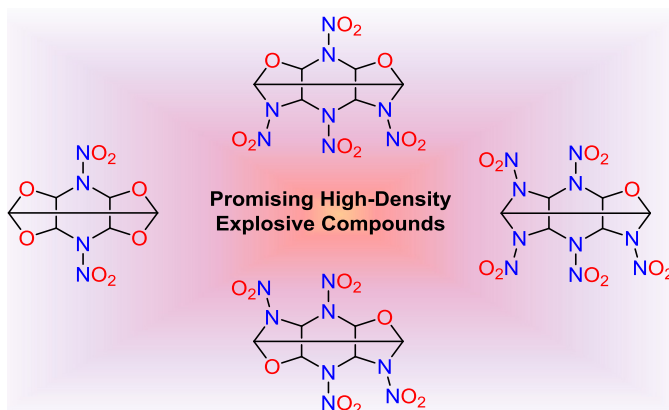


Оксаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додеканы – перспективная основа для конструирования термостойких высокоплотных энергоёмких соединений

Артём Э. Паромов^{1*}, Сергей В. Сысолятин¹

¹ Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
ул. Социалистическая, 1, г. Бийск 1659322, Россия
e-mail: admin@ipcet.ru, ipcet@mail.ru

Поступило 15.02.2017
Принято после доработки 2.06.2017



Обобщены методы получения различных *N*-замещенных оксаазаизовюрцитанов. Обозначены достоинства, недостатки и перспективы развития основных подходов к синтезу этих соединений. Проведено сравнение физико-химических и взрывчатых характеристик энергоёмких соединений, содержащих каркасы оксаазаизовюрцитанов, CL-20 и октогена.

Ключевые слова: высокоэнергетические соединения, гетероциклические соединения, каркасные соединения, конденсация, нитрование.

Активное развитие военной и космической техники стимулирует исследование известных и создание новых высокоэнергетических соединений. В качестве основных требований, предъявляемых к перспективным взрывчатым веществам, выступают высокая скорость детонации, плотность, энтальпия образования, термическая стабильность и низкая чувствительность к внешним воздействиям. Получаемые соединения должны обладать малой химической активностью и не вступать во взаимодействия с корпусами снаряжаемых изделий, другими компонентами взрывчатых составов, порохов и ракетных топлив.

Полициклические нитраминны рассматриваются как перспективные высокоэнергетические соединения, превосходящие по ряду параметров используемые ныне взрывчатые вещества, такие как 1,3,5-тринитро-1,3,5-

триазаацетоксан (гексоген, RDX) и 1,3,5,7-тетра-нитро-1,3,5,7-тетраазаацетоксан (октоген, HMX). Ярким примером таких соединений является 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (CL-20, гексанитрогексаазаизовюрцитан, ГАВ) (рис. 1).^{1,2} CL-20 обладает одной из самых высоких скоростей детонации среди известных взрывчатых соединений (ϵ -форма, расчетная, 9.38 м/с) и самой высокой плотностью среди всех известных нитраминнов (ϵ -форма, 2.044 г/см³).^{1,3} Столь высокая

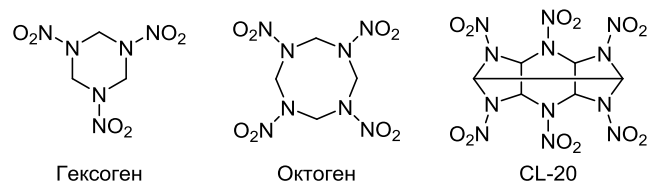
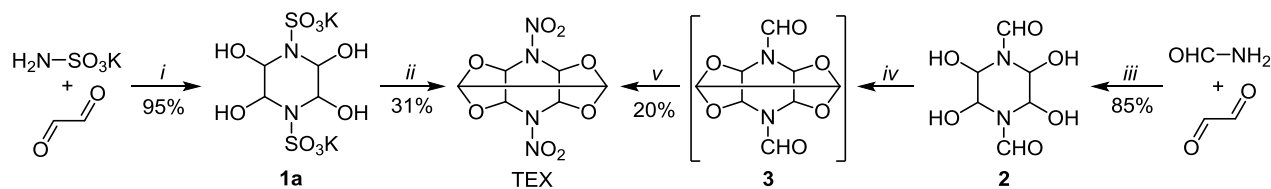


Рисунок 1. Циклические и полициклический нитраминны.

* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

Схема 1



i: H₂O, pH 3.5–4.5, 35–45°C; *ii*: HNO₃ (99.8%), 0–5°C, module 2.5; *iii*: Et₃N, 25°C, 45 min; *iv*: [(CHO)₂]₃·(H₂O)₂, H₂SO₄, 10–15 °C, 5 h; *v*: HNO₃ dosing at 0°C, 0–10°C, 2 h, 25°C, 45 h

плотность соединения объясняется оптимальной упаковкой молекул в кристаллах. К основным недостаткам CL-20 относится высокая стоимость его производства и повышенная чувствительность к трению (48 Н) и удару (4 Дж).⁴ Разработка простых и эффективных способов получения CL-20, а также методов снижения его чувствительности являются актуальными направлениями современных исследований в мире.^{1–3}

Для снижения чувствительности энергоёмких соединений может использоваться ряд подходов, таких как добавление связующих и поверхностно-активных веществ,^{5,6} введение определенных наноразмерных частиц,^{7,8} частичное изменение структуры соединения с целью снижения чувствительности^{9,10} и др. Как правило, эти подходы сопровождаются понижением энергетических характеристик и повышением стоимости конечного материала.¹¹

В последнее время активно проводятся работы по созданию энергоёмких систем с близкими к CL-20 энергетическими характеристиками, но менее чувствительных. Так, в частности, получены сокристаллы CL-20 с тротилом (2,4,6-тринитротолуол),¹² 2,5-динитротолуолом,¹³ октогеном,^{14,15} 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензолом,¹⁶ 2,4-динитро-2,4-дизаапентаном,¹⁷ 2,4-динитро-2,4-дизаагептаном¹⁷ и бензотрифуроксаном.¹⁸ Несмотря на то, что в ряде случаев полученные сокристаллы показывают меньшую чувствительность,¹⁶ все они проигрывают в скорости детонации и плотности чистому CL-20.

