

АЦИЛИРОВАНИЕ 4,10-ДИБЕНЗИЛ-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

В.А. Кубасова, В.Н. Сурмачёв

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по ацилированию 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, ключевого промежуточного соединения в синтезе гексанитрогексаазаизовюрцитана.

Ключевые слова: ацилирование, 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, гексанитрогексаазаизовюрцитан.

Гексанитрогексаазаизовюрцитан (ГАВ) является одним из наиболее перспективных на сегодняшний день высокоэнергетических веществ. Основным недостатком ГАВ, ограничивающим его применение, является его высокая стоимость и сложность промышленного синтеза.

Синтез ГАВ (рисунок 1) основан на многостадийном перефункционалировании бензильных групп гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБ) [1–8].

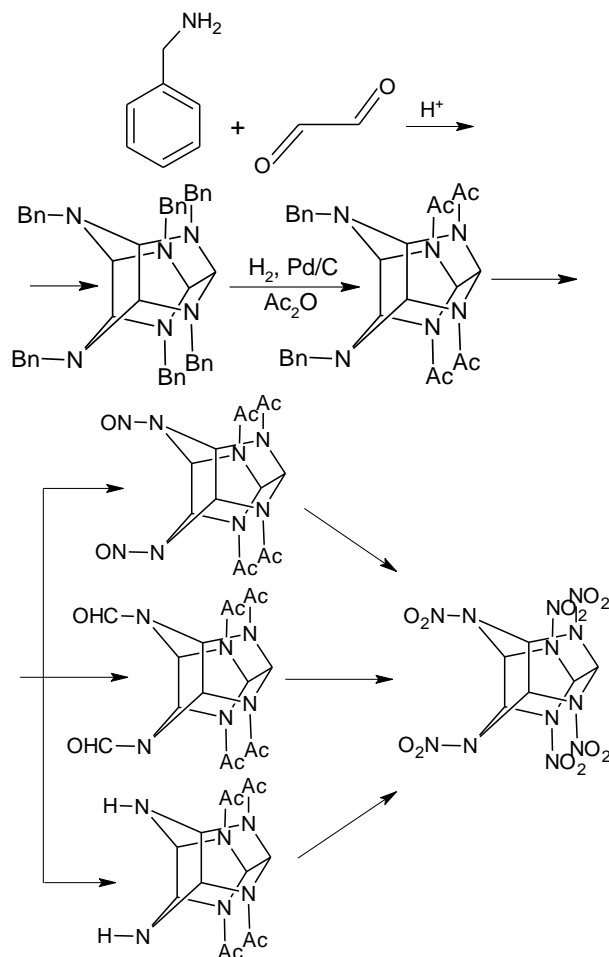


Рисунок 1 – Схема синтеза ГАВ

Первой стадией в синтезе ГАВ является образование ГБ. В литературе [5–7] хорошо изучены и описаны способы, по оптимизации параметров получения ГБ. Также представлены [8] новые методы синтеза ГБ реакцией переиминирования производных 1,2-этандииминов бензиламином, как показано на рисунке 2.

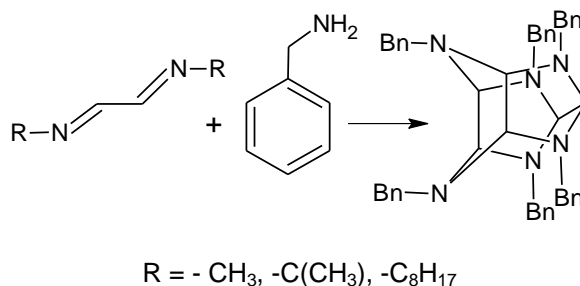


Рисунок 2 – Получение ГБ реакцией переиминирования

Непосредственное нитрование ГБ не приводит к получению ГАВ поэтому его получают нитрованием полиацетильных производных гексаазаизовюрцитана, которые, в свою очередь, образуются в результате каталитического гидронолиза ГБ (рисунок 3) на палладиевом катализаторе в присутствии уксусного ангидрида [9–11] с образованием 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ДБТА).

