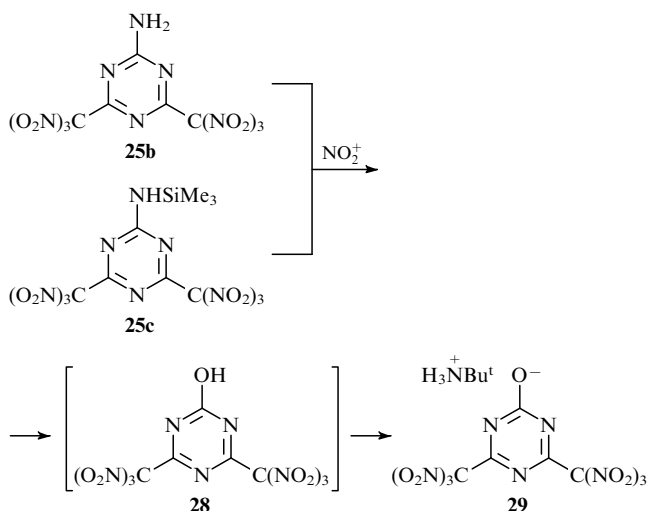


Использование *tert*-бутильной защиты при нитровании бистринитрометилзамещенного триазина **25a** с последующим удалением защитной группы в образовавшемся *tert*-бутилнитраминотриазине **26** трифторуксусной кислотой позволило синтезировать нитраминотриазин **27**,⁴² который обладает низкой термической стабильностью.





Попытки прямого нитрования незащищенного аминотриазина **25b** и введение триметилсилильной защиты (соединение **25c**) оказались неэффективными: аминогруппа триазина подвергалась окислительному гидроксигированию. Образовавшийся в этой реакции 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (**28**) был выделен и охарактеризован в виде *трет*-бутиламмониевой соли **29** (о синтезе тринитрометилзамещенных аминотриазин см. в разделе IV.1).

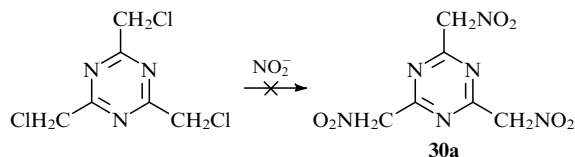


IV. Нитрометильные, динитрометильные и тринитрометильные производные 1,3,5-триазина

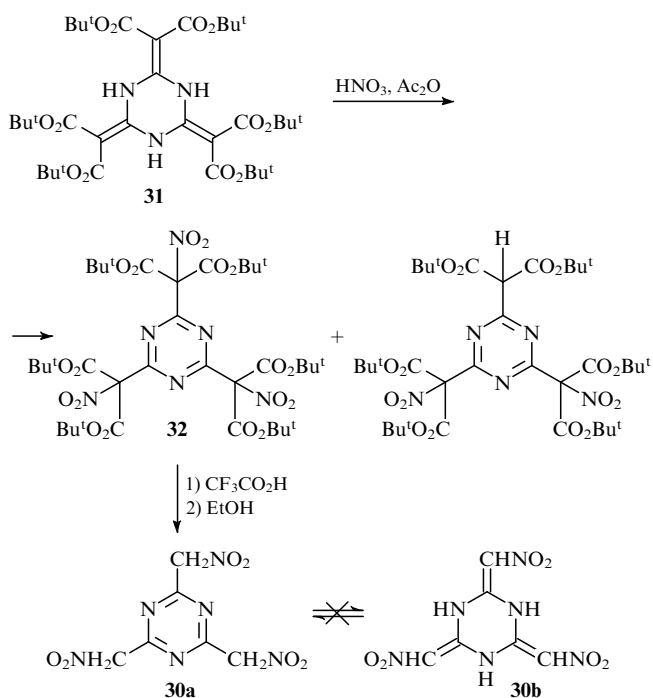
Для получения указанных производных 1,3,5-триазина были использованы нуклеофильное замещение, нитрование, деструктивное нитрование и циклотримеризация.

1. Нитрометильные производные

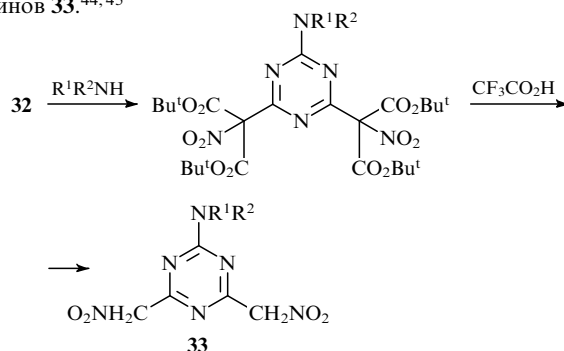
Попытки синтеза первого представителя нитрометилзамещенных 1,3,5-триазинов — 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазина (**30a**) — реакцией нуклеофильного замещения атома хлора в 2,4,6-трис(хлорметил)-1,3,5-триазине оказались неудачными.⁴³



Соединение **30a** удалось синтезировать⁴³ исходя из 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)метилден]-1,3,5-гексагидротриазина (**31**). 2,4,6-Трис(нитрометил)-1,3,5-триазин (**30a**) представляет собой твердое, окрашенное в желтый цвет вещество ($T_{\text{разл}} = 155^\circ\text{C}$). Согласно данным спектроскопии ЯМР (ацетон- d_6) он существует в растворе исключительно в нитрометильной форме (возможный таутомер **30b** не обнаружен).⁴³

