

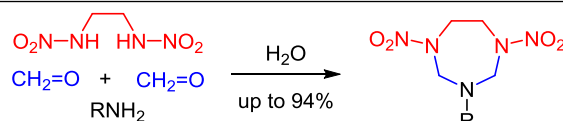
Синтез и строение 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов

Павел С. Грибов¹, Дмитрий Ф. Франк^{1,2}, Анфиса Д. Гетманова^{1,2},
Кирилл Ю. Супоницкий¹, Алексей Б. Шереметев^{1*}

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: sab@ioc.ac.ru

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва 125047, Россия

Поступило 9.07.2022
Принято после доработки 27.08.2022



Усовершенствован метод конденсации этилендинитрамина с алифатическими аминами и формальдегид, приводящий к образованию 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов. Строение полученных 1,3,5-триазепанов изучено мультядерным ЯМР и РСА.

Ключевые слова: нитраминаы, 1,3,5-триазепаны, РСА, четырехкомпонентная реакция Манниха, ЯМР.

Первое сообщение о получении *N*-нитропроизводных 1,3,5-триазепана (называемых также гексагидро-1,3,5-триазепинами и 1,3,5-триазапептанами) было опубликовано в 1949 г.¹ В последующие годы библиотека этих производных была расширена.^{2–6} В зависимости от вводимых функциональных групп эти циклические нитраминаы рассматривались как биологически активные соединения^{5–7} или же как энергоёмкие соединения и полупродукты для их синтеза.^{8,9}

Несмотря на то что работы с этими соединениями ведутся более 70 лет, в описании их строения спектральными методами имеется множество пробелов. Следует отметить, что присутствие гетероатомов в контуре этого цикла затрудняет определение его конформации стандартными методами ЯМР. Рентгеноструктурный анализ, который позволяет однозначно описать строение 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов, ранее был проведен лишь для единственного моноциклического соединения **1**¹⁰ и трех бициклических производных **2**,¹¹ **3**,¹² и **4**¹³ (рис. 1). Семичленные циклы соединений **1–4** имеют конформацию несколько искаженного "кресла". При этом у соединения **1** в одной плоскости лежат атомы N-2, N-3, C-2 и C-4, тогда как в триазепановом цикле соединений **2–4** плоскости составляют другие четыре атома – N-2, N-3, C-1 и C-4 (рис. 1, рис. S1–S4 в файле сопроводительных материалов).

Настоящее исследование направлено на восполнение дефицита спектральных и рентгеноструктурных данных для производных 1,5-динитро-1,3,5-триазепана.

Одной из динамично развивающихся методологий синтеза сложных органических соединений является

многокомпонентная конденсация, включающая три и более простых компонента.^{14–16} В ряду этих реакций заметное место занимает многокомпонентная реакция Манниха.¹⁷ Именно эта реакция лежит в основе подхода к получению 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепана.

Ранее было показано, что конденсация этилендинитрамина **5**^{1–6} с алифатическими аминами и водным раствором формальдегида приводит к образованию циклических оснований Манниха, 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов **6**. Было замечено, что основность аминов не влияет на направление реакции.² Нами показано, что оптимизация литературной методики, заключающаяся в подборе концентрации реагентов и их соотношения, позволяет повысить как выходы, так и чистоту продукта-сырца, выпадающего в осадок из

