

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ 1,5-ДИАМИНО-3,7-ДИОКСО-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАНА

М.В. Чикина, С.Г. Ильясов, А.А. Сеницына

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния окислителя на процесс получения 1,5-диамино-3,7-диоксо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана, который является промежуточным соединением в синтезе перспективного высокоэнергетического соединения – гексанитрогексааза[3.3.3]пропеллана. В качестве окислителя в данных исследованиях, для чистоты эксперимента, был выбран персульфат натрия, так, как из литературных данных известно, что при его использовании образуется один продукт реакции. Показано, что при окислении мочевой кислоты персульфатом натрия при мольных соотношениях 1:1 образуется только один продукт окисления, при мольном соотношении 1:2 образуются два продукта окисления, а при соотношениях 1:3 и 1:4 образуется один продукт реакции 1,5-диаминогликольурил. Экспериментально установлено, что без окислителя реакция не протекает. ЯМР-спектроскопией показано, что структура промежуточного продукта реакции, полученного при мольных соотношениях 1:1 и 1:2, не соответствует структуре ранее опубликованного 5-амино-4-иминоаллантиона.

Ключевые слова: 1,5-диамино-3,7-диоксо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан, мочевая кислота, персульфат натрия, 5-амино-4-иминоаллантион, гексабензилгексааза[3.3.3]пропеллан, гексанитрогексааза[3.3.3]пропеллан

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время азотсодержащие гетероциклические соединения, нитросоединения, с высокой плотностью привлекают большой интерес как компоненты ВС и РТ. Самым востребованным представителем этого класса является гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20, ГАВ) с плотностью 2,04 г/см<sup>3</sup> [1]. Несмотря на явные преимущества этого вещества перед октогеном, как взрывчатого соединения, оно не получило широкого распространения в мировой практике. От части, это связано с высокой стоимостью целевого продукта относительно октогена, и высокой растворимостью в органических растворителях, пластификаторах каучуков и полимеров, топлив.

В связи с этим мировое сообщество ученых, работающих в области высокоэнергетических соединений, постоянно ведет поиск по синтезу новых перспективных нитросоединений, так в 2013 г опубликован корейский патент [2], предлагающий – гексабензилгексааза[3.3.3]пропеллан 1, превратить в соответствующее нитросоединение 2 (рисунок 1) [3, 4]. Гексабензилгексаазапропеллан в настоящее время получают пятистадийным способом из мочевой кислоты.

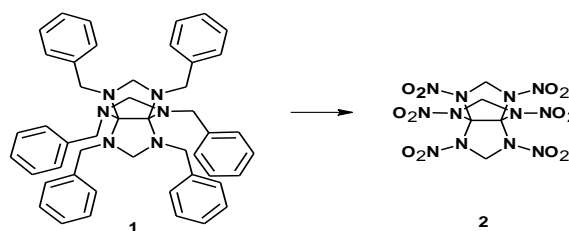


Рисунок 1 – Гексабензилгексааза [3.3.3]пропеллан 1 и гексанитрогексааза [3.3.3]пропеллан 2

Первой стадией процесса является получение 1,5-диамино-3,7-диоксо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана 4 путем окисления мочевой кислоты 3 персульфатом натрия в присутствии аммиака (рисунок 2).

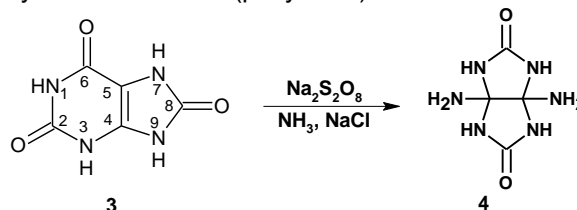


Рисунок 2 – Получение 1,5-диаминогликольурила (окислитель - персульфат натрия)

В литературе имеются сведения, где в качестве окислителя мочевой кислоты исполь-

зую персульфат натрия [5] и феррицианид калия [3, 4, 6].

Реакцию проводят при температуре ниже 0 °С, при использовании персульфата натрия продуктом реакции является 1,5-диаминогликольурил **4** (выход 69 %), в то время как феррицианид калия окисляет мочевую кислоту **3** до 1,5-диаминогликольурила **4** (30 %) и 5-амино-4-иминоаллантиона **5** (45 %) (рис. 3).

