

5. Низкая величина энергии активации σ равная 0,13 эВ указывает на малую глубину залегания дефектов-ловушек дырок и электронов.

6. Измерения электропроводности могут быть удобным методом оценки степени очистки Рк а также способом контроля и управления скоростью окисления красного фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шечков Г.Т., Домин А.В., Нескородова Н.М. Низкотемпературное окисление красного фосфора // ЖПХ 1993. Т.66. Вып. 3. С. 1948 - 1952.
2. Мойжес Н.Б. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений,- Л.: Химия, 1979.-215 с.
3. Аморфные и кристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейванга / - М.: Мир, 1987. - 160 с.
4. Корбридж Д. Фосфор.- М.: Мир, 1982.- 680 с.
5. Шечков Г.Т., Ройзман Е.В., Косенкова А.Н. Стадийность окисления красного фосфора на воздухе / Тез.докл. научно-практ. конф. "Химизация народного хозяйства - важное условие ускорения научно-технического прогресса / часть 1, Барнаул. 1987. С. 28 - 31.
6. Шечков Г.Т., Домин А.В., Курочкин Э.С., Чернов М.П. Особенности кинетики и механизм низкотемпературного окисления красного фосфора. Тез. докл. XI Совещ. по кинетике и мех-му хим. реакций в твердом теле. Минск, июль, 1992. С. 36-39.
7. Anderson P.W. Phys. Rev.,N 109, 1958. P. 1492-1501.
8. Keves R.W. Phys. Rev., 92, N 3, 1951. P. 580-584.
9. Шечков Г.Т. Планарные дефекты в упорядоченных сплавах и интерметаллидах. Тез. докл. 11-13 сент. 1987 г./ Алт. политехи, ин-т им. И.И. Ползунова.-Барнаул, 1987. С. 76-78.
10. D.Adler. // J. of Non-Crystalline Solids. 1980, V. 42. P. 315 - 333.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В.А. Кузьмина, Ю.Т. Лапина, С.В. Сысолятин

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по восстановлению 2,4,6-тринитробензойной кислоты – продукта окисления тротила – крупнотоннажного сырья в отечественной промышленности.

Одним из наиболее доступных и перспективных продуктов переработки тринитротолуола является 2,4,6-тринитробензойная кислота. При восстановлении всех нитрогрупп могут быть получены 2,4,6- триаминобензойная кислота и 2,4,6- триаминотолуол – важные исходные компоненты для синтеза широкого круга различных продуктов гражданского назначения в том числе флороглюцина и метилфлороглюцина, использующихся при получении азокрасителей, как компоненты лакообразующих и литьевых смол, термостойких терморезистивных смол, составов для изоляции электрических проводников, а так же для синтеза антибактериальных и antiviral препаратов [1,2].

В данной работе рассматривается каталитическое гидрирование 2,4,6- тринитро-

бензойной кислоты, которое может приводить к получению производных 2,4,6- триаминобензойной кислоты и флороглюцину. Поскольку наибольшее распространение получили палладиевые катализаторы, осажденные на активированном угле (сibunит), был выбран использующийся в промышленности катализатор содержащий 6% палладия на сибуните размером 100 ... 150 мкм.

Основным требованием к растворителю, для гетерогенной реакции гидрирования, является хорошая растворимость в нем исходной 2,4,6- тринитробензойной кислоты и инертность по отношению к катализатору и продуктам реакции. На основании данных о растворимости 2,4,6- тринитробензойной кислоты были выбраны наиболее подходящие растворители для проведения процесса гид-

рирования: спирты (метанол, этанол, изопропанол), уксусная кислота и уксусный ангидрид. 2,4,6-Тринитробензойная кислота слабо растворима в воде, однако её соли обладают достаточно высокой растворимостью.