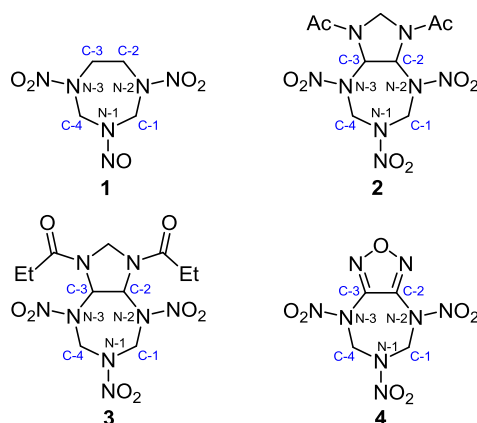
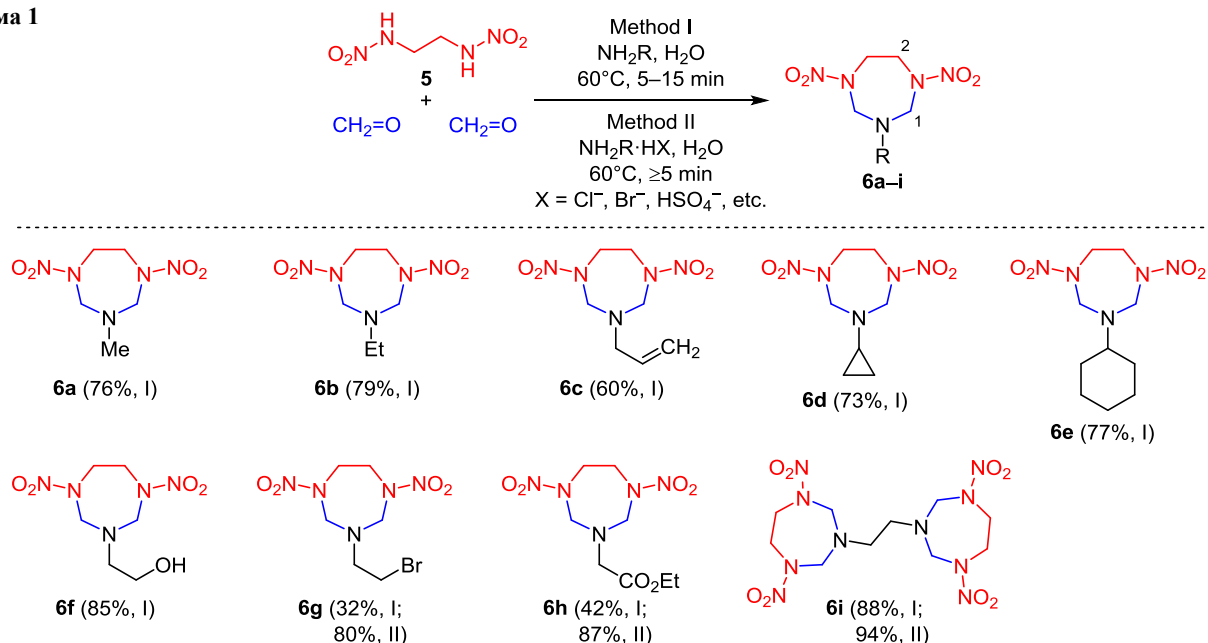


Рисунок 1. Производные 1,5-динитро-1,3,5-триазепана, исследованные РСА.^{10–13}

Схема 1

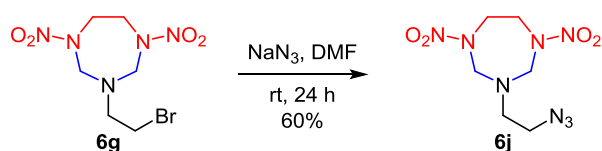


реакционного раствора. Конденсация проходит в воде при 60°C не более 15 мин. В реакцию вступают линейные и циклические первичные алкиламины, а также алкиламины, включающие различные функциональные группы, приводя к целевым триазепанам **6** (схема 1, метод I). Эта реакция, вероятно, контролируется термодинамическими факторами, обеспечиваемыми формированием устойчивой циклической структуры. Различия в выходах обусловлены частичной растворимостью продуктов **6a–i** в реакционной среде, которая меняется в зависимости от типа заместителя.

Более удобной и эффективной оказалась реакция, в которой использовались не сами амины, а их соли (метод II). В процессе реакции анион соли (Cl^- , Br^- , HSO_4^- и др.) связывается специально вводимым основанием. Хотя в качестве основания пригодны и неорганические основания (NaOH , KOH , K_2CO_3 и т. п.), применение триэтиламина обеспечивает получение наиболее чистого продукта. Так, например, если из гидрохлорида этилового эфира глицина выделить свободное основание, а затем ввести его в реакцию, выход продукта **6h** снижается более чем вдвое.

