

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЗИДОМЕТИЛНИТРАМИНОВ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ НИТРАМИНОВ

Е.О. Шестакова, С.Г. Ильясов

Предложен альтернативный способ получения линейных азидометилнитраминаминов – 1,7-диазидо-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана и 1,9-диазидо-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана азидированием соответствующих дихлорпроизводных избытком азидата натрия в среде вода-органический растворитель, полученных реакцией хлорметилирования 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазапентана и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразагептана триоксиметиленом (параформом) и хлористым тиоилом в присутствии кислотного катализатора.

Ключевые слова: 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазапентан, 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразагептан, хлорметилирование, DATN, 1,7-диазидо-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан, DATN, 1,9-диазидо-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана, азидоалкилнитрамины.

ВВЕДЕНИЕ

Азидоалкилнитрамины представляют особый интерес в качестве высокоэнергетических компонентов современных порохов и топлив, это объясняется содержанием в их структуре одновременно азидных и нитраминных функциональных групп. Такое сочетание заместителей увеличивает энтальпию образования вещества, способствует повышению скорости горения топлива, снижает температуру пламени и повышает прозрачность газов [1].

Ранее нами были разработаны методы синтеза линейного азидоалкилнитрамина – 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана, перспек-

тивного жидкого пластификатора, из дигидроксиметил-нитрамина [2], мочевины [3, 4] и N,N'-динитромочевины [5].

В данной работе будут рассмотрены методы получения линейных азидометилнитраминных соединений общего вида $N_3-(CH_2-NNO_2)_n-N_3$ ($n = 3, 4$): 1,7-диазидо-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана (DATG) и 1,9-диазидо-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана (DATN) соответственно, представляющих интерес в качестве высокоэнергетических наполнителей [6]. В таблице 1 представлены литературные данные по физико- и термохимическим свойствам азидометилнитраминаминов [1, 6, 7].

Таблица 1 – Физико- и термохимические свойства азидометилнитраминаминов

Наименование показателя	DATG	DATN
Температура плавления, °С	137÷140	176÷177
Плотность, г/см ³	1,71	1,67
Энтальпия образования, кДж/кг	1914	1739
Скорость детонации, м/с	–	8344
Кислородный баланс, %	минус 30	минус 28
Чувствительность к удару, %	95 (2 кг, 25 см)	50 (2,5 кг, 19 см)

На сегодняшний день в литературе описан метод получения азидометилнитраминаминов из уротропина, включающий следующие стадии

[7, 8]: 1) нитролиз уротропина азотной кислотой в среде уксусного ангидрида – получение диацетоксипроизводных; 2) хлорирование

диацетоксипроизводных хлороводородом в среде диоксана; 3) азидирование дихлорпроизводных избытком азидата натрия в органическом растворителе. В общем виде схема синтеза азидометилнитраминаминов выглядит следующим образом (рисунок 1):

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЗИДОМЕТИЛНИТРАМИНОВ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ НИТРАМИНОВ

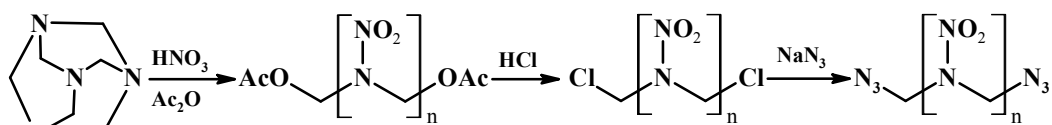


Рисунок 1 – Общая схема синтеза азидометилнитрамина из уротропина

Основные недостатки описанного метода заключаются в следующем:

- использование на стадии нитролиза уротропина дорогостоящего сырья – уксусного ангидрида с высокими расходными коэффициентами, а также повышенная опасность проведения работ, связанная с применением смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида;

- сложности, возникающие при технологическом оформлении стадии хлорирования диацетоксипроизводных хлористым водородом.

Отдельно был рассмотрен синтез 1,7- и 1,9-диацетоксипроизводных нитролизом уротропина смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида в определенных условиях, в результате промежуточные продукты были выделены с выходами 70 % и 33 % соответственно [9-13].

