

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), ilysov@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 механическим воздействиям. 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, $d=1,727 \text{ г/см}^3$) $TiCl_4$. Реакционную смесь пере-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3, 2013

мешивали 10 мин, осадок отфильтровали, промыли этиловым спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре. Выход 1,46 г (98 %), $t_{пл} = 148 \div 154^\circ\text{C}$ (DSC). Содержание металла: найдено - 7,72 %, вычислено - 8,07 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При смешивании водных растворов 4-нитросемикарбазида и четыреххлористого титана образуется гидроксид титана (белый студенистый осадок). При использовании солей 4-НСК со щелочными металлами или аммиаком очень быстро из раствора выпадает осадок белого цвета.



$M = Na, K, Cs, NH_4, NH_2NH_2$.

Идентификация полученного осадка физико-химическими методами анализа показала, что данное соединение относится к кристаллогидрату титановой соли 4-нитросемикарбазида (TiНСК).

УФ-спектроскопией было показано (таблица 1) количественное соотношение лиганда (4-НСК) к комплексообразователю (Ti^{4+}), равное ~4:1. Опыты под номерами 6, 7, 8 (таблица 1) характеризуются более низкой

степенью замещения, что, по видимому, вызвано температурой проведения реакции (20°C), интенсифицирующей процессы гидролиза хлорида титана с образованием соответствующего гидроксида. Более высокой степенью замещения характеризуются образцы (опыты 1, 2), полученные при температуре синтеза 5°C , что, видимо, замедляет конкурирующую реакцию взаимодействия хлорида титана с водой.

Таблица 1 – Спектрофотометрические исследования титановой соли, полученной разными способами

№ п/п	λ_1/λ_2	D_1/D_2	ϵ_1/ϵ_2	Масса навески, г	Степень замещения
1	260,20/213,40	2,5697/2,3718	25998/24000	0,0589	3,999
2	260,30/215,10	2,6386/2,4500	25861/24016	0,0608	3,978
3	259,80/215,00	2,3672/2,4083	24072/24494	0,0586	3,703
4	259,80/216,20	1,3762/1,2293	25552/22824	0,0321	3,931
5	260,00/214,90	2,4449/2,4566	24568/24690	0,0593	3,780
6	259,80/218,70	2,1041/2,4911	21073/24953	0,0595	3,242
7	259,30/218,30	1,8306/2,2180	20858/25276	0,0523	3,209
8	259,20/217,30	2,2841/2,5900	22647/25684	0,0601	3,484
9	259,90/213,20	1,5249/1,3997	26420/24250	0,0344	4,065
10	259,70/215,50	1,1391/1,1320	25332/25174	0,0268	3,897
11	259,50/213,70	1,1052/1,1009	25730/25630	0,0256	3,958
12	259,50/214,50	1,1839/1,1106	25200/23640	0,0280	3,877

Примечание: n – расчетная степень замещения, ;
 где – коэффициент экстинкции титановой соли НСК;
 – коэффициент экстинкции 4-НСК – 6500.

Исследования методом непрерывного изменения соотношений хлорида титана (IV) и аммониевой соли 4-нитросемикарбазида (АНСК) подтвердили состав кристаллогидрата (4 моля) титановой соли нитросемикарбазида

(таблицы 2, 3). Избыток 4-НСК контролировали двумя методами: УФ-спектроскопией (таблица 2) и гравиметрией (осаждением 4-НСК) таблица 3.

ХИМИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Таблица 2 – Синтез титановой соли 4-нитросемикарбазида, контроль избытка УФ-спектроскопией

АНСК: TiCl ₄	Количество молей		Масса осадка, г	Расчет Ti(HСК) ₄ ·4H ₂ O, по TiCl ₄ , г	Остаток АНСК в фильтрате, г/ моль	Избыток АНСК, отн. моль	
	АНСК	TiCl ₄				Расчет	Получено
8:1	0,073	0,0091	5,58	5,42	4,94/0,036	4	3,94
6:1	0,109	0,0182	11,36	10,85	4,9/0,0357	2	1,97
5:1	0,091	0,0182	11,71	10,85	2,49/0,0182	1	1
4:1	0,073	0,0182	11,24	10,85	0,22/0,0016	0	0,087
Примечание. В качестве источника аниона 4-НСК использовали аммониевую соли 4-НСК							