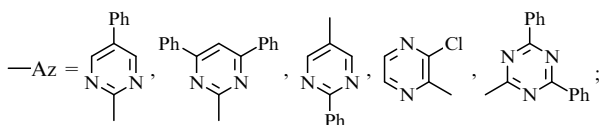
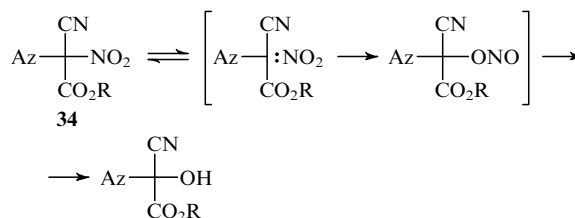


На основе 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазина (**32**) разработан удобный метод получения замещенных 2-амино-4,6-бис(нитрометил)-1,3,5-триазинов **33**.^{44, 45}



$R^1, R^2 = \text{H, Alk.}$

Как видно из схемы, объемистая ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометильная группа в триазине **32** выступает в качестве псевдогалогена. Заметим, что описаны⁴⁶ реакции с участием соединений типа **34** (производные триазинов, пиридинов, пиазинов), в которых уходящей является нитрогруппа, причем такое замещение протекает по механизму, включающему первоначальное образование радикальной пары.



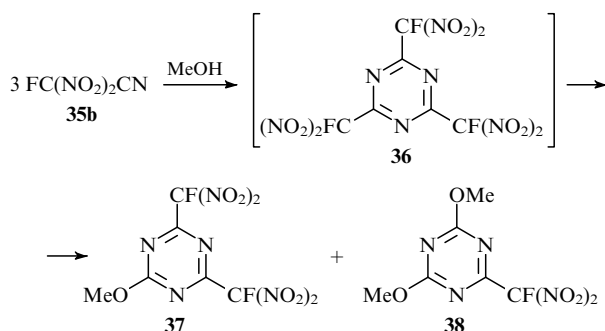
$R = \text{Me, Et.}$

По-видимому, замещение ди(*трет*-бутоксикарбонил)-нитрометильной группы (а не нитрогруппы) в триазине **32** обусловлено как высокой электрофильностью триазинового цикла, так и экранированием нитрогруппы объемистыми *трет*-бутоксикарбонильными заместителями.

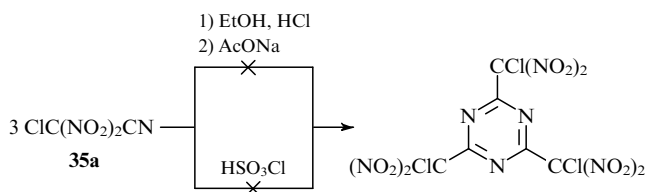
Методы синтеза нитрометил-1,3,5-триазинов, основанные на деструктивном нитровании или циклизации соответствующих нитроацетонитрилов, насколько нам известно, пока не описаны.

2. Динитрометильные производные

Известные методы синтеза динитрометильных производных триазина базировались на циклотримеризации динитрохлорацетонитрила (**35a**) в условиях кислотного и основного катализа,⁴³ а также циклотримеризации фтординитроацетонитрила⁴⁷ (**35b**) в метаноле при 60°C и давлении 0.8 ГПа. Авторы работы⁴⁷ предполагают, что целевой 2,4,6-трис(динитрофторметил)-1,3,5-триазин (**36**) образуется, но в условиях реакции превращается в соответствующие моно- и диалкоксипроизводные **37** и **38**. В чистом виде эти соединения выделить не удалось, об их наличии судили по продуктам превращений, масс-спектрам и спектрам ЯМР. Согласно данным масс-спектрометрии, содержание триазинов **37** и **38** составляло 45 и 19% соответственно наряду с неидентифицированными продуктами.



Неудачной оказалась и попытка тримеризации динитрохлорацетонитрила (**35a**) в основной и кислой средах.⁴³ Были использованы два способа: предварительный синтез гидрохлорида соответствующего имидата, который без выделения обрабатывали при 0°C безводным ацетатом натрия, либо тримеризация нитрила под действием хлорсульфоновой кислоты. Оба метода дали отрицательные результаты: обработка продукта взаимодействия нитрила с этиловым спиртом ацетатом натрия привела к бурной реакции с разогревом и выделением оксидов азота, а хлорсульфоновая кислота не вызывала тримеризации нитрила.