Значительный интерес представляет химическая модификация молекулы CL-20. Установлено, что замена части нитраминных групп в каркасе CL-20 на эфирные звенья приводит к снижению чувствительности образуемых взрывчатых соединений без значительной потери плотности. Малочувствительное взрывчатое вещество 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дизатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (TEX), включающее два нитраминных фрагмента и четыре эфирных мостика (схема 1), является первым опубликованным примером этого ряда. TEX обладает высокой плотностью (2.014 г/см³) и скоростью детонации (8.66 км/с, расчетная).^{19,20} В большинстве случаев взрывчатые составы на основе TEX более мощные, чем смесевые взрывчатые составы на основе 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (НТО).¹¹ Несмотря на то, что TEX предложен как один из основных компонентов ряда малочувствительных композиций, его использование ограничено умеренными энергетическими характеристиками и небольшим научным заделом по применению.¹¹

Для повышения энергетических характеристик и безопасности боеприпасов создаются новые энергоёмкие соединения, превосходящие по совокупности параметров существующие. В частности, в качестве таких соединений рассматриваются нитрамины, полученные на основе 2,6,8,12-тетраокса-4,10-дизатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (оксаазаизовюрцитаны). Способы конструирования соединений этого типа представлены в настоящем обзоре.

Синтез производных 2,6,8,12-тетраокса-4,10-дизатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана из 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазинов

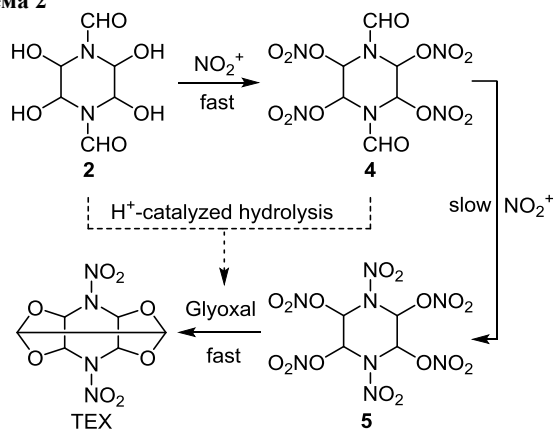
Впервые TEX был получен Лобановой и ее коллегами в 1985 г. в результате нитрования солей 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазин-1,4-дисульфокислоты (**1**) азотной кислотой (схема 1).²¹ Изучалось нитрование литиевой, натриевой, калиевой (**1a**), цезиевой и аммониевой солей кислоты **1**. Проводилась оптимизация выхода TEX путем изменения концентрации азотной кислоты, температуры и модуля нитрования. Наибольший выход, равный 31%, получен при нитровании соли **1a** 99.8% азотной кислотой при температуре 0–5 °C и модуле 2.5.^{22,23} Соль **1a** может быть получена в результате конденсации глиоксаля с сульфаматом калия (K₂SO₃SNH₂) в среде водной щелочи.^{21,23}

Первая статья в общедоступной литературе, посвященная получению TEX, была опубликована Бойером и его коллегами в 1990 г.²⁴ Их подход состоял из двух стадий (схема 1): сначала 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазин (**2**) обрабатывали дигидратом тримера глиоксаля ((CHO)₂)₃·(H₂O)₂ в среде концентрированной серной кислоты. При этом, по мнению авторов, образовывался 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дизатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**3**), который затем нитровали азотной кислотой до TEX.²⁴ Многочисленные попытки воспроизведения этой методики показали, что заявленный выход в 92% не соответствует действительности. Было показано, что основную часть продукта составляет исходный тример глиоксаля. При этом выход TEX не превышал 20%.^{11,25} Исходный пиперазин **2** может быть получен в результате конденсации формамида (HCONH₂) с глиоксалем в среде триэтиламина.²⁶

В настоящий момент нет четкого представления касательно механизма образования TEX из производных 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина. Однако логично предположить, что данный процесс сопровождается гидролизом, конденсацией и нитрованием.

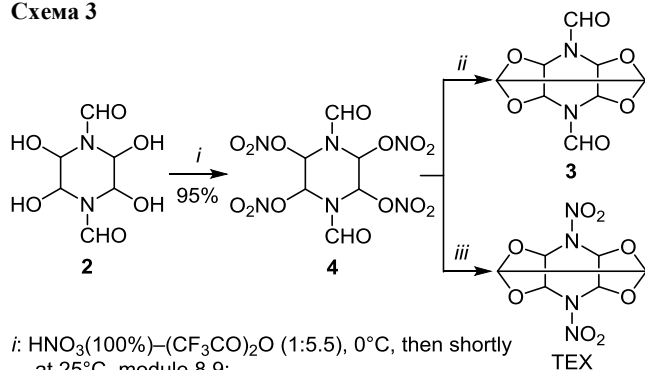
Кох в своей обзорной статье предлагает механизм образования ТЕХ из производных 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина (схема 2). Так, предполагается, что 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазин **2** нитруется до 1,4-диформил-2,3,5,6-тетранитроксипиперазина (**4**), который далее подвергается нитрованию до 1,4-динитро-2,3,5,6-тетранитроксипиперазина (**5**). Последний, в свою очередь, конденсируется с глиоксалем, образуя ТЕХ. Глиоксаль поступает в систему в результате кислотно-катализируемого разложения соединений **2** и **4**.¹¹

Схема 2



В пользу этого механизма автор приводит ряд работ. Так, соединение **4** может быть получено с выходом 95% в результате нитрования 1,4-диформил-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина (**2**) смесью 100% азотной кислоты и трифторуксусного ангидрида при 0 °С (схема 3).²⁷ Дальнейшее проведение процесса при комнатной температуре приводит к образованию 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло-[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (**3**).²⁵ Также установлено, что небольшое количество ТЕХ образуется при выдерживании соединения **4** в среде серной кислоты. Кроме того, скорость образования ТЕХ зависит от соотношения соединения **2** и азотной кислоты.²⁸