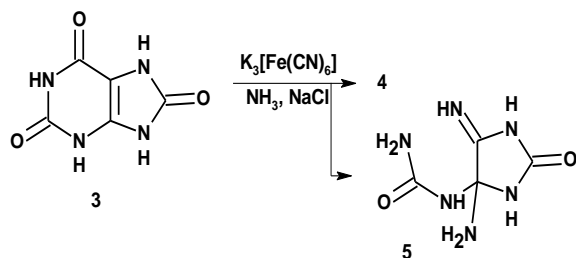


Рисунок 3 – Получение 1,5-диаминогликольурила и 5-амино-4-иминоаллантиона (окислитель – феррицианид калия)

Окисление мочевой кислоты проводят в мольном соотношении 1:4 (кислота: окислитель) [5, 6].

Целью данных исследований является изучения влияния окислителя на выход и количество продуктов реакции окисления мочевой кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров в КВг проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801», в области от 4000 до 500 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР 1H и 13C и регистрировали на спектрометре «Bruker AM-400» в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>. Регистрацию УФ-спектров проводили на УФ-спектрометре Varian Cary 50 Scan.

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск).

**Окисление мочевой кислоты персульфатом натрия (1:1).** К раствору 1,68 г (0,01 моль) мочевой кислоты **3** и 4 г хлорида натрия в 15 мл воды добавили 7 мл водного аммиака (25 %). В предварительно охлажденную до минус 10 °С смесь постепенно добавили 2,38 г (0,01 моль) персульфата натрия и выдержали час при этой температуре, затем добавили еще 10 мл водного аммиака и подняли температуру до комнатной (20÷23 °С), далее выдержали час. По окончании времени выдержки образовавшийся осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой, этанолом и эфиром.

Осадок **5** 0,66 г сушили на воздухе до постоянного веса (выход 38 %), маточник оставили хранить при температуре 5 °С. ИК-спектр полученного соединения **5** совпадает с литературным [6].

ИК-спектр **5**, см<sup>-1</sup>: 3419, 3167, 1723, 1690, 1657, 1603, 1550, 1464, 1420, 1386, 1353, 1292, 1206, 1172, 1009, 778.

Тпл 294-295 °С.

Спектр ЯМР 1H (δ, м.д.): 8.02 (NH, s), 7.59 (NH, s), 7.51 (NH, s), 6.78 (CH, d), 6.76 (CH, d), 5.74 (2NH, s), 5.59, 5.58 (CH, d), 5.56, 5.56 (CH, d)

13C (δ, м.д.): 62.86, 62.77 (CH), 158.29 (C=O), 169.77 (C=N), 179.45 (C=O).

**Окисление мочевой кислоты персульфатом натрия (1:2).** К раствору 1,68 г (0,01 моль) мочевой кислоты **3** и 4 г хлорида натрия в 15 мл воды добавили 7 мл водного аммиака (25 %). В предварительно охлажденную до минус 10 °С смесь постепенно добавили 4,76 г (0,02 моль) персульфата натрия и выдержали час при этой температуре, раствор окрасился в зеленый цвет, затем добавили еще 10 мл водного аммиака и подняли температуру до комнатной (20÷23 °С), далее выдержали час. По окончании времени выдержки образовавшийся осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой, этанолом и эфиром. Осадок **5** 0,25 г сушили на воздухе до постоянного веса (выход 15 %), маточник оставили хранить при температуре 5 °С. Через 3 суток в маточнике выпал осадок соединения **4** 0,63 г (выход 45 %). Спектральные характеристики полученных соединений **4** и **5** совпадают с литературными данными [5, 6].

ИК-спектр **5**, см<sup>-1</sup>: 3419, 3167, 1723, 1690, 1657, 1603, 1550, 1464, 1420, 1386, 1353, 1292, 1206, 1172, 1009, 778.

Тпл 294-295 °С.

Спектр ЯМР 1H (δ, м.д.): 8.02 (NH, s), 7.59 (NH, s), 7.51 (NH, s), 6.78 (CH, d), 6.76 (CH, d), 5.74 (2NH, s), 5.59, 5.58 (CH, d), 5.56, 5.56 (CH, d)

13C (δ, м.д.): 62.86, 62.77 (CH), 158.29 (C=O), 169.77 (C=N), 179.45 (C=O).

