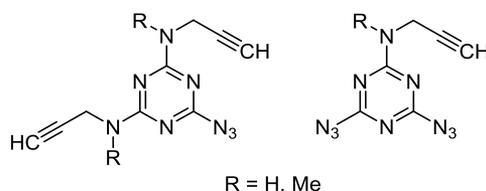


Синтез азидопропаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов – новых мономеров для получения энергоемких полимеров

Алексей В. Шастин¹, Артем О. Петров¹, Георгий В. Малков¹, Татьяна Н. Гавришова^{1*}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия; e-mail: tngavr@icp.ac.ru

Поступило 16.04.2021
Принято после доработки 9.06.2021



Разработаны эффективные методы синтеза новых азидопропаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов. 4,6-Диазидо-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин получают методом последовательного нуклеофильного замещения атомов хлора в цианурхлориде на amino- и азидогруппы или методом селективного замещения азидогруппы в триазидотриазине на пропаргиламин. 6-Азидо-*N*²,*N*⁴-диметил-*N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин получают нитрозированием соответствующего 6-гидразинил-*N*²,*N*⁴-диметил-*N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин. В ходе реакции *N*-метилирования азидопропаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов получены мономеры с более низкой температурой плавления.

Ключевые слова: азиды, пропаргиламин, 1,3,5-триазины, азидирование, нитрозирование.

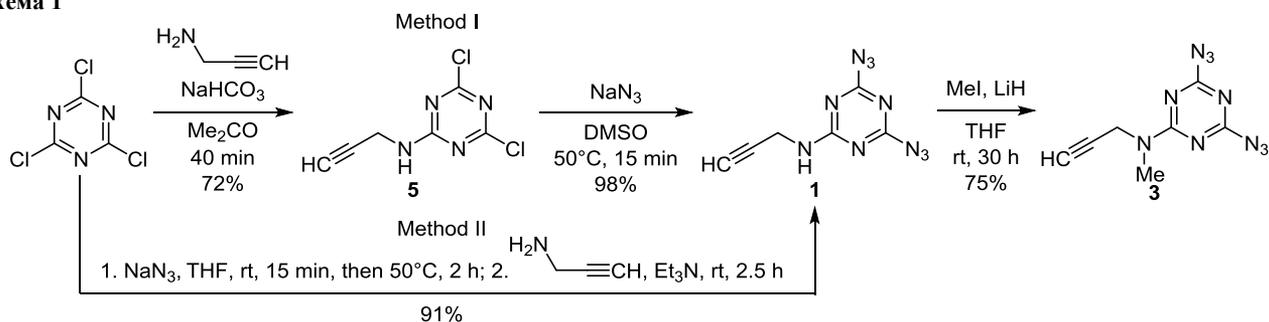
Наличие в 1,3,5-триазине трех положений для варьирования заместителей позволяет использовать его в качестве универсальной платформы для целенаправленного синтеза структур с необходимыми физико-химическими характеристиками, включая сверхразветвленные полимеры, дендримеры, кристаллические микропористые структуры, нано- и супрамолекулярные системы.¹

На основе 1,3,5-триазина, содержащего в своем составе 51.8% азота и характеризующегося высокой энтальпией образования, химической и термической устойчивостью, получен ряд соединений, представляющих интерес в качестве иницирующих взрывчатых веществ, компонентов твердых ракетных топлив и порохов, а также других высокоэнергоемких материалов.² Известны энергоемкие соединения, содержащие как триазиновый, так и 1,2,3-триазольный цикл.³ Несомненный интерес представляют производные 1,3,5-триазина, имеющие одновременно азидные и ацетиленовые фрагменты, так как они являются мономерами для синтеза энергоемких полиазотистых высокомолекулярных соединений, содержащих 1,2,3-триазольные циклы. 1,2,3-Триазол с массовой долей азота 61% имеет высокую положительную энтальпию образования – 186 (кристаллическая фаза) и 272 кДж/моль (газовая фаза).⁴