Схема 3



i: HNO₃(100%)–(CF₃CO)₂O (1:1.5), 0°C, then shortly at 25°C, module 8.9;

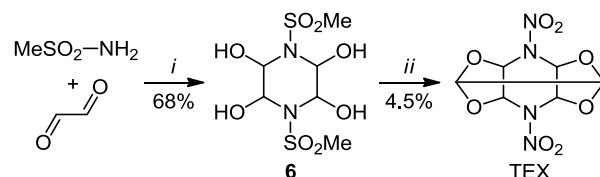
ii: HNO₃(100%)–(CF₃CO)₂O (1:1.5), 25°C, 24 h, module 8.9;

iii: H₂SO₄, 25°C

Обнаружено, что ТЕХ образуется с небольшим выходом при обработке 1,4-ди(метилсульфонил)-2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина (**6**) смесью серной и азотной

кислот (схема 4).²⁵ Исходный пиперазин **6** получают в результате конденсации глиоксаля с метансульфон-амидом (мезиламидом) в щелочной среде.²⁹

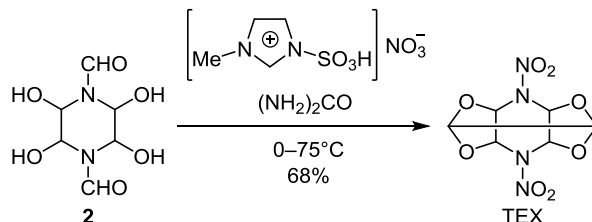
Схема 4



i: H₂O, NaHCO₃, pH 8–9, 25°C, 72 h; *ii*: HNO₃, H₂SO₄, 25°C, 0.5 h

Синтез ТЕХ активно исследуется уже более 30 лет. За это время первоначальный метод получения данного соединения, основанный на нитровании *N*-замещенных 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазинов, был значительно оптимизирован. Изучено влияние состава нитрующей смеси³⁰ (добавление мочевины³¹), ряда *N*-заместителей,²⁵ условий нитрования^{11,30} и введения глиоксаля^{24,32} на выход целевого нитрамина. Наиболее эффективная методика синтеза ТЕХ включает нитрование пиперазина **2** нитратом 3-метил-1-имидазолийсульфоновой кислоты (схема 5). Процесс проводят в присутствии мочевины, постепенно повышая температуру реакционной смеси от 0 до 75 °С. Авторы сообщают, что в этих условиях им удалось увеличить выход до 68%.²⁶

Схема 5



В настоящий момент процесс, включающий нитрование *N*-замещенных 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазинов, может применяться лишь для получения узкого круга производных 2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло-[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана, одним из которых является ТЕХ. В дальнейшем этот метод может послужить основой промышленного производства этого малочувствительного высокоплотного взрывчатого соединения.

Образование полинитрозамещенных оксаазаизоюрцитанов при нитровании производных гексаазаизоюрцитана

В большинстве случаев нитрование *N*-замещенных 2,4,6,8,10,12-гексаазаизоюрцитанов сопровождается образованием *N*-полинитрозамещенных оксаазаизоюрцитанов. Вероятно, это происходит в результате кислотно-катализируемого гидролиза азогрупп каркаса гексаазаизоюрцитана с образованием фрагментов, содержащих вторичные гидроксильные группы, которые далее конденсируются, образуя оксациклы. Высокая кислотность, температура и повышенное

Схема 6

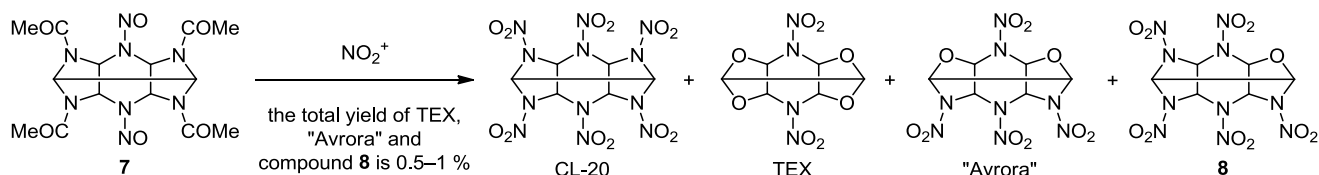
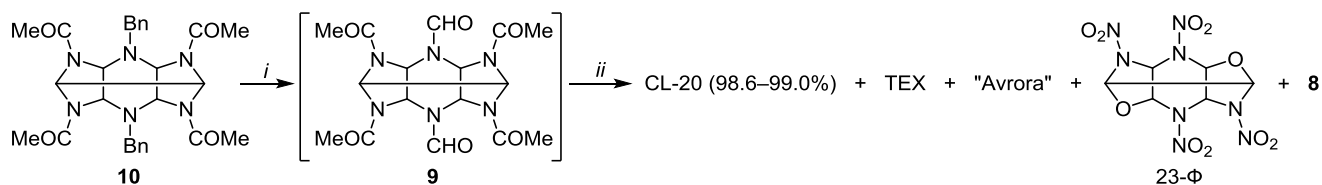


Схема 7



i: H₂, HCO₂H, Pd/C (6%), 40–45°C;

ii: HNO₃, NH₄NO₃, HCO₂H, AcOH, 112–118°C, 8–12 h; the total yield of TEX, "Avrora", 23-Ф and compound 8 is 1–1.4%

содержание воды в нитрующей системе способствуют протеканию этих процессов.

