

УДК 547.77

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРААЦЕТИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

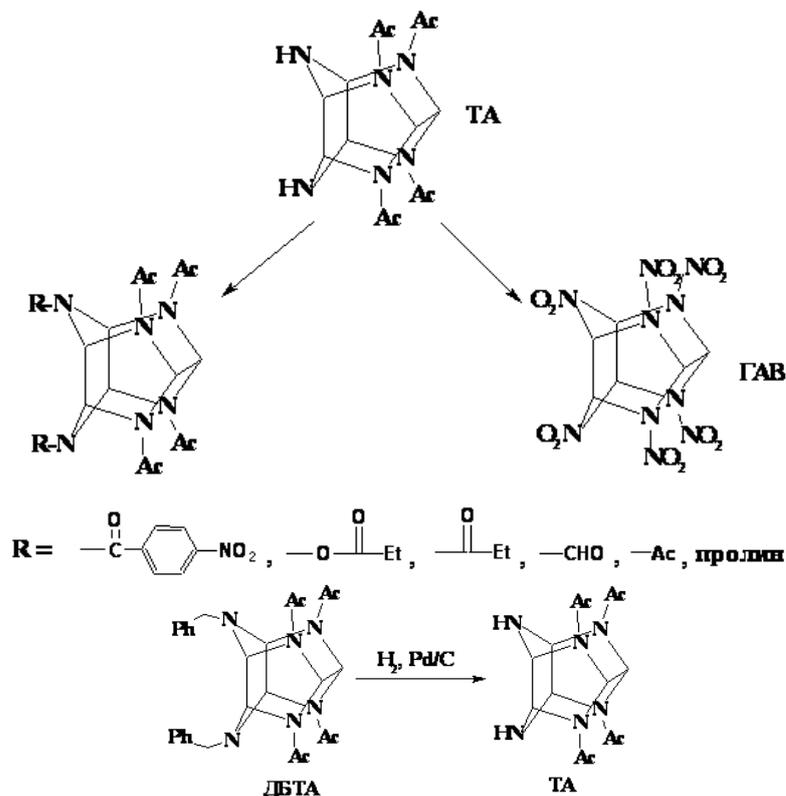
С.В. Сысолятин, В.В. Малыгин

Определены оптимальные условия процесса получения 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана каталитическим гидрогенолизом 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана в среде уксусной кислоты. Наилучшие результаты получены при проведении процесса в 50 % - ной уксусной кислоте, при давлении водорода 5 кгс/см², температуре 70 – 75 °С и использовании в качестве катализатора 5 % Pd/C

Ключевые слова: тетраацетилгексаазаизовюрцитан, каталитический гидрогенолиз.

2,6,8,12-Тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (тетраацетилгексаазаизовюрцитан, ТА) является промежуточным продуктом в синтезе 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20, ГАВ) – мощного взрывчатого соединения нового поколения. Кроме того, в последнее время широко исследуется биологическая активность производных тетраацетилгексаазаизовюрцитана. Расчеты по программе PASS показывают, что различные соединения, имеющие в своем составе гексаазаизовюрцитановый каркас могут использоваться как лекарственные средства. Некоторые соединения уже проходят доклинические испытания. В связи с этим

назрела необходимость в усовершенствовании методов синтеза ТА с целью снижения трудоемкости и себестоимости его производства. Основным методом получения ТА является каталитический гидрогенолиз 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ДБТА) в среде различных растворителей [1, 2]. Недостатками описанных методов являются использование дорогостоящих растворителей для проведения реакции гидрогенолиза и выделения готового продукта, а также большой расход (70 % от массы субстрата) катализатора, в качестве которого использовался дорогостоящий 10 % - ный палладий на угле.



Цель нашей работы – оптимизация процесса получения ТА каталитическим гидрогенолизом ДБТА в уксусной кислоте с использованием в качестве катализатора 5 %- ного палладия на угле. Поставленная задача решается определением оптимальной концентрации уксусной кислоты и массы катализатора, а также выбором температурного режима проведения гидрогенолиза.

Эксперименты проводили в автоклаве объемом 300 мл с магнитной мешалкой и системой подачи водорода. Скорость прохождения реакции определяли по скорости поглощения водорода. Температуру в автоклаве поддерживали с помощью масляной бани.

Для определения оптимальной концентрации уксусной кислоты была проведена следующая серия экспериментов. В автоклав загружали ДБТА, катализатор (10 % от веса ДБТА) и уксусную кислоту (6 мл на 1 г ДБТА), набирали водород до давления 5 кгс/см² и включали перемешивание. Реакцию вели при температуре 50 °С. Кривые скорости поглощения водорода при использовании уксусной кислоты различной концентрации представлены на рисунке 1.

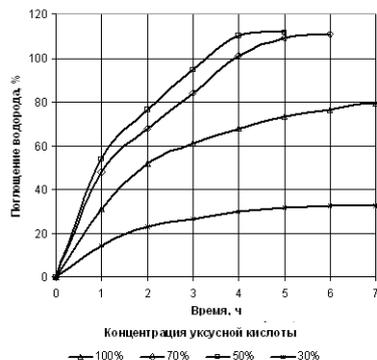


Рисунок 1 – Скорость поглощения водорода при использовании уксусной кислоты различной концентрации

По графикам скорости поглощения водорода видно, что проведение реакции в 50 %-ной уксусной кислоте является наиболее предпочтительным. Через четыре часа поглощение водорода составило 110 % от теории. Избыточные 10 % тратятся на активацию катализатора и побочные реакции. Выход ТА в этом случае составляет 90 %. При проведении гидрогенолиза в ледяной уксусной кислоте реакция замедляется и не доходит до конца из-за плохой растворимости ТА в уксусной кислоте. Наблюдается кристаллизация ТА в реакционной массе, что, по-видимому, препят-

ствует дальнейшему прохождению реакции. При проведении процесса в уксусной кислоте с концентрацией 30 % поглощение водорода останавливается на уровне 35 %, что объясняется низкой растворимостью ДБТА в сильно разбавленной кислоте.