Атом брома в соединении **6g** может быть замещен при действии нуклеофилов. Так, при обработке азидом натрия в растворе ДМФА был получен азид **6j** (схема 2). Выход чистого продукта составляет 60%, что несколько выше, чем в ранее описанном подходе, где в качестве исходного использовалось соединение, содержащее вместо брома тозилосигруппу (выход соединения **6j** составлял 54%).⁴

Схема 2



Триазепаны **6a–j** представляют собой бесцветные кристаллические соединения, хорошо растворимые в полярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА, MeCN, EtOAc), хуже – в хлорорганических растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), плохо растворимы в воде (за исключением соединения **6f**) и неполярных растворителях (гексан, петролейный эфир, CCl_4). Их структуры подтверждены спектральными методами.

Симметричный характер замещения 1,3,5-триазепанового цикла упрощает спектральную картину, сокращая вдвое количество характеризующих его сигналов. Спектры ЯМР ^1H полностью соответствуют приписанным структурам. Так, сигнал (1- CH_2) метиленового звена, расположенного между двумя атомами азота в цикле, фиксируется при 5.12–5.18 м. д. Сигналы протонов звена CH_2CH_2 триазепанового цикла наблюдаются в более сильном поле в области 4.19–4.25 м. д. (2- CH_2) как единый синглет.

В спектре ЯМР ^{13}C 1,3,5-триазепанового цикла имеется два характеристичных сигнала. Так, атом углерода C-1, расположенный между двумя атомами азота в цикле, имеет химический сдвиг в области 66.9–68.9 м. д. Сигнал другого атома углерода (C-2), составляющий звено CH_2CH_2 триазепанового цикла, находится в более сильном поле, при 46.4–46.9 м. д.

Атомы азота нитрогрупп ясно видны в спектре ЯМР ^{14}N , где фиксируется узкий синглет в области от –27.9 до –30.1 м. д.

В ИК спектрах N,N' -динитропроизводных **6a–j** характер поглощения как в области $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, так и в области $\sim 1275 \text{ cm}^{-1}$, обусловленный присутствием нитраминогрупп,¹⁸ для большинства соединений представлен серией полос. Мультиплетность, вероятно, обусловлена конформационной гибкостью семичленного цикла.

Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что каркас молекул соединений **6a,d,j** имеет

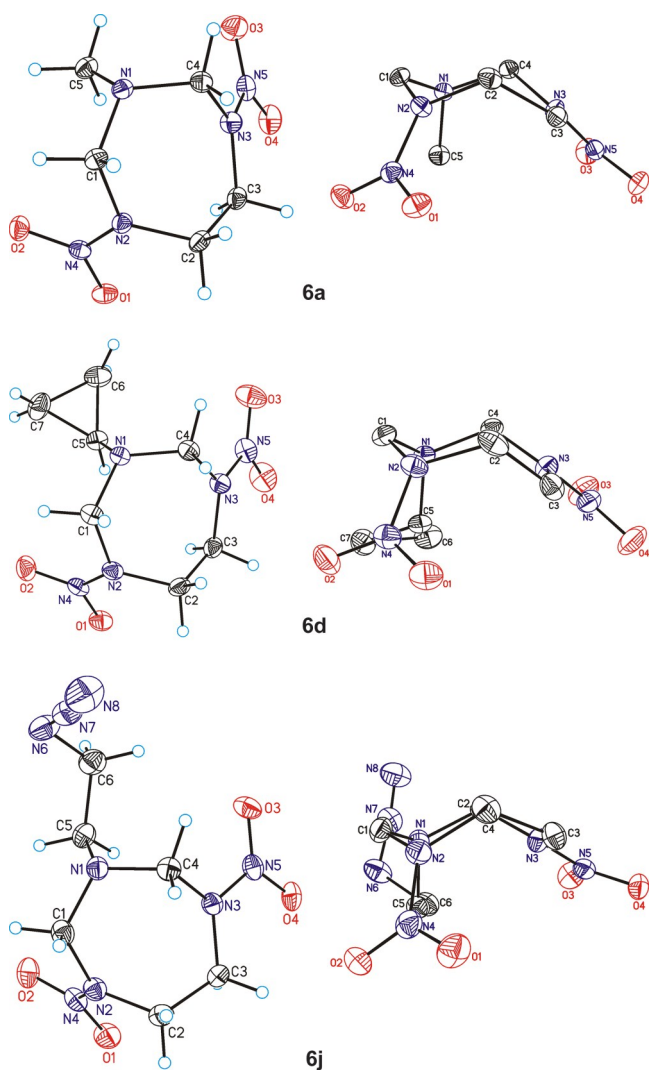


Рисунок 2. Молекулярные структуры соединений **6a,d,j** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Справа показан вид этой же молекулы (вид спереди), дающий наглядное отображение конформации цикла (атомы водорода опущены).