Ранее нами были разработаны методы получения и исследованы реакции полимеризации двух мономеров: 2-азидо-4,6-бис(пропинилокси)-1,3,5-триазина (АДПОТ) и 2,4-дiazидо-6-пропинилокси-1,3,5-триазина (ДАПОТ). По реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидоацетиленовых мономеров получены и охарактеризованы новые сверхразветвленные полимеры, полностью растворимые в апротонных полярных растворителях и имеющие в основе своей структуры сопряженные гетероароматические триазиновые и триазольные циклы, а также концевые ацетиленовые (для АДПОТ) и азидные (для ДАПОТ) группы.⁵ Исследования физико-механических и термомеханических характеристик пластифицированных смесей энергоемких сверхразветвленных поли([1,2,3]триазол[1,3,5]триазинов), полученных в реакции АДПОТ и ДАПОТ, с полиуретанами показали возможность их применения в качестве энергетической добавки для улучшения свойств полимерных связующих.⁶

С целью продолжения исследований в данной области в настоящей работе разработаны методы получения новых мономеров, содержащих вместо пропинилоксигрупп пропаргиламиногруппы. Наличие реакционноспособной группы NH позволяет модифицировать структуру и целенаправленно изменять свойства мономера, в частности его температуру

Схема 1



плавления, что является важным для проведения полимеризации, а также изменять свойства полимеров, в том числе растворимость. Кроме того, интерес к синтезу новых пропаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов связан с потенциальными возможностями их применения в других областях: от селективного ингибирования MAO-B⁷ и протеинкиназ,⁸ конструирования адъювантов для вакцин⁹ до создания полимерных материалов для склеивания стекла и металлов¹⁰ и антикоррозионных покрытий для алюминиево-медных сплавов.¹¹

В данной работе были разработаны методы синтеза азидопротаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов: 4,6-диазидо-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (1), 6-азидо-*N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (2) и их метилированных производных – 4,6-диазидо-*N*-метил-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (3) и 6-азидо-*N*²,*N*⁴-диметил-*N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (4), с целью получения мономеров с более низкой температурой плавления.

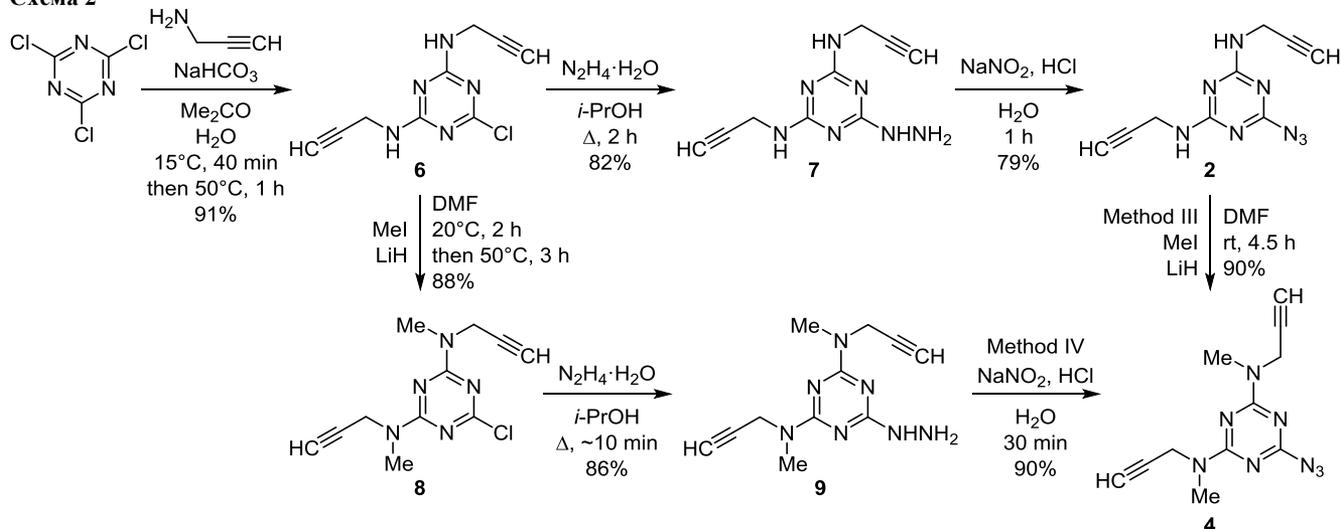
Диазидотриазин 1 был получен из цианурхлорида двумя методами (схема 1): в первом случае (метод I) использовалась традиционная методика синтеза азидоаминотриазинов на основе последовательного нуклеофильного замещения атомов хлора в цианурхлориде на амино- и азидогруппы – сначала получали *N*-(проп-2-ин-1-ил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-амин (5), метод синтеза которого из цианурхлорида и пропаргиламина с использованием *N,N*-диизопропилэтиламина в качестве

