

небольшим количеством бензола, отфильтровали, сушили на воздухе. Получили 0,24 г с содержанием ПНО по данным ВЭЖХ – 98 %.

Т.разл. 226-240 °С. Найдено (%): С, 18.68; Н, 1.62; N, 35.1. С₆H₆N₁₀O₁₁. Вычислено (%): С, 18.28; Н, 1.53; N, 35.53; O, 44.65.

ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3044, 2921, 2852, 1599, 1332, 1270, 1180, 1088, 1030, 954, 887, 829, 762, 721, 662.

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7.29–7.37 (м, 2H, CH), 7.55–7.61 (д, 1H, CH), 7.82–7.91 (м., 2H, CH), 7.96–8.02 (м., 1H, CH).

Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ , м.д.): 70.79, 71.15, 71.37, 74.74, 83.45, 88.45 (CH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Пат. GB2393957 (Франция), Synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives // Bescond P., Graindore H., Mace H. – 1996.

2 (a) Пат. US5739325 (США), Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12 hehabenzyl-2,4,6,8,10,12 hexaazatetracyclo [5.5.0.0.^{3,11}0^{5,9}] dodecan. / R.B.Wardl, W.W. Edwards – 13 p. (Chem. Abstr., 127,110983 (1998)); (b) Пат. US 6,147,209 (США), Method for making new polycyclic polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitroamine oxidizers. // R.B. Wardle, J. C. Hinshaw (США) – 8с. (Chem. Abstr., 132,352267 (2000)).

3 Пат. RU2199540 (Рос. Федерация). Способ получения 2,4,6,8,10,12-гексанитро 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5,5,0,0^{3,11}0^{5,9}]додекана // Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т.; Бюл. изобрет., 2003, №6.

4 Пат. WO9805666 (Япония), Process for preparation of hexanitrohexaazaisowurtsitanes / S. Kawabe, T. Kodama, H. Miya, et all. – 1998.

5 Kaiser M., Ditz B. // 30st Annual Conference of ICT. – 1999. – P. 94-1 – 94-16.

6 Jacob G., Lacroix G., Destombes V. Identification and analysis of impurities of HNIW. // 31st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, «Energetic Materials Analysis, Diagnostics and Testing». – 2000. –

P. 106.1-106.12.

7 Cannizo L., Hamilton S., Sanderson A., Wardle R., White S. Development of Alternete Process for the Sinthesis of CL-20. // 32st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, «Energetic Materials Ignition, Combustion and Detonation». – 2001. – P. 108.1-108.9.

8 Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Калашников А.И., Сурмачев В.В. Нитролиз производных гексаазазисовюрцитана. // Химическая технология. – 2005. – № 11. – С.12-15.

9. Пат. RU2355693 (Рос. Федерация). Способ получения 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11}0^{5,9}]додекана // Сысолятин С.В., Калашников А.И., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Кадулин В.В., опубликован 20.05.2009 г.

10 Калашников А.И., Сысолятин С.В., Черникова Ю.Т., Кадулин В.В., Лобанова А.А. 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 // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 48.

11 Лапина Ю.Т., Савицкий А.С., Мотина Е.В., Бушин Н.В., Лобанова А.А., Головин Н. И. // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 10. – С. 1669–1676.

Калашников Александр Иванович, старший научный сотрудник, кандидат 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.

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.

Шеин Николай Васильевич, начальник отдела - руководитель АИЦ ОАО «ФНПЦ «Алтай», post@frpc.secna.ru, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, д.1.

УДК 547.327, 547.1-304.2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОПЕНТИЛАМИНА

В.Н. Сурмачев, С.В. Сысолятин, М.В. Тильзо

Разработан способ синтеза неопентиламина на основе трет-бутанола. Ключевой стадией синтеза является получение триметилуксусной кислоты. Установлены параметры, влияющие на выход триметилуксусной кислоты. Суммарный выход неопентиламина составил 31 %.