Анализ CL-20, полученного нитрованием 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-динитрозо-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (7), показал, что помимо промежуточных продуктов в нем содержится 0.5–1% еще трех продуктов – TEX, 4,8,10,12-тетранитро-2,6-диокса-4,8,10,12-тетраазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана ("Аврора") и 4,6,8,10,12-пентанитро-2-моноокса-4,6,8,10,12-пентаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (8) (выход до 0.7%) (схема 6). Соединения выделены с помощью полупрепаративной хроматографии и идентифицированы методом спектроскопии ЯМР.³³

CL-20, полученный в результате нитрования 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-диформил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (9) смесью азотной, уксусной и муравьиной кислот в присутствии нитрата аммония, также содержит минорные количества TEX, "Аврора", 4,6,10,12-тетранитро-2,8-диокса-4,6,10,12-тетраазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (23-Ф) и соединения 8 (схема 7). Процесс проводят при 112–118 °C на протяжении 8–12 ч. В исходной нитруемой смеси также содержится некоторое количество побочных продуктов, образованных на предыдущей стадии восстановительного формилирования 2,6,8,12-тетраацетил-4,10-дибензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (10).^{34–36}

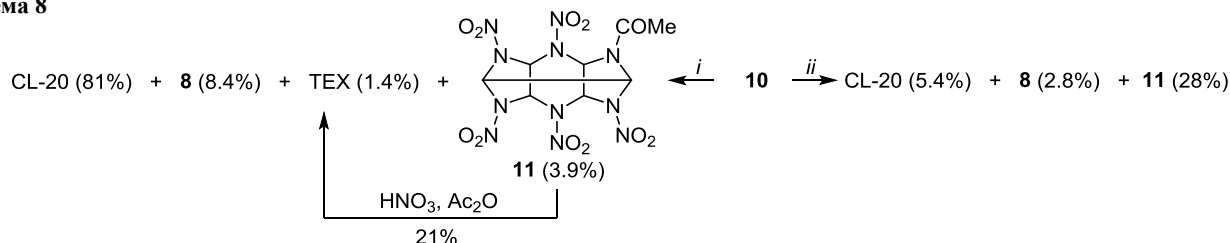
В результате двухстадийного нитрования соединения 10 в смеси тетраоксида азота, азотной и азотистой кислот получен ряд продуктов, содержащих оксаза-

изовюрцитановый каркас. На первой стадии соединения 10 обрабатывают смесью тетраоксида азота с небольшим количеством азотной и азотистой кислот при температуре 20–25 °C на протяжении 20 ч. Смесь кислот получают непосредственно в реакционной смеси в результате гидролиза тетраоксида азота небольшим количеством воды. Затем при охлаждении постепенно к реакционной смеси добавляют 99.1% азотную кислоту, медленно отгоняют тетраоксид азота и перемешивают при 80 °C еще 2 ч. В результате получают CL-20 (выход 81%), соединение 8 (выход 8.4%), TEX (выход 1.4%) 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}]додекан (11) (выход 3.9%, схема 8). С другой стороны, при нитровании соединения 10 в смеси азотной кислоты с тетраоксидом азота при 40 °C в течение 5 ч образуется CL-20 (выход 5.4%), соединение 8 (выход 2.8%) и додекан 11 (выход 28.4%).³⁷ В обоих случаях замещение бензильных групп при атомах азота вторичного амина происходит в результате заместительного нитрозирирования.³ Промежуточно образующиеся нитрозамины подвергаются нитрованию, образуя нитрамины.³

Нитрование соединения 11 в смеси 99% азотной кислоты с уксусным ангидридом приводит к образованию TEX с выходом 21% (схема 8).³⁷

Процесс образования *N*-полинитрозамещенных оксазаизовюрцитанов в результате нитрования *N*-замещенных гексаазаизовюрцитанов практически не изучен. В большинстве случаев эти соединения рассматривают как побочные продукты синтеза CL-20, которые

Схема 8



i: 1) N₂O₄, HNO₃ (100%), HNO₂ (100%), 0°C, 1 h, then 20–25°C, 20 h; 2) Dropwise addition of HNO₃ (99.1%) at 5°C, heated to 80°C and N₂O₄ was removed, then 80°C, 2 h; *ii*: HNO₃, N₂O₄, 40°C, 5 h

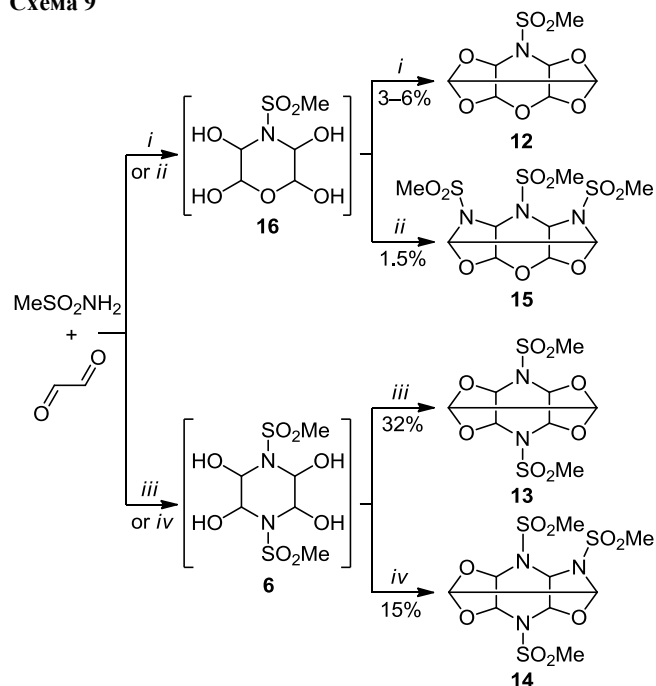
образуются с малой селективностью и низкими выходами. Тем не менее данный способ позволяет получить нитропроизводные *N*-полизамещенных монооксапентааза- и диоксатетраазаизоюрцитанов, которые могут найти применение как высокоплотные мощные взрывчатые вещества.

Получение производных оксаазаизоюрцитанов в результате прямой конденсации

Прямой синтез каркасных соединений, содержащих оксаазаизоюрцитановый каркас, из аминов (амидов) и глиоксаля является сложной малоизученной задачей. Лишь относительно недавно появился ряд работ, посвященных исследованию данного процесса.

