

ХИМИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ С *t*-БУТИЛАМИНОМ

Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов

*Представлены результаты экспериментального исследования взаимодействия *t*-бутиламина с *N,N'*-динитромочевинной. Показано, что при использовании мольных соотношений 1:1 реагента и субстрата образуется *t*-бутиламинная соль *N,N'*-динитромочевины, а при 1:2 – дит-бутиламинная соль *N,N'*-динитромочевины. Увеличение мольного количества *t*-бутиламина до 6 не приводит к разложению дит-бутиламинной соли *N,N'*-динитромочевины с образованием *N*-нитро-*N'*-*t*-бутилмочевины. Макрокинетические исследования по устойчивости дит-бутиламинной соли *N,N'*-динитромочевины в присутствии *t*-бутиламина показали устойчивость системы к гидролизу и аминированию.*

*Ключевые слова: *N,N'*-динитромочевина, *t*-бутиламин, дит-бутиламинная соль *N,N'*-динитромочевины, УФ-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, гидролиз, реакция нуклеофильного замещения.*

ВВЕДЕНИЕ

Синтез *N,N'*-динитромочевины и ее высокая реакционная способность позволили разработать новое направление получения нитрамин и нитрамидов из мочевины [1].

Высокая реакционная способность *N,N'*-динитромочевины (ДНМ) обуславливается ее мультидентностью. Так, например, реакция нейтрализации ДНМ щелочами и основаниями часто сопровождается параллельно протекающей реакцией нуклеофильного замещения [2]. Избыток основного компонента разрушает структуру ДНМ с образованием производных нитромочевин [2, 3]. Реакция со щелочами протекает с образованием кислых и средних солей, с аминами – образованием ониевых солей [1]. В литературе отсутствует информация о взаимодействии ДНМ с *t*-бутиламином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker AM-400», в качестве растворителя использовали ДМСО-*d*₆.

Получение *t*-БА соли ДНМ (III) в воде

К 5 мл воды добавляли 2,10 г (0,014 моль) ДНМ при 0–5 °С и постоянном перемешивании. К полученному раствору приливали 1,02 г (0,014 моль) *t*-бутиламина. Воду удаляли на

роторном испарителе под вакуумом. Осадок промывали небольшим количеством этилового эфира и отфильтровывали. Сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 1,2 г (40,4%), $t_{\text{пл}} = 82$ °С (в капилляре). УФ-спектр: $\lambda_1 = 272$ нм, $\lambda_2 = 216$ нм, вода. ИК-спектр*, см^{-1} : 3149, 2982, 2891, 2695, 2585, 2488, 1684, 1605, 1519, 1402, 1298, 1189, 1065, 1006, 951, 879, 786, 746, 710, 683.

Получение *t*-БА соли ДНМ (III) в этилацетате

К 15 мл этилацетата добавляли 2,10 г (0,014 моль) ДНМ при 0–5 °С и постоянном перемешивании. К полученному раствору приливали 1,02 г (0,014 моль) *t*-бутиламина, растворенного в 5 мл этилацетата. Выдерживали 30 мин при перемешивании. Образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 0,32 г (10,1 %), $t_{\text{пл}} = 74$ °С (в капилляре).

Маточный раствор этилацетата отогнали на роторном испарителе досуха, получили бесцветные кристаллы. Выход 1,58 г (50,5 %), $t_{\text{пл}} = 60$ °С (в капилляре). УФ-спектр: $\lambda_1 = 272$ нм, $\lambda_2 = 216$ нм, вода.

Получение дит-БА соли ДНМ (IV) в воде

К 7 мл воды добавляли 2,10 г (0,014 моль) ДНМ при 0–5 °С и постоянном перемешивании. К полученному раствору приливали 2,04 г (0,028 моль) *t*-бутиламина растворенного в 3 мл воды. Поднимали температуру до 50 °С, выдерживали 5 минут, охлаждали до 0–2 °С и выдерживали 10 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 2×20 мл

ацетонитрилом и 2×5 мл эфиром. Сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 2,9 г (70%), $t_{пл} = 192 \div 195^\circ\text{C}$ (в капилляре). Данные ДСК: 177°C (начало) 192°C (максимум) 194°C (окончание). УФ-спектр: $\lambda_1 = 272$ нм, $\lambda_2 = 216$ нм, вода. ИК-спектр*, см^{-1} : 3065, 2978, 2886, 2817, 2726, 2615, 2519, 2386, 2114, 1623, 1589, 1523, 1485, 1394, 1379, 1304, 1139, 1098, 957, 890, 784, 758.