схожее строение. Семичленный цикл имеет конформацию несколько искаженного "кресла", два атома азота которого, N-1,2, несущие алкильный заместитель и заместитель NO₂ соответственно, а также два атома углерода C-2,4, лежат практически в одной плоскости (рис. 2).

В соединениях **6a,d,j** атомы азота N-2,3, связанные с нитрогруппами, характеризуются практически плоской геометрией (сумма валентных углов близка к 360°), в то время как атом N-1, несущий алкильный фрагмент, имеет промежуточное строение между плоской и пирамидальной геометрией (табл. 1). Это может объясняться наличием сопряжения в фрагменте N–NO₂.

В молекулах **6a,j** эндоциклические связи N(1)–C близки и короче экзоциклической связи N(1)–C(5). С другой стороны, для молекулы **6d**, несущей циклопропильный заместитель, распределение связей при атоме N-1 иное (табл. 1) При этом длины внутрициклических связей N–C при атомах N-2,3, связанных с

Таблица 1. Основные геометрические параметры молекул **6a,d,j** по данным PCA.

Параметр	Соединение		
	6a	6b	6j
Сумма углов при атоме азота, град.			
N-1	343.5(3)	343.3(2)	344.9(4)
N-2	358.3(3)	355.0(2)	356.8(4)
N-3	359.7(3)	358.8(2)	359.5(4)
Длина связи, Å			
N(1)–C(1)	1.4383(15)	1.4427(13)	1.439(2)
N(1)–C(4)	1.4390(15)	1.4465(13)	1.442(2)
N(1)–C(5)	1.4638(15)	1.4420(13)	1.470(2)
N(2)–C(1)	1.4783(14)	1.4807(13)	1.476(2)
N(2)–C(2)	1.4621(14)	1.4605(13)	1.465(2)
N(2)–N(4)	1.3556(13)	1.3587(13)	1.358(2)
N(3)–C(3)	1.4742(15)	1.4708(13)	1.471(2)
N(3)–C(4)	1.4868(14)	1.4793(13)	1.481(2)
N(3)–N(5)	1.3515(15)	1.3559(12)	1.353(2)

нитрогруппами, различны. Более длинной оказывается та связь N–C, атом углерода которой в большей степени выходит из плоскости фрагмента N–NO₂. Отмеченные детали экспериментально зафиксированного распределения длин связей согласуются с рассчитанными для изолированных молекул (файл сопроводительных материалов, табл. S1 и S2, описание расчетов дано ниже). Это дает основание полагать, что геометрия рассматриваемых молекул в значительной мере определяется совокупностью внутримолекулярных взаимодействий, наиболее значимым из которых, по-видимому, является эффект сопряжения в фрагменте N–NO₂.

Анализ приведенных здесь экспериментальных данных с учетом ранее известной информации позволяет сформулировать ряд вопросов, связанных со строением 3,6-динитро-1,3,6-триазепанового каркаса.

1. Какая конформация является наиболее устойчивой?
2. Насколько велика разница в энергии между конформациями?
3. Зависит ли наблюдаемая конформация от заместителя при атоме N-1?

Для ответа на поставленные вопросы мы провели квантово-химические расчеты молекул **1, 6a,d,j** используя в качестве начальной геометрии триазепанового цикла все три экспериментально обнаруженные конформации. Для удобства обозначим конформации как K1 (соединения **6a,d,j**), K2 (соединение **1**) и K3 (соединения **2–4**). Расчеты проводили по программе Gaussian¹⁹ в приближение M052X/aug-cc-pvtz, использованном нами ранее для анализа структурных и энергетических характеристик полинитросоединений и гетероциклов.^{20–23}

Как оказалось, оптимизация геометрии в расчетах, где в качестве начальной конформации использовалась K3, приводят к структурам с конформацией K1 или K2.