**ИК-спектр 4**, см<sup>-1</sup>: 3376, 3348, 3302, 1736, 1688, 1619, 1464, 1367, 1303, 1133, 1067, 1038, 925, 733, 653.

Тпл выше 300 °С.

Спектр ЯМР 1H (δ, м.д.): 7.09 (4NH, s), 2.38 (4NH, s).

13C (δ, м.д.): 87.75 (C), 158.39 (C=O).

**Окисление мочевой кислоты персульфатом натрия (1:3).** К раствору 1,68 г (0,01 моль) мочевой кислоты **3** и 4 г хлорида натрия в 15 мл воды добавили 7 мл водного аммиака

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ 1,5-ДИАМИНО-3,7-ДИОКСО-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАНА

(25 %). В предварительно охлажденную до минус 10 °С смесь постепенно добавили 7,14 г (0,03 моль) персульфата натрия и выдержали час при этой температуре, раствор окрасился в зеленый цвет, затем добавили еще 10 мл водного аммиака и подняли температуру до комнатной (20÷23 °С), далее выдержали час. По окончании времени выдержки осадок сразу не выпадает, реакцию оставили хранить при температуре 5 °С. В течение 6 суток в маточнике выпал осадок **4** 1,19 г (выход 69 %). Спектральные характеристики полученного соединения **4** совпадают с литературными данными [5, 6].

ИК-спектр **4**, см<sup>-1</sup>: 3376, 3348, 3302, 1736, 1688, 1619, 1464, 1367, 1303, 1133, 1067, 1038, 925, 733, 653.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 7,09 (4NH, s), 2,38 (4NH, s).

<sup>13</sup>C (δ, м.д.): 87.75 (C), 158.39 (C=O).

*Окисление мочево́й кислоты персульфатом натрия (1:4).* К раствору 1,68 г (0,01 моль) мочево́й кислоты **3** и 4 г хлорида натрия в 15 мл воды добавили 7 мл водного аммиака (25 %). В предварительно охлажденную до минус 10 °С смесь постепенно добавили 9,52 г (0,04 моля) персульфата натрия и выдержали час при этой температуре, раствор окрасился в зеленый цвет, затем добавили еще 10 мл водного аммиака и подняли температуру до комнатной (20÷23 °С), далее выдержали час. По окончании времени выдержки осадок сразу не выпадает, реакцию оставили хранить при температуре 5 °С. В течение 2 суток в маточнике выпал осадок соединения **4** 1,2 г (выход 69 %). Спектральные характеристики полученного соединения **4** совпадают с литературными данными [5, 6].

ИК-спектр **4**, см<sup>-1</sup>: 3419, 3167, 1723, 1657, 1603, 1550, 1464, 1420, 1386, 1353, 1292, 1206, 1172, 1009, 778.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 11.39 (2H, s), 8.19 (2H, s).

<sup>13</sup>C (δ, м.д.): 87.75 (C), 158.39 (C=O).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первой стадией процесса получение 1,5-диамино-3,7-диоксо-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана **4** является окисление мочево́й кислоты **3** персульфатом натрия в присутствии аммиака. В зависимости от мольного соотношения исходных реагентов образуется несколько продуктов реакции, это прежде

всего соединение **4**, а также промежуточное соединение **5**, кроме того, возможно образование побочных продуктов [5, 6].

В связи с этим проведены исследования по влиянию количества окислителя – персульфата натрия на выход и количество продуктов окисления мочево́й кислоты. В реакции исследовали следующие мольные соотношения исходных реагентов (мочево́й кислоты: персульфат натрия) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, а также без окислителя.

При проведении окисления мочево́й кислоты при мольном соотношении 1:1, образуется только продукт **5**. При проведении окисления мочево́й кислоты при мольном соотношении 1:2, продуктами реакции являются два продукта, это, 1,5-диаминогликольурил **4** и 5-амино-4-иминоаллантион **5**. В то время как при мольных соотношениях 1:3 и 1:4 продуктом реакции является только 1,5-диаминогликольурил **4**, причем практически с одинаковым выходом 69 %. При мольном соотношении 1:3 реакция протекает с образованием **4** за 6 суток, а при мольном соотношении 1:4 – за 2 суток.

