

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НИТРОЛИЗА ГЕКСААЦЕТИЛ-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

А.С. Дубков, В.Н. Сурмачев, С.В. Сысолятин

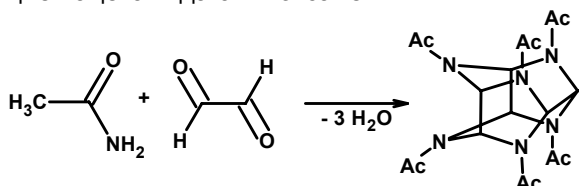
Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

В работе представлены результаты экспериментальных исследований реакции нитролиза гексаацетилгексаазаизовюрцитана. Установлено, что наибольший выход и наиболее высокое качество гексанитразаизовюрцитана наблюдается при проведении процесса в системе азотная кислота : нитрат аммония (9 : 1) с отгонкой азотной кислоты.

**Ключевые слова:** гексаацетилгексаазаизовюрцитан, гексанитразаизовюрцитан, нитролиз, ацетилирование, устойчивость, разложение.

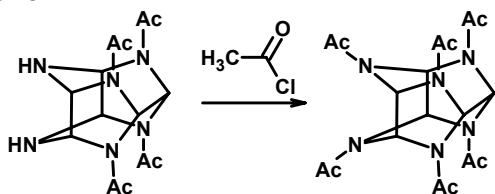
## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всём мире ведётся поиск альтернативных методов получения гексанитразаизовюрцитана (ГАИВ). Одно из направлений этого поиска заключается в получении продуктов конденсации гексаазаизовюрцитанового строения с заместителями, которые можно удалить прямым нитролизом, одним из таких соединений является гексаацетилгексаазаизовюрцитан (ГАИВ), который теоретически может быть получен конденсацией ацетамида с глиоксалем:



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Для исследования процесса нитролиза ГАИВ данное соединение было получено по схеме:



Ацетилирование тетраацетилгексаазаизовюрцитана проводили, используя два ацетилирующих агента: уксусный ангидрид и ацетилхлорид в среде полярных апротонных растворителей (ацетонитрил и ДМФА). Было установлено, что при ацетилировании уксусным ангидридом не наблюдается полной конверсии исходного вещества даже при много часовом кипячении в десятикратном избытке

ацетилирующего агента. В то же время, при использовании хлористого ацетила реакция ацетилирования протекает при 40 °С и заканчивается через 4 часа.

При этом выход ГАИВ не зависит от используемого растворителя, но ввиду очень высокой растворимости конечного продукта в ДМФА, а как следствие этого, трудности в его выделении из реакционной массы, реакцию ацетилирования предпочтительно вести в ацетонитриле. Выход ГАИВ составил 70 %.

Для определения оптимальных условий нитрования ГАИВ была изучена устойчивость ГАИВ в различных нитрующих системах.

Известно, что циклические нитрамы способны гидролизироваться в среде сильных кислот. По всей видимости именно с этим связано разложение ГАИВ в серно-азотной смеси. При проведении процесса в системе, содержащей 33 % нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте, при температуре 108...110 °С наблюдается незначительное разложение ГАИВ. Повышение температуры до 130...140 °С приводит к полному разложению продукта. Незначительное разложение ГАИВ в концентрированной азотной кислоте, по всей видимости, вызвано протекающими в ней окислительными процессами.

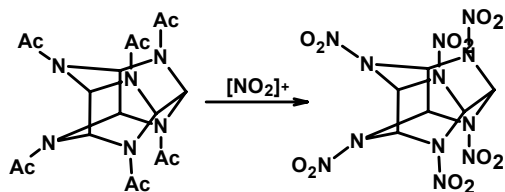
Из данных таблицы 1 можно сделать вывод, что ГАИВ стабилен в системах, содержащих от 10 % до 25 % нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте, поэтому именно эти смеси были выбраны для исследования процесса нитролиза ГАИВ.

Нитролиз ГАИВ проводили двумя способами. Один из них заключается в кипячении ГАИВ с обратным холодильником в системе  $\text{HNO}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3$  (3:1). Температура процесса 110...115 °С, массовый модуль нитрующей смеси 10 (метод А).