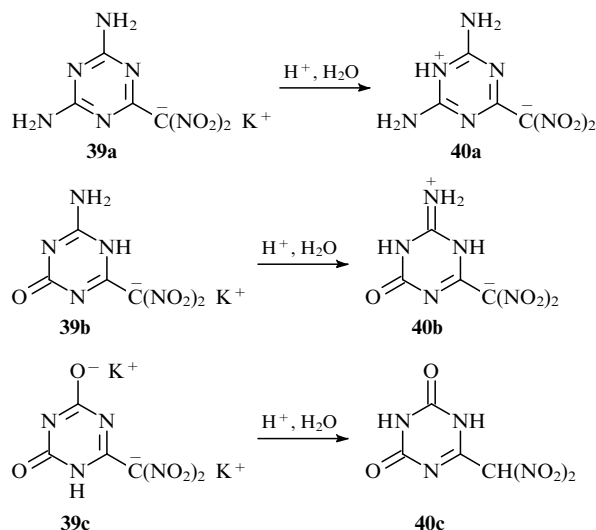


Известный метод получения динитрометильных производных из оксимов ароматических и гетероароматических соединений^{48–51} не был использован для производных триазина, несмотря на то что описан синтез триоксима 1,3,5-триазин-2,4,6-трикарбоксальдегида.⁵² Попытки применения солей динитрометана для синтеза динитрометильных производных триазина нам неизвестны, хотя такой метод используют для ряда активированных нитрогруппами гало-

Таблица 1. Физико-химические параметры и взрывчатые свойства соединений **40a–c**.^{54, 55}

Параметр	40a	40b	40c
Плотность монокристалла ρ_m , кг·м ⁻³	1880	1910	2020
Температура начала интенсивного разложения T_d , °C	265	253	170
Энтальпия образования ΔH_f° , кДж·моль ⁻¹	–86.9	–291.3	–446.4
Предел прочности σ_{lim} , МПа	91.2	86.3	94.2
Критическое напряжение, приводящее к взрыву p_{cr} , МПа	1500	1400	1500
Критическая толщина детонационноспособного слоя Δ_{cr} , мм	2.2	1.6	2.5
Скорость детонации D , м·с ⁻¹ (при экспериментальной плотности заряда ρ , кг·м ⁻³)	7350 (1.73)	7200 (1.76)	7320 (1.83)
Скорость детонации, полученная при экстраполяции ρ к ρ_m , D_{max} , м·с ⁻¹	7760	7680	8000

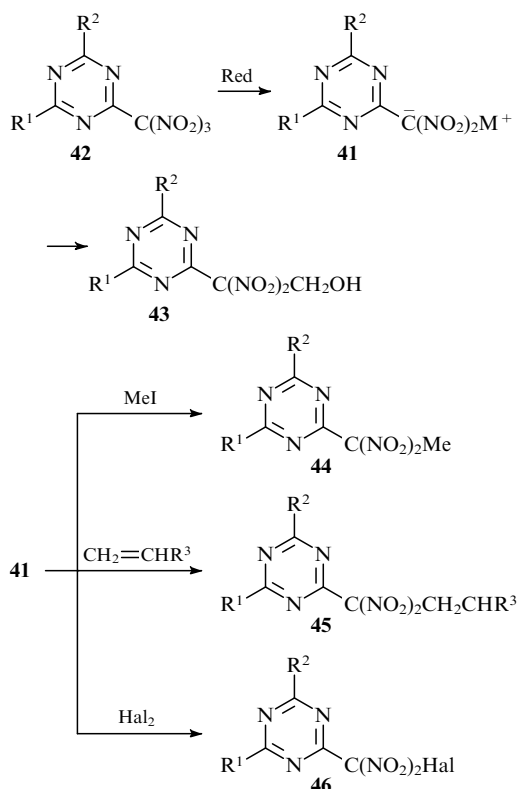
бензолов.⁵³ Описаны 1,3,5-триазины, содержащие динитрометильные группы одновременно с amino- и гидроксид(оксо)группами, однако какие-либо подробные сведения об их синтезе не приводятся.^{54, 55} Так, при подкислении калиевых солей 2,4-диамино-6-динитрометил-1,3,5-триазина (**39a**), 2-амино-6-динитрометил-4-оксо-1,3,5-дигидротриазины (**39b**) и дикалиевой соли 2-гидроксид-6-динитрометил-4-оксо-1,3,5-дигидротриазины (**39c**) были выделены динитрометилзамещенные триазины **40a–c**, находящиеся в цвиттер-ионной (**40a,b**) или диоксотетрагидротриазиновой форме (**40c**).^{54, 55} Полученные соединения отличаются высокими энергетическими и плотностными характеристиками и являются низкочувствительными взрывчатыми веществами. (табл. 1).



Для синтеза функционально замещенных динитрометил-1,3,5-триазинов были использованы соли динитрометильных производных 1,3,5-триазина (**41**),⁵⁶ которые получали восстановлением соответствующих С-тринитрометилтриазинов **42** обычно применяемыми для этой цели реагентами. Показано, что формальдегид в условиях кислотного катализа вступает в реакцию Генри с солями **41** с образованием производных (2-гидроксид-1,1-динитроэтил)-1,3,5-триазина **43** (схема 2). Этими же авторами осуществлено алкилирование солей **41** метилиодидом в апротонных растворителях до

соответствующих динитроэтильных производных **44** (выходы 70–90%). Соли *C*-динитрометил-1,3,5-триазины **41** вступают в реакцию Михаэля с производными акриловой кислоты, в частности с метилакрилатом и акрилонитрилом, давая производные 4-(2-*R*¹-4-*R*²-1,3,5-триазин-6-ил)-4,4-динитромасляной кислоты **45**. Галогенирование солей **41** протекает по-разному в зависимости от используемого галогена. В реакции с хлором и бромом с хорошими выходами (80–95%) образуются хлор- и бромдинитрометильные производные 1,3,5-триазины **46**, а в результате фторирования получается сложная смесь продуктов.