Как демонстрирует схема 9, при конденсации метансульфонамида (мезиламида) с глиоксалем в среде водной серной кислоты могут быть получены 10-метансульфонил-2,4,6,8,12-пентаокса-10-азатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**12**) (выход до 6%), 4,10-диметансульфонил-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**13**) (выход 32%), 4,10,12-триметансульфонил-2,6,8-триокса-4,10,12-триазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**14**) (выход 15%) и 8,10,12-триметансульфонил-2,4,6-триокса-8,10,12-триазатетрацикло[5.5,0,0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**15**) (выход 1.5%).^{38,39} Установлено, что выходы получаемых соединений зависят от соотношения исходных реагентов, их концентрации, порядка смешения, времени дозировки, pH среды и

Схема 9

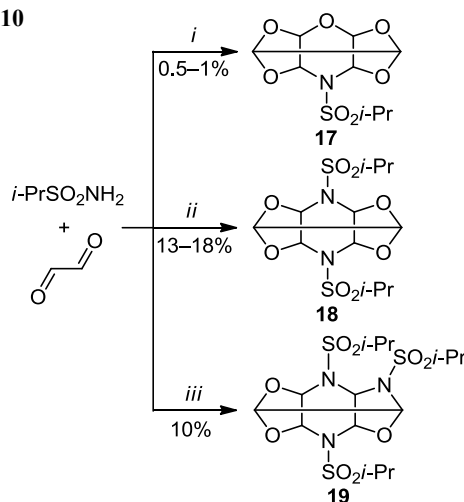


- i*: H₂SO₄ (71% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 3 h, MeSO₂NH₂-glyoxal (1:5);
ii: H₂SO₄ (75% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 35°C, 3 h, MeSO₂NH₂-glyoxal (3.1:2);
iii: H₂SO₄ (60% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 50°C, 2.5 h, MeSO₂NH₂-glyoxal (2.1:3);
iv: H₂SO₄ (69% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 4 h, MeSO₂NH₂-glyoxal (3:2)

температуры. Предполагается, что образование соединений **12** и **15** протекает через морфолиновый интермедиат 4-метансульфонил-2,3,5,6-тетрагидроксиморфолин (**16**), а соединений **13** и **14** – через пиперазиновый интермедиат **6**.³⁸

В результате конденсации более стерически отягощенного и в то же время более основного изопропилсульфонамида с глиоксалем в среде водной серной кислоты также получены оксаазаизоюрцитаны с одной, двумя и тремя азагруппами в каркасе: 10-изопропилсульфонил-2,4,6,8,12-пентаокса-10-азатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**17**) (выход до 1%), 4,10-диизопропилсульфонил-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**18**) (выход до 18%) и 4,10,12-триизопропилсульфонил-2,6,8-триокса-4,10,12-триазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекан (**19**) (выход 10%) соответственно (схема 10).³⁹

Схема 10

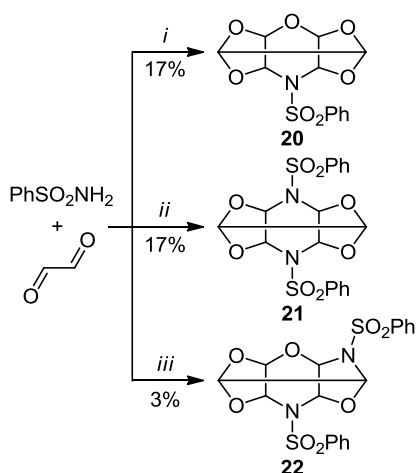


- i*: H₂SO₄ (64.2% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 3 h, *i*-PrSO₂NH₂-glyoxal (1:5.5);
ii: H₂SO₄ (62.7% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 50°C, 3 h, *i*-PrSO₂NH₂-glyoxal (2.2:3);
iii: H₂SO₄ (76.0% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 3 h, *i*-PrSO₂NH₂-glyoxal (3.3:2)

В отличие от конденсации мезиламида (схема 9), при использовании изопропилсульфонамида (схема 10) не образуются соединений, содержащих 2,4,6-триокса-8,10,12-триазатетрацикло[5.5,0,0^{3,11}.0^{5,9}]-додекановый каркас (аналог соединения **15**, схема 9).^{38,39}

Когда в кислотно-катализируемую конденсацию с глиоксалем был вовлечен фенилсульфонамид, наблюдалось формирование каркасов, включающих лишь одну и две азагруппы: 10-фенилсульфонил-2,4,6,8,12-пентаокса-10-азатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана (**20**) (выход 17%), 4,10-дифенилсульфонил-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана (**21**) (выход 17%) и 6,10-дифенилсульфонил-2,4,8,12-тетраокса-6,10-дiazатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]-додекана (**22**) (выход 3%). Получить производные оксаазаизоюрцитанов с тремя и более азагруппами в каркасе при использовании фенилсульфонамида не удалось (схема 11).³⁹

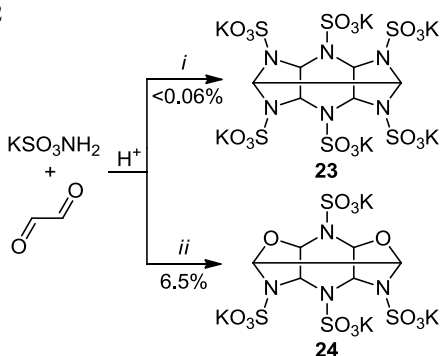
Схема 11



i: H₂SO₄ (72.9% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 3.5 h, PhSO₂NH₂–glyoxal (1:6.5);
ii: H₂SO₄ (73.1% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 3 h, PhSO₂NH₂–glyoxal (2:3.4);
iii: H₂SO₄ (75.8% mass fraction in the reaction mixture), H₂O, 45°C, 3 h, PhSO₂NH₂–glyoxal (2:2.6)