Таблица 1

Устойчивость ГАВ в различных нитрующих системах

Нитрующая система	T, °C	Модуль	Выдержка, ч	Разложение ГАВ, %
HNO <sub>3</sub>	83	30	16	10
HNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (2/1)	108...110	50		15
	130...140	50		100
HNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (3/1)	110...115	30		0
HNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (9/1)	90...115	30		0
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (85/15)	83...87	100		70



HNO<sub>3</sub> : NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (9 : 1) с отгонкой азотной кислоты. Температура по мере протекания реакции возрастает с 90 °C до 115 °C (метод Б). На рисунке 1 представлена зависимость выхода суммы продуктов нитролиза в пересчете на ГАВ от времени нитрования по двум методам: А и Б.

Вторая методика нитролиза ГАИВ заключается в кипячении ГАИВ в системе

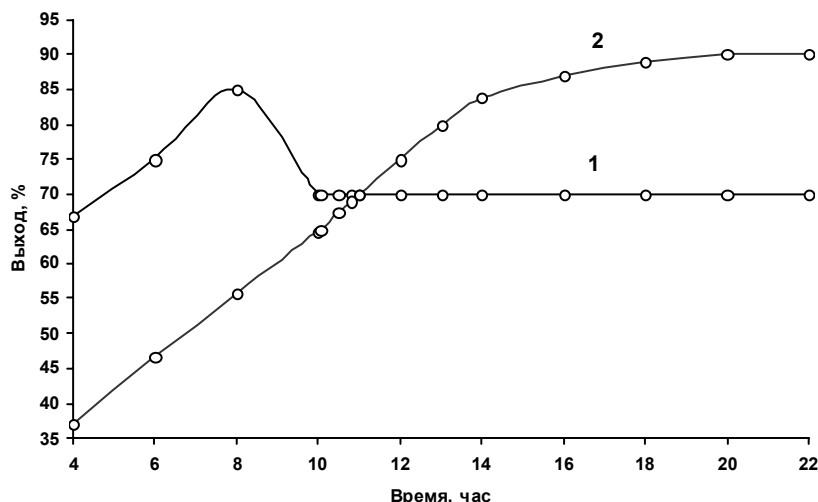


Рисунок 1. Зависимость выхода продуктов нитрования от времени: 1 – метод А; 2 – метод Б

Максимальный выход суммы продуктов нитролиза по методу А составляет 85 % и достигается через 8 часов после начала реакции. Дальнейшее увеличение выдержки приводит к разложению промежуточных полиацетилполинитрогексаазаизоцианов.

Проведение нитролиза по методу Б позволяет поднять выход ГАВ до 90 %. Большой выход суммы продуктов нитролиза по методу Б связан с тем, что при отгонке азотной кислоты повышается температура нитролиза, и достигается большая конверсия ГАИВ в ГАВ.

Для объяснения полученных результатов на рисунках 2 и 3 представлена зависимость состава суммы полученных нитраминотриазолов от времени нитролиза по двум методам (сумма неидентифицированных примесей обозначена как «прочие»).

При нитролизе по методу А содержание ГАВ в смеси продуктов нитролиза возрастает с течением времени и достигает наибольшего значения через 12 часов. Содержание ГАВ в смеси - 93,1%. Основной и наиболее стабильной примесью является моноацетилпентанитрогексаазаизоциантан (ПНАИВ), содержание которого понижается с нарастанием содержания ГАВ. Через 12 часов оно стабилизируется на значении 6,2 %. По всей видимости, это связано с тем, что к этому времени реакционная масса разбавляется выделяющейся уксусной кислотой, водой и продуктами разложения до концентрации, при которой не происходит нитролиз последней ацетильной группы. Суммарное содержание остальных примесей через 12 часов составляет 0,7 %.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НИТРОЛИЗА ГЕКСААЦЕТИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

