

Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана

С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова, Ю.Т.Черникова, Г.В.Сакович

Институт проблем химико-энергетических технологий

Сибирского отделения Российской академии наук

659322 Алтайский край, Бийск, ул. Социалистическая, 1, факс (3854)31–1309

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

659322 Алтайский край, Бийск, ул. Социалистическая, 1, факс (3854)31–1309

Рассмотрены методы синтеза и свойства 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана (CL-20, ГНИВ) — полициклического нитрамина, обладающего высокими энергетическими характеристиками.

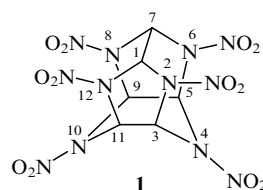
Библиография — 49 ссылок.

Оглавление

I. Введение	830
II. Построение каркаса гексаазаизовюрцитана	831
III. Получение производных гексаазаизовюрцитана — промежуточных продуктов в синтезе гексанитрогексаазаизовюрцитана	831
IV. Нитролиз производных тетраацетилгексаазаизовюрцитана	834
V. Полиморфизм и процессы получения ϵ -полиморфной модификации гексанитрогексаазаизовюрцитана	836
VI. Заключение	837

I. Введение

Развитие оборонной техники, несомненно, связано с созданием новых, более эффективных компонентов смесевых твердых ракетных топлив, взрывчатых составов и артиллерийских порохов. Одним из путей решения данной задачи является получение энергоемких соединений, превосходящих по мощности существующие. К таким соединениям, согласно расчету физико-химических и взрывчатых характеристик, относятся полициклические нитрамины, в частности гексанитрогексаазаизовюрцитан (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (1), ГНИВ, CL-20) — уникальный представитель этого класса соединений.



Молекула ГНИВ имеет компактное строение, благодаря чему плотность[†] и энергетические характеристики соединения **1** очень высокие (табл. 1).^{1–3}

Таблица 1. Физико-химические и энергетические характеристики гексанитрогексаазаизовюрцитана.

Параметр	Значение	Ссылки
Брутто-формула	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	
Молекулярная масса	438.186	
Температура разложения, °C	250–260	1, 2
Плотность (ρ), г·см ⁻³	2.044	2
Энтальпия образования (ΔH_f°), кДж·моль ⁻¹	377.411	3
Кислородный баланс (CO ₂ и H ₂ O), %	20	
Расчетная скорость детонации, км·с ⁻¹	9.38	1

Гексанитрогексаазаизовюрцитан был впервые синтезирован в 1987 г. в Naval Air Warfare Center (США).⁴ С тех пор проводятся интенсивные исследования по совершенствованию методов синтеза, технологий получения этого вещества

С.В.Сысолятин. Кандидат химических наук, заместитель директора ИПХЭТ СО РАН. Телефон: (3854)31–0784.

Область научных интересов: органический синтез, химия полициклических нитраминов.

А.А.Лобанова. Доктор химических наук, начальник отдела ФГУП «ФНПЦ «Алтай». Телефон: (3854)31–2554.

Область научных интересов: химия нитросоединений.

Ю.Т.Черникова. Научный сотрудник ФГУП «ФНПЦ «Алтай».

Телефон: (3854)34–2406, e-mail: ipcetadm@yourline.ru

Область научных интересов: химия полициклических нитраминов.

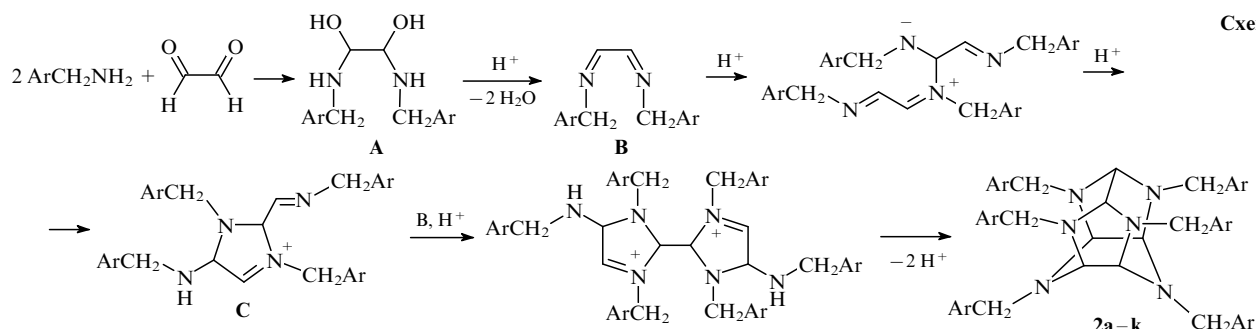
Г.В.Сакович. Академик, директор ИПХЭТ СО РАН.

Телефон: (3854)30–5998.

Область научных интересов: высокоэнергетические материалы.

Дата поступления 17 ноября 2004 г.

[†] Давление, развивающееся при детонации высокоэнергетических веществ, пропорционально их плотности.



Ar = Ph (a), C₆H₄Me-*p* (b), C₆H₄Me-*o* (c), C₆H₄OMe-*p* (d), C₆H₄OMe-*o* (e), C₆H₃(OMe)₂-3,4 (f), C₆H₄Prⁱ-*p* (g), C₆H₄Cl-*p* (h), C₆H₄Cl-*o* (i), C₆H₄F-*o* (j), C₆H₄Br-*o* (k).

и созданию взрывчатых веществ (ВВ) и топлив различного назначения на его основе.

В 1990 г. корпорацией Thiokol (США) была создана пилотная установка для получения ГНИВ, производительность которой превышала 200 кг продукта за загрузку.⁴

В настоящем обзоре систематизированы данные по методам синтеза полициклического нитрамина **1** и изучению его физико-химических свойств. Во всех описанных в литературе методах синтеза соединения **1** можно выделить две стадии: первая — построение гексаазаизовюрцитанового каркаса, вторая — замена функциональных групп при атоме азота на нитрогруппы.

II. Построение каркаса гексаазаизовюрцитана

Единственным методом построения гексаазаизовюрцитанового каркаса является конденсация глиоксали[‡] с бензиламином или его производными.^{5,6} Предполагаемый механизм этой реакции представлен на схеме 1.

Таблица 2. Выход и свойства продуктов конденсации глиоксали с производными бензиламина.