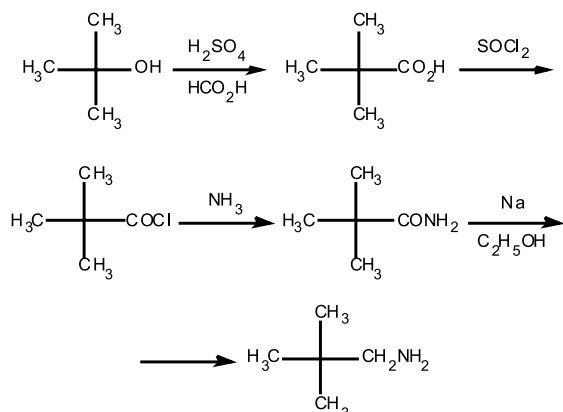
Ключевые слова: неопентиламин, триметилуксусная кислота.

Неопентиламин (3,3-диметилпропил-амин) – труднодоступное соединение, находя-

щее применение в органическом синтезе.

Способы получения неопентиламина

основаны на восстановлении оксима триметилацетальдегида [1] либо нитрила триметилуксусной кислоты [2]. Однако в литературе отсутствуют данные об удобных методах синтеза этих соединений. Для синтеза неопентиламины была выбрана следующая схема.



Ключевым соединением в данном пути синтеза является триметилуксусная кислота. В литературе описан метод синтеза триметилуксусной кислоты по реакции Коха-Хаафа из трет-бутилового спирта и оксида (II) углерода в серной кислоте [3]. В качестве источника оксида (II) углерода используется муравьиная кислота. Реакцию проводили, постепенно дозируя смесь 1 моль трет-бутанола и 2 моля муравьиной кислоты в 12 молей 100%-ной серной кислоты при температуре 20°C. Согласно литературным данным выход составляет 75%.

Однако при проверке этого метода синтеза было установлено, что он пригоден только для получения незначительных количеств триметилуксусной кислоты. При увеличении загрузки (до 50 г трет-бутанола) выход продукта снижается до 15 %. Основными побочными продуктами реакции являются 3-метилмасляная и 2,2-диметилмасляная кислоты, а также большое число соединений, в которых отсутствует карбоксильная группа. Ввиду того, что реакция протекает через образование карбкатиона, уменьшение скорости реакции за счет снижения температуры теоретически должно было повысить селективность образования триметилуксусной кислоты. Однако изучение реакции показало, что выход триметилуксусной кислоты не зависит от температуры проведения реакции в диапазоне от минус 10°C до 35°C, а также от скорости дозировки смеси трет-бутанола и муравьиной кислоты (от 1 ч до 5 ч).

В то же время на выход продукта существенное влияние оказывает такие факторы, как перемешивания реакционной массы,

мольное соотношение реагирующих веществ и исходная концентрация серной кислоты.

Изучение влияния различных параметров процесса на выход триметилуксусной кислоты проводили, используя стандартную трёхгорлую колбу ёмкостью 1 л при температуре реакционной массы 20°C и времени дозировки смеси трет-бутанола и муравьиной кислоты 1 ч. Для перемешивания реакционной массы использовали «пропеллерную» мешалку с тремя лопастями диаметром 44 мм и высотой 15 мм, а также «якорную» мешалку длиной 95 мм, высотой 27 мм. Зависимость выхода триметилуксусной кислоты от перемешивания, исходной концентрации серной кислоты и соотношения реагирующих веществ представлена в таблицах 1–3.

Таблица 1 – Зависимость выхода триметилуксусной кислоты от перемешивания реакционной массы

№	Тип мешалки	Скорость вращения, об./мин.	Выход, %
1	Пропеллерная	325	10
2		650	17
3		975	25
4		1300	30
5	Якорная	200	19
6		325	31
7		475	40
8		650	48

Данные, представленные в таблице 1, однозначно свидетельствуют о том, что при увеличении интенсивности перемешивания выход триметилуксусной кислоты возрастает. Ввиду высокой вязкости реакционной массы, предпочтительно применение «якорной» мешалки, которая обеспечивает более интенсивное перемешивание. В то же время, даже при максимально возможных оборотах мешалки выход не превышает 48 %.