Конденсация стерически не отягощенного сульфата калия с глиоксальем приводит к образованию каркасов с шестью и четырьмя азатетрациклами: 2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан-2,4,6,8,10,12-гексасульфата калия (**23**) (выход до 0.06%) и 2,6-диокса-4,8,10,12-тетраазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан-4,8,10,12-тетрасульфата калия (**24**) (выход до 6.5%) (схема 12).^{23,40–42}

Схема 12

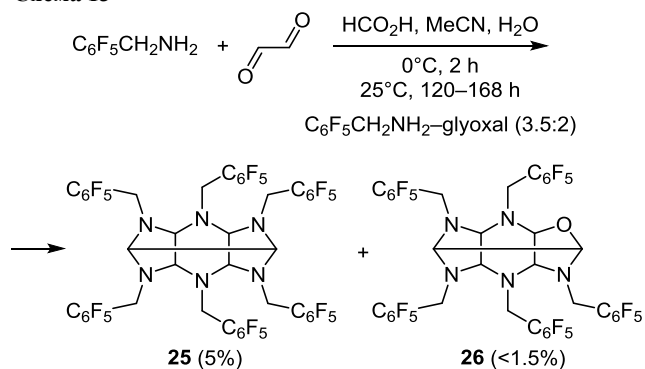


i: pH 3.2–3.4, 60–65°C, KSO₃NH₂–glyoxal (2.1:1);
ii: pH 3–4, KSO₃NH₂–glyoxal (3:4)

Продолжительная конденсация слабоосновного пентафторбензиламина с глиоксальем в среде водного ацетонитрила при катализе муравьиной кислотой приводит к образованию небольшого количества 2,4,6,8,10,12-гексакис(пентафторбензил)-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (**25**) (выход 5%) и 4,6,8,10,12-пентакис(пентафторбензил)-2-окса-4,6,8,10,12-пентаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (**26**) (выход до 1.5%) (схема 13). Основную массу полученной смеси составляют продукты осмоления.⁴³

Исследования в области прямого синтеза *N*-замещенных оксаазаизоюрцитанов показали, что эти соединения могут быть получены в результате кислотно-

Схема 13



катализируемой конденсации амидов и слабоосновных аминов с глиоксальем. Достоинством этого способа является возможность видоизменения структуры получаемых соединений в результате коррекции условий проведения процесса и свойств используемого амида (амин). Для дальнейшего развития данного направления необходимо проведение дополнительных исследований с целью повышения выхода *N*-замещенных оксаазаизоюрцитанов, а также поиска оксаазаизоюрцитанов с новыми структурами и изучение процесса их нитрования. В перспективе этот подход может послужить основой метода получения новых мощных малочувствительных взрывчатых веществ.

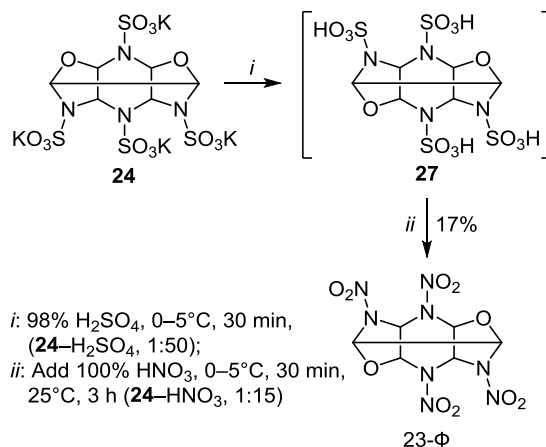
Перегруппировка

оксаазаизоюрцитанового каркаса

Выдерживание соединения **24** в среде охлажденной концентрированной серной кислоты с последующим нитрованием полученных продуктов при комнатной температуре приводит к образованию соединения 23-Ф. Предполагается, что на первой стадии происходит кислотно-катализируемая перегруппировка соединения **24** в менее стерически напряженную 2,8-диокса-4,6,10,12-тетраазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан-4,6,10,12-тетрасульфатную кислоту (**27**), которая далее нитруется до 23-Ф (схема 14).²³

Перегруппировка каркаса соединения **24** (схема 14) в кислой среде может служить примером обратимости

Схема 14



i: 98% H₂SO₄, 0–5°C, 30 min, (**24**–H₂SO₄, 1:50);
ii: Add 100% HNO₃, 0–5°C, 30 min, 25°C, 3 h (**24**–HNO₃, 1:15)

Таблица 1. Характеристики циклических и полициклических нитраминов

Параметр	CL-20	"Аврора"	23-Ф	TEX	Октоген
Брутто-формула	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	C ₆ H ₆ N ₈ O ₁₀	C ₆ H ₆ N ₈ O ₁₀	C ₆ H ₆ N ₄ O ₈	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈
Молекулярная масса <i>M</i> , г/моль	438.18	350.16	350.16	262.13	296.15
Кислородный баланс Ω, %	–10.50**	–22.85**	–22.85**	–42.75**	–21.62**
Энтальпия образования Δ <i>H</i> _f ^o , кДж/моль	377(ε) ⁴⁴	–71 ^{47, **}	–71*	–445 ⁴⁹	75 ⁵²
Плотность (при комнатной температуре) ρ, г/см ³	2.044(ε) ³	2.02(β)**	1.97**	2.014 ^{19, *4}	1.96(β) ⁵²
Скорость детонации <i>V</i> ₀ <i>D</i> , км/с	9.36(ε) ^{45, 46} (ρ 1.85 г/см ³)	8.68(β) ^{47, **} (ρ 1.96 г/см ³) 8.94(β) ^{48, ***}	8.7** (ρ 1.97 г/см ³)	7.446 ⁵⁰ (ρ 1.81 г/см ³) 8.47 ^{48, ***}	9.10(β) ⁵² (ρ 1.9 г/см ³)
Чувствительность к удару, Дж	4(ε) ⁴	–	–	22.5 ⁵⁰	7.4(β) ⁵²
Чувствительность к трению, Н	48(ε) ⁴	–	–	>360 ⁵⁰	120(β) ⁵²
Т. пл., °С	260 (γ) ⁴⁶	–	–	300–305 ⁵¹	275(β) ⁵²
Т. разл., °С	260 (γ) ⁴⁶	–	–	300–305 ⁵¹	281–282 (β) ⁵³

* Рассчитан по формуле $\Omega = [d - (2a + b / 2)]16 / (12a + b + 14c + 16d)100\%$ для C_aH_bN_cO_d.