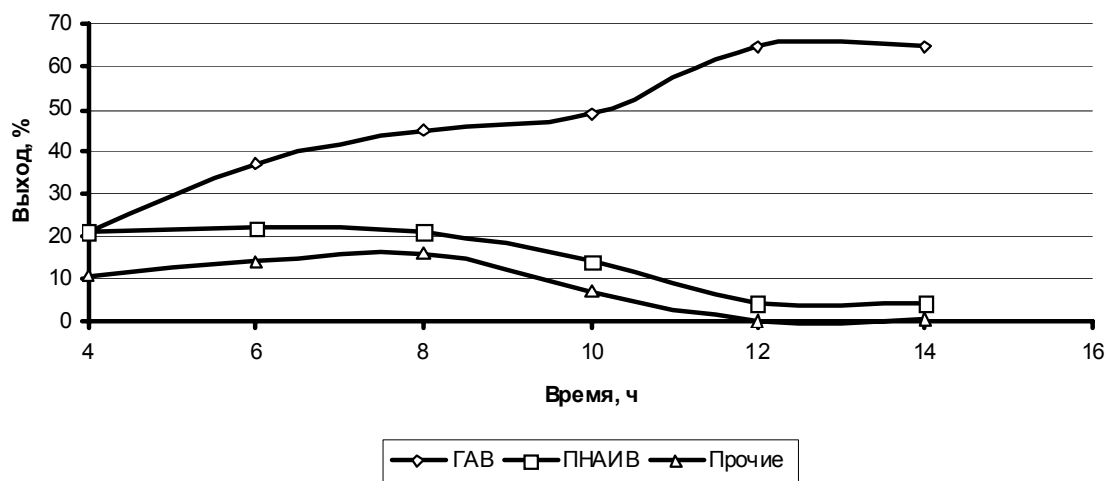


Рисунок 2. Зависимость выхода продуктов нитролиза от времени (Метод А)

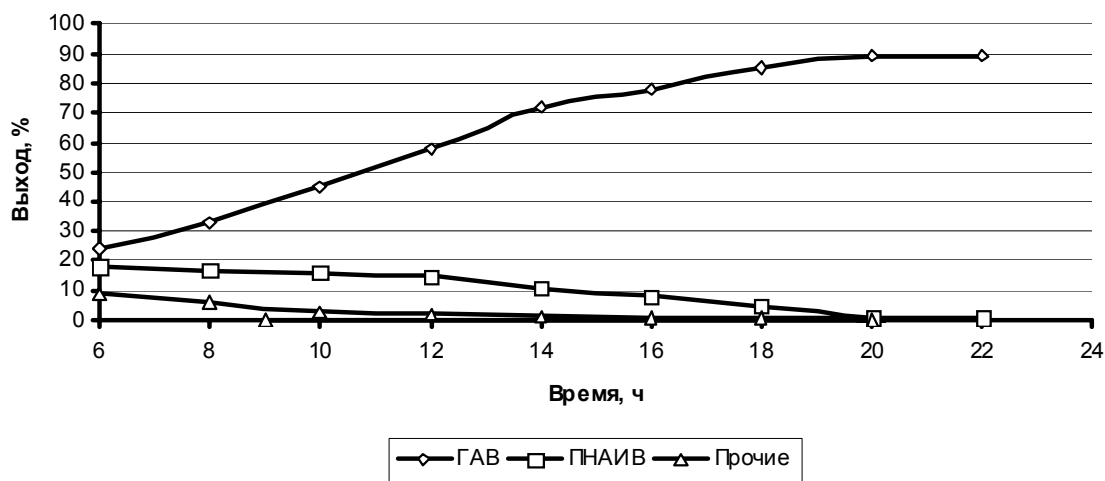


Рисунок 3. Зависимость выхода продуктов нитролиза от времени (Метод Б)

Нитролиз по методу Б позволяет получать ГАВ с содержанием основного вещества 98,7 %. Как и при нитролизе по методу А основной примесью является моноацетильное производное.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Получение гексаацетилгексаазаизовюрцитана (ГАИВ)

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 10 г диаминотетраацетилгексаазаизовюрцитана, приливают смесь 21 мл хлористого ацетила в 100 мл ацетонитрила. Реакционную массу выдерживают при температуре 50 °С 4 часа, после чего растворитель отгоняют на ротонном испарителе. Осадок перекристаллизовывают из ацетонитрила и фильтруют. Выход ГАИВ 70 %.  $T_{пл} = 301 - 302$  °С.