Таблица 2. Относительные энергии (ккал/моль) конформеров K1 и K2 для молекул соединений **1**, **6a,d,j**

Конформация	Соединение			
	6a	6d	6j	1
K1	0	0	0	4.6
K2	1.4	2.4	2.9	0

Это означает, что K3 является неустойчивой конформацией для производных 1,5-динитро-1,3,5-триазепана и может реализовываться только при наличии конформационных ограничений, например при аннелировании по связи C(2)–C(3) второго цикла, как в соединениях **2–4**. При расчетах, которые стартуют как из конформации K1, так и из конформации K2, конформации всех четырех моноциклических молекул в ходе оптимизации не изменяются. Все восемь полученных конформеров соответствуют минимумам энергии, что подтверждается отсутствием мнимых частот. Проведенные расчеты позволили сравнить энергии конформаций K1 и K2 для соединений **1**, **6a,d,j** (табл. 2).

Как ясно видно по табл. 2, разница в энергиях конформеров K1 и K2 соединений **6a,d,j** не превышает 3 ккал/моль, причем конформация K1, наблюдаемая экспериментально, энергетически более выгодна. Сравнительный анализ молекулярных геометрий этих соединений также не указывает на какие-либо заметные изменения (файл сопроводительных материалов, табл. S1 и S2). Лишь атом N-3 в конформации K2 имеет слегка более пирамидальное строение. Различие в конформационных энергиях соединения **1** более заметное. Более выраженным оказывается и разница в длинах связей (табл. S1 и S2). В особенности следует отметить значительное удлинение связи N–N в фрагменте N–N=O (с 1.318 до 1.335 Å), что соответствует снижению сопряжения при переходе от конформации K2 (наблюдаемой экспериментально) к конформации K1. Это, по-видимому, и оказывает более заметное влияние на различие в конформационных энергиях.

Таким образом, строение изученных соединений в кристалле определяется в большей степени взаимодействиями внутри молекул. Учитывая небольшое различие в конформационных энергиях для соединений **1**, **6a,d,j** можно ожидать образования конформационных полимеров.

В заключение отметим, что усовершенствованный метод синтеза 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов позволил расширить круг этих соединений. Собранный коллекция спектральных характеристик (ИК спектры, спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N), рентгеноструктурное исследование трех 1,3,5-триазепанов, а также привлечение расчетных методов для оценки конформационных особенностей их строения создало надежную базу для облегчения идентификации соединений этого типа.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker ALPHA в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{14}N зарегистрированы на спектрометре Bruker

AM-300 (300, 75 и 22 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – остаточные сигналы недегидрированного ДМСО (δ 2.50 м. д. для ядер ^1H и δ 39.5 м. д. для ядер ^{13}C). Для спектров ЯМР ^{14}N внешний стандарт – MeNO_2 (δ 0 м. д.). Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer Series II 2400. Температуры плавления определены в плавильном блоке Gallenkamp и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Sorbfil 60 F₂₅₄.

Коммерческие первичные амины и их соли использованы без дополнительной очистки. Этилендинитрамин **5** синтезирован по литературной методике.²⁴

Синтез триазепанов 6a–i из первичных аминов (общая методика). Метод I. Перемешиваемую суспензию 1.5 г (10.0 ммоль) этилендинитрамина **5** и 1.3 мл (22.0 ммоль) 35% водного раствора формальдегида в 30 мл H_2O нагревают до 60°C и выдерживают при этой температуре до гомогенизации (~5 мин). К образовавшемуся раствору добавляют 10.0 ммоль амина и выдерживают до завершения реакции (5–15 мин, контроль методом ТСХ, элюент $\text{CCl}_4\text{–MeCN}$, 3:1). Реакционную смесь охлаждают до 20°C. Выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают 5 мл холодной H_2O , 5 мл холодного EtOH, 5 мл холодного Et_2O и перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

Синтез триазепанов 6g–i из солей первичных аминов (общая методика). Метод II. Перемешиваемую суспензию 1.5 г (10.0 ммоль) этилендинитрамина **5** и 1.3 мл (22.0 ммоль) 35% водного раствора формальдегида в 30 мл H_2O нагревают до 60°C и выдерживают при этой температуре до гомогенизации (~5 мин). К образовавшемуся раствору по каплям добавляют раствор 10.0 ммоль соли амина и 1.01 г (10.0 ммоль) Et_3N в 5 мл H_2O . Далее обрабатывают по методу I.

