

НИТРОЛИЗ РАСТВОРОВ 4,10-ДИФОРМИЛ-2,6,8,12- ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12- ГЕКСААЗАТЕТРАЦИКЛО[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]ДОДЕКАНА

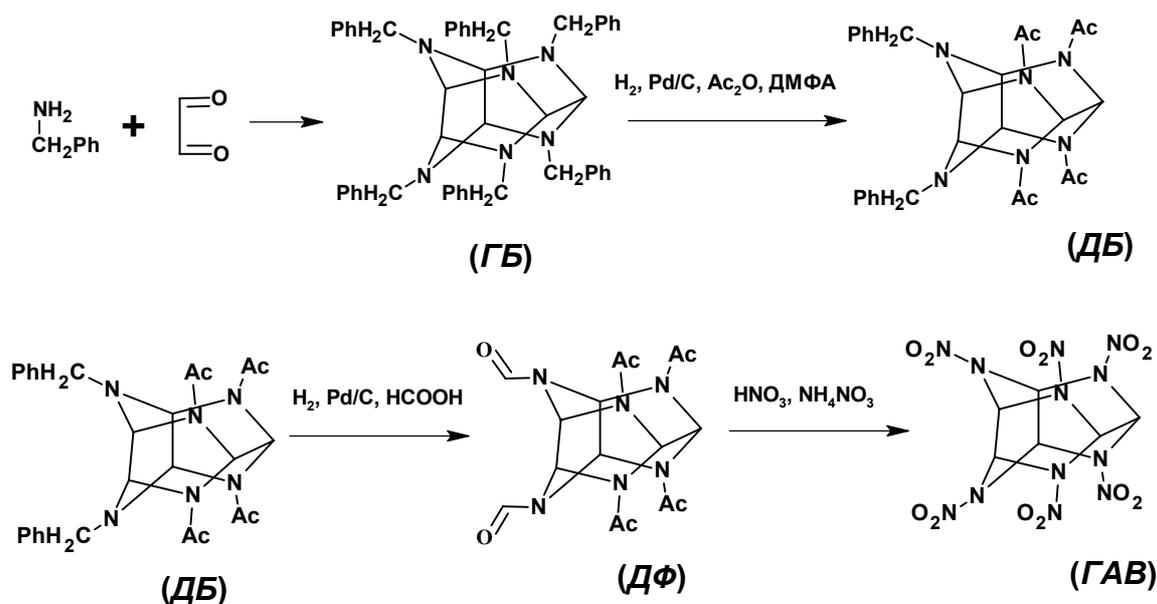
А.И. Калашников, С.В. Сысолятин, Ю.Т. Черникова, В.В. Кадулин, А.А. Лобанова

Нитрование растворов 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана (ДФ) в муравьиной кислоте, уксусной кислоте, воде и N,N-диметилформамиде системой нитрат аммония–азотная кислота при температуре кипения приводит к 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекану. Выход ГАВ во всех случаях составил 70–90%. Наилучшие результаты получены при использовании растворов ДФ в уксусной кислоте и смешанных растворах с небольшим содержанием воды и муравьиной кислоты.

2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан (ГАВ, CL-20), мощное взрывчатое вещество впервые синтезирован в 1987 году в Naval Air Wifave Center (США). В настоящее время существуют опытные производство во многих странах мира. Ключевым соединением в синтезе ГАВ является 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] додекан (ГБ) получающийся при конденсации глиоксала с бензиламином [1]. Гидрирование ГБ в среде уксусного ангидрида и N,N-диметилформамида приводит к 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-

гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекану (ДБ).

На следующей стадии ДБ гидрируют в среде муравьиной кислоты до 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана (ДФ). Нитролиз ДФ в нитрующей системе нитрат аммония–азотная кислота [2] приводит к ГАВ. Вместе с тем выделение ДФ из раствора муравьиной кислоты представляет достаточно сложную техническую задачу и решается либо с применением специального оборудования (вакуумный ротационный испаритель, вакуум-сушильная печь) [3], либо с использованием дополнительных растворителей [4].



Поэтому интересно было оценить возможность нитрования растворов ДФ без выделения его в кристаллическом виде.

Для проведения исследований были выбраны растворители, которые присутствуют в реакционной массе от гидрирования ДБ, либо

НИТРОЛИЗ РАСТВОРОВ 4,10-ДИФОРМИЛ-2,6,8,12-ТЕТРААЦЕТИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАТЕТРАЦИКЛО[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]ДОДЕКАНА

легко получают смешением с реакционной массой и отгонкой муравьиной кислоты. В качестве возможных растворителей проверены: муравьиная кислота, уксусная кислота, вода и N,N-диметилформамид. Несмотря на то, муравьиная кислота и N,N-диметилформамид химически не совместимы с азотной кислотой и достаточно легко подвергаются окислению предполагалось, что применение значительного избытка нитрующего агента позволит получить целевой продукт.