основания с выходами от 49 до 99% описан в ряде работ.^{7,12} Диазид 1 был получен добавлением NaN_3 к раствору соединения 5 в ДМСО с выходом 98%. Во втором случае (метод II) использовалась оригинальная методика – сначала к цианурхлориду добавляли NaN_3 , а затем без выделения промежуточно образующегося 1,3,5-триазидотриазина добавляли пропаргиламин. В первом случае выход диазида 1 по двум стадиям составил 71%, во втором случае – 91%. Диазид 1 имеет достаточно высокую температуру плавления (168–169°C). Для снижения температуры плавления мономера было проведено метилирование диазида 1 и синтезирован 4,6-диазидо-*N*-метил-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (3). Выход продукта 3 составил 75%, температура плавления мономера 3 оказалась на 70°C ниже (99–100°C), чем у мономера 1.

Мономер 2 впервые упоминается в патенте,¹³ однако, кроме температуры плавления, других характеристик и конкретного метода получения этого соединения там не приводится. В данной работе мономер 2 был получен из цианурхлорида в три стадии (схема 2).

Сначала получали *N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-ил)-6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диамин (6). В литературе описан синтез соединения 6 из цианурхлорида и пропаргиламина,^{7,14} где в качестве основания использовали *N,N*-диизопропилэтиламин или K_2CO_3 , выход составлял 46 и 78% соответственно. В данной работе в качестве основания использовался NaHCO_3 . Соедине-

Схема 2



ние **6** было получено с выходом 91%. Заместить в нем атом хлора на азидную группу напрямую, как в соединении **5** (схема 1), не удалось, поэтому триазин **6** был введен в реакцию с гидразингидратом в *i*-PrOH для получения 6-гидразинил- N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (**7**), последующее нитрозирование которого NaNO_2 в присутствии HCl позволило получить азид **2** с выходом 79%. Мы не использовали для синтеза азида **2** оригинальный метод замещения азидогруппы на пропаргиламин, так как для замещения двух азидогрупп в триазидотриазине необходимо повышать температуру, а это недопустимо для легкополимеризующихся азиоацетиленовых мономеров. Основная задача при разработке оптимального метода синтеза азиоацетиленовых мономеров – минимизировать полимеризацию мономеров в растворе или в расплавленном состоянии в процессе синтеза и выделения.⁵ Мономер **2** имеет достаточно высокую температуру плавления 151–152°C, для снижения температуры плавления мономера было проведено метилирование соединения **2**, используя MeI и LiH в качестве основания.

Мономер **4** был получен с выходом 90%. Температура плавления мономера **4** оказалась на 70°C ниже (80–81°C), чем у мономера **2**. Мономер **4** также был получен по другой схеме. Сначала из соединения **6** по реакции метилирования с использованием MeI и LiH получили N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диамин (**8**) (впервые описан в работе⁷). Затем заместили атом хлора на гидразин для получения 6-гидразинил- N^2, N^4 -диметил- N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (**9**), после чего провели его нитрозирование до азида **4**. В первом случае выход мономера **4** по четырем стадиям составил 53%, во втором случае – 55%.