Соединение	Ar	Брутто-формула	Температура плавления, °C	Выход, %	Ссылки
2a	Ph	C ₄₈ H ₄₈ N ₆	153–157	80	5
			153	67	6
2b	C ₆ H ₄ Me- <i>p</i>	C ₅₄ H ₆₀ N ₆	172–174	68	5
			174	66	6
2c	C ₆ H ₄ Me- <i>o</i>	C ₅₄ H ₆₀ N ₆	203	45	6
2d	C ₆ H ₄ OMe- <i>p</i>	C ₅₄ H ₆₀ N ₆ O ₆	148–150	60	5
2e	C ₆ H ₄ OMe- <i>o</i>	C ₅₄ H ₆₀ N ₆ O ₆	148–150	60	5
			136	28	6
2f	C ₆ H ₃ (OMe) ₂ -3,4	C ₆₀ H ₇₂ N ₆ O ₁₂	160–161	50	5
2g	C ₆ H ₃ Pr ⁱ - <i>p</i>	C ₆₆ H ₈₄ N ₆	144–145	24	5
2h	C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₆ N ₆	212–214	46	5
			191	20	6
2i	C ₆ H ₄ Cl- <i>o</i>	C ₄₈ H ₄₂ Cl ₆ N ₆	208–211	68	5
			182	15	6
2j	C ₆ H ₄ F- <i>o</i>	C ₄₈ H ₄₂ F ₆ N ₆	126	33	6
2k	C ₆ H ₄ Br- <i>o</i>	C ₄₈ H ₄₂ Br ₆ N ₆	210	22	6

Промежуточные продукты — диол **A** и диимин **B** — были выделены и идентифицированы.⁵ Реакцию проводили в среде водного ацетонитрила,⁵ метанола,^{6,7} этанола^{7,8} или изопропилового спирта⁷ в присутствии кислотного катализатора при температуре 0–25°C. В качестве катализатора использовали различные органические и минеральные кислоты:

‡ Вместо глиоксали можно использовать 2,3-дигидрокси-1,4-диоксан.

муравьиную,⁷ уксусную,² салициловую, *n*-толуолсульфоновую,⁹ азотную¹ и хлорную.¹⁰ В табл. 2 представлены выход и свойства полученных соединений.

Как видно из табл. 2, наилучший выход был получен при конденсации глиоксали с незамещенным бензиламином. Продукт этого синтеза — 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**2a**) — кристаллическое вещество белого цвета, негигроскопичен, разлагается в уксусной кислоте.^{5–7} На основании анализа УФ-спектров было установлено, что процесс разложения гексабензильного производного **2a** в водном ацетонитриле катализируется кислотами и, вероятно, включает протонирование и последующую деструкцию изовюрцитанового скелета.⁶

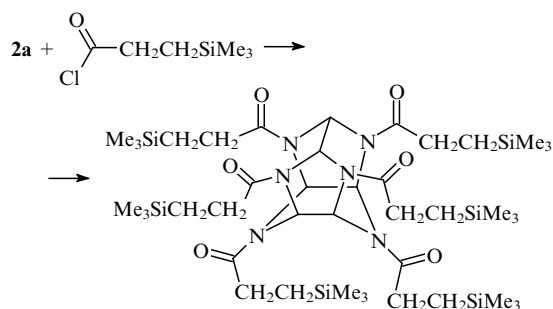
Структура продуктов конденсации **2b** (см.⁶), **2d** (см.⁵) и **2h** (см.⁷) подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурным анализом.

Конденсация глиоксали с *o*-аминобензиламином, ацетамидом и *n*-карбоксибензиламином не позволяет получать соединения, содержащие в своей основе изовюрцитановый каркас.^{7,11}

III. Получение производных гексаазаизовюрцитана — промежуточных продуктов в синтезе гексанитрогексаазаизовюрцитана

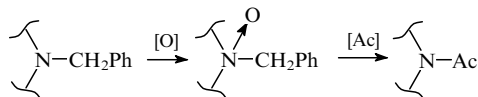
Прямой нитролиз гексабензильного производного **2a** не приводит к ГНИВ как из-за конкурирующего нитрования бензольных колец, так и вследствие неустойчивости промежуточных продуктов. Поэтому необходимо предварительно замещать бензильные группы при атомах азота в продукте **2a** на легко подвергающиеся нитролизу группы, такие как AlkC(O), CHO, NO и т.п.

Получение ацильного производного гексаазаизовюрцитана — одно из перспективных направлений в синтезе ГНИВ, так как ацильные группы при атомах азота обычно легко замещаются на нитрогруппы. В работе¹² описан прямой ацидолиз соединения **2a** хлорангидридом триметилсилилпропионовой кислоты.

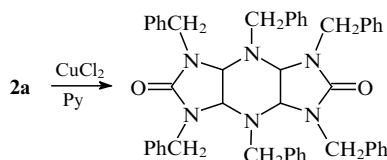


Действие таких ацилирующих агентов, как уксусный, хлоруксусный и трифторуксусный ангидриды приводит лишь к интенсивному разложению и осмолению гексабензильного производного **2a**.¹¹

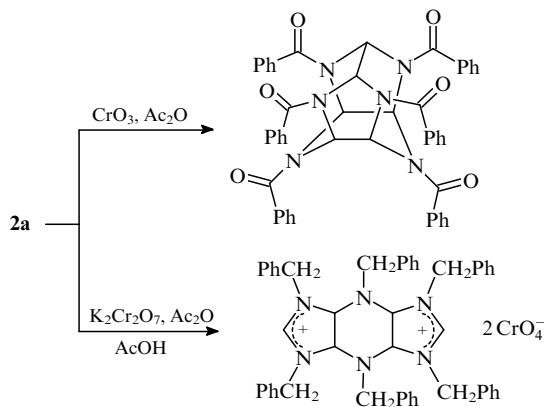
Другой подход к синтезу *N*-ацетильного производного гексаазаизовюрцитана заключается в окислении продукта **2a** до полного *N*-оксида с последующей перегруппировкой Полоновского.



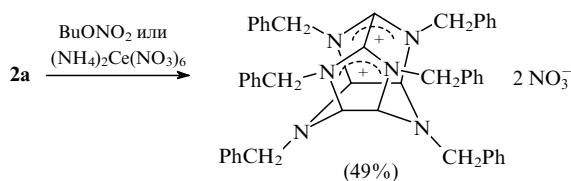
К выбору окислителя нужно подходить очень осторожно, так как во многих случаях окисление гексабензильного производного **2a** приводит к разрушению полициклического каркаса. Так, экспериментально было показано, что окисление соединения **2a** хлоридом меди(II) в присутствии пиридина ведет к разрыву связи C(1)–C(7) с образованием 1,3,4,5,7,8-гексабензил-2,6-диоксо-*цис-цисоид-цис*-гексагидро-1*H*,5*H'*-димидазо[4,5-*b*:4',5'-*e'*]пирозина.¹³



Известно, что лучшим окислителем бензильной C–H-связи является Cr(VI), поэтому авторы работы¹⁴ при окислении гексабензильного производного **2a** использовали различные соединения Cr(VI). Так, окисление соединения **2a** оксидом Cr(VI) в ацетоне приводит к желаемому продукту — гексабензоилгексаазаизовюрцитану,¹⁴ однако при использовании системы K₂Cr₂O₇–Ac₂O–AcOH происходит разрыв связи C(1)–C(7) и образуется хромат димидазолинопирозина.