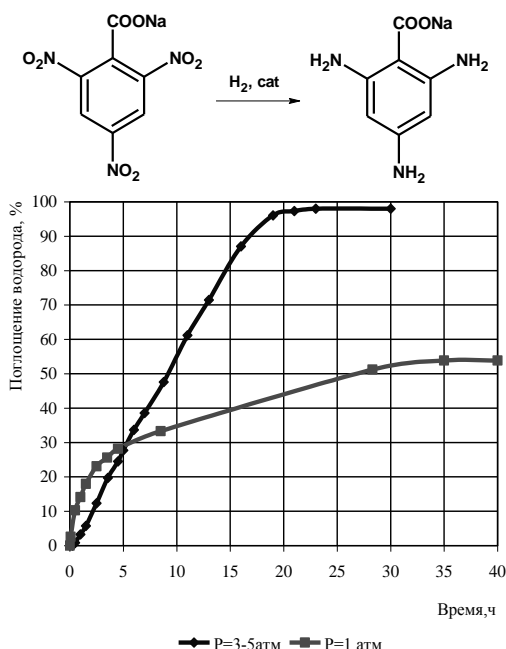


Рисунок 1. Кривые поглощения водорода при гидрировании натриевой соли тринитробензойной кислоты в водном растворе (T=50 - 55 °C)

Гидрирование натриевой соли 2,4,6-тринитробензойной кислоты проводилось как при атмосферном, так и при повышенном давлении (рисунок 1).

Анализ кривых поглощения показывает, что при повышенном давлении реакция проходит с постоянной скоростью. При атмосферном давлении гидрирование проходило почти в 3 раза медленнее (рисунок 1).

Отработанный катализатор блокирован смолистыми примесями и не активен в повторном процессе гидрирования.

Проведение гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты в спиртах при различных температурах и давлениях показало еще более худший результат.

Первые три часа поглощение водорода протекало достаточно интенсивно (35 - 50 % в расчете на стехиометрически требуемое количество), затем процесс замедлялся и полностью останавливался приблизительно на 50 % от расчетного количества водорода. Во всех экспериментах было зафиксировано изменение цвета раствора от светло-желтого до темно-коричневого, масса заметно густела. Добавление соляной кислоты и повыше-

ние температуры незначительно способствовало увеличению скорости поглощения водорода. Таким образом при использовании в качестве растворителей метанола, этанола и изопропанола поглощение водорода в следствие отравления катализатора не проходит до конца даже при повышении давления и наблюдается восстановление одной или двух нитрогрупп в 2,4,6-тринитробензойной кислоте.

Из литературных данных [3, 4] известно, что в растворе уксусного ангидрида гидрирование 1,3,5-тринитробензола протекает настолько интенсивно, что возможно восстановление ароматического кольца.

Поэтому представлялось интересным проверить возможность гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты в уксусном ангидриде при различных температурах и давлениях.

Наибольшая скорость процесса гидрирования и максимальное поглощение водорода достиглась при проведении процесса гидрирования под давлением 3-5 атм и температуре 50 - 55 °C (рисунок 2).

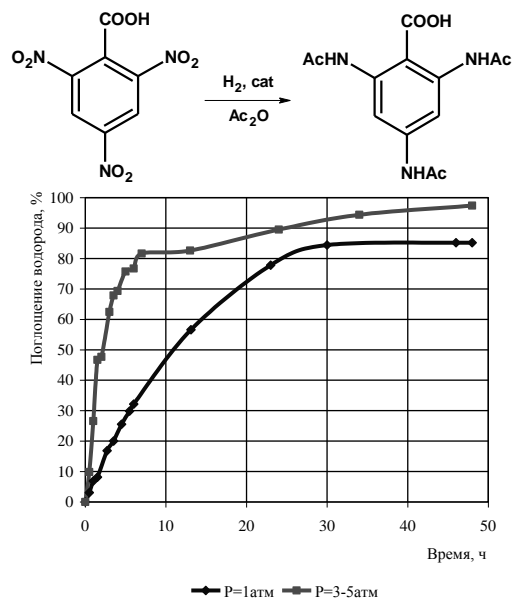


Рисунок 2. Кривые поглощения водорода при гидрировании 2,4,6-тринитробензойной кислоты в уксусном ангидриде (T=50 - 55 °C)

Процесс гидрирования сопровождался самопроизвольным подъемом температуры реакционной массы. Полнота поглощения водорода составила 97,35 % за 34 часа при давлении 4 - 5 атм.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