3-Метил-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (6a). Выход 1.56 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 144–145°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 156°C²), R_f 0.3 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3042, 2962, 1518, 1499, 1467, 1436, 1392, 1349, 1318, 1299, 1250, 1235, 1050, 1000, 953. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.38 (3H, с, CH_3); 4.22 (4H, с, 2- CH_2); 5.12 (4H, с, 1- CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 37.2; 46.3 (C-2); 68.9 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.3.

1,5-Динитро-3-этил-1,3,5-триазепан (6b). Выход 1.73 г (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 159–160°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 138–140°C²), R_f 0.25 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3041, 2984, 2943, 1502, 1395, 1305, 1266, 1175, 1071, 958, 900, 703. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3); 2.60 (2H, к, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 4.19 (4H, с, 2- CH_2); 5.16 (4H, с, 1- CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 12.9; 43.5; 46.8 (C-2); 67.5 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.6.

3-Аллил-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (6c). Выход 1.39 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 127–128°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), R_f 0.4 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3036, 3001, 2977, 1506, 1469, 1311, 1293, 1269, 1234, 1166, 1131, 961, 939, 888, 758, 714. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.25 (2H, д, $J = 6.1$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (4H, с, 2- CH_2); 5.16 (4H, с, 1- CH_2); 5.20 (2H, д, $J = 6.1$,

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.71–5.84 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.4 (C-2); 51.9; 67.2 (C-1); 118.4; 133.6. Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.9. Найдено, %: С 36.60; Н 5.72; N 30.14. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: С 36.36; Н, 5.67; N 30.29.

1,5-Динитро-3-циклопропил-1,3,5-триазепан (6d).

Выход 1.69 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 173–175°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 137–175°C³), R_f 0.3 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3030, 3011, 1504, 1473, 1298, 1266, 1172, 991, 942, 900, 758, 712. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.51–0.58 (4H, м, 2CH_2); 1.90–1.96 (1H, м, NCH); 4.25 (4H, с, 2-CH_2); 5.15 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 8.5; 30.7; 46.9 (C-2); 67.9 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.8.

1,5-Динитро-3-циклогексил-1,3,5-триазепан (6e).

Выход 2.1 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 125–126°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 127°C¹), R_f 0.35 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2953, 2929, 2861, 1526, 1482, 1464, 1306, 1273, 950, 687, 575. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.99–1.25 (5H, м) и 1.52–1.69 (5H, м, 5CH_2); 2.67–2.73 (1H, м, NCH); 4.17 (4H, с, 2-CH_2); 5.15 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 25.6; 31.6; 46.9 (C-2); 59.1; 66.9 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –30.1.

2-(1,5-Динитро-1,3,5-триазепан-3-ил)этанол (6f).

Выход 1.99 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 106–107°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 104–105°C²), R_f 0.15 ($\text{CCl}_4\text{–MeCN}$, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3412, 3063, 2963, 1518, 1469, 1310, 1291, 1271, 1240, 952, 941, 889, 720. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.67 (2H, т, $J = 6.0$, CH_2OH); 3.49 (2H, т, $J = 5.9$, NCH_2CH_2); 4.20 (4H, с, 2-CH_2); 5.16 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.9 (C-2); 51.9; 58.5; 68.5 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.5.