Без окислителя взаимодействия мочево́й кислоты с аммиаком не происходит, в результате практически количественно была выделена мочево́й кислота.

Анализ ИК-спектров соединений **4** и **5** показал идентичность с литературными данными. Однако ЯМР-спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C не подтверждают структуру соединения **5** (рис. 4).

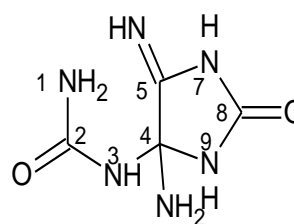


Рисунок 4 – Положения атомов углерода и азота в структуре соединения **5**

Так, например, в спектре <sup>13</sup>C отсутствует сигнал четвертичного углерода (положение 4) рисунка 4, в области 80-90 м.д., который присутствует в соединении **4** на 87 м.д., при этом имеются 2 сигнала на 62.77 и 62.86 м.д., что соответствует третичному углероду – СН (рисунки 4 и 5).

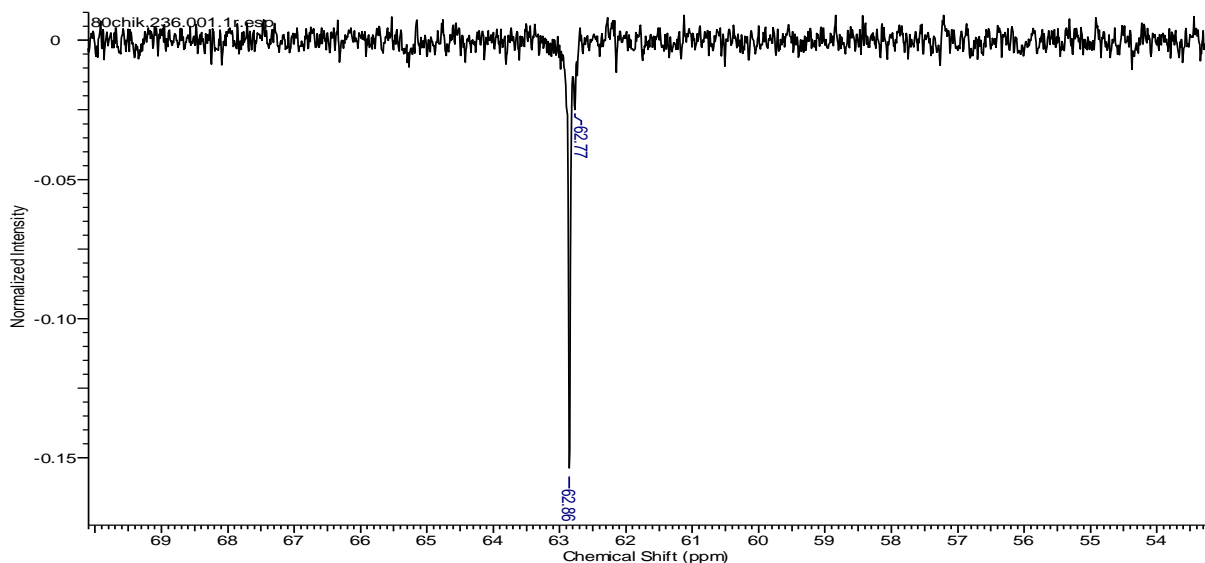


Рисунок 5 – Фрагмент ЯМР-спектра,  $^{13}\text{C}$ , соединения 5

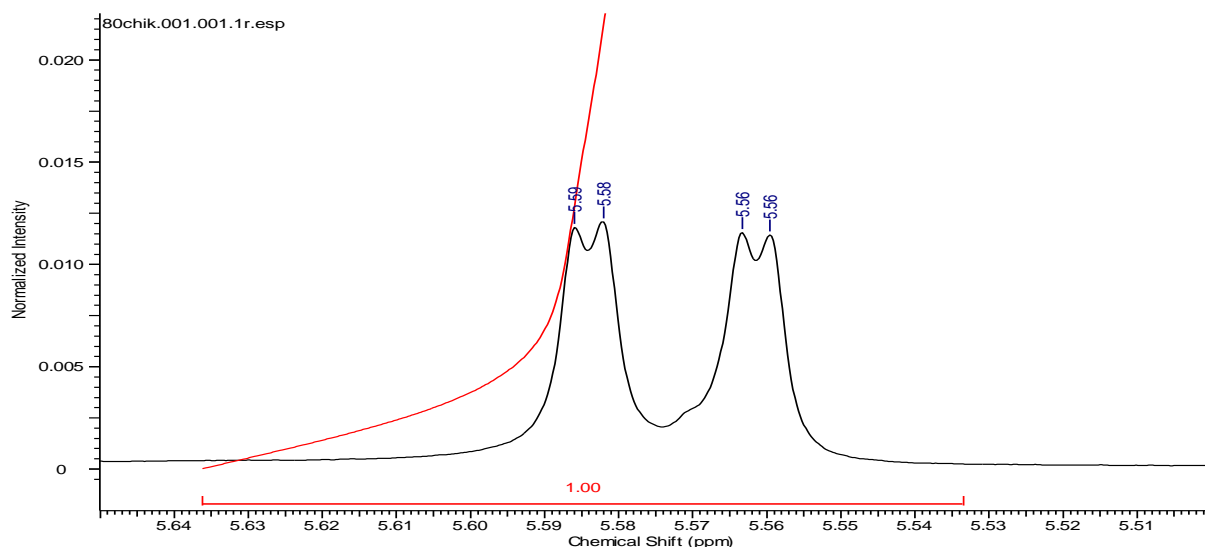
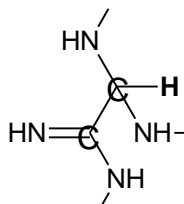


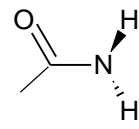
Рисунок 6 – Фрагмент ЯМР-спектра,  $^1\text{H}$ , соединения 5

Кроме того, в спектре  $^1\text{H}$ , имеются сигнал двух дублетов, выходящих на 5.56, 5.56, 5.58, 5.59 м.д., что соответствует сигналу  $\text{H-C}$  протона (рисунок 6), имеющего следующую комбинацию, из набора атомов углерода и азота предполагаемого соединения, содержащих протоны:



Также можно предположить, что это неэквивалентные протоны, стоящей у четвертичного атома углерода (п. 4, рисунок 4) этиленового мостика (п.п. 4, 5, рисунок 4), но в спектре

$^{13}\text{C}$ , как уже было сказано выше, отсутствует сигнал четвертичного углерода или же это неэквивалентные протоны амидогруппы (п. 1, рисунок 4)



но тогда количественный состав протонов не будет соответствовать структуре 5.

Исходя из выше сказанного можно предположить следующий химизм реакции окислительного иминоамидирования соединения 3. Первой стадией идет разрушение структуры соединения 3 под действием нуклеофилов, таких как вода и аммиак (рисунок 7).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ  
1,5-ДИАМИНО-3,7-ДИОКСО-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАНА