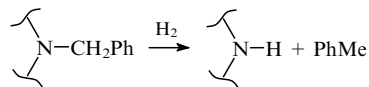
Аналогичный продукт был получен и при окислении производного **2a** бутилнитратом или нитратом аммоний-церия.¹⁵



Использование в качестве окислителей пероксида водорода и надкислот также не дает желаемого результата, так как приводит к дефрагментации полициклического каркаса. Одним из продуктов окислительной деструкции гексабен-

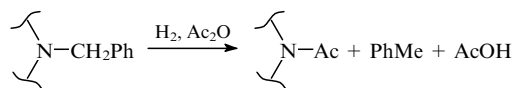
зильного производного **2a** является *N,N'*-дибензилмочевина.^{11, 16}

Теоретически бензильные группы при атомах азота могут быть сняты в результате каталитического гидрирования.

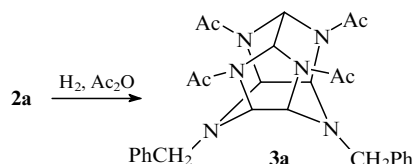


Однако восстановление продукта **2a** молекулярным водородом при повышенном давлении приводит к разрушению полициклического каркаса. Необратимый процесс деструкции протекает одновременно по нескольким направлениям с образованием целого ряда циклических и линейных продуктов.¹⁷

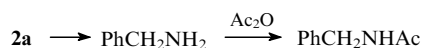
Если реакцию восстановления проводить в присутствии ацилирующего агента, то удастся защитить образующиеся вторичные аминогруппы и существенно уменьшить разрушение полициклического каркаса. В результате восстановительное дебензилирование продукта **2a** протекает вполне успешно с образованием ацильного производного. При использовании в качестве ацилирующего агента уксусного ангидрида процесс проходит ступенчато и приводит к образованию смеси различных полиацетилполибензилпроизводных.^{17–19}



Основным продуктом реакции в этом случае является 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-дибензил-2,4,6,8,10,12-гексааза-тетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**3a**), что, по-видимому, служит доказательством большей стойкости к дебензилированию бензильных групп при атомах азота пиперазинового цикла по сравнению с другими бензильными группами, которые можно относительно легко заместить.



Хроматографический анализ реакционной смеси показал присутствие по крайней мере четырех побочных продуктов, одним из которых является *N*-бензилацетамид. Следовательно, гидрогенолиз сопровождается частичной деструкцией полициклического каркаса.¹⁸

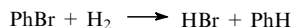


N-Бензилацетамид является каталитическим ядом, приводящим к практически полной остановке реакции гидрирования и, следовательно, к уменьшению выхода дибензильного производного **3a**.¹⁸

Выход продукта **3a** зависит также от количества и активности применяемого катализатора гидрирования, концентрации уксусного ангидрида и природы растворителя. Обычно реакцию гидрогенолиза проводят в присутствии палладиевых катализаторов с добавлением каталитических количеств галогеноводородных кислот.^{1, 5, 19}

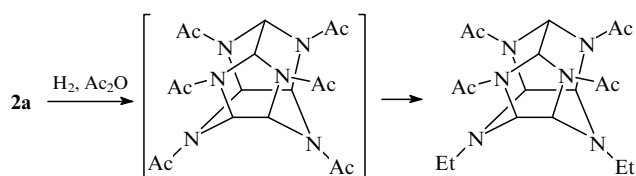
Правильно подобрав растворитель, можно значительно увеличить селективность реакции. Так, выход продукта **3a** при проведении процесса в уксусном ангидриде составил 50–65% (в расчете на гексабензильное производное **2a**),¹⁹ при использовании смеси этилбензола с *N*-ацетоксисукцинимидом и уксусным ангидридом выход увеличивался до 75%

(20 ч, $p_{H_2} = 9.8$ кПа),¹⁸ а при использовании ДМФА, *N*-метилпироллидона или 1,2-диметоксиэтана в присутствии источника брома (молекулярного брома, бромбензола, ацетилбромид) и уксусного ангидрида — достигал 80% (20–50°C, 6–12 ч).²⁰ Роль источника брома — поставка в реакцию бромоводорода для активации ацетилирующего агента.²⁰



При изучении кинетики процесса гидрирования установлено, что при факторе перемешивания $2.43 \cdot 10^6$ мин⁻¹ и температуре 30°C энергия активации реакции составляет 48 кДж·моль⁻¹. Константа скорости реакции первого порядка равна $1.33 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ (см.²¹).

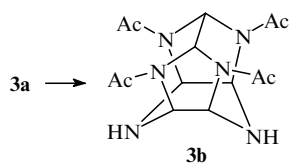
При гидрогенолизе производного **2a** на палладиевом катализаторе при давлении 2942–3923 кПа в растворе уксусного ангидрида, содержащем 10–20% уксусной кислоты, в качестве основного продукта был выделен 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-диэтил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан.¹⁷



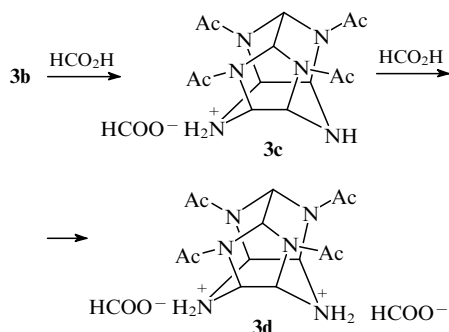
Предполагается, что реакция идет через образование гексаацетильного производного гексаазаизовюрцитана, однако доказательств такого механизма получено не было. При помощи ВЭЖХ удалось выделить единственный промежуточный продукт, которым, вероятнее всего, является 2,6,8,12-тетраацетил-4-бензил-10-этил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что дебензилирование соединения **2a** следует проводить в две стадии: первая стадия — получение и выделение из реакционной смеси дибензильного производного **3a**, вторая — удаление оставшихся бензильных групп при атомах азота пиперазинового цикла.