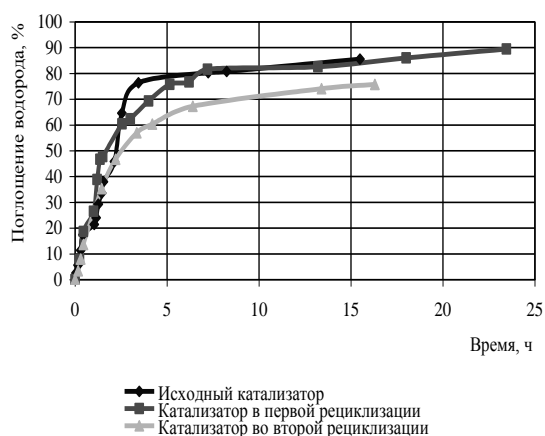


Рисунок 3. Многократное использование катализатора в реакции гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты в среде уксусного ангидрида

После первого процесса восстановления отфильтрованный катализатор использовали повторно без предварительной регенерации (рисунок 3). Дважды отработанный катализатор показал незначительно пониженную активность в повторном процессе гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты. Полнота процесса поглощения водорода составила 79,77 % за 36 ч при давлении 4 - 5 атм и максимальной температуре 38 °С (рисунок 3).

В результате проведенных опытов была получена 2,4,6- триацетиламинобензойная кислота - кристаллический продукт белого цвета с выходом 86,74 %, $T_{пл}$ 177 – 179 °С.

Строение 2,4,6- триацетамидобензойной кислоты было подтверждено элементным анализом и ИК-спектром: ИК – спектр:

1616,44; 1476,57; 967,056; 985,69 (ArH), 888,147; 836,951; 811,878; 775,425; 558,193 (-CH), 1711,62 (ArCOOH), 1530,49; 1273,66; 732,323; 573,961; 605,683 (NH), 3028,95 (=CH), 1813,84; 1769,36 (-COOH), 1426,58 (-CH₃), 1273,66 (ArNHR), 1158,97; 1129,37; 1075,1; 1033,28 (-C-N) см⁻¹. Найдено %: С 52,71; Н 5,27; N 14,19; O 27,42. С₁₃Н₁₅Н₃О₅. Вычислено %: С 53,24; Н 5,12; N 14,33; O 27,30.

Таким образом, найдены условия каталитического восстановления 2,4,6- тринитробензойной кислоты, впервые получена 2,4,6- триацетиламинобензойная кислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кашаев В.А., Хисамутдинов Г.Х., Шевелев С.А. и др. Получение 2,4,6-триаминотолуола и его солей с неорганическими кислотами из 2,4,6-тринитротолуола // Химическая технология. 2007 г. Т.8. № 8. – С. 346-351.
2. Ушкаров В.И., Кобраков К.И., Алафинов А.И. и др. Метилфлороглюцин – доступный полупродукт для синтеза азокрасителей // Химическая технология. 2006 г. № 8. – С. 5-8.
3. Stetter A., Theisen D., Steffens G.J. Über Verbindungen mit urotropin structur XLX. Cyclisierungs react onen ausgen end 1,3,5-triaminocyclohexan // Chem. ber. 1970. В. 70. №1. – С. 200.
4. Литвин Е.Ф., Шарф В.З. Каталитическое гидрирование тринитротолуола // Росс. хим. журнал. 2000. Т.44. №2. С.90-98.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КАЧЕСТВО И РАЗМЕР КРИСТАЛЛОВ ТРИАМИНОТРИНИТРОБЕНЗОЛА

С.В. Сысолятин, В.Н. Сурмачёв, А.С. Дубков, Н.В. Бояринова, А.Н. Ишматов

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния типа растворителей и режимов кристаллизации на качество и размер кристаллов триаминотринитробензола. Показано, что кристаллизацию ТАТБ предпочтительно проводить в высококипящих апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО), что позволяет получать крупные кристаллы ТАТБ повышенной чистоты.

1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол, тринитрофенилентриамин (ТАТБ) – мощное термостойкое низкочувствительное ВВ.

Для проведения данного исследования

был выбран ТАТБ, полученный в ИПХЭТ СО РАН по схеме: флороглюцин – тринитрофлороглюцин – 1,3,5-тринитро-2,4,6-триэтоксibenзол – 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитро-