

УДК 547.495.7

СИНТЕЗ 1,3-ДИАМИНОМОЧЕВИНЫ ИЗ N,N' - ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов

Разработана новая методика синтеза диаминомочевины из динитромочевины и 4-нитросемикарбазида.

Ключевые слова: N,N'-динитромочевина, 4-нитросемикарбазид, диаминомочевина.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время 1,3-диаминомочевину (DAU) получают из дорогостоящего, диметилкарбоната [1-3]. Нитросемикарбазид, полученный из недорогой и доступной мочевины, вызывает интерес у синтетиков, как химически реакционно соединение, содержащее в своей структуре несколько различных по своей природе функциональных групп при одном атоме углерода в плане получения новых материалов. А разработка удобного способа его получения [4] дает возможность исследования дальнейших превращений и химических свойств.

В связи с этим нами были проведены исследования по получению DAU из динитромочевины (ДНМ) при взаимодействии с гидразин гидратом. В результате с высоким выходом синтезирована 1,3-диаминомочевина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на фурье-спектрометре «ФТ-801», в таблетках с KBr.

Элементный состав определяли на элементном С, Н, N, О анализаторе «FlashEATM 1112».

N, N'-динитромочевина (ДНМ) (1) Получали по методике [5]. Физико-химические характеристики продукта соответствуют литературным данным.

4-Нитросемикарбазид (НСК) (2). Получали по методике [4]. Физико-химические характеристики продукта соответствуют литературным данным.

Диаминомочевина (DAU) (3). а) В колбу, снабженную обратным холодильником, приливают 50 мл дистиллированной воды и присыпают 7,8 г (0,052 моля) ДНМ. При интенсивном перемешивании дозируют раствор 15,6 мл (0,208 моля) 65 % гидразин гидрата. Наблюдают сильное газовыделение и повышение температуры. Содержимое выдерживают при температуре 90-100 °С в течение 5 ч. По оконча-

нии выдержки реакционную смесь отгоняют на роторном испарителе досуха. Осадок перекристаллизовывают из этанола.

Выход – 6,48 г (98 % от теор.), т.пл. = 150°С.

б) В колбу, снабженную обратным холодильником приливают 15 мл дистиллированной воды и присыпают 7,7 г (0,064 моля) нитросемикарбазида, приливают раствор 65 % гидразин гидрата 14,3 мл (0,192 моля). Реакционную массу нагревают до кипения и выдерживают при температуре 95-100 °С в течение 90 мин. По окончании выдержки реакционную смесь отгоняют на роторном испарителе досуха. Осадок перекристаллизовывают из этанола.

Выход – 5,2 г (66 % от теор.), т.пл. = 152°С.

ИК-спектр, см⁻¹: 3360, 3325, 3304, 3200, 1660, 1632, 1543, 1456, 1344, 1320, 1212, 1143;1048, 972, 923, 760.

Элементный анализ. Найдено, %:

С 13,52; Н 6,56; N 61,74. C₁H₆N₄O Вычислено, %: С 13,33; Н 6,66; N 62,22.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динитромочевина в реакциях с первичными аминами почти всегда образует амиды с очень хорошими выходами. При взаимодействии ДНМ с гидразином при мольном соотношении 1:1÷2 получают нитросемикарбазид [4]. Сведения о реакции амидирования нитросемикарбазида в литературе отсутствуют.

Предполагалось, что нитросемикарбазид поведет себя аналогично ДНМ и при нагревании в водной среде пройдет нуклеофильное замещение нитроамидной группы на гидразинную с образованием DAU (схема 1).

Способ получения диаминомочевины, включает в себя следующие стадии: 1) нитрование мочевины серно-азотной смесью, получение N,N'-динитромочевины; 2) взаимодействие с гидразин гидратом, получение DAU. Вторую стадию можно проводить с промежуточным выделением 4-нитросемикарбазида

(2), в таком случае выход меньше, но время реакции сокращается.

Контроль за ходом реакций осуществляли методом УФ-спектроскопии. В ультрафиолете обнаруживается исчезновение максимума поглощения на 258 нм, характерного для нитросемикарбазида, что свидетельствует о его разложении.

В случае использования в качестве исходного соединения ДНМ, максимум поглощения сначала смещается с 272 нм на 254 нм (образование нитросемикарбазида), а затем исчезает полностью.

Как видно из таблицы 1, в ИК-спектрах DAU, отсутствуют полосы поглощения, ха-

актерные для группы N-NO₂, но появляются пики, относящиеся к NH₂-группе.

Таблица 1 – Инфракрасные спектры полученных соединений (см⁻¹)

№	ДНМ	4-НСК	DAU
$\nu(\text{NH}_2, \text{NH})$	3194	3474, 3372, 3121	3360, 3325, 3200
$\delta(\text{NH}_2)$	-	1628	1632
$\delta(\text{NH})$	1606	1573	1543
$\nu(\text{C=O})$	1740	1666	1660
$\nu(\text{N-NO}_2)$	1480, 1452, 1318	1500, 1403, 1335, 1290	-