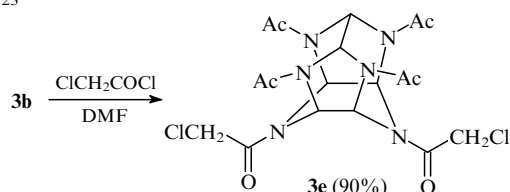
При восстановлении дибензильного производного **3a** в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в уксусной кислоте при давлении водорода 4.53 кПа за 15 ч образуется 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**3b**) с выходом 73%.¹⁸



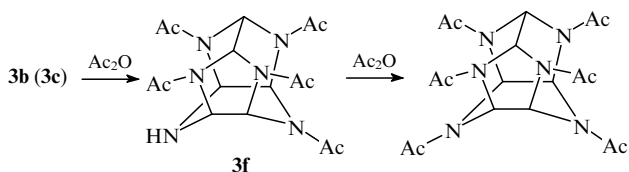
В растворах муравьиной кислоты соединение **3b** образует формиатные соли **3c** и **3d**.²²



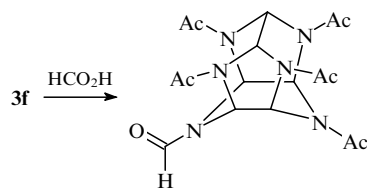
Реакция дигидропроизводного **3b** с хлорацетилхлоридом в ДМФА приводит к соответствующему бис(хлорацетату) **3e**.²³



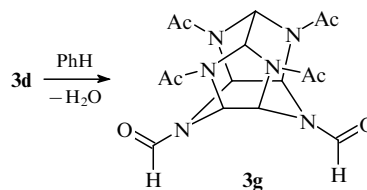
Соединение **3b** и его моноформиатная соль **3c** в присутствии ацетилирующего агента превращаются в 2,4,6,8,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**3f**).²⁴ Описан также синтез гексаацетильного производного.²² Реакция проходит в присутствии пиридина при температуре 60°C.



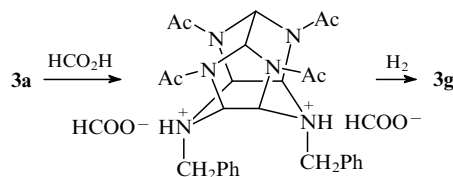
В результате формилирования пентаацетильного производного **3f** образуется 2,6,8,10,12-пентаацетил-4-формил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан.²⁴



Действием на диформиат **3d** уксусного ангидрида в присутствии пиридина или ацетилхлорида был получен 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-диформил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**3g**).²² Эта реакция дегидратации протекает также при кипячении соли **3d** в бензоле с азеотропной отгонкой воды.¹⁵



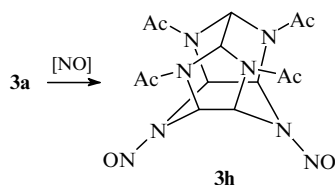
Диформильное производное **3g** образуется и при гидрировании дибензильного производного **3a** в концентрированной муравьиной кислоте.^{18,22} Авторы полагают, что муравьиная кислота играет важную роль в этом процессе, преобразуя бензиламинный фрагмент в бензиламмонийформиатный, который восстанавливается легче.



Данная гипотеза протонирования подтверждается выделением формиатных солей **3c** и **3d**, а так же тем, что для удаления двух оставшихся бензильных групп активность катализатора, применяемого при гидрировании, не так важна. Поэтому для получения диформильного производ-

ного **3g** можно использовать тот же катализатор, что и на первом этапе гидрирования (превращение соединения **2a** в **3a**), без какой-либо его регенерации.^{20, 22} Для синтеза соединения **3g** предпочтительно использовать муравьиную кислоту с концентрацией не ниже 88%. При применении разбавленных растворов возможно выделение дигидропроизводного **3b** или его формиатных солей **3c, d**.²⁰ Диформильное производное **3g** образуется значительно медленнее, чем дибензильное производное **3b**. Это связано с меньшей реакционной способностью бензильных групп при атомах азота пиперазинового цикла по сравнению с бензильными группами в других положениях. Выход диформильного производного **3g** составляет 86%.²⁰

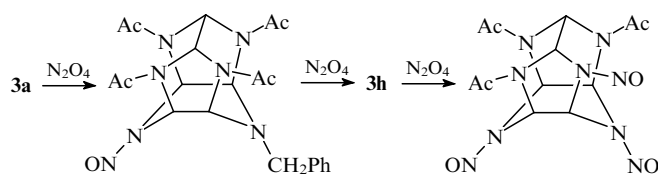
Нитрозирование — известный метод замещения бензильных групп при атомах азота вторичных аминов. Авторы работы⁴ распространили данный метод на нитрозирование третичного амина **3a**, содержащего две бензильные группы. В результате реакции был получен 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-динитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**3h**).⁴



В качестве нитрозирующего агента использовали тетрафторборат нитрозония. Реакцию проводили в водном сульфолане. Процесс включает два этапа: окисление бензильных групп, приводящее к образованию бензальдегида, и последующее нитрозирование атомов азота.⁴ Выход динитрозопроизводного **3h** составил 55%. При использовании в качестве растворителя ацетонитрила выход продукта снижался до 10%.²⁵

Нитрозирование дибензильного производного **3a** действием избытка N_2O_4 при температуре 15–16°C за 20 ч дает продукт **3h** с выходом 92%.²⁵

В уксусной кислоте процесс проходит безопаснее, чем в чистом N_2O_4 , но более медленно.²⁶ Анализ продуктов реакции с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) показал присутствие промежуточного продукта 2,6,8,12-тетраацетил-10-бензил-4-нитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана. Загрязнения динитрозопроизводного **3h** этим полупродуктом можно избежать, увеличив выдержку и концентрацию N_2O_4 , однако в этом случае наблюдается образование другой примеси — 6,8,12-триацетил-2,4,10-тринитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана в количестве 10–12%. Наличие такой примеси заметно снижает температуру плавления продукта **3h**, но не мешает проведению следующей стадии — нитролиза.²⁶

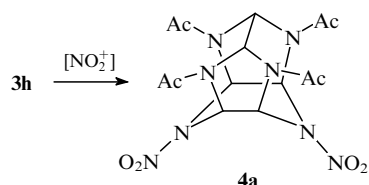


Нитрозирование дигидропроизводного **3b** нитритом натрия в уксусной кислоте дает динитрозопроизводное **3h** с выходом 95–100%.²⁷

Описанные выше тетраацетильные производные гексаазаизовюрцитана используются в качестве исходных веществ для синтеза ГНИВ.

IV. Нитролиз производных тетраацетилгексаазаизовюрцитана

Нитролиз тетраацетильных производных гексаазаизовюрцитана — заключительный этап синтеза ГНИВ. В целом, это сложный многоступенчатый процесс, в результате которого образуется широкий спектр промежуточных нитропроизводных гексаазаизовюрцитана. Одним из таких нитропроизводных является 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-динитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**4a**) — продукт частичного нитролиза соединения **3h**.