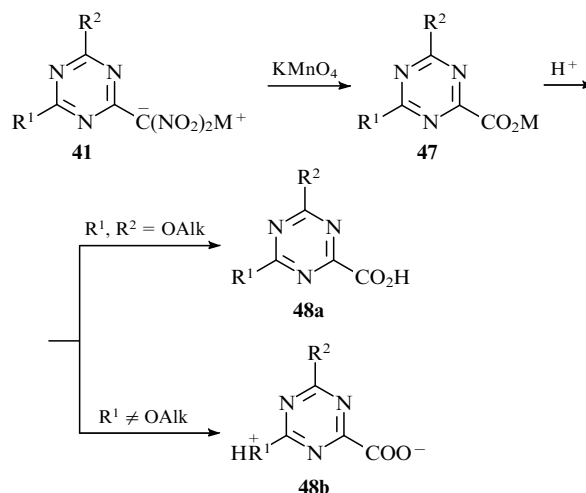
Схема 2



Red — восстановитель; M = Na, K, NH₄ и др.; R¹, R² = OAlk, OAr, NH₂, NHAlk, NAlk₂, N₃ и др.; R³ = CO₂H, CO₂Me, CN, COMe; Hal = Cl, Br.

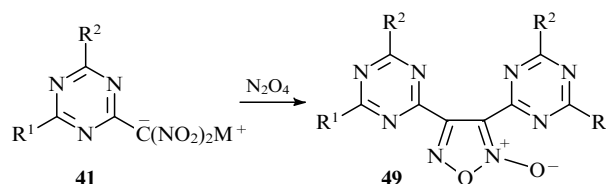
Окисление солей **41** перманганатом калия в водной среде приводит к солям карбоновых кислот **47**, из которых при подкислении в зависимости от заместителей в триазиновом цикле образуются либо карбоновые кислоты **48a** (R¹ и R² — алкоксильные группы), либо цвиттер-ионные соединения **48b** (если хотя бы один из заместителей — аминогруппа). Возможно, это связано с различной основностью диалкокси- и алкоксиаминотриазинов. Интерес к синтезу динитрометил-1,3,5-триазинов обусловлен тем, что эти соединения проявляют различные виды биологической активности, в том числе цитотоксическую (противоопухолевую).^{57, 58} Показано, что уровень цитотоксического действия самых активных из полученных соединений вполне сопоставим с цитотоксичностью клинически значимых представителей 1,3,5-триазинового ряда,⁵⁷ причем наибольшей активностью (GI₅₀ = 10–80 мкмоль · л⁻¹)[‡] обладают некоторые *C*-(2-гидрокси-1,1-динитроэтил)-1,3,5-триазины (**43**: R¹ = R² = OMe; R¹ = C(NO₂)₂CH₂OH, R² = NMe₂).

[‡] GI₅₀ — концентрация исследуемого вещества, вызывающая 50%-ное торможение роста культуры опухолевых клеток *in vitro* в стандартных условиях (методика National Cancer Institute).



M = Na, K, NH₄ и др.; R¹ = NH₂, NHAlk, NAlk₂, OAlk; R² = OAlk, R¹.

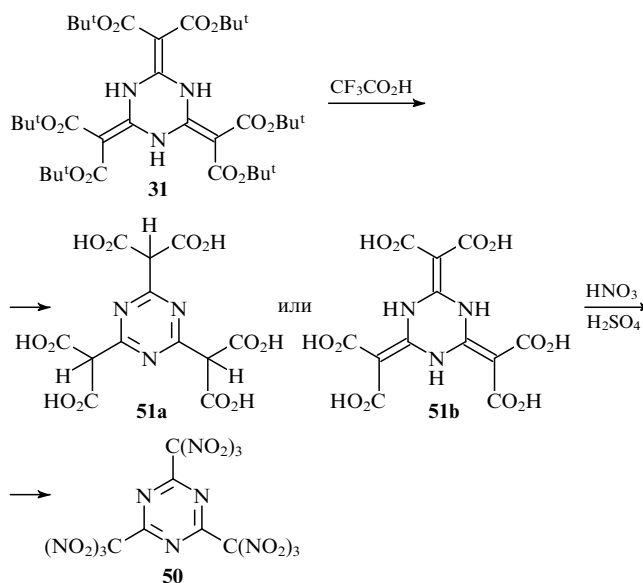
Взаимодействие солей динитрометильных производных 1,3,5-триазины **41** с диоксидом азота в органических растворителях приводит к образованию фуороксанов **49**.⁵⁶



M = Na, K, NH₄ и др.; R¹ = R² = OMe, NMe₂.

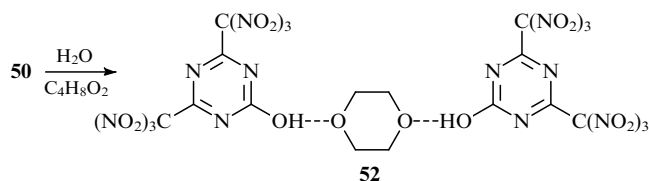
3. Тринитрометильные производные

Синтез тринитрометильных производных 1,3,5-триазины связан с разработкой Хмельницким^{48–51, 59} способов получения ароматических и гетероароматических соединений, содержащих тринитрометильные группы. В ряду 1,3,5-триазинов наибольший интерес как в научном, так и в прикладном отношении представляет 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (**50**), многочисленные попытки синтеза которого до появления работы⁶⁰ не давали положительных результатов. Синтезировать это соединение удалось только после получе-



ния 2,4,6-трис(дикарбоксиметил)-1,3,5-триазина (**51a**),⁶⁰ возможно, существующего в илденной форме **51b**, деструктивное нитрование которого смесью серной и азотной кислот приводит к тринитрометилтриазину **50**.