Таблица 2 – Зависимость выхода триметилуксусной кислоты от соотношения реагирующих веществ

№	t-BuOH / HCO ₂ H	Выход, %
1	1 / 1,5	32
2	1 / 1,75	40
3	1 / 2	48
4	1 / 2,25	48

Из данных, представленных в таблице 2, можно сделать вывод, что оптимальным соотношением трет-бутанол / муравьиная кислота является 1 / 2. Уменьшение количества мура-

виной кислоты приводит к снижению выхода, а увеличение не оказывает на него влияния.

Таблица 3 – Зависимость выхода триметилуксусной кислоты от исходной концентрации серной кислоты

№	Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Выход, %
1	95	20
2	97,5	34
3	100	48
4	102,5	23

Наибольший выход триметилуксусной кислоты наблюдается при проведении реакции в 100%-ной серной кислоте.

Хлорангидрид триметилуксусной кислоты образуется при кипячении триметилуксусной кислоты с 10%-ным избытком тионилхлорида в течение 0,5 ч. После перегонки хлорангидрида выход составляет 90 %.

При добавлении хлорангидрида к водному аммиаку с выходом 95 % образуется амид триметилуксусной кислоты.

При нагревании амида с оксидом фосфора (V) до 160 °С отгоняется нитрил триметилуксусной кислоты. Выход нитрила составляет 90 %.

В литературе имеются данные о восстановлении нитрила триметилуксусной кислоты натрием в этаноле и алюмогидридом лития. При этом полностью отсутствуют данные о каталитическом гидрировании.

При попытке восстановить нитрил триметилуксусной кислоты водородом на палладиевом катализаторе было обнаружено, что при проведении процесса при атмосферном давлении поглощения водорода не наблюдается в интервале температур от 20 °С до 70 °С. Проведение же реакции под давлением 0,6 – 0,8 МПа приводит к поглощению водорода в количестве, существенно превышающем теоретическое. Среди продуктов гидрирования удалось выделить лишь гидрохлорид метиламина.

Поэтому восстановление нитрила триметилуксусной кислоты проводили натрием в этаноле. Выход неопентиламина составил 85 %.

Таким образом, разработан способ получения неопентиламина из трет-буанола с суммарным выходом 31 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триметилуксусная кислота

В трехгорлую колбу ёмкостью 1 л, снабженную механической мешалкой, термоме-

тром и капельной воронкой, помещают 480 мл 100%-ной серной кислоты, охлаждают до температуры 5 °С – 10 °С и дозируют в течение 1 ч смесь 69 г муравьиной кислоты и 55,5 г трет-бутанола таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 20 °С. По окончании дозировки массу выдерживают в течение 1 ч при 20 °С и выливают в 1 кг льда. Экстрагируют 3 * 500 мл гексана, органический слой промывают 2 * 500 мл воды, после чего экстрагируют 500 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Водный слой промывают 200 мл гексана и подкисляют 200 мл концентрированной соляной кислоты. Органический слой отделяют, растворяют в 200 мл гексана и высушивают над сульфатом магния. После отделения осушителя массу перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при температуре 160 – 167 °С. Получают 36 г триметилуксусной кислоты. Выход 48 %.

Хлорангидрид триметилуксусной кислоты

В трехгорлую колбу объёмом 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 10,2 г триметилуксусной кислоты и 7,08 мл тионилхлорида. Добавляют каталитическое количество ДМФА и нагревают массу до кипения. Кипятят с обратным холодильником в течение 0,5 ч, после чего обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют хлорангидрид. Получают 10,8 г хлорангидрида триметилуксусной кислоты (90 % от теоретического).