Образовавшийся осадок в маточном растворе отфильтровывали и промывали 2×5 мл эфира. Сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 0,43 г (10,4 %), $t_{пл} = 180 \div 185^\circ\text{C}$ (в капилляре). УФ-спектр: $\lambda_1 = 272$ нм, $\lambda_2 = 216$ нм, вода. Суммарный выход (IV) составил 80,4 %.

Получение дит-БА соли ДНМ (IV) в этилацетате

К 30 мл этилацетата добавляли 6,00 г (0,04 моль) ДНМ при $0-5^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании. К полученному раствору приливали 5,84 г (0,08 моль) *t*-бутиламина, растворенного в 25 мл этилацетата. Выдерживали 5 мин при перемешивании. Образовавшийся осадок отфильтровывали на воронке под вакуумом, промывали 2×15 мл этилацетатом и 2×15 мл ацетоном. Сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 10,4 г (87,8 %), $t_{пл} = 168 \div 180^\circ\text{C}$ (в капилляре). УФ-спектр: $\lambda_1 = 272$ нм, $\lambda_2 = 216$ нм, вода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью данной работы является исследование взаимодействия N,N'-динитромочевины с *t*-бутиламином.

Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи.

Во-первых, изучить влияние *t*-бутиламина на ДНМ в зависимости от мольного соотношения и температуры реакции.

Во-вторых, изучить состав и структуру продуктов реакции.

При смешивании водного раствора ДНМ (I) с *t*-бутиламином (II) при мольном соотношении 1:1 и комнатной температуре ожидали выпадения осадка *t*-бутиламинной соли N,N'-динитромочевины (III). Однако в отличие от других моносолей ДНМ [2], плохо растворимых в воде, эта соль в осадок не выпадает. Вещество удалось выделить в кристаллическом состоянии только после удаления воды под вакуумом с выходом 40 %.

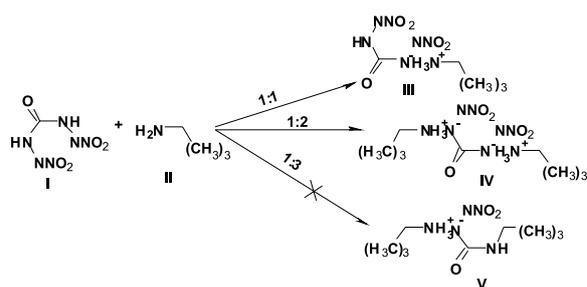


Рисунок 1 – Взаимодействие ДНМ с *t*-бутиламином

При мольном соотношении 1:2 (ДНМ: *t*-бутиламин) дит-бутиламинная соль N,N'-динитромочевины (IV) (рисунок 1) выпадает в осадок из водного раствора с выходом 70 %. Дополнительные 10 % целевого продукта удастся получить путем добавления растворителей ацетонитрила и эфира, которые поступают в маточный раствор на стадии промывки. Суммарный выход продукта (IV) достигает 80 %.

Таблица 1 – Синтез и свойства солей

Соль	Условия		Выход, %	$t_{разл.}, ^\circ\text{C}$
	I:II	растворитель		
(III)	1:1	Вода	40,4	82
(III)	1:1	Этилацетат	60,6	60
(IV)	1:2	Вода	80,4	189÷195
(IV)	1:2	Этилацетат	87,8	168÷180
(IV)	1:3	Вода	85,5	192÷195
(IV)	1:4	Вода	89,4	190÷195
(IV)	1:6	Вода	83,3	190÷195

При мольном соотношении 1:3 (1:4) ожидали получить N-нитро-N'-*t*-бутилмочевину (V) (рисунок 1). Однако основным продуктом реакции оказалась соль (IV). Повышение температуры реакции до 80°C также не привело к ожидаемому результату. Увеличение мольного количества реагента (II) до 6 также не сказалось на изменении продукта реакции. Соединение (V) получить не удалось.

Были проведены исследования по выходу соединения (IV) в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов. Выявили, что, при избытке *t*-бутиламина в мольных соотношениях 1:3, 1:4, 1:6 наблюдается повышение выхода конечного продукта (IV). Максимальное значение 89,4 % суммарного выхода было достигнуто при соотношении 1:4. Исследования по получению *t*-бутиламинных солей

ДНМ в этилацетате показали, что возможно получение (III) и (IV) с хорошими выходами до 60,6 % и 87,8 % соответственно, но качество продуктов при этом падает. Точки плавления обеих солей занижены по сравнению с полученными солями из воды (таблица 1).