Таблица 3 – Синтез TiНСК, контроль избытка АНСК через NiНСК

Соотношение АНСК:TiCl ₄	Масса АНСК, г	Масса TiCl ₄ , г	Масса получен. TiНСК г	Теоретическая масса в расчете на TiНСК × 4H ₂ O, по TiCl ₄	Масса * NiНСК, г
8:1	20,0	3,454	10,82	10,85	11,40
6:1	15,0	3,454	11,18	10,85	5,50
5:1	12,5	3,454	11,71	10,85	3,02
4:1	10,0	3,454	11,24	10,85	0,27
3:1	7,5	3,454	6,10	-	-
2:1	5,0	3,454	4,46	-	-
Примечание. Метод контроля избытка АНСК в фильтрате осаджением NiНСК нитратом никеля.					

Из проведенного исследования можно сделать вывод, что полнота реакции достигается уже при мольном соотношении 4:1, что подтверждается косвенным методом контроля, а именно: получением соответствующего количества никелевой соли 4-нитросемикарбазида (0,27 г) после обработки маточника нитратом никеля. Увеличение количества продукта по сравнению с теоретическим выходом может свидетельствовать об образовании комплекса не с четырьмя молекулами воды, а более, т.е. 5,6,7 -водной. При соотношении 3:1 и 2:1 не наблюдается выпадения никелевой соли НСК, что свидетельствует о полноте протекания реакции.

По литературным данным было найдено, что катион титана (IV) образует окрашенный комплекс с сульфосалициловой кисло-

той. Используя данный эффект, нами была разработана методика определения катиона титана в растворе фотометрическим методом. Было изучено комплексообразование титана (IV) с сульфо-салициловой кислотой. Найдены оптимальные условия комплексообразования и установлен состав комплексов Ti(IV). При анализе образцов титан определяли по желтой окраске его сульфосалицилата в ацетатном растворе, наиболее интенсивное окрашивание наблюдается в слабокислой ацетатной среде. Максимум в спектрах поглощения сульфосалицилата титана в слабокислой среде находится в диапазоне 357÷368 нм. При подкислении до pH=1 максимум поглощения сдвигается до 400 нм.

Анализ на содержание катиона титана в семи образцах Ti(HСК)₄ показал приемлемые результаты (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание титана в образцах ТiНСК

№	1	2	3	4	5	6	7
Массовая доля катиона Ti (IV) в TiHCK%	7,75	7,84	7,49	7,58	8,15	7,53	8,30
Метод сушки	20÷25°C в вакууме						80°C
Расчетное содержание 8,07%							

Титановую соль нитросемикарбазида исследовали методом инфракрасной спектроскопии. Отнесение полос проводили по справочным данным, а также использовали ИК - спектры таких соединений как мочевина, 4-нитросемикарбазид и его различные соли. Показано, что спектр титановой соли отражает характеристичные полосы колебания соответствующих функциональных групп: C=O,

NH₂, NH и NNO₂. Показано, что исследуемые образцы являются кристаллогидратами, см-1: NH₂ – 3475, 3400, 1626, 853 см-1, NH+2 – 3120, см-1, C=O – 1665 см-1, NNO₂ – 1580, 1550, 1299 см-1, N=N→O – 1500, 1401, 1336, 1201 см-1.

Был проведен элементный анализ титановой соли 4-нитросемикарбазида, полученной различными способами (таблица 5).

Таблица 5 – Данные элементного анализа титановой соли 4-нитросемикарбазида

№	Содержание углерода, %	Содержание азота, %	Содержание водорода, %	Примечание
5	7,5299	34,1334	3,3986	в воде
6	7,6471	33,4324	3,4177	со спиртом
7	7,6218	35,0615	3,8278	с диметилформамидом
Теор	8,07	37,58	3,36	Ti(HCK ₄)-4H ₂ O
Теор	7,59	35,44	3,8	Ti(HCK ₄)-6H ₂ O

Как видно из таблицы 5, элементный анализ опыта 7 близок к теоретическому выходу с содержанием шести молекул внутрикристаллизационной воды (возможно молекулы воды выступают в качестве лигандов в комплексе).

Полученное соединение исследовалось методом ДСК, ТГА, диаграммы представлены ниже.

ДСК-кривые всех образцов идентичны, отмечается два характерных пика - эндотермический в интервале температур 80÷108°C и экзотермический, соответственно 148÷154°C. Разброс пиковых температур экзотермического эффекта не выходит за пределы объективной ошибки эксперимента.