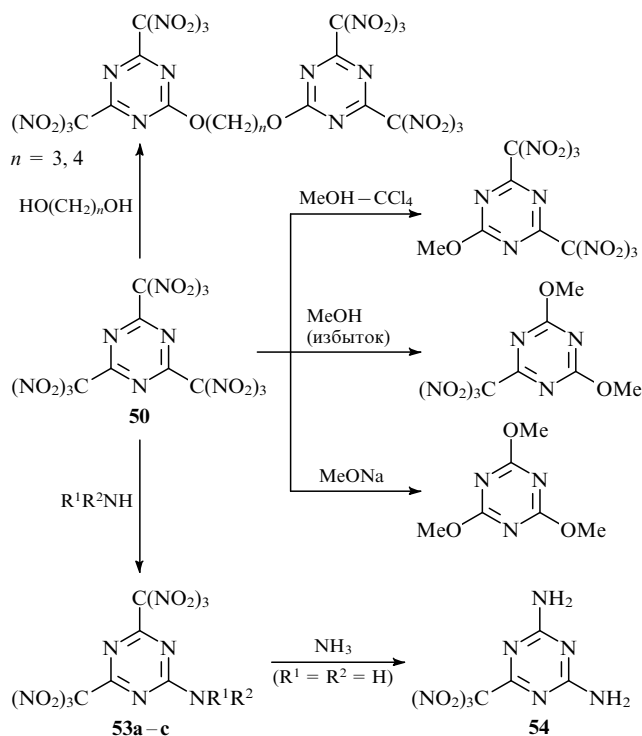
2,4,6-Трис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (**50**) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, стабильное в течение неограниченного времени при комнатной температуре (без доступа паров воды). Его плотность (пикнометрическая) равна $1.91 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $T_{\text{пл}} = 91-92^\circ\text{C}$ (с разложением), $\Delta H_f = 93 \text{ ккал} \cdot \text{кг}^{-1}$, чувствительность к удару — 90% (2 кг/20 см), $\alpha = 1.5$. Гидролитическая устойчивость этого соединения весьма низка: при его растворении в водном диоксиде одна тринитрометильная группа замещается на гидроксиметильную группу с образованием стабильного диоксанового комплекса **52**.



Определены следующие характеристики комплекса **52**: т.разл. $150-152^\circ\text{C}$, чувствительность к удару — 90% (2 кг/20 см), $\rho_m = 1.764 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (рентгеновская).⁶⁰

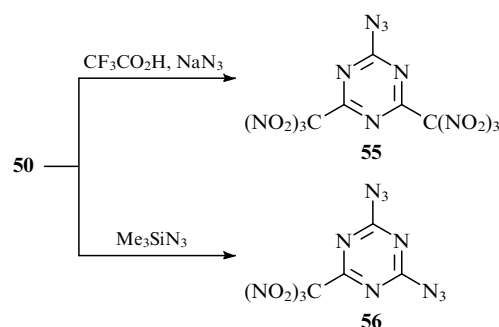
Взаимодействие соединения **50** с нуклеофилами может протекать с замещением одной, двух или трех тринитрометильных групп (схема 3).^{61, 62} Так, в реакции с аммиаком или аминами образуются моноаминопроизводные **53a-c**, а при действии на триазин **50** избытка аммиака получается диаминопроизводное **54**.

Схема 3

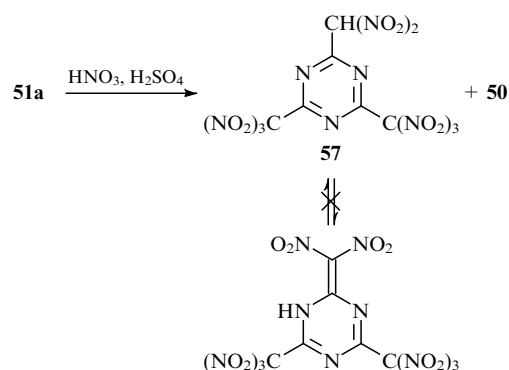


53: $R^1 = R^2 = \text{H}$ (**a**), Me (**b**); $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$ (**c**).

При использовании различных источников азид-иона удается синтезировать моно- и диазидопродукты **55** и **56** соответственно.⁶³

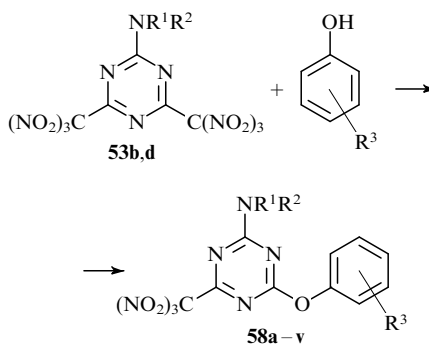


При определенных условиях⁴³ в ходе нитрования гексакислоты **51a** можно наряду с 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазином (**50**) получить динитрометильное производное — 2-динитрометил-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин **57**, существующий в динитрометильной форме.