Для 1,9-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана описан способ получения нитролизом ДПТ азотной кислотой в среде уксусного ангидрида через промежуточное соединение 1-ацетоксиметил-3,5,7-тринитро-1,3,5,7-тетраазаацетоктан, либо напрямую с выходом 66 % и 86 % соответственно [12, 13].

В работе [14, 15] представлен более удобный метод синтеза 1,7-дихлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазанонана и 1,9-дихлор-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазанонана, основанный на взаимодействии соответствующих 1,7- и 1,9-диацетоксипроизводных при комнатной температуре со смесью концентрированной соляной (10÷30 %) и трифторуксусной кислот (90÷70 %) в течение суток, выход продуктов составляет 88 % (DATG, т. пл. 144,5÷145,56 °С) и 94 % (DATN, т. пл. 195÷198 °С).

В работе [16] предложен метод получения дихлорпроизводных посредством обработки первичных нитрамина параформом и хлористым тионил в присутствии или отсутствии в качестве катализатора серной кислоты или хлористого цинка при 15÷60 °С в среде инертного растворителя. Несмотря на достаточно подробное изучение реакции хлорметилирования первичных нитрамина [16-18], сведений о синтезе 1,7- и 1,9-дихлорпроизводных из 1,3,5-тринитро-1,3,5-

триазапентана и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразагептана в литературе не найдено. Использование первичных нитрамина в качестве исходных соединений в реакции хлорметилирования до последнего времени сдерживалось отсутствием удобного препаративного метода их синтеза. На сегодняшний день данные соединения доступны и их синтез возможен методами, предложенными в литературе [19-21].

Таким образом, целью данной работы является разработка условий синтеза дихлорпроизводных реакцией хлорметилирования первичных нитрамина – 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазапентана и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразагептана и получение соответствующих азидометилнитрамина на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Точку плавления образцов измеряли на столике Кофлера (VEB Analytic Dresden РНМК 77/1162).

ИК-спектры образцов в таблетках с KBr записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C образцов записывали на спектрометре AM-400 фирмы «Bruker» с рабочей частотой 400,13 МГц для ядер ^1H и 100,61 МГц для ядер ^{13}C .

1,3,5-Тринитро-1,3,5-триазапентан был синтезирован методом, описанным в литературе [20].

1,3,5,7-Тетранитро-1,3,5,7-тетразагептан был синтезирован методом, описанным в литературе [21].

Хлорметилирование первичных нитрамина.

Метод А. К 1,2-дихлорэтану при перемешивании и температуре 20÷25 °С последовательно дозируют параформ, первичный нитрамин, хлористый тионил (соотношение компонентов – 1:3:3) и в качестве катализатора добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты. Реакционную массу выдерживают 2 ч при температуре 40÷45 °С, охлаждают до 0 °С, осадок отфильтровывают, промывают охлажденным дихлорэтаном и сушат на воздухе.

Метод Б. К 1,2-дихлорэтану при перемешивании и температуре 20÷25 °С последовательно дозируют триоксан, первичный нитрамин, хлористый тионил (соотношение компонентов – 1:1:3) и в качестве катализатора добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты. Реакционную массу выдерживают 2 ч при температуре 40÷45 °С, охлаждают до 0 °С, осадок отфильтровывают, промывают охлажденным дихлорэтаном и сушат на воздухе до постоянной массы.

1,7-Дихлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан

Метод А. Выход продукта составил 16 %, т. пл. 130÷136 °С.

ИК, см⁻¹ (сильный (s)/средний (m)/слабый (w)): 3077 w, 3030 w, 1982 w, 1739 w, 1580 m, 1538 m, 1463 m, 1442 s, 1411 m, 1394 w, 1359 w, 1311 w, 1260 vs, 1240 s, 1173 m, 1123s, 1064s, 942 vs, 909 vs, 888 w, 857 m, 768 m, 660 s, 634 m, 600 vs, 540 m, 529 w, 510 m, 498 vs, 466 s.

¹H ЯМР (DMSO-d6): 5,78 (s, 4H, ClCH₂N(NO₂)), 5,18 (N(NO₂)CH₂N(NO₂)).

¹³C ЯМР (DMSO-d6): 73,93 (N(NO₂)CH₂N(NO₂)), 64,13 (ClCH₂N(NO₂)).