3-Бромэтил-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (6g). Выход 0.95 г (32%, метод I), 2.38 г (80%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 126–128°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), R_f 0.4 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3036, 3009, 1514, 1471, 1398, 1318, 1300, 1274, 1246, 1231, 1000, 952, 721. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.03 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2Br); 3.62 (2H, т, $J = 6.6$, CH_2CH_2); 4.21 (4H, с, 2-CH_2); 5.17 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 31.2; 46.9 (C-2); 51.2; 67.8 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.5. Найдено, %: С 24.09; Н 3.97; N 23.60. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_4$. Вычислено, %: С 24.18; Н 4.06; N 23.49.

Этил-2-(1,5-динитро-1,3,5-триазепан-3-ил)ацетат (6h). Выход 1.16 г (42%, метод I), 2.41 г (87%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 136–137°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 135–136°C⁵), R_f 0.35 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3030, 3012, 2981, 1742, 1518, 1324, 1303, 1275, 1246, 1203, 1164, 979, 759. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.16 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3); 3.74 (2H, с, NCH_2CO); 4.02 (2H, к, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 4.22 (4H, с, 2-CH_2); 5.18 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.4; 46.9 (C-2); 53.5; 60.9; 68.0 (C-1); 170.9. Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –27.9.

1,2-Бис(1,5-динитро-1,3,5-триазепан-3-ил)этан (6i).

Выход 1.77 г (88%, метод I), 1.92 г (94%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–221°C (MeCN) (т. пл. 202–204°C²⁵), R_f 0.15 ($\text{CCl}_4\text{–MeCN}$, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3009, 1513, 1495, 1471, 1395, 1339, 1308, 1283, 1249, 1158, 953, 716. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.79 (4H,

с, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.20 (4H, с, 2-CH_2); 5.15 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.6; 46.9 (C-2); 68.1 (C-1).

3-(2-Азидоэтил)-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (6j).

Смесь 1.49 г (5.0 ммоль) соединения **6g** и 0.98 г (15.0 ммоль) NaN_3 в 10 мл безводного ДМФА перемешивают при 20°C в течение 24 ч. Затем реакционную смесь выливают в 100 мл H_2O , выпавший осадок отфильтровывают, промывают H_2O , высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из MeOH . Выход 0.78 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 102–104°C (т. пл. 115–117°C⁴), R_f 0.35 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3035, 3013, 2973, 2160, 2111, 2081, 1637, 1513, 1470, 1457, 1396, 1313, 1288, 1267, 1239, 1167, 1071, 1054, 1020, 987, 950, 889, 810, 795, 758, 708. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.85 (2H, т, $J = 11.6$, CH_2N_3); 3.46 (2H, т, $J = 11.6$, CH_2CH_2); 4.22 (4H, с, 2-CH_2); 5.18 (4H, с, 1-CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 46.9 (C-2); 48.1; 48.8; 67.8 (C-1). Спектр ЯМР ^{14}N , δ , м. д.: –28.8 (NO_2). Найдено, %: С 27.75; Н 4.67; N 42.99. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 27.69; Н 4.65; N 43.06.

Рентгеноструктурный анализ соединений 6a,d,j

проведен на дифрактометре APEX II CCD ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 120K. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2_{hkl} . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездник".

Кристаллы **6a** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$) триклинные, пространственная группа $P1$: a 6.4413(3), b 6.4716(3), c 10.8158(5) Å ; α 76.688(2), β 82.944(2), γ 74.698(2)°; V 422.27(3) Å^3 ; Z 2, M 205.19; $d_{\text{выч}}$ 1.614 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$. wR_2 0.0978 рассчитан по F^2_{hkl} для всех 2028 независимых отражений с $2\theta < 56.0^\circ$ (GOF 1.143, R 0.0346 рассчитан по F_{hkl} для 1666 отражений с $I > 2\sigma(I)$).

Кристаллы **6d** ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$) моноклинные, пространственная группа $P2_1/n$: a 7.7740(5), b 12.1392(7), c 11.4727(7) Å ; β 109.597(2)°; V 1019.97(11) Å^3 ; Z 4; M 231.22; $d_{\text{выч}}$ 1.506 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$. wR_2 0.1024 рассчитан по F^2_{hkl} для всех 2674 независимых отражений с $2\theta < 57.7^\circ$ (GOF 1.131, R 0.0356 рассчитан по F_{hkl} для 2118 отражений с $I > 2\sigma(I)$).