** Наши экспериментальные данные.

*** Расчетная скорость детонации, полученная с помощью уравнения Камлет–Джейкобса.

*4 Расчетная плотность, полученная на основе данных рентгеноструктурного анализа.

процесса формирования каркаса оксаазаизовюрцитана через размыкание и закрытие циклов. В настоящее время это единственный описанный метод целенаправленного изменения структуры оксаазаизовюрцитанового каркаса.

Физико-химические и взрывчатые характеристики

В табл. 1 приведены основные характеристики некоторых *N*-полинитрозамещенных оксаазаизовюрцитанов, CL-20 и октогена.

Табл. 1 наглядно демонстрирует, что по мере замены части нитраминогрупп в каркасе CL-20 на оксагруппы (соединения "Аврора", 23-Ф и TEX) происходит снижение плотности, кислородного баланса и энтальпии образования соединений. Как следствие, в этом ряду падает скорость детонации. С другой стороны, при такой замене логично ожидать снижения чувствительности и повышения термической стабильности.

Изучена термодеструкция каркасных нитраминов в твердой фазе и в растворе дибутилфталата.⁵⁴ Установлено, что замена двух нитраминогрупп в каркасе CL-20 на оксагруппы практически не влияет на скорость разложения структурных изомеров "Аврора" и 23-Ф в твердой фазе, но уменьшает скорость их разложения в растворе в 2.3–2.6 раза. В случае замены четырех нитраминогрупп на оксагруппы, скорость разложения TEX в твердой фазе по отношению к соединению "Аврора" падает в 150–170 раз, а в растворе в 18 раз. Изменение устойчивости соединений авторы связывают с изменением конформационных напряжений в молекулах и невалентных взаимодействий N–NO₂ (O···O, N···N и O···N).

Все известные *N*-полинитрозамещенные оксаазаизовюрцитаны являются мощными высокоплотными взрывчатыми соединениями. Однако лишь некоторые из них обладают малой чувствительностью и высокой

термической стойкостью. Недавние исследования⁵⁴ показали, что последовательное введение оксагрупп в каркас CL-20 не приводит к линейному увеличению термической стабильности получаемых соединений. Выдвинута гипотеза о том, что этот параметр зависит от конформационных напряжений, возникающих в молекулах. Очевидно, что необходимо более подробное изучение свойств *N*-полинитрозамещенных оксаазаизовюрцитанов различной структуры, которое позволит определить оптимальное количество и расположение окса- и азагрупп в молекуле для возможного снижения чувствительности и повышения термической стабильности соединения с наименьшей потерей энергетических характеристик.

Исследования, направленные на изучение свойств и способов получения *N*-полинитрозамещенных оксаазаизовюрцитанов, находятся на начальном этапе разработок. Дальнейшее развитие этого направления будет способствовать выявлению новых перспективных высокоэнергетических соединений, которые смогут найти практическое применение.

Список литературы

1. Sysolyatin, S. V.; Lobanova, A. A.; Chernikova, Y. T.; Sakovich, G. V. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 757. [*Ученые химии* **2005**, *74*, 830.]
2. Ananikov, V. P.; Khemchyan, L. L.; Ivanova, Yu. V.; Bukhtiyarov, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 885. [*Ученые химии* **2014**, *83*, 885.]
3. Nielsen, A. T.; Chaen, A. P.; Christian, S. L.; Moore, D. W. Nadler, M. P.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11793.
4. Bircher, H. R.; Maeder, P.; Mathieu, J. In *Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1998*; Karlsruhe, 1998, p. 94.1.
5. Kleinschmidt, E.; Wanninger, P. DE Patent 4324739.
6. Clement, D.; Koch, E.-C.; Rudolf, K.; Eigenmann, B. In *10th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 25–27 April 2007*; Pardubice, 2007, p. 128.