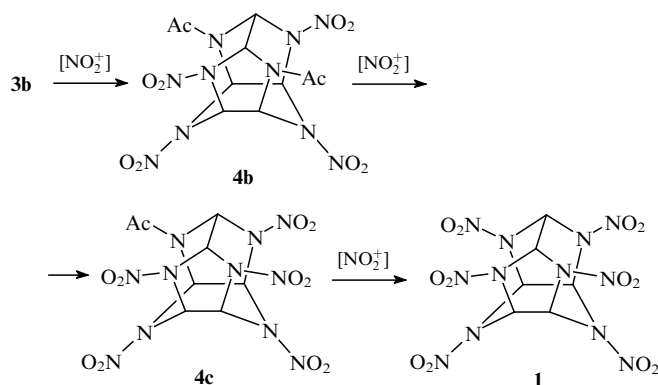


Соединение **4a** было получено обработкой тетрафторборатом нитрония продуктов реакции нитроирования дибензильного производного **3a**. Нитролиз проводили в ацетонитриле при температуре 45°C. Выход продукта **4a** составил 59%.²⁸ Взаимодействие динитрозопроизводного **3h** с азотной кислотой при комнатной температуре приводит к динитросоединению **4a** с выходом 95%.²⁹

Целевое гексанитропроизводное может быть получено в результате нитролиза различных тетраацетильных производных: соединения **3b**, его моно- (**3c**) и диформиатов (**3d**), бис(хлорацетильного) (**3e**), диформильного (**3g**), динитрозо- (**3h**) и динитропроизводных (**4a**).

Нитролиз соединения **4a** тетрафторборатом нитрония в растворе сульфолана дает продукт **1** с выходом 90%. При проведении этого процесса в смеси серной и азотной кислот выход снижается до 30%.¹⁸

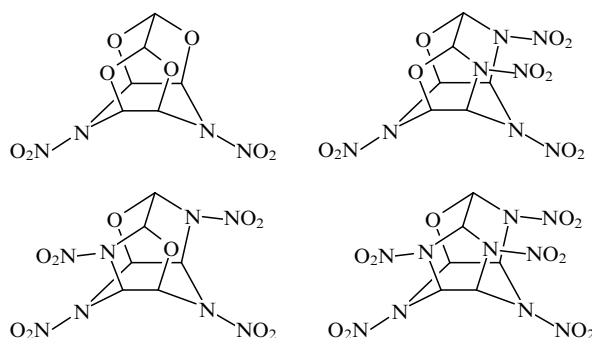
В ряде работ описаны совмещенные процессы последовательного нитроирования и нитролиза дибензильного производного **3a** без выделения динитрозопроизводного **3h** из реакционной смеси. Например, описано нитрозирование соединения **3a** тетрафторборатом нитрозония в сульфолане с последующим нитролизом образующегося динитрозопроизводного **3h** тетрафторборатом нитрония, при этом выход соединения **1** составил 93–97%.^{4, 8} В работе²⁵ после нитроирования соединения **3a** с помощью N_2O_4 реакционную смесь нитровали смесью серной и азотной кислот (20:80); выход ГНИВ — 97%. Существенный недостаток таких совмещенных процессов — повышенная взрывоопасность. Это связано с наличием в реакционной смеси после проведения нитроирования бензальдегида, который нитруется с образованием тринитробензойной кислоты.² Выделяя продукт нитроирования **3h** из реакционной смеси, можно значительно повысить безопасность проведения стадии нитролиза. Выделенный продукт **3h** нитруют смесью серной и азотной кислот, получая ГНИВ с выходом 93%.²⁶ Было установлено, что превращение динитрозопроизводного **3h** в ГНИВ протекает медленно даже в 99%-ной азотной кислоте и сопровождается образованием двух побочных продуктов: 2,8-диацетил-4,6,10,12-тетранитро- (**4b**) и 2-ацетил-4,6,8,10,12-пентанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана (**4c**). Оба промежуточных продукта были выделены хроматографически, и их структура подтверждена методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементным анализом.^{26, 27}



Добавление в нитрующую смесь серной кислоты (10–15%) значительно ускоряет реакцию. Однако высокая скорость нитролиза не гарантирует отсутствие примесей в конечном продукте, так как серная кислота снижает растворимость промежуточных продуктов. Это приводит к сокристаллизации промежуточных продуктов **4b** и **4c** с целевым продуктом **1**. При модуле § свыше пятнадцати и температуре 70–75°C за 2 ч образуется ГНИВ с выходом 99% (по данным ТСХ).²⁶

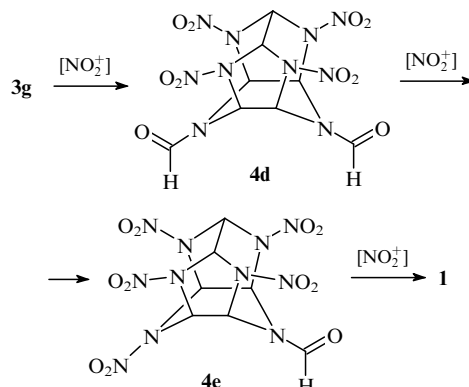
Авторы работы²⁸ разработали метод нитролиза диформильного производного **3g**, позволяющий с помощью 99%-ной азотной кислоты (модуль равен 4) за 4 ч получать продукт **1** с почти количественным выходом. В качестве нитрующего агента можно применять также смеси серной и азотной кислот²⁹ или смеси азотной кислоты и нитрата аммония.^{30–32} При нитролизе соединения **3g** температуру реакционной смеси постепенно увеличивают до 75–80°C (температура начала реакции). Верхний предел повышения температуры определяется температурой кипения реакционной смеси.

Механизм нитролиза диформильного производного **3g** изучен недостаточно. Предполагается, что по мере расходования азотной кислоты в нитрующей смеси в реакционной массе накапливается вода, которая при повышенной температуре может привести к частичному гидролизу гексаазазовюрцитанового каркаса с образованием в качестве примесных продуктов оксапроизводных тетрацикло-[5.5.0.0.3,1105,9]додекана.²⁸



Кроме того, из-за недостаточно жестких условий реакции происходит выделение продуктов неполного нитролиза диформильного производного **3g** — моно- (**4d**) и диформильных (**4e**) производных пента- и тетранитрогексаазазовюрцитана соответственно.²⁹ Оба продукта были выделены методом препаративной хроматографии, и их структура

подтверждена при помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии. Выделение промежуточных продуктов **4d** и **4e** свидетельствует о том, что формильные группы в соединении **3g** замещаются медленнее ацетильных.