Кристаллы **6k** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_4$) триклинные, пространственная группа $P1$: a 6.2018(8), b 8.9288(12), c 10.6645(14) Å ; α 108.651(4), β 91.584(4), γ 99.920(4)°; V 548.99(13) Å^3 ; Z 2; M 260.24; $d_{\text{выч}}$ 1.574 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$. wR_2 0.0908 рассчитан по F^2_{hkl} для всех 2238 независимых отражений с $2\theta < 52.8^\circ$ (GOF 1.089, R 0.0371 рассчитан по F_{hkl} для 1645 отражений с $I > 2\sigma(I)$).

Полные данные РСА соединений **6a,d,j** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2184534, CCDC 2184533 и CCDC 2184535 соответственно).

Файл сопроводительных материалов, содержащий физико-химические характеристики продуктов, геометрические параметры молекул и их общий вид в разных ракурсах, а также спектры ЯМР, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>

Список литературы

1. Chapman, F.; Owston, P. G.; Woodcock, D. *J. Chem. Soc.* **1949**, 1648.
2. Makarov, N. V.; Dudinskaya, A. A.; Novikov, S. S.; Khmel'nitskii, L. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1967**, 1759.
3. Mikovskyy, D.; Vojtech, A.; Korinek, J.; Dosoudil, T.; Lycka, J. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1992**, 17, 313.
4. Medvedeva, A. S.; Safronova, L. P.; Demina, M. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 10, 1581.
5. Strycker, S. J. US Patent 3280107.
6. Strycker, S. J. US Patent 3657222.
7. Fridman, A. L.; Zalesov, V. S.; Kon'shina, L. O.; Plaksina, A. N.; Bargteil, B. A.; Kravtynskaya, L. V.; Rubinshtein, L. M. *Pharm. Chem. J.* **1976**, 10, 1504.
8. Wright, G. S.; Myers, G. F. *Can. J. Res., Sect. B* **1949**, 27, 489.
9. Frankel, M. B. US Patent 3228929.
10. Pickering, M.; Rylance, J.; Small, R. W. H.; Stubbley, D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, B47, 782.
11. Gilardi, R.; Flippen-Anderson, J. L.; George, C. F. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, C48, 1872.
12. Flippen-Anderson, J. L.; George, C.; Gilardi, R. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, C48, 1530.
13. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu.; Tartakovsky, V. A. *Mendeleev. Commun.* **2010**, 20, 249.
14. Chebanov, V. A.; Desenko, S. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 566.
15. Zhang, W.; Yi, W.-B. *Pot., Atom, and Step Economy (PASE) Synthesis*; Springer: Cham, 2019.
16. Nenajdenko, V. G. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, 89, 1274.
17. Allochio Filho, J. F.; Lemos, B. C.; de Souza, A. S.; Pinheiro, S.; Greco, S. J. *Tetrahedron* **2017**, 73, 6977.
18. Шляпочников, В. А. *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*; Йошкар-Ола, 2007, 2-е изд., с. 139.
19. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, 2004.
20. Suponitsky, K. Yu.; Smol'yakov, A. F.; Ananyev, I. V.; Khakhalev, A. V.; Gidaspov, A. A.; Sheremetev, A. B. *ChemistrySelect* **2020**, 5, 14543.
21. Suponitsky, K. Yu.; Fedyanin, I. V.; Karnoukhova, V. A.; Zalomlenkov, V. A.; Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Sheremetev, A. B. *Molecules* **2021**, 26, 7452.
22. Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Semyakin, S. S.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B. *Chem.–Asian J.* **2019**, 14, 4255.
23. Dmitrienko, A. O.; Karnoukhova, V. A.; Potemkin, A. A.; Struchkova, M. I.; Kryazhevskikh, I. A.; Suponitsky, K. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 532.
24. Zharkov, M. N.; Kuchurov, I. V.; Fomenkov, I. V.; Tartakovsky, V. A.; Fedyanin, I. V.; Zlotin, S. G. *Synthesis* **2017**, 1103.
25. Novikov, S. S.; Dudinskaya, A. A.; Makarov, N. V.; Khmel'nitskii, L. I. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1967**, 8, 1755.