Метод Б. Выход продукта составил 45 %, т. пл. 139÷142 °С. ИК- и ЯМР-спектры соответствуют данным, приведенным в методе А.

1,9-Дихлор-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан

Метод А. Выход продукта составил 20 %, т. пл. 193÷196 °С.

ИК, см⁻¹ (сильная (s)/средняя (m)/слабая (w)): 3068 m, 3029 w, 2986 w, 1587 s, 1564 s, 1446 s, 1413 m, 1270 vs, 1167 w, 1122 s, 1064 m, 938s, 912 s, 854 m, 764 s, 687 m, 647 m, 608 s.

¹H ЯМР (DMSO-d6): 5,9 (s, 2H, N(NO₂)CH₂N(NO₂)), 5,78 (s, 4H, ClCH₂N(NO₂)), 5,19 (s, 4H, N(NO₂)CH₂N(NO₂)).

¹³C ЯМР (DMSO-d6): 73,92, 72,2 (N(NO₂)CH₂N(NO₂)), 64,21 (ClCH₂N(NO₂)).

Метод Б. Выход продукта составил 55 %, т. пл. 195÷196 °С. ИК- и ЯМР-спектры соответствуют данным, приведенным в методе А.

Азидирование дихлорпроизводных

К 10 %-ному раствору дихлорпроизводного в ацетонитриле при перемешивании до-

зируют 20 %-ный водный раствор азидата натрия (соотношение компонентов 1:2,5) при температуре 20÷25 °С. Реакционную массу нагревают до температуры 60÷65 °С, выдерживают 2÷2,5 ч, охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе до постоянной массы.

1,7-Диазидо-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан: выход продукта составил 73 %, т. пл. 133÷134 °С (разл.).

ИК, см⁻¹ (сильный (s)/средний (m)/слабый (w)): 3058 w, 3033 w, 3002 w, 2133 s, 2093 s, 1556 s, 1524 s, 1445 s, 1420 s, 1384 w, 1316 m, 1276 s, 1257 s, 1231 s, 1179 m, 1153 s, 1109 s, 1090 s, 980 m, 938 s, 887 s, 869 m, 765 s, 703 m, 630 m, 601 s, 560 m.

¹H ЯМР (DMSO-d6): 5,84 (s; 2H; N₃CH₂N), 5,34 (s; 2H; N(NO₂)CH₂N(NO₂)).

¹³C ЯМР (DMSO-d6): 66,28 (N₃CH₂N), 65,64 (N(NO₂)CH₂N(NO₂)).

1,9-Диазидо-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан: выход продукта составил 80 %, т. пл. 175÷176 °С (разл.).

ИК, см⁻¹ (сильная (s)/средняя (m)/слабая (w)): 3056 w, 3004 w, 2158 s, 2107 s, 1578 s, 1562 s, 1531 s, 1449 m, 1431 s, 1329 m, 1280 s, 1261 s, 1244 s, 1179 w, 1164 w, 1115 m, 1087 m, 988 m, 924 s, 897 s, 854 m, 767 m, 642 w, 610 m.

¹H ЯМР (DMSO-d6): 5,89 (s; 2H; NNO₂CH₂NNO₂), 5,81 (s; 4H; N₃CH₂N(NO₂)), 5,34 (s; 4H; NNO₂CH₂NNO₂).

¹³C ЯМР (DMSO-d6): 66,21 (N₃CH₂N(NO₂)); 65,69, 65,63 (N(NO₂)CH₂N(NO₂)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный нами альтернативный способ получения DATG и DATN включает следующие стадии: 1) хлорметилирование – взаимодействие первичных нитраминов с параформом (или триоксиметиленом) и хлористым тионилом в присутствии в качестве катализатора серной кислоты; 2) азидирование 1,7- и 1,9-дихлорпроизводных избытком азидата натрия в среде вода-ацетонитрил. В общем виде схема синтеза азидометилнитрамина представлена на рисунке 2.