Структура и чистота синтезированных соединений подтверждены данными ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также элементным анализом. При метилировании соединений **1**, **2** продуктов алкилирования по атому азота цикла обнаружено не было, не наблюдалось существенных изменений химических сдвигов сигналов атомов углерода триазинового цикла в спектрах ЯМР ^{13}C в области 165–171 м. д. Единственным значительным изменением в спектрах метилированных соединений **3**, **4**, по сравнению с неметилированными аналогами **1**, **2**, было наличие сигнала при 37.5 м. д. для триазина **3** и двух сигналов при 37.4 и 37.5 м. д. для триазина **4**. В спектрах ЯМР ^1H соединений **3** и **4** присутствовали сигналы протонов одной метильной группы при 3.16 м. д. и двух метильных групп при 3.19 м. д. соответственно и отсутствовали сигналы протонов групп NH . Химические сдвиги протонов и атомов углерода метильных групп в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **3**, **4** были практически идентичны химическим сдвигам сигналов метильных групп в спектрах пропаргилметиламинозамещенных триазинов, полученных ранее⁷ замещением атомов хлора в цианурхлориде на *N*-метилпропаргиламин.

Таким образом, разработаны простые и эффективные методы получения новых азиопропаргиламино-

замещенных 1,3,5-триазинов, позволяющие минимизировать полимеризацию соответствующих мономеров в процессе синтеза и выделения. Предложены две схемы синтеза 4,6-диазидо-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин. Наряду с традиционным методом синтеза, в основе которого лежит последовательное нуклеофильное замещение атомов хлора в цианурхлориде на амино- и азидогруппы, использовался оригинальный метод селективного замещения азидогруппы в триазидотриазине на пропаргиламин. 6-Азидо- N^2, N^4 -диметил- N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин был получен нитрозированием соответствующего гидразинотриазина, так как прямого замещения атома хлора на азид в N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диамина осуществить не удалось. *N*-Метилированием азиопропаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов MeI в присутствии LiH получены мономеры с более низкой (на 70°C) температурой плавления.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker Alpha в таблетках KBr . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (500 и 126 МГц соответственно) в растворах CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на анализаторе vario MICRO cube Elementar. Температуры плавления определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии и на столике Кофлера со скоростью нагрева 4°C/мин. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄, проявление – в УФ свете.

Внимание! При синтезе азидо-1,3,5-триазинов и работе с ними требуется проявлять осторожность, высокая чувствительность к механическим воздействиям.

***N*-(Проп-2-ин-1-ил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-амин (**5**)**. К раствору 9.00 г (48 ммоль) цианурхлорида в 50 мл Me_2CO при перемешивании и охлаждении на бане со льдом добавляют раствор 5.00 г (60 ммоль) NaHCO_3 в 14 мл H_2O , затем прикапывают раствор 2.60 г (48 ммоль) пропаргиламина в 20 мл Me_2CO с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15°C. Полученную смесь перемешивают в течение 40 мин при охлаждении, затем добавляют 200 мл H_2O . Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 7.00 г (72%), белые кристаллы, т. пл. 156–157°C (CCl_4) (т. пл. 153–155°C⁷). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3233 ($\equiv\text{CH}$), 3266, 3178 пл (N-H), 2928, 2860 (CH_2), 2123 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1625, 1556, 1518, 1349, 1324, 1262, 1243 (C-N), 855 (C-Cl). По спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C соединения идентично описанному в литературе.⁷

4,6-Диазидо-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (1**)**. Метод I. К раствору 4.10 г (20 ммоль) дихлорида **5** в 20 мл DMSO при перемешивании добавляют 3.00 г (46 ммоль) растертого в ступке NaN_3 (при охлаждении на ледяной бане), затем смесь перемешивают при 50°C в течение 15 мин, разбавляют H_2O , выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