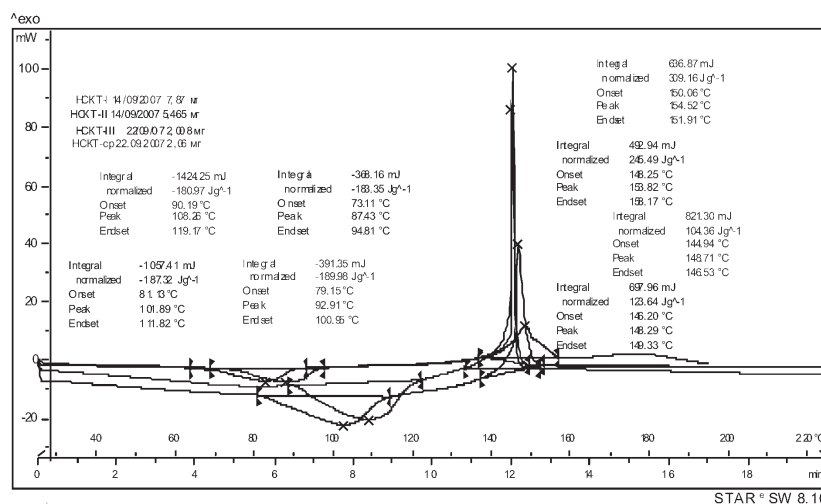


Рисунок 1 – ДСК-кривые образцов титановой соли 4-нитросемикарбазида

Большой разброс температурных параметров эндотермического эффекта (обусловленного, как предполагалось ранее, потерей химически связанной влаги), возможно, связан с использованием разных навесок вещества: при меньшей навеске задержка на прогрев вещества оказывается существенно меньше и

пиковое значение смещается в меньшую сторону.

Заслуживает внимания относительно большой наклон DSC-кривых слева направо до эндотермического пика. На рисунке 2 представлены передовые участки DSC-кривых TiHCK.

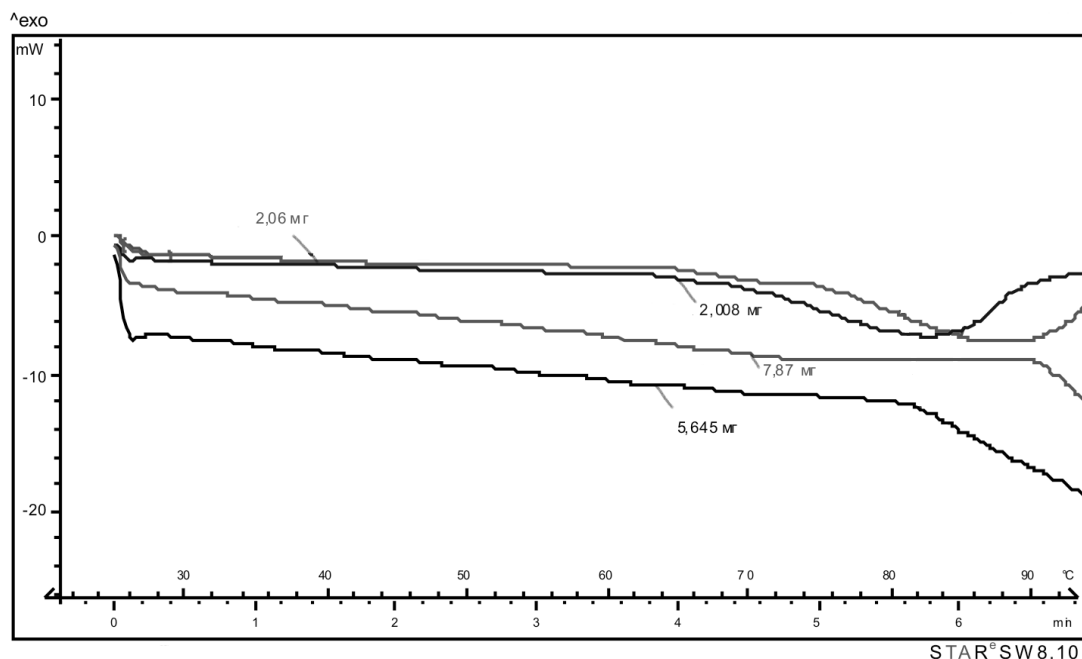


Рисунок 2 – Передовые участки DSC-кривых титановой соли 4-нитросемикарбазида

Обычным объяснением наклона служит рост теплоемкости, связанный с изменением химического состава материала (в том числе, испарением влаги). Очевидно, наклон будет тем больше, чем больше влаги испаряется, т.е. больше навеска влажного материала, что и подтверждается рисунком 2.

