

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

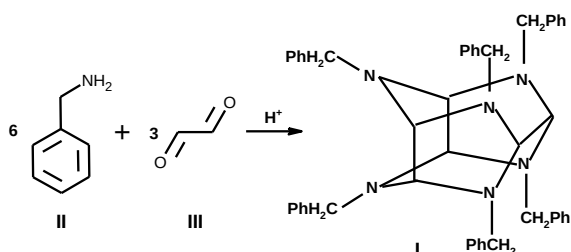
Ю.А. Крюков

Изучена зависимость выхода гексабензилгексаазаизовюрцитана от температуры и кислотности реакционной массы. Установлена возможность снижения расхода ацетонитрила за счет частичной замены свежего растворителя оборотными технологическими растворами.

Ключевые слова: гексабензилгексаазаизовюрцитан, бензиламин, глиоксаль, муравьиная кислота, ацетонитрил.

ВВЕДЕНИЕ

2,4,6,8,10,12-Гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (гексабензилгексаазаизовюрцитан) является исходным веществом для синтеза перспективного высокоэффективного взрывчатого вещества CL-20. Единственным промышленным методом получения гексабензилгексаазаизовюрцитана (I) в настоящее время является конденсация бензиламина (II) с глиоксальем (III). Реакция протекает в среде различных растворителей [1–3] в присутствии минеральных и органических кислот в качестве катализаторов [4, 5].



Согласно литературным данным, лучшие результаты были получены при проведении синтеза в водном растворе ацетонитрила в присутствии муравьиной кислоты при следующих мольных отношениях реагентов: II/III = 2,1; II/муравьиная кислота = 10–12. Процесс проводят при влажности ацетонитрила 10,5 % (по другим данным – 16 % [6]). Данные о температурном режиме синтеза I достаточно противоречивы: в одних случаях реакционную смесь перед началом дозировки раствора III рекомендуют охлаждать до 10 °С [6], в других – проводить синтез при температуре 18–20 °С, поддерживая нужную температуру непрерывным охлаждением реакционной массы [4]. Сведения о кислотном режиме процесса также нельзя считать однозначными. Так наряду с оптимальным количеством

муравьиной кислоты указывается [4] на необходимость предварительной корректировки pH реакционной смеси.

Ранее [7] было установлено влияние физико-химических свойств растворителя на выход I и показана возможность использования в качестве растворителя азеотропной смеси ацетонитрил – вода, что позволило существенно сократить расход ацетонитрила и снизить стоимость продукта.

Целью настоящего исследования является дальнейшее изучение физико-химических закономерностей синтеза I и путей снижения расхода растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований обнаружен максимум на температурной кривой выхода I (рисунок 1).

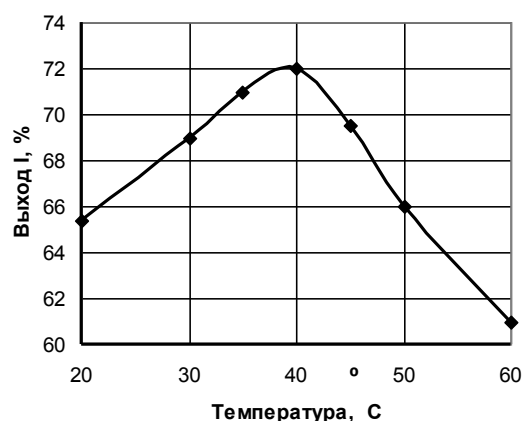


Рисунок 1 – Зависимость выхода I от температуры

При этом наибольшие значения выхода продукта реализуются при температуре 35–45 °С.

Кислотность реакционной массы изменяли, добавляя различное количество муравьиной кислоты. При этом выход I оставался стабильно высоким в широком диапазоне концентраций муравьиной кислоты (рисунок 2).

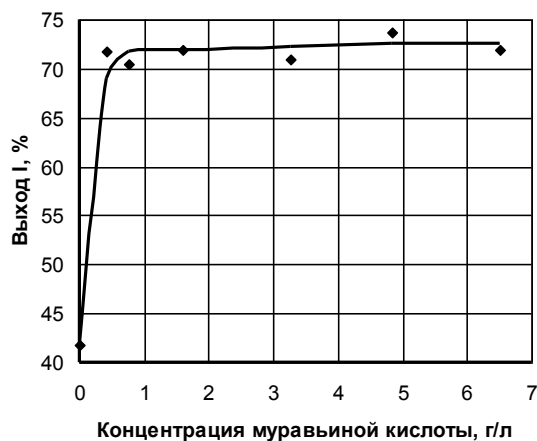


Рисунок 2 – Зависимость выхода I от кислотности реакционной массы

Заметное снижение выхода (42 %) было отмечено лишь при проведении синтеза без добавления муравьиной кислоты. Реакция в этом случае, вероятно, протекает за счет каталитического действия глиоксалево-й кислоты, содержащейся в исходном растворе III.