Метод II. К раствору 3.70 г (20 ммоль) цианурхлорида в 20 мл ТГФ добавляют 4.20 г (64 ммоль) хорошо растертого в ступке NaN_3 и несколько капель H_2O , полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин, затем при 50°C в течение 2 ч, нагревание прекращают, добавляют 1.1 г (20 ммоль) пропаргиламина и 2.8 мл (20 ммоль) Et_3N , перемешивают в течение 2.5 ч при комнатной температуре, добавляют H_2O , осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 4.20 г (98%, метод I), 3.93 г (91%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. $168\text{--}169^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3248, 3133, 3110 (N–H), 2258, 2178 (N_3), 2137 (N_3), 1616, 1552, 1541, 1428, 1387, 1361, 1338, 1251, 1204, 1186, 1124, 970, 921, 800. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.14 (1H, т, $J = 2.2$, CH); 4.07 (2H, д, $J = 5.7$, $J = 2.2$, CH_2); 8.87 (1H, т, $J = 5.7$, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 30.3; 73.7; 80.5; 166.6; 169.7; 170.1. Найдено, %: C 33.20; H 2.01; N 64.58. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_{10}$. Вычислено, %: C 33.34; H 1.87; N 64.80.

4,6-Диазидо-*N*-метил-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (3). К раствору 4.20 г (20 ммоль) соединения **1** в 60 мл ТГФ при перемешивании добавляют сначала 0.40 г (50 ммоль) тонко растертого LiH, затем 4 мл (64 ммоль) MeI. Смесь перемешивают в течение 30 ч, добавляют H_2O , твердый продукт отфильтровывают, сушат на воздухе, затем растворяют в CH_2Cl_2 , пропускают через тонкий слой силикагеля (Silpearl), растворитель упаривают при пониженном давлении без нагревания. Выход 3.40 г (75%), белый порошок, т. пл. $99\text{--}100^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3270, 2182, 2141 (N_3), 1577, 1557, 1508, 1415, 1379, 1366, 1292, 1240, 1196, 1186, 1145, 1045, 986, 875, 800. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.16 (3H, с, CH_3); 3.29 (1H, с, CH); 4.45 (2H, д, $J = 1.9$, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 33.7; 37.5; 74.8; 78.4; 165.1; 169.2; 169.6. Найдено, %: C 36.42; H 2.85; N 60.69. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_{10}$. Вычислено, %: C 36.53; H 2.63; N 60.85.

N^2, N^4 -Ди(проп-2-ин-1-ил)-6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диамин (6). К раствору 4.50 г (24 ммоль) цианурхлорида в 25 мл Me_2CO при перемешивании и охлаждении на бане со льдом добавляют раствор 2.60 г (48 ммоль) пропаргиламина в 5 мл Me_2CO , затем 7.00 г (>100 ммоль) NaHCO_3 в 15 мл H_2O . Полученную смесь перемешивают в течение 40 мин при охлаждении, затем температуру повышают до 50°C и выдерживают при 50°C до завершения реакции (примерно 1 ч). Добавляют H_2O , осадок отфильтровывают, промывают H_2O , сушат на воздухе до постоянного веса. Выход 4.80 г (91%), белый порошок, т. пл. $245\text{--}250^\circ\text{C}$ (с разл.) (т. пл. $245\text{--}253^\circ\text{C}^{13}$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3292, 3254, 3121, 3101, 2990, 2950, 2860 (CH_2), 2257, 2125 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1637, 1556, 1420, 1408, 1346, 1299, 1281, 1242, 1105, 1068, 996, 927, 873, 802, 741. По спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C соединение идентично описанному в литературе.⁷

6-Гидразинил- N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (7). Раствор 2.00 г (9 ммоль) соединения **6** в 50 мл *i*-PrOH смешивают с 4 мл (800 ммоль) гидразингидрата, смесь нагревают до кипения и кипятят при перемешивании в течение 2 ч (смесь сначала