Основной примесью при получении ГНИВ из диформильного производного **3g** является продукт неполного нитролиза — соединение **4e**.^{28, 29, 32–36} Эту примесь не удается эффективно удалить при помощи кристаллизации. Полнота нитролиза достигается лишь при достаточно продолжительном выдерживании реакционной массы (7–14 ч) в высокотемпературном режиме (115–120°C) (рис. 1).^{31, 32} Такие режимы реализуются при использовании в качестве нитрующего агента смесей серной и азотной кислот или смесей азотной кислоты и нитрата аммония при модуле менее десяти. Нитрат аммония необходим для стабилизации нитрующей смеси, а также для повышения температуры ее кипения, что позволяет получать продукт **1** с выходами 98–99% и содержанием примесей 1.5–0.5% (см. рис. 1).^{30, 32}

Дигидропроизводное **3b** нитруется быстрее, чем диформильное производное **3g**, но продукт **1** образуется с меньшим выходом (90%).³³ Процесс нитролиза соединения **3b** представляет интерес в связи с тем, что получаемый таким методом ГНИВ свободен от формильных примесей, хотя и не исключено образование других побочных продуктов (промежуточные продукты выделить не удалось), которые могут влиять на чувствительность соединения **1** к механическим

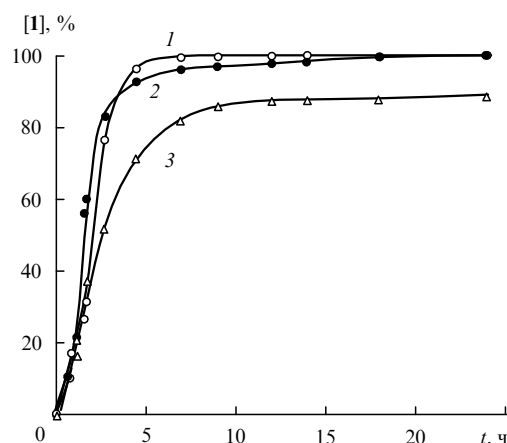


Рис. 1. Содержание гексанитрогексаазазовюрцитана **1** в продуктах нитролиза диформильного производного **3g** в зависимости от времени проведения процесса и типа нитрующего агента.

Нитрующие реагенты: смесь серной и азотной кислот (15:85), модуль 5 (**1**); азотная кислота — нитрат аммония (25%), модуль 6 (**2**); 98%-ная азотная кислота, модуль 5 (**3**).

§ Здесь и далее имеется в виду количество кислоты (в граммах) на 1 г субстрата.

воздействиям.³³ Нитролиз соединения **3b** — многостадийный процесс. Возможно, в начале реакции свободные аминогруппы в субстрате **3b** протонируются в кислотном растворе. Затем происходит нитролиз AcN-фрагментов, что приводит к увеличению в реакционной массе концентрации уксусной кислоты, которая при взаимодействии с азотной кислотой дает ацетилнитрат. Предполагается,³³ что именно ацетилнитрат, который является наиболее подходящим агентом для нитрования вторичных аминов, участвует в нитровании NH_2^+ -фрагментов.

Эта упрощенная схема осложняется характером нитруемого соединения. Известно, что основность атомов азота в полициклических каркасных соединениях низкая. Поэтому в отличие от обычных аминов, которые достаточно легко нитруются, в данном случае наблюдается частичное разрушение каркаса. Разрушение каркаса и отщепление ацильных групп при нитролизе соединения **3b** не сопровождается выделением оксидов, в отличие от нитролиза диформильного производного **3g**, в процессе которого наблюдается заметное газовыделение, вероятно, из-за разложения формильных фрагментов. Из этого можно сделать вывод, что продукты деструкции соединения **3b**, среди которых может быть вода и стабильные кислотные остатки каркаса, не окисляются в условиях нитролиза.²⁹ Соединение **3b** может быть пронитровано также безводной смесью азотной и серной кислот (85:15) при модуле 9 и температуре 83°C, при этом выход ГНИВ составляет 91.8%.³³

Образующийся при нитровании хлорацетильного производного **3e** продукт **1** содержит в качестве примеси 2,6,8,10,12-пентанитро-4-хлорацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан.²³

Таким образом, среди описанных в литературе методов синтеза гексанитрогексаазазизовюрцитана наибольшее развитие получили методы с использованием гексабензилгексаазазизовюрцитана **2a** в качестве ключевого продукта и различных тетраацетильных производных **3a–h** в качестве промежуточных соединений.^{27, 29, 31, 32, 35}

V. Полиморфизм и процессы получения ϵ -полиморфной модификации гексанитрогексаазазизовюрцитана

При нормальных условиях ГНИВ может существовать в виде четырех стабильных полиморфных модификаций — α , β , γ и ϵ ,^{4, 37, 38} которые различаются пространственной ориентацией нитрогрупп относительно пяти- и шестичленных колец каркаса, типом кристаллической ячейки и количеством молекул, входящих в нее (табл. 3).³⁷

Один из первых открытых полиморфов — β -форма — был выделен в результате кристаллизации неочищенного ГНИВ-сырца из бензола.⁴ β -Форма наименее стабильна

относительно полиморфных превращений: уже при 185°C она переходит в γ -форму.³⁷ γ -Форма образуется в результате нитролиза диформильного производного **3g** азотной кислотой с модулем не более 4.5.²⁸ Нагревание γ -ГНИВ до 230°C приводит к изменению кристаллической структуры. По данным ИК-спектроскопии это изменение структуры связано не с переходом γ -ГНИВ в другое полиморфное состояние (δ , как считалось ранее³⁷), а вероятнее всего, с образованием другой кристаллической структуры того же γ -полиморфа.⁴ β - и γ -Полиморфы находятся в одинаковой молекулярной конформации, но различаются по типу кристаллической ячейки (орторомбическая и моноклинная соответственно (см. табл. 3)).³⁷

α -Полиморф образуется при осаждении ГНИВ из раствора сульфолана хлороформом.⁴ Перекристаллизацией из 75%-ной азотной кислоты был получен кристаллический полугидрат. Стабилизация кристаллической структуры α -полиморфа достигается за счет включения молекул воды в centrosymmetric полости ячейки. Если каждая полость содержит молекулу воды, то кристалл является полугидратом, если заполнено 50% всех пустот, то образуется 0.25-гидрат (см. табл. 3).³⁷

ϵ -Полиморф характеризуется самой высокой плотностью и термической стабильностью среди всех открытых полиморфов ГНИВ. Помимо форм, перечисленных в табл. 3, существует еще лабильная δ -форма. Эта форма была обнаружена в процессе равновесного превращения γ -фазы и существует только при высоком давлении. Молекулярная конформация и кристаллическая структура δ -формы еще не идентифицированы.^{37, 39}

Теоретически за счет различной ориентации шести нитрогрупп относительно молекулярного каркаса ГНИВ может образоваться 24 конформера. Принимая во внимание стерические затруднения, количество наиболее вероятных конформаций можно сократить до девяти. Самая высокосимметричная структура предположительно должна обладать большей плотностью, чем ϵ -конформация. Однако высокая симметрия еще не гарантирует стабильность конформера, и по расчетам такая структура будет менее стабильной, чем ϵ .³⁷

Для получения ϵ -полиморфной модификации ГНИВ используют две группы методов: осадительную и испарительную кристаллизацию.