Для оптимизации процесса по температуре реакцию проводили в 50%-ной кислоте (6 мл на 1 г ДБТА) и давлении 5 кгс/см². По кривым поглощения водорода видно (рисунок 2), что 70 °С является оптимальной температурой для проведения реакции. При увеличении температуры до 90 °С скорость гидрогенолиза увеличивается незначительно.

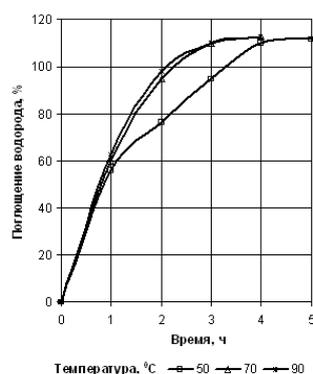


Рисунок 2 – Скорость поглощения водорода при проведении процесса в различных температурных режимах

Загрузка катализатора в количестве 10 % от массы субстрата оказалась наиболее оптимальной. Увеличение количества катализатора до 20–30 % от массы ДБТА нецелесообразно, так как при этом не наблюдается значительного увеличения скорости реакции и выхода целевого продукта.

При снижении давления водорода до 2–3 кгс/см² увеличивается продолжительность реакции до 5 часов. Проведение реакции при давлении выше 5 кгс/см² не оказывает существенного влияния на скорость процесса.

Таким образом, в ходе работы были определены оптимальные условия получения ТА каталитическим гидрогенолизом ДБТА в среде разбавленной уксусной кислоты. Проведение процесса в 50 %-ной уксусной кислоте (6 мл на 1 г ДБТА), использование в качестве катализатора 5 %- ного палладия на угле (10 % от веса ДБТА) при температуре 70 – 75 °С и давлении водорода 5 кгс/см² позволяет получить ТА с выходом 90 – 92 %.

Отдельными экспериментами было показано, что катализатор после промывки уксусной кислотой и водой может быть повторно

использован в реакции более 15 раз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе «Bruker AM-400», 400 Мгц (^1H) и 100 Мгц (^{13}C). ВЭЖХ проводилась на приборе «Agilent 1200» с УФ-детектором; колонка 2.1×150 мм, сорбент – «Zorbax SB-18», фр. 5 μm . Элюент MeCN–вода подкисленная 0,2 % H_3PO_4 .

Тетраацетилгексаазаизовюрцитан

В автоклав загружают 25 г ДБТА, 5 г 5 % Pd/C, 150 мл 50 % - ной уксусной кислоты. Автоклав закрывают, продувают 3 раза азотом и 2 раза водородом. Затем подают водород под давлением 5 кгс/см² и включают перемешивание. Реакцию проводят при температуре 70 – 75 °С в течение 3 часов. Затем катализатор отфильтровывают, а реакционную массу упаривают на роторном испарителе до вязкого состояния. К упаренной массе приливают 150 – 200 мл спирта и перемешивают 15 – 20 минут. Кристаллический продукт отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход ТА составляет 15 г (92%), чистота продукта 98 % (по ВЭЖХ). Тпл.=360 °С (с разложением). ^1H и ^{13}C ЯМР- спектры соответствуют литературным данным [1, 2]. Катализатор, промытый на фильтре горячей ук-

сусной кислотой и водой, используют повторно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2146676 Россия. Способ выделения производного гексаазаизовюрцитана, содержащего ацильную группу (варианты), способ получения тетраацилбис (арилметил)гексаазаизовюрцитана и способ получения тетраацетилгексаазаизовюрцитана / Тамоцу Кодама, Харуюки Миноура, Нобухи-за Мияке, Сецуо Ямамацу, Цутому Кацумата. - № заявки 98104124/04; заявлено 14.10.1997; опубл. 20.03.2000.

2. Пат. 6297373 США. Method for acylation hexakis(arylmethyl)hexaazaisowurtzitanе / N. Ishihara, T. Kodama, N. Miyake et al. - № заявки 09/508581; заявлено 14.10.1998; опубл. 02.10.2001.

Сысолятин Сергей Викторович, директор, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, dir@ipcet.ru, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, д.1.

Малыхин Валерий Викторович, кандидат химических наук, научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, astro-78@mail.ru, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, д.1.

УДК 547.416.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ ПРИМЕСЕЙ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРО-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

А.И. Калашников, С.В. Сысолятин, Н.В. Шеин

Методом ВЭЖХ установлен состав примесей 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана полученного нитрованием раствора 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана в уксусной кислоте. Методами кристаллизации и препаративной хроматографии выделен 2,4,6,8,10-пентанитро-12-окса-2,4,6,8,10-пентаазаизовюрцитан. Показана возможность очистки 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана кристаллизацией из 98 % азотной кислоты, ацетонитрила и диоксана.

Ключевые слова: ГАВ, CL-20, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан, 2,4,6,8,10-пентанитро-12-окса-2,4,6,8,10-пентаазаизовюрцитан.

Исходным соединением в синтезе и производстве одного из высокоэнергетических соединений 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетра-

цикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан, CL-20, ГАВ) является 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (ДБТА) [1-4]. Схема получения продукта приведена на рисунке 1.