гомогенизируется, затем начинает выпадать осадок), охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают H_2O , затем *i*-PrOH, сушат на воздухе. Выход 1.60 г (82%), белый порошок, т. пл. $180\text{--}181^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3431, 3315, 3283, 3200, 3120, 2940, 2860 (CH_2), 1636, 1576, 1546, 1536, 1500, 1433, 1410, 1325, 1250, 1204, 1166, 1133, 1086, 1042, 962, 926, 805, 749, 718. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 2.98 (2H, с, CH); 4.03 (4H, уш. с, CH_2); 4.11 (2H, уш. с, NH_2); 7.10 (2H, уш. с, NHCH_2); 7.72 и 7.87 (1H, уш. с, NHNH_2 , два сигнала из-за заторможенного вращения). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 29.3; 72.2; 82.4; 165.2; 167.5. Найдено, %: C 49.28; H 5.19; N 45.08. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_7$. Вычислено, %: C 49.76; H 5.10; N 45.13.

6-Азидо- N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (2). К раствору 1.40 г (6.1 ммоль) гидразида **7** в 5 мл H_2O добавляют 1.4 мл (14 ммоль) концентрированной HCl, при охлаждении на бане со льдом добавляют 0.50 г (7 ммоль) NaNO_2 , перемешивают в течение 1 ч, осадок отфильтровывают, сушат на воздухе, пересаживают H_2O из Me_2CO . Выход 1.14 г (79%), белые кристаллы, т. пл. $151\text{--}152^\circ\text{C}$ (т. пл. 153°C^{14}). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3295, 3242, 3131, 2986, 2934, 2864, 2138 (N_3), 1616, 1577, 1537, 1508, 1441, 1400, 1371, 1346, 1315, 1266, 1209, 1155, 1122, 1022, 934, 906, 802. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 3.05 (2H, с, CH); 4.00–4.09 (4H, м, CH_2 , группы CH_2 неэквивалентны из-за заторможенного вращения вокруг связи C–N); 7.94–8.06 (2H, м, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6), δ , м. д.: 29.9; 30.0; 73.2; 73.3; 81.6; 81.7; 81.8; 166.1; 166.2; 166.4; число сигналов увеличено из-за заторможенного вращения. Найдено, %: C 47.02; H 3.58; N 48.82. $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_8$. Вычислено, %: C 47.37; H 3.53; N 49.10.

6-Азидо- N^2, N^4 -диметил- N^2, N^4 -ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (4). Метод III. К раствору 1.23 г (5 ммоль) азиды **2** в 10 мл ДМФА добавляют сначала 0.20 г (25 ммоль) мелко растертого LiH, затем 2 мл (32 ммоль) MeI, смесь перемешивают при 20°C в течение 4.5 ч. Смесь разбавляют H_2O , образовавшийся кремневый осадок отфильтровывают, промывают H_2O , сушат на воздухе, затем растворяют в CH_2Cl_2 , пропускают через тонкий слой силикагеля (Silpearl). Растворитель упаривают при температуре не выше 50°C .

Метод IV. При охлаждении к 0.24 г (1.0 ммоль) триазина **9** добавляют 1.2 мл H_2O и 0.25 мл концентрированной HCl, смесь перемешивают в течение 10 мин. При охлаждении на водяной бане при перемешивании (вспенивание) добавляют 0.84 г (12 ммоль) NaNO_2 и оставляют на 20–30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают H_2O , затем пересаживают H_2O из Me_2CO . Полученный осадок отфильтровывают, промывают H_2O , сушат на воздухе. Выход 1.24 г (90%, масло, кристаллизующееся при охлаждении, т. пл. $79\text{--}80^\circ\text{C}$, метод III), 0.23 г (90%, желтоватый порошок, т. пл. $80\text{--}81^\circ\text{C}$, метод IV). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3299, 2988, 2932, 2870, 2798, 2143 (N_3), 1577, 1517, 1403, 1360, 1347 пл, 1303, 1270, 1243, 1203, 1159, 1059, 1032, 932, 852, 801, 671, 631, 540. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 2.21 (2H, т, $J = 2.5$, 2CH); 3.19 (6H, с, 2 CH_3); 4.45 (4H, д, $J = 2.5$,

2CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 33.4; 37.4; 37.5; 71.5; 71.6; 78.9; 165.2; 165.5. Найдено (для соединения, полученного методом III), %: С 51.42; Н 4.64; N 44.19. C₁₁H₁₂N₈. Вычислено, %: С 51.56; Н 4.72; N 43.72.