Соединение **57** термически и гидролитически неустойчиво. Предпринимались попытки восстановления 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина и селективного нитрования 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазина,⁴³ но в обоих случаях они не принесли результата, так как не удалось подобрать восстановитель, действие которого не сопровождается процессами нуклеофильного замещения тринитрометильной группы.

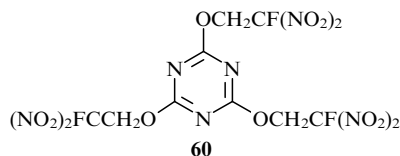
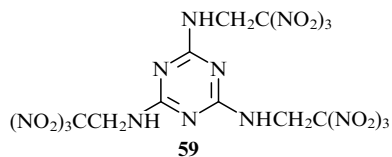
Найдено,⁶⁴ что замещение фенолами группы $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ в бистринитрометильных производных 1,3,5-триазина **53b,d** в присутствии основания протекает селективно и приводит к образованию 4-арилокси-2-диметил(диэтил)амино-6-тринитрометил-1,3,5-триазинов **58a-v**.



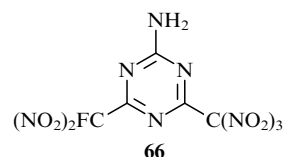
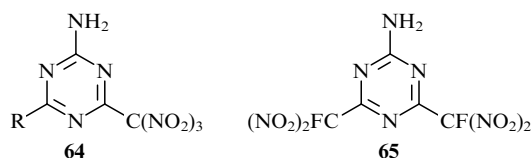
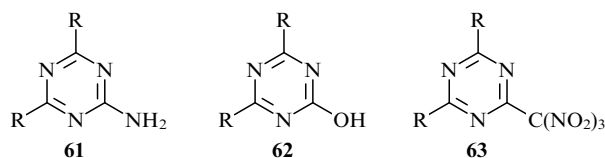
53: $R^1 = R^2 = \text{Me}$ (**b**), Et (**d**);

58: $R^1 = R^2 = \text{Me}$: $R^3 = o\text{-Me}$ (**a**), $m\text{-Me}$ (**b**), $p\text{-Me}$ (**c**), $o\text{-NO}_2$ (**d**), $m\text{-NO}_2$ (**e**), $p\text{-NO}_2$ (**f**), $o\text{-Cl}$ (**g**), $m\text{-Cl}$ (**h**), $p\text{-Cl}$ (**i**), $o\text{-OMe}$ (**j**), $m\text{-OMe}$ (**k**), $p\text{-OMe}$ (**l**), $o\text{-CO}_2\text{Me}$ (**m**), $m\text{-CO}_2\text{Me}$ (**n**), $p\text{-CO}_2\text{Me}$ (**o**); $R^1 = R^2 = \text{Et}$: $R^3 = o\text{-Me}$ (**p**), $p\text{-OMe}$ (**q**), $m\text{-CO}_2\text{Me}$ (**r**), $p\text{-NO}_2$ (**s**), $o\text{-Cl}$ (**t**), 2,4-(NO_2)₂ (**u**), H (**v**).

Описаны замещенные 1,3,5-триазины **59** и **60**, которые содержат тринитрометильные и фтординитрометильные группы, связанные с триазиновым циклом через аминокетильный или оксиметильный мостик.^{65–67}



Для соединения **59** в работе⁶⁵ приводятся следующие характеристики: скорость детонации — $7700 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ при $\rho = 1.54 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, чувствительность к удару — 50% (2 кг/20 см). В работе⁶⁶ представлены данные о соединении **60**: $T_{\text{пл}} = 76–77^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{м}} = 1.795 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ — правда, его синтез подробно не описан. Кроме того, сообщается о 1,3,5-триазилах, содержащих одновременно тринитро(фтординитро)метильные и 2,2,2-тринитро(2,2-динитро-2-фтор)этоксигруппы (приводятся некоторые физико-химические и термодинамические характеристики таких соединений, но методы их синтеза не описаны).⁶⁸ Это 6-амино-2,4-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,3,5-триазин (**61**), 6-гидрокси-2,4-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,3,5-триазин (**62**), 6-тринитрометил-2,4-бис(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,3,5-триазин (**63**), 6-амино-4-тринитрометил-2-(2,2-динитро-2-фторэтокси)-1,3,5-триазин (**64**), 4,6-бис(динитрофторметил)-1,3,5-триазин-2-иламин (**65**) и 6-тринитрометил-4-(динитрофторметил)-1,3,5-триазин-2-иламин (**66**).



$R = \text{OCH}_2\text{CF}(\text{NO}_2)_2$.