Несмотря на достигнутые ранее положительные результаты за счет использования азеотропной смеси, остаются другие возможности по снижению расхода ацетонитрила. Так в случае применения в качестве катализатора трифторуксусной кислоты опробовано многократное использование маточного раствора после синтеза без его регенерации [8]. Авторы указывают на уменьшение расходной нормы ацетонитрила до 3,276 кг/кг I. Однако в случае использования муравьиной кислоты этот технологический прием не привел к желаемому результату. Уже при повторном применении маточного раствора было отмечено весьма существенное снижение выхода продукта (63,5 %). Из других путей снижения расхода растворителя были проверены частичная замена свежего ацетонитрила отработанным растворителем и возможность использования промывных растворов.

Установлено, что добавление промывных растворов в количестве до 30 % от общего количества растворителя практически не влияет на выход I, чего нельзя сказать о применении отработанного растворителя. Добавление последнего в исходную реакционную смесь оказывает весьма существенное влияние на выход продукта. Полученные ре-

зультаты (рисунок 3) показывают, что, несмотря на тенденцию к снижению выхода I, представляется вполне допустимым использование отработанного растворителя в количестве до 25 % от общего объема без существенного снижения выхода продукта.

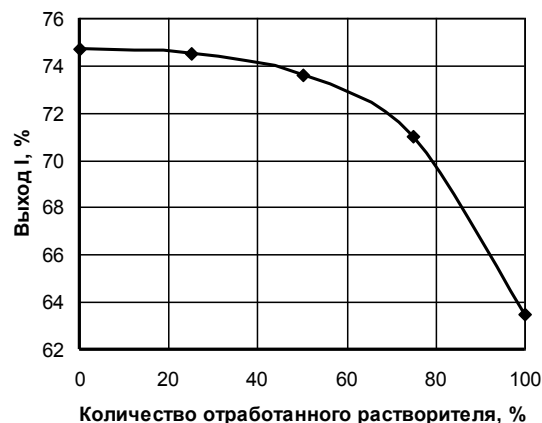


Рисунок 3 – Зависимость выхода I от количества отработанного растворителя

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектроскопию проводили на образцах продукта, предварительно высушенных до постоянной массы, в дисках с бромидом калия (0,3 мг вещества в 100 мг бромида калия) в области от 4000 до 600 см^{-1} . Для анализа использовали Фурье-спектрометр «ФТ-801» (Россия) со спектральным разрешением 0,5 см^{-1} . ЯМР-спектры продуктов получены на приборе «BrukerAvance^{III}NanoBay-400» (Германия). Элементный анализ соединения выполняли на элементном анализаторе «FlashEA 1112/CHNS-O» (Италия). Определение температуры плавления выполняли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на термоаналитическом комплексе «MettlerToledo» DSC-822^e (Швейцария).

Изучение зависимости выхода I от температуры

Опыт 1. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, оборудованную мешалкой, термометром, капельной воронкой и водяной баней, залили 151 мл ацетонитрила, 14 мл воды, 0,62 мл 88 %-й муравьиной кислоты и 17,5 мл II. В реакционную смесь при перемешивании в течение 1,5 ч из капельной воронки дозировали 11 г водного раствора 40 % III, не допуская подъема температуры выше 20 °С. Реакционную массу выдержали при 20 °С в течение 20 ч, после чего отфильтровали на вакуумной воронке, осадок на фильтре промыли ацетонитрилом и высушили в

вакуумном сушильном шкафу при 25 °С. Получили 11,72 г I (65,4 %). $T_{пл.}$ 149–152 °С. Найдено (%): С, 81.43; Н, 6.67; N, 12.01. $C_{48}H_{48}N_6$. Вычислено (%): С, 81.36; Н, 6.78; N, 11.86. ИК-спектр ν , cm^{-1} : 1600 (CN); 3020, 1490 ($CH_{аром}$); 2830, 1450 (CH). ЯМР-спектр 1H (δ , м.д.): д-3.59 (CH 2H), д-4.03 (CH 4H), т-4.09 (CH_2 8H), т-4.16 (CH_2 4H), д-7.22 (CH-ар 30H); ЯМР-спектр ^{13}C (δ , м.д.): 56.62, 57.29, 77.53, 80.94, 127.11, 128.51, 128.82, 129.76, 141.34.

Результаты синтеза I при других значениях температуры приведены в таблице 1.

Таблица 1 – выход I при разной температуре

№ опыта	Температура, °С	Выход I, %
2	30	68,8
3	35	71,2
4	40	72,0
5	45	69,4
6	50	66,1
7	60	61,0

Изучение зависимости выхода I от кислотности реакционной массы

Опыт 8. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, оборудованную мешалкой, термометром, капельной воронкой и водяной баней, залили 151 мл ацетонитрила, 14 мл воды, 0,76 г (0,62 мл) 88 %-й муравьиной кислоты и 17,5 мл II. В реакционную смесь при перемешивании в течение 1,5 ч из капельной воронки дозировали 11 г водного раствора 40 % III, не допуская подъема температуры выше 35 °С. Реакционную массу выдержали при 35 °С в течение 20 ч, после чего отфильтровали на вакуумной воронке, осадок на фильтре промыли ацетонитрилом и высушили в вакуумном сушильном шкафу при 25 °С. Получили 12,93 г I (72,1 %).

Результаты синтеза I при разной кислотности реакционной массы приведены в таблице 2.

Изучение влияния добавок отработанного растворителя на выход I

Опыт 15. В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, оборудованную мешалкой, термометром, капельной воронкой и водяной баней, залили 151 мл ацетонитрила, 14 мл воды, 0,76 г (0,62 мл) 88 %-й муравьиной кислоты и 17,5 мл II. В реакционную смесь при перемешивании в течение 1,5 ч из капельной воронки дозировали 11 г водного раствора

40 % III, не допуская подъема температуры выше 35 °С. Реакционную массу выдержали при 35 °С в течение 20 ч, после чего отфильтровали на вакуумной воронке, осадок на фильтре промыли ацетонитрилом и высушили в вакуумном сушильном шкафу при 25 °С. Получили 13,39 г I (74,8 %).

Следующие эксперименты проводили, добавляя в реакционную массу различное количество отработанного растворителя после предыдущих синтезов I. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 2 – выход I при разной кислотности реакционной массы

№ опыта	Количество муравьиной кислоты, г	Кислотность реакционной массы, г/л	Выход I, %
9	1,52	6,50	72,5
10	1,13	4,84	73,8
11	0,37	1,59	71,5
12	0,18	0,77	70,4
13	0,098	0,42	72,3
14	–	–	42,0

Таблица 3 – Выход I при использовании отработанного растворителя

№ опыта	Количество отработанного растворителя, %	Выход продукта, %
16	25	74,5
17	50	73,6
18	75	71,0
19	100	63,5

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований определен оптимальный температурный режим синтеза I.

Установлено, что процесс образования продукта протекает в широком диапазоне значений кислотности реакционной массы, при этом отмечено каталитическое действие глиоксалево́й кислоты.

Показана возможность частичной замены свежего растворителя оборотными технологическими растворами, что с учетом ранее

проведенных исследований [7] позволило сократить расход ацетонитрила до 2,5 кг/кг I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen, A. T. Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines / A.T. Nielsen, R.A. Nissan and D.J. Vanderah // J. Org. Chem. – 1990. – № 55. – P. 1459–1466.
2. Pat. 5,693,794 US, Caged polynitramine compound / A. T. Nielsen // 1998.
3. Crampton, M. R. Studies of the Synthesis, Protonation and Decomposition of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]dodecane (HBIW) / M.R. Crampton, J. Hamid, and R. Millar, [at all.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1993. – № 2. – P. 923–929.
4. Pat. 5,723,604. US, Synthesis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]dodecane. / L. F. Cannizzo at all // 2001.
5. Jefimczyk, J. Badania nad otrzymywaniem heksabenzyloheksaazaizowurcytanu (HBIW) w układzie methanol-kwasiarkowy / J. Jefimczyk, A. Antczak and

P. Maksimowski // Przem. chem. – 2008. – V. 87. –No. 3. – P. 269–299.

6. Пат. 2182151 РФ, Способ ацилирования гексакис(фенилметил)гексаазаизовюрцитана / Асахи Касеи Кабусики Кайся // 1997.

7. Крюков, Ю. А. Влияние физико-химических свойств растворителя на процесс синтеза производных додекана / Ю. А. Крюков, И. А. Сурмачева, С. В. Сысолятин // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 14–19.

8. Чикина, М. В. Способ получения 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана с многократным за цикловыванием маточного раствора / М. В. Чикина, С. Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 36–39.

Крюков Ю.А. – к.т.н., начальник производства Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), 8(3854)30-18-82, pslv-ipcet@yandex.ru, admin@ipcet.ru.