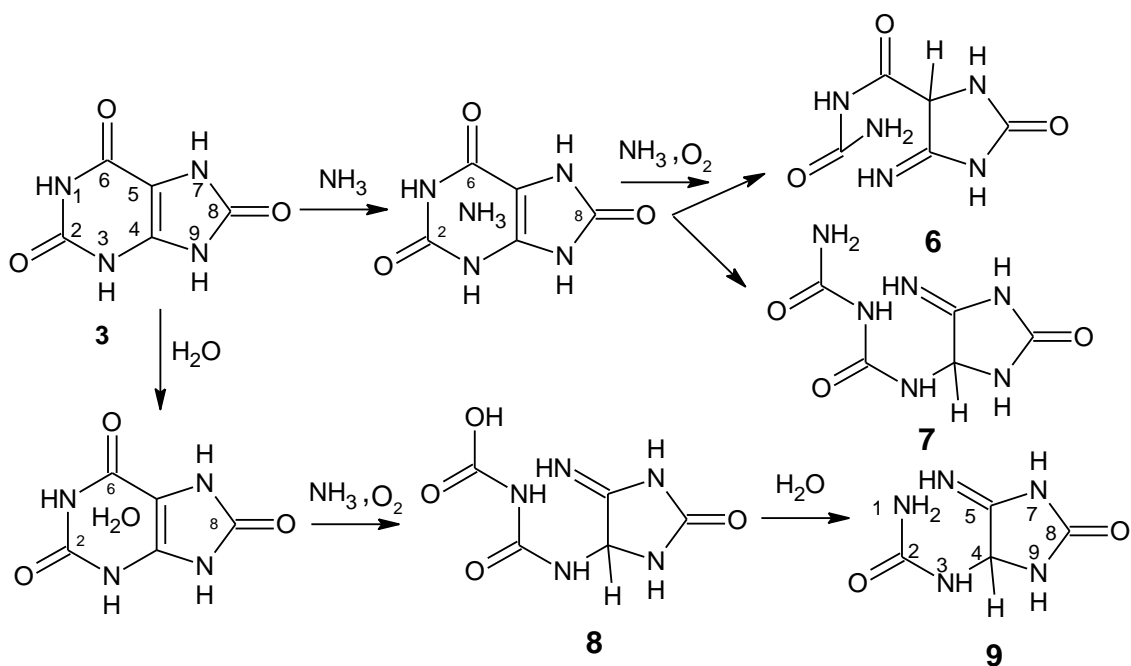


Рисунок 7 – Схема синтеза предполагаемых соединений

Атака нуклеофила (вода, аммиак) с паритетной вероятностью будет протекать по атомам карбонильного углерода в положении 2 и 6 соединения **3**. В связи с этим возможно образование трех соединений: **6**, **7** и **9**. Структура соединений **7** и **9** более точно отвечает ЯМР спектрам, полученным в ходе проведения исследований. Так сигнал углерода п. 4 соединений **7** и **9** в спектре  $^{13}\text{C}$  будет иметь смещение в область 60-70 м.д., а сигнал  $\text{H-C}$  в протонном спектре выйдет двойным дублетом в области 5-6 м.д. в случае неэквивалентных протонов  $\text{H-N}$  п. 3 и п. 9. Сигнал протона  $\text{H-N}$  п. 7 будет иметь дублет, что наблюдается в протонном спектре на 6,78 и 6,76 м.д.

Таким образом, для идентификации структур соединений **6**, **7** и **9** требуются более глубокие исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что при окислении мочевиной кислоты персульфатом натрия при мольных соотношениях 1:3 и 1:4 образуется один продукт реакции 1,5-диаминогликольурил. Кроме того, ЯМР-спектроскопией показано, что промежуточный продукт реакции, получаемый при мольных соотношениях 1:1 и 1:2, не соответствует ранее опубликованному 5-амино-4-иминоаллантиону.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысолятин С.В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана / С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – № 74 (8). – С. 830–838.
2. US 8609861 B1 Hexaaza[3.3.3]propellane compounds as key intermediates for new molecular explosives and a method for preparing the same. – 2013.
3. Zhang J. Synthesis, structure characterizations, and theoretical studies of novel tricyclic multiple(urea) molecules / Zhang J, Liu Y, Bi F, Zhou J, Wang B // Journal of Molecular Structure. - 2017. - Vol. 1141. - P. 268-275.
4. Lee B. Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives / Lee B, Shin M, Seo Y, Kim MH, Lee H-R, Kim JS, Chung K-H, Yoo D, Kim YG // Tetrahedron. - 2018. - Vol.74. - P. 130-134.
5. Qiu H. Preparation, Crystal Structure, thermal Decomposition, and DFT Calculation of a novel 3D Infinite Structure Coordination Polymer  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ITDO})_2]_n$  (ITDO = 2H-imidazo[4,5-e]-as-1,2,4-triazine-2,7-dihydro-3,6-dione) / H. Qiu, J. Rong, Sh. Li // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2015. – Vol. 641. – № 2. – P. 424–429.
6. Popovic T. Synthesis and structure of dehydro-4-iminoallantion and its covalent adducts / T. Popovic, L. Sokolic, N. Modric, A. Palkovic, M. Poje // Tetrahedron. – 1991. – Vol. 47. – № 2. – P. 317–322.

**Чикина Майя Викторовна**, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий

*Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.(3854)301980, e-mail: chikina\_maya@mail.ru;*

**Ильясов Сергей Гаврилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854) 305937, e-mail: [ilysow@ipcet.ru](mailto:ilysow@ipcet.ru).

**Синицына Анастасия Александровна**, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия, тел. (3854)301980. E-mail: [nastya.sinitsyna.1994@mail.ru](mailto:nastya.sinitsyna.1994@mail.ru).