ТГА-кривые образцов по виду идентичны, наблюдается 5 ступеней потери массы.

1. При $\approx 85^\circ\text{C}$: происходит потеря $\sim 12,5 \div 13$ % массы, что соответствует эндотермическому пику на DSC-кривой значением $180 \div 190$ Дж/г.

2. При $\approx 140^\circ\text{C}$: соответствует экзотермическому пику на DSC-кривой и происходит потеря $\sim 28,5 \div 30$ %.

3. При $\approx 180^\circ\text{C}$: потеря $14 \div 19$ % массы - соответствует второму экзотермическому пику на DSC-кривой, который может наблюдаться при очень малой (менее 2 мг) навеске вещества или при медленном нагреве (в этом случае пики смещаются левее) как показано на рисунке 4.

4. При $\approx 270^\circ\text{C}$: потеря $21 \div 20$ % массы - соответствует эндотермическому разложению органических остатков горения. Подтвержде-

нием на DSC-кривых (рисунок 4) служит область в районе 270°C явно эндотермического характера.

5. При $\approx 500^\circ\text{C}$ потеря от 2,5 до 3,6 % массы.

Титановая соль 4-нитросемикарбазида – это высокоэнергетическое вещество, его термодинамические характеристики представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчетные термодинамические характеристики титановой соли 4-нитросемикарбазида

Фор- мула	$-\Delta H_f$, кДж/ кг	$N_{\text{газ}}^{40}$, моль/ кг	$N_{\text{газ}}'$, моль/ кг	$T_{\text{взр}}$, K	D , м/с
$\text{Ti}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{3/4}$	1768	34,43	33,99	3270	7470

Чувствительность данного соединения представлена ниже, в таблице 7.

Таблица 7 – Чувствительность титановой соли 4-нитросемикарбазида к удару и трению

Формула	Чувствительность к				
	удару на копре Каста				трению на приборе К-44-III
	частота взрывов, %, P=10 кг, H=250 мм		нижний предел, мм, приборчик № 2		нижний предел, 0 %, кг/см ²
	пр. № 1	пр. № 2	P=10 кг	P=2 кг	
Ti[НСК] ₄ ×4H ₂ O	32	–	500	–	≥7000
Ti[НСК] ₄	–	–	–	300	1200

Как видно из данных таблицы 7, соль обладает очень низкой чувствительностью к механическим воздействиям в виде кристаллогидрата. При удалении воды сухой чувствительность возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ синтеза титановой соли 4-нитросемикарбазида из аммониевой соли 4-нитросемикарбазида и хлорида титана (IV) при пониженной температуре (5÷10°C). Метод обеспечивает высокий выход (98%) и чистоту продукта.

2. Исследована структура и термические свойства соединения, показано образование кристаллогидрата, при термическом разрушении которого происходит разрушение комплекса.

3. Чувствительность соединения к механическим воздействиям находится на низком уровне, при обезвоживании чувствительность возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов, С.Г. Синтез и свойства солей 4-нитросемикарбазида / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Н.И. Попов, И.В. Казанцев, В.Л. Варанд, С.В. Ларионов // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – С. 1795.
2. Ильясов, С.Г. Взаимодействие N,N'-динитромочевина с основаниями / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Н.И. Попов, Р.Р. Сатаев // Журнал органической химии. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С. 1793.

Казанцев Игорь Владимирович, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), nitroigor@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-19-80.

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), ilyasowdogipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-59-37

УДК 547.495.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНОЙ СОЛИ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

С.Г. Ильясов, И.В. Казанцев

Разработан способ синтеза железной соли N,N'-динитромочевина взаимодействием гидроксида железа (II) с N,N'-динитромочевинной, изучено строение и свойства.

Ключевые слова: высокоэнергетическое вещество, железная соль N,N'-динитромочевина, наноразмерный оксид железа.

ВВЕДЕНИЕ

Соли N,N'-динитромочевина (ДНМ) – оптимальные исходные соединения для синтеза наноксидов металлов методом термического разложения. Ранее нами получена медная соль

ДНМ [1], при разложении которой образуется оксид меди размером 2÷12 нм [2]. Преимущество метода заключается в том, что соли ДНМ разлагаются в растворе до оксида металла и газообразных продуктов (CO₂, N₂O) без обра-