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{м}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{м}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$
61	91–92 (с разложением)	1.78	64	94–95	1.84
62	144–145	1.89	65	109–111	1.86
63	113–114	1.82	66	73–75	1.83
		*			*

Некоторые рассмотренные в данном обзоре нитрозамещенные 1,3,5-триазины (нитрамино-1,3,5-триазины, тринитрометил-1,3,5-триазины) относятся к классу энергоемких со-

единений и представляют интерес как взрывчатые вещества или компоненты взрывчатых составов. Многие из них являются перспективными химическими реагентами, позволяющими осуществлять синтезы новых представителей 1,3,5-триазинового ряда (тринитрометил-1,3,5-триазины, нитрометил-1,3,5-триазины). Все нитрозамещенные триазины могут служить донорами NO;⁶⁹ для некоторых динитрометилзамещенных 1,3,5-триазинов обнаружена высокая цитотоксическая активность.^{57, 58} Интересной особенностью тринитрометил-1,3,5-триазинов является легкость замещения тринитрометильной группы разнообразными нуклеофилами. Поскольку большая часть этих соединений получена сравнительно недавно, целенаправленное изучение нитропроизводных 1,3,5-триазина представляется весьма актуальной задачей.

Литература

1. E.M.Smolín, L.Rappoport. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 13.* (Ed. A.Weisberger). Wiley, New York; London, 1959. P. 1
2. H.Inoue, S.Ohki, E.Kotaka, N.Kuboyama, A.Ohki, K.Koizumi, H.Kohno, P.Boger, K.Wakabayashi. *J. Pestic. SCI*, **25**, 101 (2000)
3. N.Kuboyama, K.Kozumi, S.Ohki, K.Wakabayashi. *J. Pestic. SCI*, **23**, 268 (1998)
4. Y.Iino, T.Karakida, N.Sugamata, T.Andoh, H.Takei, M.Takahashi, S.Yaguchi, Y.Matsuno, M.Takehara, M.Sakato, S.Kawashima, Y.Morishita. *Anti-Cancer Res.*, **18** (1A), 171 (1998)
5. M.Falorni, G.Giacomelli, L.Mameli, A.Porcheddu. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7607 (1998)
6. M.Kunishima, C.Kawachi, J.Morita, K.Terao, F.Iwasaki, S.Tani. *Tetrahedron*, **55**, 13159 (1999)
7. Г.М.Погосян, В.А.Панкратов, В.Н.Заплишный, С.Г.Мацюян. *Политриазины*. Изд-во АН Арм. ССР, Ереван, 1987
8. J.-Y.Su, X.-H.Xu, L.-M.Zeng, M.-Y.Wang, N.Lu, Y.Lu, Q.-T.Zhang. *Phytochemistry*, **48**, 583 (1998)
9. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Vol. 3. Pt 2B.* (Eds A.R.Katritzky, C.W.Rees). Pergamon Press, Oxford, 1984. P. 457
10. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. Vol. 6.* (Eds A.R.Katritzky, C.W.Rees, E.F.V.Scriven). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 576
11. A.Chafin, L.Merwin. *J. Org. Chem.*, **65**, 4743 (2000)
12. Ж.И.Аксельрод, В.М.Березовский. *Успехи химии*, **39**, 1337 (1970)
13. В.Л.Русинов, О.Н.Чупахин. В кн. *Нитроазины*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 350
14. C.Grundmann, A.Kreutzberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 44 (1955)
15. *Химия нитро и нитрозогрупп. Т. 2.* (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва. С. 29
16. F.Badea, A.Stoica, P.Ionita, M.T.Caprioiu, T.Constantinescu. *Rev. Roum. Chim.*, **44**, 351 (1999)
17. K.Dury. *Angew. Chem.*, **77**, 282 (1965)
18. H.Finger. *J. Pract. Chem.*, **2**, **75**, 103 (1907)
19. R.Sakurai, Y.Hashida, K.Matsui. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2175 (1978)
20. В.И.Кривопапов, В.И.Ерошкин, В.П.Мамаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1196 (1987)
21. В.П.Мамаев, Т.А.Андреева, В.И.Кривопапов, В.И.Ерошкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 955 (1986)
22. В.Ф.Седова, В.И.Кривопапов, В.П.Мамаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1433 (1987)
23. Г.Г.Москаленко, В.Ф.Седова, В.Р.Ахметова, В.Н.Одинокоев, В.П.Мамаев. *Химия гетероцикл. соединений*, 657 (1990)
24. В.Ф.Седова, О.П.Шкурко. *Химия гетероцикл. соединений*, 694 (1993)
25. A.A.Korkin, R.J.Bartlett. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12244 (1996)
26. T.M.Klapotke, G.McIntyre, A.Schulz. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3237 (1996)
27. A.Immirzi, B.Perini. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **33**, 216 (1977)
28. Wu Xiong, Sun Jian, Xiao Lianjie. In *The 9th International Symposium on Detonation*. Portland, OR, 1989. P. 190