N²,N⁴-Ди(проп-2-ин-1-ил)-6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диамин (8). К раствору 1.60 г (7 ммоль) монохлорида **6** в 20 мл ДМФА добавляют 0.40 г (50 ммоль) LiH, затем добавляют 2 мл (32 ммоль) MeI и перемешивают в течение 2 ч при 20°C, затем в течение 3 ч при 50°C. Добавляют H₂O, осадок отфильтровывают, смывают с фильтра ДМФА, еще раз разбавляют H₂O, осадок отфильтровывают, промывают H₂O, сушат на воздухе. Выход 1.59 г (88%), белые кристаллы, т. пл. 117–118°C (гептан) (т. пл. 113–115°C⁷). По спектрам ЯМР ¹H и ¹³C соединение идентично описанному в литературе.⁷

6-Гидразинил-N²,N⁴-диметил-N²,N⁴-ди(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (9). Раствор 0.93 г (4 ммоль) соединения **8** в 20 мл *i*-PrOH нагревают с 2 мл (400 ммоль) гидразингидрата до кипения. Реакция проходит за несколько минут. При разбавлении H₂O выпадает белый осадок. Осадок отфильтровывают, промывают H₂O, сушат на воздухе. Выход 0.80 мг (86%), белый порошок, т. пл. 117–118°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3366, 3292, 3204, 2982, 2933, 2901, 2868, 1645, 1563, 1543, 1509, 1402, 1342, 1300, 1260, 1192, 1142, 1051, 1000, 960, 941, 901, 850, 802, 692, 635, 522. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 3.04 (6H, уш. с, 2CH₃); 3.11 (2H, с, CH); 4.15 (2H, с, NH₂); 4.39 (4H, уш. с, 2CH₂); 7.93 (1H, с, NH). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 32.9; 36.7; 73.8; 80.3; 164.8; 167.6. Найдено, %: С 53.45; Н 6.08; N 40.22. C₁₁H₁₅N₇. Вычислено, %: С 53.86; Н 6.16; N 39.97.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединений **1–4**, **7** и **9**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена по теме государственного задания (государственная регистрация № АААА-А19-119101690058-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

Список литературы

- (a) Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183. (b) Khanam, S.; Rai, S. K.; Verma, D.; Khanna, R. S.; Tewari, A. K. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56952. (c) Raut, S.; Enciso, A. E.; Pavan, G. M.; Lee, C.; Yepremyan, A.; Tomalia, D. A.; Simanek, E. E.; Gryczynski, Z. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6946. (d) Enciso, A. E.; Garzoni, M.; Pavan, G. M.; Simanek, E. E. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1247. (e) Lee, C.; Lo, S.-T.; Lim, J.; da Costa, V. C. P.; Ramezani, S.; Öz, O. K.; Pavan, G. M.; Annunziata, O.; Sun, X.; Simanek, E. E. *Mol. Pharmaceutics* **2013**, *10*, 4452.
- (a) *Organic Chemistry of Explosives*; Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D., Eds.; Wiley-VCH: New York, 2007, p. 314. (b) *Chemistry of High-Energy Materials*; Klapötke, T. M.; Walter de Gruyter: Berlin, 2011, p. 135. (c) Matyáš, R.

Pachman, J. *Primary Explosives*; Springer-Verlag: Berlin, 2013, p. 71. (d) Türker, L.; Atalar, T.; Gümüş, S.; Çamur, Y. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 440. (e) Gidasov, A. A.; Zalomlenkov, V. A.; Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Yurtaev, E. V.; Struchkova, M. I.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Y.; Lempert, D. B.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34921. (f) Chapyshev, S. V.; Korchagin, D. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 791. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 791.] (f) Shastin, A. V.; Lempert, D. B. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2014**, *8*, 716. [Хим. физика **2014**, *33*(10), 62.]