#### Нитролиз ГАИВ

##### а) Метод А

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 5 г нитрата аммония и 15 г концентрированной азотной кислоты. Затем при перемешивании дозируют 2 г ГАИВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 6 – 14 часов, после чего охлаждают и разбавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают.

##### б) Метод Б

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и прямым холодильником, помещают 6 г нитрата аммония и 54 г концентрированной азотной кислоты. Затем при перемешивании дозируют 2 г ГАИВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 10 – 14 часов, отгоняя азотную кислоту. По окончании выдержки массу охлаждают и раз-

бавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают.

**Определение устойчивости ГАВ в различных нитрующих системах.**

**Устойчивость ГАВ в смеси серной и азотной кислот**

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 200 г нитрующей смеси, состоящей из 170 г концентрированной азотной кислоты и 30 г концентрированной серной кислоты. При перемешивании и охлаждении к нитрующей смеси дозируют 2 г ГАВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 16 часов, после чего охлаждают и разбавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают. Потери ГАВ составили 70 %.

**Устойчивость ГАВ в азотной кислоте**

В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 60 г концентрированной азотной кислоты. При перемешивании и охлаждении в колбу дозируют 2 г ГАВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 16 часов, после чего охлаждают и разбавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают. Потери ГАВ составили 10 %.

**Устойчивость ГАВ в смеси азотной кислоты с нитратом аммония**

а) Нитрующая система А ( $\text{HNO}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 3 : 1$ )

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 15 г нитрата аммония и 45 г концентрированной азотной кислоты. При перемешивании и охлаждении в колбу дозируют 2 г ГАВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 16 часов, после чего охлаждают и разбавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают. Потери ГАВ составили 0 %.

б) Нитрующая система Б ( $\text{HNO}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 2 : 1$ )

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 33 г нитрата аммония и 67 г концентрированной азотной кислоты. При перемешивании и охлаждении в колбу

дозируют 2 г ГАВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 16 часов, после чего охлаждают и разбавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают. Потери ГАВ составили 100 %.

в) Нитрующая система В ( $\text{HNO}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3 = 9 : 1$ )

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 6 г нитрата аммония и 54 г концентрированной азотной кислоты. При перемешивании и охлаждении в колбу дозируют 2 г ГАВ, по окончании дозировки реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают в течение 16 часов, после чего охлаждают и разбавляют 80 г льда, выпавший осадок отфильтровывают. Потери ГАВ составили 0 %.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведено исследование реакции нитролиза гексаацетилгексаазаизовюрцитана различными методами. Установлено, что наиболее предпочтительным является проведение процесса в нитрующей системе азотная кислота : нитрат аммония (9:1) с отгонкой азотной кислоты.

Определена устойчивость ГАВ в различных нитрующих системах. Установлено, что ГАВ стабилен в системах, содержащих от 10 % до 25 % нитрата аммония в концентрированной азотной кислоте.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 С.В. Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – Т.74, №8, С. 830-837.
- 2 С.В. Сысолятин, Г.В. Сакович, В.Н. Сурмачев // Успехи химии. –2007. Т. 76, №7, С. 724-731.
3. S.V. Sysolyatin, G.V. Sakovich, Y.T. Chernikova, V.N. Surmachev, A.A. Lobanova // 37<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, June 27 – June 30, 2006 Karlsruhe, Federal Republic of Germany.
4. S.V. Sysolyatin, G.V. Sakovich, A.I. Kalashnikov, Yu.T. Chernikova, V.N. Surmachev, A.A. Lobanova. // 38<sup>st</sup> International Annual Conference of ICT, June 26 – June 29 2007, Karlsruhe, Federal Republic of Germany.–p. 47/1-47/6.59.