Кинетические исследования по разложению соединения (IV) в воде методом УФ-спектроскопией показали, что соль устойчива в водных растворах при температурах 20÷40 °С (таблица 2).

Таблица 2 – Разложение IV в воде

t, °C/C, % t, ч	20	40	60	80
0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	101,3	100,2	98,9	85,3
2	100,9	99,5	98,5	80,6
3	100,5	99,8	97,8	76,6
4	100,7	100,1	97,3	74,8
5	100,8	99,6	96,8	71,8
6	100,9	99,9	96,5	70,3

Таблица 3 – Разложение IV в воде в присутствии 1 моля t-бутиламина

t, °C/C, % t, ч	20	40	60	80
0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	100,8	102,3	102,0	99,7
2	102,3	102,0	101,1	98,6
4	101,7	101,5	100,4	95,7
6	101,4	101,0	100,0	93,0
8	100,9	100,5	99,2	90,1
10	100,6	99,9	98,9	88,0
Примечание. IV:t- бутиламин = 1:1				

При 60 °С наблюдается небольшое уменьшение концентрации соли во времени, связанное, наверное, с разложением соединения (IV). За 6 ч содержание основного продукта остается очень высоким, а потери на разложении составляют менее 4 % (таблица 2). При 80 °С соль ведет себя крайне неустойчиво. За 6 ч разлагается около 30 % продукта.

В таблице 3 представлены результаты разложения (IV) в присутствии 1 моля t-бутиламина. Видно, что дополнительное количество t-бутиламина в растворе стабилизирует соль (IV) и разложение протекает

намного медленнее. Это наиболее заметно при 80 °С.

Исследование структуры соединения (IV) ЯМР-спектроскопией показало, что в спектрах ¹³C имеется химический сдвиг (ХС) 164 ppm (C=O), 51 ppm (-C≡) и 27 ppm (CН₃). Протонный спектр содержит протоны t-бутильной группы (ХС, ppm, 1.08, 1.24, 1.39) и протоны группы NH₃⁺ (ХС, ppm, 7.59-7.93). Относительная интегральная интенсивность (ОИИ) для этих резонансных сигналов распределяется как 3 к 1. Расчет показывает, что на одну t-бутильную группу (9 протонов) приходится одна NH₃⁺ группа (3 протона). В структуре соли 4 находится две t-бутильные группы (18 протонов) и 2 группы NH₃⁺ (6 протонов).

Расчет элементного анализа показывает, что состав вещества по С, Н и N соответствует соли (IV) (таблица 4).

Таблица 4 – Данные элементного анализа

Соль (IV)	Элементный состав			Брутто-формула, М вес, а.е. (расчет)
	С, %	Н, %	Н, %	
Найдено	36.37	8.49	29.99	C _{9,0'} H _{25,2'} N _{6,3'} O _{4,7} 296,6
Вычислено	36.49	8.11	28.38	C _{9,0'} H _{24,0'} N _{6,0'} O _{5,0} 296,0

В ИК-спектре образца (III) содержится интенсивный сигнал полосы колебания в области 1684 см⁻¹ (рисунок 2), характерный для амидной группы (таблица 5). Характеристический дублет для t-бутиламинной группы проявляется на 1394 и 1378 см⁻¹. Волновое число 1603 см⁻¹ относится к асимметричным колебаниям нитраминной группы. Симметричные колебания нитраминной группы проявляются на 1299 см⁻¹. Ион (СН₃)₃СNH₃⁺ имеет основной сигнал на 3165 см⁻¹, а также на 2486 см⁻¹ и 2033 см⁻¹. Обертоны проявляются несколькими полосами 2795 см⁻¹, 2695 см⁻¹ и 2585 см⁻¹. Колебания С–N связи в (СН₃)₃СNH₃⁺ характеризуются сильным сигналом на 1188 см⁻¹. Имеется сильный сигнал на 1065 см⁻¹.

В ИК-спектре образца (IV) содержится интенсивный сигнал полосы колебания в области 1623 см⁻¹ (рисунок 2), характерный для амидной группы (таблица 5).