7. Radacsi, N.; Bouma, R. H. B.; Krabbendam-laHaye, E. L. M.; ter Horst, J. H.; Stankiewicz, A. I.; van der Heijden, A. E. D. M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2013**, 38, 761.
8. Risse, B.; Schell, F.; Spitzer, D. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2014**, 39, 391.
9. Doherty, R. M.; Watt, D. S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2008**, 33, 4.
10. Borne, L.; Mory, J.; Schlessler, F. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2008**, 33, 37.
11. Koch, E.-C. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2015**, 40, 374.
12. Komarov, V. F.; Kalmykov, P. I.; Boyarinova, N. V.; Markov, V. F. *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, 85, 747. [Журн. прикл. химии **2012**, 85, 746.]
13. Liu, K.; Zhang, G.; Luan, J.; Chen, Z.; Su, P.; Shu, Y. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1110, 91.
14. Bolton, O.; Simke, L. R.; Pagoria, P. F.; Matzger, A. J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4311.
15. Gao, B.; Wang, D.; Zhang, J.; Hu, Y.; Shen, J.; Wang, J.; Huang, B.; Qiao, Z.; Huang, H.; Nie, F.; Yang, G. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 19969.
16. Xu, H.; Duan, X.; Li, H. *RSC Adv.* **2015**, 5, 95764.
17. Goncharov, T. K.; Aliev, Z. G.; Aldoshin, S. M.; Dashko, D. V.; Vasil'eva, A. A.; Shishov, N. I.; Milekhin, Yu. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, 64, 366. [Изв. АН, Сер. хим. **2015**, 366.]
18. Yang, Z.; Li, H.; Zhou, X.; Zhang, C.; Huang, H.; Li, J.; Nie, F. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12(11), 5155.
19. Gatilov, Yu. V.; Rybalova, T. V.; Efimov, O. A.; Lobanova, A. A. *J. Struct. Chem.* **2005**, 46(3), 566. [Журн. структур. химии **2005**, 46(3), 579.]
20. Braithwaite, P. C.; Edwards, W. W.; Hajik, R. M.; Highsmith, T. K.; Lund, G. K.; Wardle, R. B. In *29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 30 June – 3 July 1998*; Karlsruhe, 1988, p. 62.
21. Ефимов, О. А.; Сысолятин, С. В.; Будаева, В. В.; Сивкова Н. А. А. с. СССР 235109.
22. Ефимов, О. А.; Попов, Н. И.; Сакович, Г. В.; Лобанова, А. А.; Сысолятин, С. В.; Ильясов С. Г. А. с. СССР 230121.
23. Sysolyatin, S. V.; Sakovich, G. V.; Chernikova, Y. T.; Surmachev, V. N.; Lobanova, A. A. In *37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 27–30 2006*; Karlsruhe, 2006, p. 141.
24. Ramakrishnan, V. T.; Vedachalam, M.; Boyer, J. H. *Heterocycles* **1990**, 31, 479.
25. Highsmith, T. K.; Edwards, W. W.; Wardle, R. B. US Patent 5498711.
26. Ghaderi, H.; Zolfigol, M. A.; Bayat, Y.; Zarei, M.; Noroozizadeh, E. *Synlett* **2016**, 27, 2246.
27. Kharaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Michailovski, A.; Nöth, H.; Suter, M.; Holl, G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2003**, 28, 1.
28. Hanks, J.; Highsmith, T.; Lesley, M.; Sanderson, A.; Warner, K.; Worthington, J. In *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, USA, 10–13 March 2003*; Orlando, 2003, p. S5A-P3.
29. Currie, A. C.; Dinwoodie, A. H.; Fort, G.; Thompson, J. M. C. *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 491.
30. Maksimowski, P.; Golofit, T. *J. Energ. Mater.* **2013**, 31, 224.
31. Wardle, R. B.; Hajik, R. M.; Hinshaw, J. C.; Highsmith, T. K. US Patent 6107483A.
32. Jalovy, Z.; Maty, R. In *The Influence of Reactions Conditions on TEX Synthesis, Vth Seminar, New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 24–25 April 2002*; Pardubice, 2002, p. 92.
33. Jacob, G.; Lacroix, G.; Destombes, V. In *From International Annual Conference of ICT, 31st (Energetic Materials), Karlsruhe, Germany, 2000*; Karlsruhe, 2000, p. 106.
34. Калашников, А. И.; Сысолятин, С. В.; Шенин, Н. В. *Ползуновский вестник* **2013**, 3, 42.
35. Калашников, А. И.; Кадулин, В. В.; Сысолятин, С. В.; Черникова, Ю. Т.; Лобанова, А. А. Патент РФ 2355693.
36. Калашников, А. И.; Сысолятин, С. В.; Черникова, Ю. Т.; Кадулин, В. В.; Лобанова, А. А. *Ползуновский вестник* **2007**, 3, 48.
37. Duda, M.; Maksimowski, P.; Skupinski, W. In *New Trends in Research of Energetic Materials: Proceedings of the 9th Seminar Held at the University of Pardubice, the Czech Republic, University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Energetic Materials, 19–21 April 2006*; Pardubice, 2006, p. 561.
38. Паромов, А. Е.; Sysolyatin, S. V.; Gatilov, Y. V. *J. Energ. Mater.* **2017**, 35, 363.
39. Сысолятин, С. В.; Паромов, А. Э. В кн. *Сборник тезисов XII Международной конференции НЕМs-2016 "Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение"*, Томск, Россия, 7–10 сентября 2016; Томск, 2016, с. 9.
40. Ефимов, О. А.; Лобанова, А. А.; Попов, Н. И.; Сакович, Г. В. А. с. СССР 231070.
41. Sysolyatin, S. V.; Lobanova, A. A.; Chernikova, Y. T. In *International Conference "Modern Problems of Organic Chemistry", Novosibirsk, 27–30 September 2001*; Novosibirsk, 2001, 104.
42. Sysolyatin, S. V.; Surmachev, V. N.; Lobanova, A. A.; Chernikova, Y. T.; Sakovich, G. V. In *5th International High Energy Materials Conference and Exhibit, DRDL, Hyderabad, 23–25 November 2005*; Hyderabad, 2005, p. 101.
43. Kerscher, T.; Klapötke, T.; Krumm, B.; Polborn, K.; Scherr, M. *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1030.
44. Simpson, R. L.; Urtiew, P. A.; Ornellas, D. L.; Moody, G. L.; Scribner, K. J.; Hoffman, D. M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, 22, 249.
45. Сакович, Г. В.; Сысолятин, С. В.; Козырев, Н. В.; Макаровец, Н. А. Патент РФ 2252925.
46. Nielsen, A. T. US Patent 5693794.
47. Kozyrev, N. V.; Sysolyatin, S. B.; Sakovich, G. V. *Combust., Explos. Shock Waves* **2006**, 42, 486. [Физика горения и взрыва **2006**, 42(4), 131.]
48. Zeman, S.; Atalar, T. *J. Energ. Mater.* **2009**, 27, 217.
49. Lund, G. K.; Highsmith, T. K.; Braithwaite, P. C.; Wardle, R. B. US Patent 5529649.
50. Vagenknecht, J.; Marecek, P.; Trzcinski, W. A. *J. Energ. Mater.* **2002**, 20, 245.
51. Deshmukh, M. B.; Borse, A. U.; Mahulikar, P. P.; Dalal, D. S. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 1363.
52. Walsh, M. E.; Jenkins, T. F.; Thorne, P. G. *J. Energ. Mater.* **1995**, 13, 357.
53. Lee, J.-S.; Hsu, C.-K.; Chang, C.-L. *Thermochim. Acta* **2002**, 392–393, 173.
54. Stepanov, R. S.; Kruglyakova, L. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, 80, 316. [Журн. общ. химии **2010**, 80, 291.]