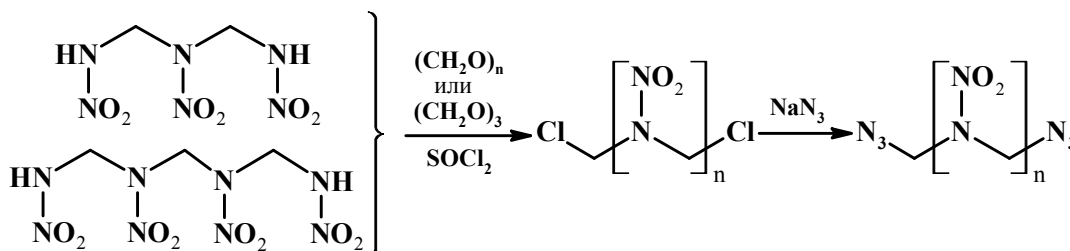


Рисунок 2 – Схема синтеза азидометилнитрамина из первичных нитрамина

В ходе исследования было рассмотрено два пути синтеза дихлорметилнитрамина: 1) взаимодействием первичных нитрамина с параформом и хлористым тионилем (соотношение компонентов – 1:3:3); 2) взаимодействием первичных нитрамина с триоксиметиленом и хлористым тионилем (соотношение компонентов – 1:1:3).

Вследствие того, что на легкость протекания реакции хлорметилирования, выход и качество продуктов влияет растворимость исходных реагентов в реакционной среде, второй способ получения более предпочтителен, так как триоксиметилен растворим во многих органических растворителях, что не скажешь о параформе.

В результате проведенного исследования были выявлены оптимальные условия получения 1,7- и 1,9-дихлорметилнитрамина взаимодействием 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазапентана и 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразагептана с триоксиметиленом и хлористым тионилем: реакционная среда – дихлорэтан; температура дозировки компонентов – от 20 °С до 25 °С; температура реакции – в интервале от 45 °С до 50 °С; время выдержки – 2 ч; выделение продукта – фильтрация и последующее промывание дихлорэтаном. Выход 1,7-дихлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана по методу А составил 16 %, т. пл. 130÷136 °С, по методу Б – 45 %, т. пл. 139÷142 °С (лит. т. пл. 142÷146 °С). Выход 1,9-дихлор-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана по методу А составил 20 %, т. пл. 193÷196 °С, по методу Б – 55 %, т. пл. 195÷196 °С.

Азидирование 1,7- и 1,9-дихлорметилнитрамина проводили избытком азидата натрия в среде вода-ацетонитрил при температуре 60÷65 °С в течение 2÷2,5 ч, в результате выход DATG составил 73 %, а DATN – 80 %.

В результате проведенного исследования были определены оптимальные условия синтеза 1,7-дихлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана и 1,9-дихлор-2,4,6,8-

тетранитро-2,4,6,8-тетразанонана взаимодействием линейных нитрамина в среде дихлорэтана с триоксиметиленом и хлористым тионилем. Общий выход метода синтеза DATG и DATN по схеме, представленной на рисунке 2, составил 33 % (24 % [8]) и 44 % (77 % [7]) соответственно.

Следует отметить, что разработанный метод получения DATG и DATN позволил упростить ранее описанную схему синтеза на стадии хлорирования (рисунок 1), а также исключить применение уксусного ангидрида из процесса их получения, что делает метод более безопасным и доступным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Зиновьев, В.М. Высокоэнергетические пластификаторы смесевых ракетных твердых топлив и баллистических порохов нового поколения / В.М. Зиновьев, Г.В. Куценко // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 2. – С. 11–31.
- 2 Данилова Е.О., Ильясов С.Г. Получение 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана (DANP) из дигидроксиметилнитрамина / Е.О. Данилова, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2010. – Вып. 3. – С. 19–20.
- 3 RU 2440974, МПК C07C 247/04, C07B 47/00, C06B 25/34. Способ получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана. Ильясов С.Г., Данилова Е.О.; заявлено 04.10.2010, заявка № 2010140563; опубликовано 27.01.2012.
- 4 Il'yasov S.G., Danilova E.O. Preparation of 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane from urea // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2012. – № 37. – P. 427–431.
- 5 Данилова, Е.О. Получение 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана из N,N'-динитромочевины / Е.О. Данилова, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2013. – Вып. 3. – С. 19–22.
- 6 Старцев, А.А. Особенности горения и газообразования нитроцеллюлозных энергетических конденсированных систем, содержащих азидонитрамина / А.А. Старцев, Р.Г. Мамашев, Е.М. Попенко, А.В. Сергиенко // Материалы докладов V Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетиче-

ских материалов», Бийск, 11–12 сентября, 2014 г. – 2014. – С. 132–144.