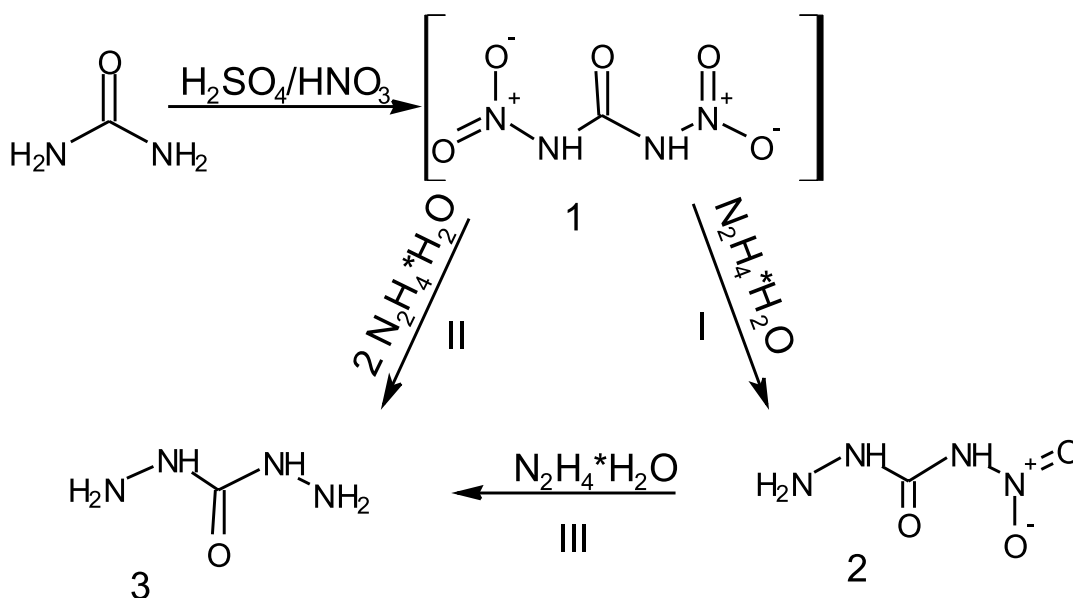


Схема 1 – Синтез диаминомочевины из мочевины

На примере взаимодействия 4-нитросемикарбазида с гидразин гидратом изучалось влияние температуры и мольного соотношения на скорость протекания реакции.

Как известно, в случае обработки 4-нитросемикарбазида раствором гидразин гидрата в мольном соотношении 1:1 и температуре не более 30°C идет присоединение с образованием гидразиновой соли нитросемикарбазида [6].

В нашем случае смещение максимума поглощения начинает наблюдаться при 80°C и с повышением температуры этот процесс ускоряется (таблица 2).

На скорость реакции влияет избыток гидразин гидрата как из-за пространственных факторов, так и под действием щелочного гидролиза.

Таблица 2 – Зависимость времени реакции (III) от температуры и избытка гидразин гидрата

Мольное соотношение	Температура реакции, °C	Время реакции, ч		
		80	90	100
1:2		9	6	2
1:3		8	5	1.5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования разработан новый количественный способ получения DAU при взаимодействии N,N'-динитромочевины с гидразин гидратом в водной среде при температуре кипения.

С целью сокращения времени синтеза возможно проведение реакции в две стадии с промежуточным выделением 4-нитросеми-

карбазида.

Структура полученного соединения подтверждена методами ИК-спектроскопии и элементным анализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandra, Ramesh; Kapoor, Ramesh N. // *Revue Roumaine de Chimie*. – 1992. – Vol. 37, № – 10. P. 1125 - 1132.
2. Zheng Li, Wei Zhu, Jinlan Yu, Xuelin Ma, Zhong Lu, Shuxiao // *Synthetic Communications*. – 2006. Vol. 36, № – 18. – P. 2613 – 2619.
3. Niko Fischer, Thomas M. Klapotke, Jorg Stierstorfer // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2011. Vol. 36, P. 225-232.
4. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // *ЖОрХ*. – 2002. Т. 38, вып. 12. С. 1793 – 1799
5. Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г. // *ЖОрХ*. – 2000. Т. 36, вып. 2. С. 188 - 191.

6. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р. Р. // *Журнал общей химии*. – 2006. Т. 76, С. 1795.

Глухачева Вера Сергеевна, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), vera2878@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-69-80.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilsow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-57-70.

УДК 547.495.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТИТАНОВОЙ СОЛИ 4-НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА

С.Г. Ильясов, И.В. Казанцев

Разработан способ синтеза титановой соли 4-нитросемикарбазида, обеспечивающий высокое качество и воспроизводимость, изучено ее строение, физико-химические и взрывчатые свойства.

Ключевые слова: высокоэнергетическое вещество, титановая соль 4-нитросемикарбазида, наноразмерный оксид титана.

ВВЕДЕНИЕ

Полученные ранее соли на основе аниона 4-нитросемикарбазида (4-НСК) с переходными металлами (Fe, Co, Ni, Zn) образуются с высоким выходом и являются стабильными соединениями с низкой чувствительностью [1, 2]. Для разработки способа синтеза солей 4-НСК с металлами IV группы выбран катион титана (Ti^{4+}), данное соединение является перспективным исходным веществом для синтеза наноразмерного оксида титана методом взрыва и горения. Соли 4-НСК обладают рядом положительных свойств, таких как высокая термодинамическая стабильность, низкая чувствительность к механическому воздействию. 4-Нитросемикарбазид имеет в составе своей молекулы один углерод, что исключает получение примеси различных углеродных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили

на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Качественный и количественный анализ проводили на УФ-спектрофотометре SHIMADZU UV-801. Термическую стойкость исследовали методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрическим анализом (ТГА) и дифференциально-термическим анализом (ДТГ) в политермическом режиме (в атмосфере азота, при скорости нагрева $10^{\circ}C/мин$) на приборе «Mettler Toledo DSC 822e», «Mettler Toledo TGA/SDTA 851e».

Методика синтеза титановой соли **4-нитросемикарбазида**

В раствор 1,37 г (0,01 моль) аммониевой соли 4-нитросемикарбазида в 20 мл воды при постоянном перемешивании и $(10 \pm 2)^{\circ}C$ добавили 0,275 мл (0,0025 моль, $d=1,727 г/см^3$) $TiCl_4$. Реакционную смесь пере-