Технология осадительных методов заключается в том, что к раствору ГНИВ в подходящем растворителе прибавляют затравку и постепенно добавляют осадитель.^{38, 40} Полученный осадок отфильтровывают от смеси растворитель — осадитель и сушат. Известна и обратная технология: к осадителю при перемешивании добавляют раствор ГНИВ.⁴¹

Прежде чем проводить кристаллизацию, ГНИВ-сырец растворяют в этилацетате и раствор промывают водой или

Таблица 3. Свойства полиморфных модификаций ГНИВ.

Свойства	Полиморфная модификация			
	α	β	γ	ϵ
Ориентация NO_2 -групп при атомах N(4) и N(10)	экзо,экзо	экзо,экзо	экзо,экзо	экзо,эндо
Число молекул в ячейке	8	4	4	4
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>Pb2₁a</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
Тип ячейки	Орторомбическая	Орторомбическая	Моноклинная	Моноклинная
Внешний вид кристалла	Призмы	Иголки	Пластины	Призмы
Температура разложения, °C	260	260	260	260
Температура полиморфного перехода, °C	—	185 ($\beta \rightarrow \gamma$)	230 ($\gamma \rightarrow \delta$)	—
Плотность, г·см ⁻³	1.961 (2.001) ^a	1.985	1.916	2.04

^a Приведено значение для полугидрата α -модификации.

10%-ным раствором соды (для удаления кислотных остатков) до нейтральной реакции водного слоя, после чего удаляют остаточную влагу при помощи азеотропной отгонки с растворителем или обработкой раствора осушителем (безводным сульфатом магния или натрия).⁴²

В качестве растворителя для кристаллизации используют вещества, в которых растворимость ГНИВ составляет более 20% (этилацетат, ацетон),⁴¹ а в качестве осадителя — вещества, в которых растворимость ГНИВ не превышает 1% (алифатические и ароматические углеводороды: гептан, гексан, бензол, толуол, ксилолы, хлороформ, минеральное масло).^{38, 42, 43} С сульфоланом и ДМФА гексанитрогексаазаизовюрцитан образует кристаллические комплексы.^{2, 44}

Оригинальный способ приготовления раствора для осадительной кристаллизации ε -ГНИВ предложен в работе французских ученых.²⁵ Предварительно очищенный и высушенный ГНИВ циклично нагревают и охлаждают в смеси, содержащей 27.5% полиглицидилазида, 35% триметилпол-этантринитрата, 35% бутан-1,2,4-триолтринитрата, 1.25% 2-нитродифениламина и 1.25% *N*-метил-*n*-нитроанилина. В результате этой процедуры получают ε -полиморф с плотностью $\sim 2.04 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

В основе испарительной технологии кристаллизации лежит постепенная отгонка растворителя из смеси ГНИВ — растворитель — осадитель, что способствует концентрированию и выпадению ε -полиморфа в осадок. Растворитель подбирается так, чтобы он был более летучим, чем осадитель. В качестве растворителя используют ацетон, этилацетат, изопропилацетат, метилацетат, тетрагидрофуран, ацетонитрил и метилэтилкетон, а в качестве осадителя — толуол, дихлорэтан, ксилол. Регулируя температуру, скорость перемешивания и отгонки, можно добиться определенного размера частиц ε -полиморфа и постоянства гранулометрического состава.²⁵

Методами ИК-спектроскопии, термографии, манометрии и оптической спектроскопии подробно исследована термическая стабильность различных полиморфных модификаций ГНИВ и возможность фазовых переходов.^{37, 43, 45–48} Установлено, что термостабильность полиморфов возрастает в ряду $\beta < \alpha < \alpha \cdot \text{H}_2\text{O} < \gamma < \varepsilon$.³⁷ Кинетика процесса термического разложения ГНИВ в твердой фазе описывается уравнением автокатализа первого порядка. Термолиз ГНИВ и его воспламенение сопровождаются образованием конденсированного остатка.⁴⁵ Газообразные продукты термолиза наполовину состоят из азота.

Испытания взрывчатых составов на основе ГНИВ показали, что их мощность в среднем на 14% выше, чем у аналогичных составов с октогеном.³ Кроме того, гексанитрогексаазаизовюрцитан превосходит гексанитробензол по метательной способности (торцевое метание пластин). Плотность энергии ГНИВ на 8% выше, чем у октогена.³ Эти данные свидетельствуют о том, что на сегодняшний день ГНИВ является наиболее мощным взрывчатым веществом и он, безусловно, найдет широкое применение в технике. Более подробные сведения о чувствительности и термической стабильности ГНИВ и составов на его основе приведены в обзоре индийских авторов.⁴⁹

VI. Заключение

В результате анализа литературных данных можно выделить несколько методов синтеза гексанитрогексаазаизовюрцитана. Во всех случаях исходным веществом является гекса-

бензилгексаазаизовюрцитан **2a**. Различия в направлениях синтеза начинаются на стадии получения подходящих для нитролиза производных и условий его проведения. Наиболее изученным методом синтеза гексанитрогексаазаизовюрцитана, воплощенным в промышленное производство, является двухстадийное восстановительное дебензилирование гексабензилгексаазаизовюрцитана **2a** с получением дигидропроизводного **3b** либо диформильного производного **3g**, которые нитруют системами на основе азотной кислоты.

Создание и развитие промышленных технологий получения ГНИВ может способствовать более широкому использованию данного перспективного продукта.