- Vereshchagin, L. I.; Verkhozina, O. N.; Pokatilov, F. A.; Proidakov, A. G.; Kizhnyayev, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, *46*, 206. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 255.]
- (a) Kizhnyayev, V. N.; Golobokova, T. V.; Pokatilov, F. A.; Vereshchagin, L. I.; Estrin Y. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 682. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 682.] (b) Ghule, V. D.; Radhakrishnan, S.; Jadhav, P. M.; Tewari, S. P. *E-J. Chem.* **2012**, *9*, 583.
- (a) Malkov, G. V.; Shastin, A. V.; Estrin, Ya. I.; Badamshina, E. R.; Mikhailov, Yu. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 1940. [Изв. АН, Сер. хим. **2011**, 1907.] (b) Malkov, G. V.; Shastin, A. V.; Estrin, Y. I.; Badamshina, E. R.; Mikhailov, Y. M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2008**, *33*, 431. (c) Petrov, A. O.; Malkov, G. V.; Karpov, S. V.; Shastin, A. V.; Bakeshko, A. V. *Key Eng. Mater.* **2019**, *816*, 151. (d) Malkov, G. V.; Lodygina, V. P.; Shastin, A. V.; Estrin, Ya. I.; Badamshina, E. R.; Mikhailov, Yu. M. *Polym. Sci., Ser. B* **2007**, *49*, 301. [Высокомолекуляр. соединения, Сер. В **2007**, *49*, 2211.]
- Михайлов, Ю. М.; Ганина, Л. В.; Малков, Г. В.; Калмыков, Ю. Б.; Эстрин, Я. И.; Бадамшина, Э. Р. *Военные и спецхимия* **2007**, *3*, 29.
- Chioua, M.; González-Camuñas, A.; Catarozzo, Maria T.; Alcaro, S.; Ortuso, F.; Yáñez, M.; Marco-Contelles, J. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 8334.
- Zimmerman, S. C.; Luu, L. M.; Nguyen, L. T. T. WO Patent 2016023039 A1 20160211.
- Albin, T. J.; Tom, J. K.; Manna, S.; Gilkes, A. P.; Stetkevich, S. A.; Katz, B. B.; Supnet, M.; Felgner, J.; Jain, A.; Nakajima, R.; Jasinskas, A.; Zlotnik, A.; Pearlman, E.; Davies, D. H.; Felgner, P. L.; Burkhardt, A. M.; Esser-Kahn, A. P. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1137.
- Martínez-Triana, Y. M.; Whelan, R.; Finn, M. G.; Díaz, D. D. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600579.
- Armelin, E.; Whelan, R.; Martínez-Triana, Y. M.; Aleman, C.; Finn, M. G.; Díaz, D. D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4231.
- (a) Fatona, A.; Berry, R. M.; Brook, M. A.; Moran-Mirabal, J. M. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2424. (b) Patra, S.; Kozura, B.; Huang, A. Y.-T.; Enciso, A. E.; Sun, X.; Hsieh, J.-T.; Kao, C.-L.; Chen, H.-T.; Simanek, E. E. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3808. (c) Banerjee, R.; Pace, N. J.; Brown, D. R.; Weerapana, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2497. (d) Shannon, D. A.; Banerjee, R.; Webster, E. R.; Bak, D. W.; Wang, C.; Weerapana, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3330. (e) Gastaminza, P.; Chisari, F. V.; Pitram, S. M.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Krasnova, L. B.; Dong, J. WO Patent 2010014744 A1 20100204.
- Mannion, J. C.; Dax, S. L.; Golder, F. J.; Macintyre, D. E.; McLeod, J.; Ozola, V.; Suna, E.; Shubin, K.; Mencil, J. J.; Peng, S. X. WO Patent 2014078575 A2 20140522.
- Brechbühler, H. U.; Bosshard, R.; Berrer, D. US Patent 4000272.