Таблица 5 – Данные ИК-спектров (III) и (IV)

Наименование	(III), (см ⁻¹)	(IV), (см ⁻¹)
R-NH ₃ ⁺ ν (N-H)	3102 (ш., с.)	3065 (ш., с.)
R-NH ₃ ⁺ ν (N-H)	2486 (ср.)	2519 (ср.)
R-NH ₃ ⁺ ν (N-H)	2033 (ср.)	2114 (ср.)
R-NH ₃ ⁺ δ _{асим} (N-H) + N-NO ₂ ν _{асим}	1603 (с.)	1589 (с.)
R-NH ₃ ⁺ δ _{сим} (N-H)	1520 (с.)	1523 (с.)
R-NH ₃ ⁺ ν (C-N)	1186 (оч.с.)	1139 (оч.с.)
CH ₃ ν _{асим}	2980 (с.)	2978 (с.)
CH ₃ ν _{сим}	2892 (с.)	2886 (с.)
CH ₃ δ _{асим}	1418 (с.)	1411 (с.)
(CH ₃)-C d _{сим}	1397 (с.), 1379 (ср.)	1394 (с.), 1379 (ср.)
C=O ν в амидах	1702 (с.), 1686 (с.)	1623 (с.)
N-NO ₂ ν _{сим}	1299 (с.)	1304 (с.)
R-NH ₃ ⁺ ·(O ₂ N-N)	1078 (с.)	-

Примечание: R – (CH₃)₃C-; ш., с. – широкая, сильная; оч. с. – очень сильная; с. – сильная; ср. – средняя.

и 1379 см⁻¹. Волновое число 1589 см⁻¹ может относиться к асимметричным колебаниям нитраминной группы, или к деформационным колебаниям (N-H) аммонийной полосы NH₃⁺, или соответствует их суммарному перекрытию.

Симметричные колебания нитраминной группы проявляются на 1304 см⁻¹. Ион (CH₃)₃CNH₃⁺ имеет основной сигнал на 3065 см⁻¹ а также на 2519 см⁻¹ и 2114 см⁻¹ и 1523 см⁻¹. Обертоны проявляются несколькими полосами 2817 см⁻¹, 2726 см⁻¹, 2615 см⁻¹. Колебания C–N связи в (CH₃)₃CNH₃⁺ характеризуется сильным сигналом на 1139 см⁻¹.

Из таблицы 5 видно, что в соединении (IV) валентные колебания C=O группы ниже на 79 (63) см⁻¹ в сравнении с продуктом (III). Это связано с образованием сопряженного дианиона [4]. Такое же понижение частот колебаний наблюдается в калиевой и дикалиевой солях динитромочевины по сравнению с ДНМ. Разница между ДНМ и калиевой солью ДНМ составляет 30 см⁻¹, а между калиевой солью ДНМ и дикалиевой солью ДНМ – 70 см⁻¹ [4]. В соли (III) присутствует сильная полоса на 1065 см⁻¹, которая может идентифицироваться как аци-форма нитрогруппы, взаимодействующая с *t*-бутиламином через кислород нитрогруппы.