Амид триметилуксусной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 73 мл 20%-ного раствора аммиака. Охлаждают до 3 °С и при температуре не выше 10 °С и интенсивном перемешивании дозируют 9,6 г хлорангидрида триметилуксусной кислоты. По окончании дозировки массу охлаждают до 0 °С, выпавший амид отфильтровывают, промывают на фильтре 20 мл ледяной воды и высушивают на воздухе. Получают 7,5 г амида триметилуксусной кислоты (95 % от теоретического).

Нитрил триметилуксусной кислоты

В 1-горлую колбу объёмом 500 мл помещают 80 г амида триметилуксусной кислоты и 136 г оксида (V) фосфора. Массу нагревают до температуры 160 °С, при которой начинается отгонка нитрила (температура в парах 104 °С – 115 °С). По достижении температуры паров 115 °С нагрев прекращают. Масса полученного нитрила 59 г (90 % от теоретического).

Неопентиламина гидрохлорид

В колбу, снабженную хлоркальциевой

трубкой, помещают 38 г нитрила триметилуксусной кислоты в 770 мл метанола. В течение 3 ч при перемешивании и температуре не выше 40 °С в колбу дозируют 65,6 г натрия. Затем массу охлаждают и при охлаждении и интенсивном перемешивании в массу приливают 320 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок хлорида натрия отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл метанола. Фильтрат упаривают при пониженном давлении досуха, к остатку добавляют 300 мл изопропилового спирта и нагревают до кипения. Горячую суспензию фильтруют, фильтрат охлаждают, после чего к нему приливают 300 мл диэтилового эфира. После охлаждения до минус 18 °С выпадает осадок, который отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают 49,5 г гидрохлорида неопентиламина. Выход 85 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.Y. Curtin, S.M. Gerber // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – Vol. 74. – P. 4052-4056.
2. L.A. Walter, S.M. McElvain // J. Amer. Chem.

Soc. – 1934. – Vol. 56. – P. 1614-1616.

3. H. Koch, W. Haaf // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1958. – Vol. 618. – P. 251-261.

Сурмачев Владимир Николаевич, кандидат химических наук, научный сотрудник 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.

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.

Тильзо Михаил Викторович, младший научный сотрудник лаборатории «Синтеза высокоэнергетических соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: mihail.tilzo@mail.ru. P.т. (3854)301489.

УДК 547.416.4

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 2,6,8,12-ТЕТРАНИТРО-4,10-ДИНИТРОЗО-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

Г.В. Теплов, Н.И. Попок, О.А. Лукьянов

В работе показан один из способов синтеза перспективного высокоэнергетического соединения – 2,6,8,12-тетранитро-4,10-динитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана. Изучены его основные физико-химические и термодинамические свойства.

Ключевые слова: полициклические нитрамыны, CL-20, N-нитрозопроизводные, чувствительность, растворимость.

Одним из наиболее интересных соединений, открытых в последнее время в химии высокоэнергетических веществ, является полициклический нитрамин - 2,4,6,8,10,12 -гексанитро - 2,4,6,8,10,12 - гексаазаизовюрцитан, широко известный как CL-20. Благодаря превосходным энергетическим характеристикам этот материал используют в качестве компонента для изготовления уникальных по свойствам взрывчатых составов и ракетных топлив. Высокие параметры CL-20 достигаются благодаря его напряженной каркасной полициклической структуре с шестью нитрогруппами.

Однако CL-20 обладает рядом недостатков, которые существенно ограничивают

его применение в сфере высокоэнергетических материалов. Для их устранения ведутся многочисленные работы по усовершенствованию процесса синтеза CL-20 и получению новых высокоэнергетических производных с 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитановым остовом.

Цель настоящей работы - разработка рационального метода синтеза и определение основных физико-химических и термодинамических характеристик перспективного высокоэнергетического соединения - 2,6,8,12-тетранитро-4,10-динитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (1) (схема 1).