7 Пат. 4362583 США, МКИ С 06В 25/34; С 07С 117/00, 260/349, 149/92. 1,9-Diazido-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetrazanonane. Ronald A. Henry, William P. Norris. – № 256230; заявлено 21.04.1981; опубликовано 07.12.1982.

8 Klapötke, T.M. Preparation, characterization, and sensitivity date of some azidomethyl nitramines / T.M. Klapötke, B. Krumm, F.X. Steeman // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2009. – № 34. – P. 13–23.

9 Chute, W.J. Nitrolysis of hexamethylenetetramine. V. 1,7-Dinitroxy-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane and related compounds / W.J. Chute, A.F. McKay, R.H. Meen, G.S. Myers, G.F. Wright // Canadian Journal of Research, Section B: Chemical Sciences. – 1949. – Vol. 27B. – P. 503–519.

10 Bachmann W.E. / Cyclic and linear nitramines formed by nitrolysis of hexamine / W.E. Bachmann, W.J. Horton, E.L. Jenner, N.W. MacNaughton, L.B. Scott // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – P. 2769–2773.

11 Орлова, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлова. – М.: ОБОРОНГИЗ, 1973. – 397 с.

12 Bachmann W.E. / 1-Acetoxymethyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane and its reactions. Significance in the nitrolysis of hexamethylenetetramine and relate compounds / W.E. Bachmann, E.L. Jenner // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – P. 2773–2775.

13 McKay, A.F. Nitrolysis of hexamethylenetetramine. II. Nitrolysis of 1,5-endomethylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (DPT) / A.F. McKay, H.H. Richmonds, G.F. Wright // Canadian Journal of Research, Section B: Chemical Sciences. – 1949. – Vol. 27B. – P. 462–468.

14 Пат. 5243075 США, МКИ С 07 С 243/02, 243/00, 243/02. Process for producing N-chloromethyl nitramines / Cason-Smith, Donna M. – № 07/912417; заявлено 12.07.1992; опубликовано 07.09.1993.

15 Пат. US 2002/0156291, 2002 Thomas K.Highsmith, Jami M.Hanks, Stephen P.Velarde, Jeffrey Botto.

16 А. с. 407884 СССР, МКИ С 07С 87/22, 111/00. Способ получения хлорметилнитрамина / А.И. Спиридонов, И.А. Устюжанников. – № 1736171/23-4; заявлено 10.01.1972, опубликовано 10.12.1973.

17 Фридман, А.Л. N-Галоген-N-нитрамина. V. Хлорметилирование первичных нитрамина и их производных / А.Л. Фридман, Л.О. Коньшина, С.А. Петухов // Журнал органической химии. – 1975. – Т. 11, вып. 6. – С. 1187–1190.

18 Гафаров А.Н., Шакирова Г.Т. Функционально замещенные алифатические нитрамина: материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии». – Казань: Изд. КГТУ. – 2006. – С. 43–49.

19 Il'yasov, S.G. Synthesis, structure, and properties of N,N'-dinitrourea / S.G. Il'yasov, G.V. Sakovich, A.A. Lobanova // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2013. – Vol. 38. – P. 327–334.

20 Ильясов, С.Г. Химия нитропроизводных мочевины. IV*. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с формальдегидом / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Н.И. Попов, Р.Р. Сатаев // Журнал органической химии. – 2002. – Т. 38, вып. 2. – С. 1800–1804.

21 Еременко, Л.Т. Новые превращения в ряду полиметилениполитрамина / Л.Т. Еременко, В.В. Аракчеева, Г.В. Лагодзинская, Б.С. Федоров // Известия академии наук СССР, серия химическая. – 1984. – № 10. – С. 2407.

Шестакова Елена Олеговна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)

Инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений

daniolvalina@mail.ru

Ильясов Сергей Гаврилович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)

Заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений

Доктор химических наук

ilysow@ipcet.ru