n Характеристический дублет для *t*-бутиламинной группы проявляется на 1394

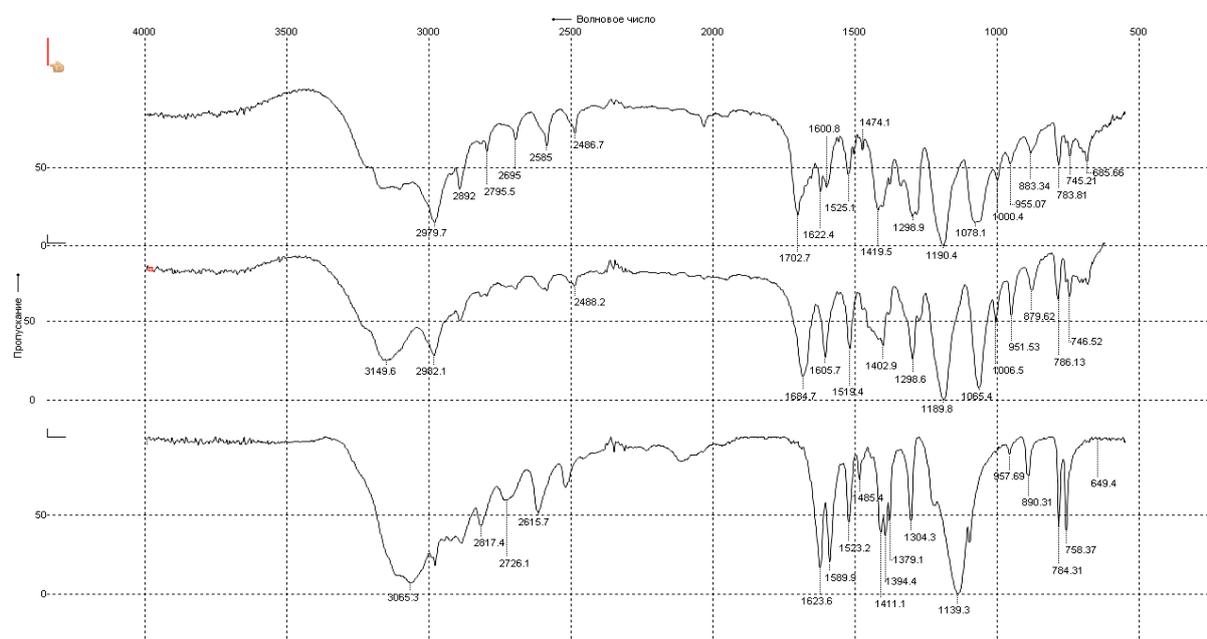


Рисунок 2 – ИК-спектр *t*-бутиламинных солей ДНМ (1, 2 – соединение (III), 3 – соединение (IV))

В соли (IV) асимметричные и симметричные колебания нитрогруппы проявляются соответственно на 1589 см⁻¹ и 1304 см⁻¹, что

соответствует нормальной нитраминной конфигурации, а не ее аци-форме [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованиями показано, что при взаимодействии динитромочевины с *t*-бутиламином в водной среде при мольном соотношении 1:1 реагента и субстрата образуется *t*-бутиламинная соль динитромочевины, а при 1:2 – ди-*t*-бутиламинная соль динитромочевины. Соли синтезированы впервые. Структура солей идентифицирована ИК-спектроскопией и ЯМР-спектроскопией, состав исследован элементным анализом.

2. Макрокинетическими исследованиями показано, что в водной среде избыток *t*-бутиламина стабилизирует ди-*t*-бутиламинную соль динитромочевины в интервале температур от 20 °С до 60 °С, она практически не разлагается в течение 10 ч.

При 80 °С наблюдается снижение интенсивности максимума поглощения (272 нм) со 100 % до 88 % в течение 10 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Il'yasov S. G., Sakovich G. V., Lobanova A. A. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics –2013 . DOI: 10.1002/prep.201200030. – 2013. – Vol. 38. – P. 327-334.

2. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // Журнал органической химии . – 2002. – V. 38. – P. 1739.

3. Il'yasov S. G., Lobanova A. A. // Russ. J. Org. Chem. – 2002. – V. 38. – P. 1806.

4. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Багрянская И.Ю., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // ЖСХ. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1115.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел.(факс) (3854) 305937.

Ильясов Дмитрий Сергеевич, младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), il.dmitriy.scientist@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 301980.

УДК 662.413

ПОЛУЧЕНИЕ 1,3-ДИАЗИДО-2-НИТРО-2-АЗАПРОПАНА ИЗ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

Е.О. Данилова, С.Г. Ильясов

Предложен способ получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана (DANP) взаимодействием N,N'-динитромочевины с параформом (триоксиметиленом) и хлористым тионилом в среде органического растворителя, с последующим азидированием полученного продукта хлорметилированием в среде вода – органический растворитель.

Ключевые слова: азидоалкилнитрамина, N,N'-динитромочевина, 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропан, DANP, жидкое ВВ, пластификатор.

ВВЕДЕНИЕ

1,3-Диазидо-2-нитро-2-азапропан – одно из наиболее мощных жидких ВВ, представляющее интерес в качестве высокоэнергетического пластификатора для различных энергонасыщенных конденсированных систем [1, 2].

На данный момент в литературе описаны следующие возможные схемы синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана: из уротропина [3], дигидроксиметил-нитрамина [4], мочевины [5, 6] (рисунок 1–3):

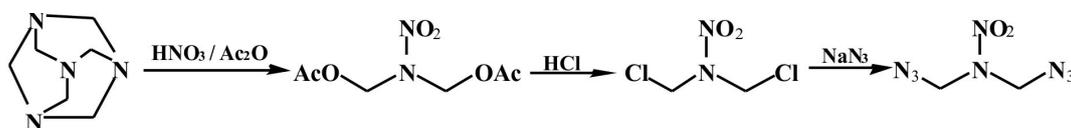


Рисунок 1 – Схема синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана из уротропина (общий выход – 1,5 % [3])