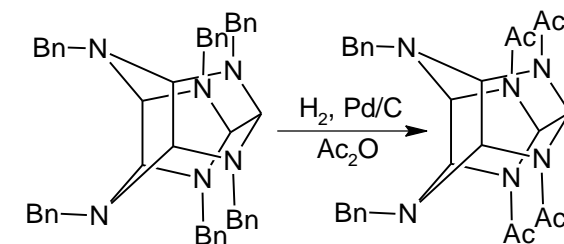


Рисунок 3 – Каталитическое гидрирование ГБ

Как показано в литературе [9], небольшой выход ДБТА на стадии каталитического

гидрогенолиза ГБ, связан с разложением исходного ГБ и полным отравлением катализатора, а именно:

- уменьшение дисперсности металлического палладия на поверхности катализатора;
- уменьшение доступной активной поверхности палладия, находящегося в порах носителя, вход в которые блокируется высокомолекулярными продуктами реакции.

Авторами была предложена схема (рисунок 4), которая позволяет проводить процесс многократного и повторного применения катализатора на стадиях каталитического гидрогенолиза.

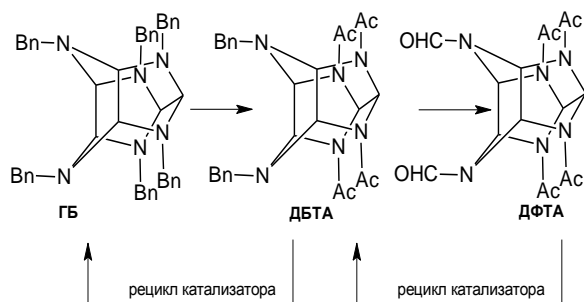


Рисунок 4 – Схема многократного применения катализатора на стадиях каталитического гидрогенолиза

Предложенная схема, сокращающая расход дорогостоящего катализатора, а наряду с этим, и себестоимость ГАВ, несравненно имеет ряд преимуществ, предшествующим методам каталитического гидрирования, но полностью не исключает использование каталитического гидрогенолиза.

Применение ГАВ ограничивается использованием дорогостоящего палладиевого катализатора в его синтезе, на стадиях каталитического гидрогенолиза. В связи с этим перспективным направлением представляется разработка способов получения ГАВ, исключая стадии гидрогенолиза.

В качестве модельного соединения в исследовании реакции заместительного ацелирования выбрали ДБТА, так как это вещество имеет лишь две бензильные группы, что сокращает число возможных продуктов до двух. Кроме того, ДБТА содержит бензильные группы в положения 4 и 10 гексаазаизоиндолитановой структуры, которые наиболее устойчивы к замещению.

Нами исследовалась возможность замещения бензильных групп ацетильными с использованием кислотного катализатора, которые способны подвергаться нитролизу. Исследование проводили в среде уксусного ангидрида в присутствии каталитического ко-

личества серной кислоты при различных температурах от 70 до 90 °С. В качестве единственного продукта (рисунок 5) был получен 4-бензил-2,6,8,10,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоиндолитан (ПА).

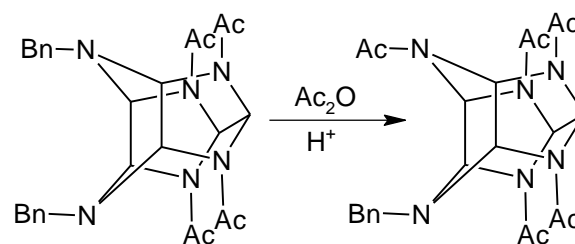


Рисунок 5 – Ацилирование ДБТА

Структура ПА была подтверждена ЯМР-спектроскопией. Образование 2,4,6,8,10,12-гексаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоиндолитана в данных условиях не наблюдается.

На рисунке 6 представлена зависимость выхода ПА от температуры.

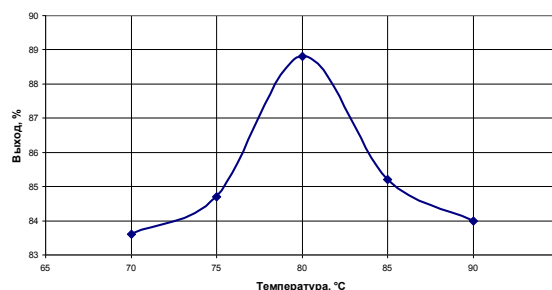


Рисунок 6 – Влияние температуры на выход ПА

При температуре ниже 70 °С протекания реакции ацелирования не наблюдается. Было установлено, что оптимальная температура реакции ацелирования составляет 80 °С, при которой достигается выход 88 %. При понижении температуры выход падает, вероятно, из-за большой длительности процесса. Увеличение температуры до 90 °С способствует сокращению времени реакции, но при этом снижается выход (84 %) из-за побочных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацилирование 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоиндолитана.

В колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром поместили 25 мл (0,265 моль) уксусного ангидрида, затем при перемешивании добавили 0,16 мл (0,003 моль) серной кислоты, далее дозировали 5 г (0,097 моль)

АЦИЛИРОВАНИЕ 4,10-ДИБЕНЗИЛ-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

ДБТА. По окончании дозировки массу нагревали до 70–90 °С, и выдерживали от 19–55 ч. Протекание реакции отслеживали по ТСХ. По окончании реакции массу нейтрализовали водным раствором ацетата натрия, далее упариваем досуха на роторном испарителе. К упаренной реакционной массе добавляю 40мл воды, перемешиваем до полного растворения, затем экстрагировали толуолом бензилацетат, выделяющийся при реакции, чистоту слоев отслеживали по ТСХ. Водный слой упаривали на роторном испарителе до суха. Полученные кристаллы перекристаллизовали из воды с активированным углем. Выход продукта составляет 83–88 %. Температура плавления составляет 248–250 °С. Структуру соединения подтверждали ЯМР спектроскопией.

¹H ЯМР (DMCO-d₆) δ 1,92 (3H, c, CH₃); 2,08 (12H, c, CH₃); 4,07 (2H, c, CH₂); 5,47–5,71 (2H, m, CH_{iw}); 6,23–6,97 (4H, m, CH_{iw}); 7,20–7,44 (5H, m, CH_{ar}).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые было показано замещение бензильных групп ацетильными в производном гексаазаизовюрцитана ацетильными без стадии каталитического гидрогенолиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen, A. T. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0.0]dodecanes from glyoxal and benzylamines / A. T. Nielsen, R. A. Nissan, D. J. Vanderah et al. // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55, № 4. – P. 1459–1466.
2. Pat. 8.017.768 US, МПК D03D23/00, C07D255/00, F42B15/34, C07D259/00, C07D257/00, D03D43/00. Catalytic synthesis of caged polynitramine compounds / Norris W. P., Nielsen A. T.; The United States Of America As Represented By The Secretary Of The Navy. – № US 08/243,318; filing date 05.04.1994; publication date 13.09.2011. – 10 p.
3. Сысолятин, С. В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана / С. В. Сысолятин, А. А. Лобанова, Ю. Т. Черникова, Г. В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 8. – С. 830–838.
4. Bellamy, A. J. Reductive Debenzylation of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane / A. J. Bellamy // Tetrahedron. – 1995. – Vol. 51, № 16. – P. 4711–4722.
5. 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.

6. Чикина, М. В. Способ получения 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,^{03,11},0^{5,9}]додекана с многократным зацикловыванием маточного раствора / М. В. Чикина, С. Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 36–39.

7. Крюков, Ю. А. Исследование процесса получения гексабензилгексаазаизовюрцитана / Ю. А. Крюков // Ползуновский вестник. – 2015. – № 3. – С. 97–100.

8. Ilyasov, S. G. A novel approach to synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives / S. G. Ilyasov, M. V. Chikina // Tetrahedron Letters. – 2013. – Vol. 54, № 15. – P. 1931–1932.

9. Sysolyatin, S. V. Reductive Debenzylation of 2,4,6,8,10,12-Hexaazaisowurtzitane / S. V. Sysolyatin, A. I. Kalashnikov, V. V. Malykhin et al. // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2010. – Vol. 9, № 4. – P. 365.

10. Анаников, В. П. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью / В. П. Анаников, Л. Л. Хемчян, Ю. В. Иванова и др. // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885–985.

11. Патент 2146676 С1 Российская Федерация, МПК C07D487/18. Способ выделения производного гексаазаизовюрцитана, содержащего ацильную группу (варианты), способ получения тетраацилбис(арилметил)гексаазаизовюрцитана и способ получения тетраацилгексаазаизовюрцитана / Кодама Т., Минура Х., Мияке Н. и др. (Япония); заявитель и патентообладатель Асахи Касеи Когио Кабусики Кайся (Япония); заявл. 14.10.1997; опубл. 20.03.2000. – 4 с.

Кубасова Валентина Андреевна, инженер лаборатории химии азотсодержащих соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, тел.: (3854) 30-59-85. e-mail: kuzmina_valya83@mail.ru.

Сурмачёв Владимир Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии азотсодержащих соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, тел.: (3854) 30-59-85.