Исходные растворы для нитрования готовились растворением ДФ в выбранных растворителях при температуре 40–45⁰С, в результате чего получали насыщенные или слегка пересыщенные растворы. Основные

результаты экспериментов приведены в таблице.

Первые результаты экспериментов показали достаточно высокий выход ГАВ (примеры 1–4, таблица). Эксперименты 1–4 проведены с частичной отгонкой азотной кислоты. В последующих синтезах количество использованной азотной кислоты было уменьшено (примеры 2–10, таблица). При дальнейшем снижении модуля нитросмеси выход продукта снижался.

Наилучшие результаты при нитровании дают растворы ДФ в уксусной и муравьиной кислотах. Использование воды и N,N-диметилформамида снижает выход ГАВ несколько ниже.

Таблица

№ эксперимента	Нитрование растворов ДФ							Выход ГАВ	
	Загрузки компонентов								
	Нитросмесь		Состав раствора						
	HNO ₃	NH ₄ NO ₃	ДФ	HCOOH	H ₂ O	CH ₃ COOH	ДМФА		
г	г	г	г	г	г	г	г	%	
1	129	14,3	5	6,3	—	—	—	4,5	80,6
2	129	14,3	5	—	—	12,6	—	4,8	85,9
3	129	14,3	5	—	—	—	23	3,9	69,9
4	129	14,3	5	—	20	—	—	4,2	75,3
5	73,5	21,5	7,5	9,45	—	—	—	6,55	78,2
6	73,5	21,5	7,5	—	—	18,9	—	7,15	85,4
7	73,5	21,5	7,5	—	—	9,4	5,7	6,7	80,0
8	73,5	21,5	7,5	—	9	9,4	—	6,55	78,2
9	73,5	21,5	7,5	2,0	—	14,0	—	7,1	84,8
10	73,5	22,3	7,5	0,76	0,38	10,45	—	7,8	93,0

По результатам анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, содержания основного вещества в образцах продукта полученного с использованием воды и ДМФА составляло 98–98,5%, а при использовании уксусной и муравьиной кислот 98,8–99,5%. Содержание продуктов неполного нитрования (4-формил-2,6,8,10,12-пентанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана) во всех случаях не превышало 1%. Использование уксусной кислоты позволяет использовать больший модуль азотной кислоты, что приводит к повышению растворимости ГАВ и промежуточных продуктов неполного нитрования и увеличивает полноту нитролиза.

Таким образом, показано следующее.

1. Возможность получения ГАВ нитрованием ДФ в виде растворов в муравьиной кислоте, уксусной кислоте, воде и N,N-диметилформамиде.

2. Максимальный выход продукта достигается при использовании уксусной кислоты и смешанных растворах с небольшим содержанием воды и муравьиной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Примеры 1–4. Получение ГАВ. В плоскодонную колбу загружают навески растворителя и ДФ. Колбу помещают на магнитную мешалку с подогревом. Растворяют ДФ при перемешивании и подогреве до температуры 45–55⁰С.

В реактор с мешалкой, термометром и нисходящим холодильником загружают азотную кислоту и нитрат аммония. После растворения нитрата аммония в реактор при охлаждении ледяной водой дозируют раствор ДФ. Убирают охлаждение, за 1–2 ч доводят температуру массы до кипения и начинают отгонку азотной кислоты. После достижения температуры реакционной массы 112–118⁰С, нисходящий холодильник заменяют на об-

А.И. КАЛАШНИКОВ, С.В. СЫСОЛЯТИН, Ю.Т. ЧЕРНИКОВА, В.В. КАДУЛИН, А.А. ЛОБАНОВА

ратный и продолжают нитрование еще 8–12 ч. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и сливают в смесь льда с водой. Продукт отфильтровывают, промывают водой.

Загрузки реагентов и выход продукта приведены в таблице.

Примеры 5–10. Получение ГАВ.

Проводятся аналогично примерам 1–5, но реактор сразу подсоединяют к обратному холодильнику и отгонку азотной кислоты не проводят. Температура реакционной массы при нитровании находится в пределах 112–122 °С.

Загрузки реагентов и выход продукта приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wardle R. B., Hinshaw J. G., Brithwaite P., et al // 27th Int. Annu. Conf. of ICT Energetic Materials Analysis, Diagnostics and Testing. Karlsruhe, 1996. Pp. 27.1, Chem. Abst. 1998. – v. 125 –172464.
2. Пат. Россия № 2199540 / Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т. Бюл. изобрет. 2003. – С. 6.
3. US Pat 5.739.325. 14.04.1998, Wardle и др.
4. Патент РФ № 2266907 от 27.12.2005 / Гудкова Н.И. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю. Т., Калашников А.И.