Литература

1. Пат. 5693794 США; *Chem. Abstr.*, **128**, 36971 (1988)
2. A.T.Nielsen, A.P.Chafin, S.L.Christian, D.W.Moore, M.P.Nadler, R.A.Nissan, D.J.Vanderah, R.D.Gilardi, C.F.George, J.L.Flippen-Anderson. *Tetrahedron*, **54**, 11793 (1998)
3. R.L.Simpson, P.A.Urtiew, D.L.Ornellas, G.L.Moody, K.J.Scribner, D.M.Hoffman. *Propell. Explos. Pyrot.*, **22**, 249 (1997)
4. R.B.Wardle, J.C.Hinshaw, P.Braithwaite, M.Rose, G.Johnston, R.Jones, K.Poush. In *27th Int. Annu. Conf. of ICT*. Karlsruhe, 1996. P. 27/1; *Chem. Abstr.*, **125**, 172464 (1996)
5. A.T.Nielsen, R.A.Nissan, D.J.Vanderah, C.L.Coon, R.D.Gilardi, C.F.George, J.Flippen-Anderson. *J. Org. Chem.*, **55**, 1459 (1990)
6. M.R.Crampton, J.Hamid, R.Millar, G.Ferguson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 923 (1993)
7. A.Batsanov, J.C.Cole, M.R.Crampton, J.Hamid, J.A.K.Howard, R.Millar. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 421 (1994)
8. Y.-X.Ou, Y.-J.Xu, L.Liu, F.Zheng, C.Wang, J.Chen. *Energ. Mater. (China)*, **7**, 152 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 154038 (2000)
9. F.Zheng, Y.-X.Ou, B.Chen, Z.Zhou, L.Ve, D.Zhao. *Jingxi Huagong (Fine Chem.)*, **17**, 27 (2000); *Chem. Abstr.*, **132**, 209900 (2000)
10. Пат. 5723604 США; *Chem. Abstr.*, **135**, 332979 (2001)
11. С.В.Сысолятин, Ю.Т.Черникова. В кн. *Наука и технология реконструкции и конверсии предприятий. (Тез. докл. IV Юбилейной научно-практической конф.)*. Бийск, 1999. С. 8
12. Пат. 06321962 А2 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 265409 (1998)
13. X.-P.Guan, H.Yan, J.-G.San, Y.-Z.Yu. *J. Chin. Chem. Lett.*, **7**, 511 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 221821 (1996)
14. W.-G.Oiu, S.-S.Chen, Y.-Z.Yu. *Chin. J. Chem.*, **17**, 554 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 3353 (2000)
15. X.-P.Guan, H.Yan, J.-G.San, Y.-Z.Yu. *Molecules*, **4** (3), 64 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 116210 (1999)
16. А.А.Лобанова, С.В.Сысолятин, Ю.Т.Черникова. В кн. *Тез. докл. I Всероссийск. конф. молодых ученых*. Бийск, 2000. С. 150
17. A.J.Bellamy. *Tetrahedron*, **51**, 4711 (1995)
18. WO PCT 9623792 А1 EP 0753519 Япония; *Chem. Abstr.*, **125**, 275920 (1998)
19. O.Zheng, T.Chendiang, M.Zhi, B.Chen, L.Ve, D.Zhao. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **20**, 843 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 46726 (1999)
20. Пат. 5739325 США; *Chem. Abstr.*, **127**, 110983 (1998)
21. J.Chen, F.Zheng, Y.Ou, B.Chen, Z.Wang, B.Li. *Beijing Ligong Daxue Xuebao*, **19**, 393 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 78224 (2000)
22. Пат. 6147209 США; *Chem. Abstr.*, **132**, 352267 (2000)
23. L.Liu, Y.Ou, B.Chen, Y.Xu, X.Lei. *Huozhayao Xuebao*, **23**, 50 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 76150 (2000)
24. K.H.Chung, H.S.Kil, I.Y.Choi, C.K.Chu, I.M.Lee. *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 1647 (2000)
25. Пат. 5973149 США (1999)
26. N.V.Latypov, U.Wellmar, P.Goede, A.J.Bellamy. *Org. Proc. Res. Dev.*, **4** (3), 156 (2000)
27. G.Bunte, H.Pontius, M.Kaiser. *Propell. Explos. Pyrot.*, **24**, 149 (1999)
28. Пат. 6015898 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 339087 (1999)
29. A.J.Bellamy. In *31st Int. Annu. Conf. of ICT*, Karlsruhe, 2000. P. 109.1; *Chem. Abstr.*, **133**, 193114 (2000)
30. Пат. 2199540 Россия; *Бюл. изобрет.*, (6), 6 (2003)

¶ При изучении растворимости ГНИВ было установлено, что он растворим в растворителях, содержащих карбонильные группы, и нерастворим в углеводородах и простых эфирах.³⁸

31. Ю.Т.Черникова, С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова. В кн. *Энергетические конденсированные системы. (Тез. докл. Всероссийск. конф.)*. Черноголовка, 2002. С. 18
32. Ю.Т.Черникова, С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова, Н.В.Голомидова, Н.И.Гудкова. В кн. *Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Казань, 2003. С. 338
33. R.S.Hamilton, A.J.Sanderson, R.B.Wardle, K.F.Warner. In *31st Int. Annu. Conf. of ICT*. Karlsruhe, 2000. P. 21/1; *Chem. Abstr.*, **133**, 195545b (2000)
34. Пат. 6391130 B1 США; *Chem. Abstr.*, **133**, 195591 (2000)
35. M.Kaiser, B.Ditz. In *30th Int. Annu. Conf. of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 94/1; *Chem. Abstr.*, **131**, 159420 (1999)
36. G.Jacob, G.Lacroix. In *31st Int. Annu. Conf. of ICT*. Karlsruhe, 2000. P. 106/1; *Chem. Abstr.*, **133**, 195548 (2000)
37. M.F.Foltz, C.L.Coon, F.Garcia, A.L.Nichols III. *Propell. Explos. Pyrot.*, **19**, 19 (1994)
38. E.von Holtz, D.Ornellas, M.F.Foltz, J.E.Clarkson. *Propell. Explos. Pyrot.*, **19**, 206 (1994)
39. T.P.Russell, P.J.Miller, G.J.Piermarini, S.Block. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5509 (1992)
40. Пат. 5874574 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 228473 (1999)
41. Пат. 1327633 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 292731 (2002)
42. Пат. 6350871 США; *Chem. Abstr.*, **136**, 261545 (2002)
43. M.F.Foltz. *Propell. Explos. Pyrot.*, **19**, 63 (1994)
44. J.-X.Ou, H.-P.Jia, B.-R.Chen, Y.-J.Xu, J.-T.Chen, R.-X.Xu. *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **19**, 500 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 336981 (1999)
45. D.G.Patil, T.B.Brill. *Combustion and Flame*, **92**, 456 (1993)
46. Б.Л.Корсунский, В.В.Неделько, Н.В.Чуканов, Т.С.Ларинова, Ф.Фольк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 815 (2000)
47. V.V.Nedelko, N.V.Chukanov, A.V.Raevskii, B.L.Korsounskii, T.S.Larikova, O.I.Kolesova, F.Volk. *Propell. Explos. Pyrot.*, **25**, 255 (2000)
48. H.Geetha, U.R.Nair, D.B.Sarwade, G.M.Gore, S.N.Asthana, H.Singh. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **73**, 913 (2003)
49. У.Р.Наир, Р.Сиваблан, Г.М.Гор, М.Гиза, Ш.Н.Астина, Х.Сингх. *Физика горения и взрыва*, **41**, 3 (2005)

METHODS OF SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE

S.V.Sysolyatin, A.A.Lobanova, Yu.T.Chernikova, G.V.Sakovich

Institute of the Problems of Chemical Energetic Technologies

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Ul. Socialisticheskaya, 1, 659322 Biysk, Altai Territory, Russian Federation, Fax +7(3854)31-1309

Federal State Unitary Enterprise

«Federal Scientific and Production Centre «Altai»

Ul. Socialisticheskaya, 1, 659322 Biysk, Altai Territory, Russian Federation, Fax +7(3854)31-1309

Methods for the synthesis and properties of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo-[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane (CL-20, HNIW), a polycyclic nitramine possessing high energy characteristics, are considered.

Bibliography — 49 references.

Received 17th November 2004