29. F.Favresse, V.Fargeas, P.Charrue, B.Lebret, M.Piteau, J.-P.Quintard. *J. Organomet. Chem.*, **598**, 187 (2000)
30. Т.И.Годовикова, О.В.Лебедев, Н.Н.Махова. *Рос. хим. журн.*, **41**, 130 (1997)
31. J.Cason. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 495 (1947)
32. E.R.Atkinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4443 (1951)
33. P.N.Simões, A.T.Portugal, J.A.Campos. *Termochim. Acta*, **298**, 95 (1997)
34. P.N.Simões, L.M.Pedroso, A.T.Portugal, J.A.Campos. *Termochim. Acta*, **364**, 71 (2000)
35. R.Tanbug, K.Kirschbaum, A.A.Pinkerton. *J. Chem. Crystallogr.*, **29**, 45 (1999)
36. H.Ritter, H.N.Licht. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **18** (2), 81 (1993)
37. R.W.Millar, N.C.Paul, D.H.Richards, P.Bunyan, P.Golding, J.A.Rowley. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **18** (2), 55 (1993)
38. P.Golding, R.W.Millar, N.C.Paul, D.H.Richards. *Tetrahedron*, **51**, 5073 (1995)
39. J.P.Agrawal. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 1 (1998)
40. M.D.Coburn. *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 365 (1966)
41. Z.Zhou, B.Chen. *Energ. Mater.*, **4** (2), 49 (1996)
42. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, Б.Л.Корсунский. *Химия гетероцикл. соединений*, 79 (1998)
43. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, С.П.Голова, Л.И.Хмельницкий, Б.Л.Корсунский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1254 (1997)
44. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, Б.Л.Корсунский. *Химия гетероцикл. соединений*, (4), (2003) (в печати)
45. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, Б.Л.Корсунский. В кн. *Материалы I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов»*. Т. 2. Москва, 2001. С. 336
46. И.В.Олейник, О.П.Шкурко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1407 (1997)
47. W.M.Korpes, H.G.Adolph. *J. Org. Chem.*, **46**, 406 (1981)
48. С.С.Новиков, Л.И.Хмельницкий, О.В.Лебедев, Ю.П.Егоров. *Журн. общ. химии*, 2305 (1958)
49. С.С.Новиков, Л.И.Хмельницкий, О.В.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1783 (1960)
50. N.N.Makhova, I.V.Ovchinnikov, V.G.Dubonos, Yu.A.Strelenko, L.I.Khmel'nitskii. *Mendeleev Commun.*, 91 (1992)
51. Н.Н.Махова, И.В.Овчинников, В.Г.Дубонос, Ю.А.Стреленко, Л.И.Хмельницкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 147 (1993)
52. F.Sumera, A.Le Rouzic, D.Raphalen, M.Kerfanto. *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 798 (1987)
53. И.В.Целинский, Г.И.Колесецкая. *Журн. орг. химии*, **9**, 2471 (1973)
54. А.А.Гидаспов, В.В.Бахарев. В кн. *Материалы Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы»*. Черноголовка, 2002. С. 82
55. В.И.Пепекин, Г.Т.Афанасьев, Ю.Н.Матюшин, А.А.Гидаспов, В.В.Бахарев. В кн. *Материалы Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы»*. Черноголовка, 2002. С. 84
56. А.А.Гидаспов, Е.В.Качановская, В.В.Бахарев. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы технической химии»*. Ч. 1. КГТУ, Казань, 2002. С. 261
57. А.А.Гидаспов, В.В.Бахарев, Ю.Н.Булычев. *Хим.-фармацевт. журн.*, **34** (7), 6 (2000)
58. А.А.Гидаспов, В.В.Бахарев, Е.В.Качановская, Н.Г.Якунина, Ю.Н.Булычев. *Хим.-фармацевт. журн.*, **36** (7), 26 (2002)
59. С.С.Новиков, Л.И.Хмельницкий. *Успехи химии*, **26**, 459 (1957)
60. A.V.Shastin, T.I.Godovikova, S.P.Golova, V.S.Kuz'min, L.I.Khmel'nitskii, B.L.Korsunskii. *Mendeleev Commun.*, 17 (1995)
61. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, С.П.Голова, Л.И.Хмельницкий, Б.Л.Корсунский. *Химия гетероцикл. соединений*, 674 (1995)
62. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, С.П.Голова, М.В.Поворин, Д.Е.Дмитриев, М.О.Декаприлевич, Ю.А.Стреленко, Ю.Т.Стручков, Л.И.Хмельницкий, Б.Л.Корсунский. *Химия гетероцикл. соединений*, 679 (1995)
63. А.В.Шастин, Т.И.Годовикова, Б.Л.Корсунский. *Химия гетероцикл. соединений*, (3), (2003) (в печати)
64. А.А.Гидаспов, В.В.Бахарев, Е.В.Качановская. *Актуальные проблемы современной науки*, **5**, 200 (2002)
65. Л.И.Хмельницкий. В кн. *Справочник по взрывчатым веществам*. Ч. 2. Военная артиллерийская инженерная академия, Москва, 1962. С. 619
66. W.H.Johnson, E.J.Prosen. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **90** (4), 295 (1985)
67. E.F.Witucki, G.L.Rowley, N.N.Ogimachi, M.B.Frankel. *J. Chem. Eng. Data*, **16** (3) (1971)
68. H.Bathelt, F.Volk, M.Weindel. *ICT-Database of Thermochemical Values*. Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Six update, 2001, CD-version
69. В.Г.Граник, Н.Б.Григорьев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1268 (2002)

NITRO DERIVATIVES OF 1,3,5-TRIAZINE. SYNTHESIS AND PROPERTIES

A.V.Shastin, T.I.Godovikova, B.L.Korsunskii

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)514-3244

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328

Data on nitro derivatives of 1,3,5-triazine, a representative of the class of energetic substances, are described systematically for the first time. C-Nitrotriazines, nitraminotriazines and nitroalkyltriazines are considered. Data on the synthesis of previously unknown trisubstituted 1,3,5-triazines containing various functional groups including trinitromethyl groups are generalised.

Bibliography — 69 references.

Received 18th December 2002