

Плотность монокристалла железной соли N,N'-динитромочевины составила 2,08 г/см³.

Полученная железная соль ДНМ использовалась для получения наноразмерного оксида железа методом термического разложения в высококипящих полярных растворителях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Путем взаимодействия N,N'-динитромочевины с гидроксидом железа (II) в водной среде получено соединение состоящее из аниона N,N'-динитромочевины и катиона железа (III). Данное высокоэнергетическое соединение представляет собой кристаллогидрат.

2. Методом ИК-спектроскопии и ТГА показано наличие воды в составе соли. Выявлена координация металла с ДНМ через взаимодействие с кислородом нитрогруппы. Спектрофотометрически подтверждено наличие аниона ДНМ в составе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // ЖОРХ. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С. 1793.
2. Казанцев И.В. Синтез наноразмерного оксида меди / Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. // Ползуновский вестник. – 2010 – вып. 4-1. – С. 20.

3. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1976. – 262 с.

4. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Депоимеризация ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях // Ползуновский вестник. – 2013 – вып. 3 – С ...

5. Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2013 – Vol. 38. – p. 327–334.

6. Ильясов С.Г. Химия нитропроизводных мочевины. Синтез N,N'-динитромочевины. / Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г. // ЖОРХ. – 2000. – Т. 36, – вып. 2. - С. 188.

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

УДК 542.06, 547.836.3

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАБЕНЗИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАТЕТРАЦИКЛО[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]ДОДЕКАНА С МНОГОКРАТНЫМ ЗАЦИКЛОВАНИЕМ МАТОЧНОГО РАСТВОРА

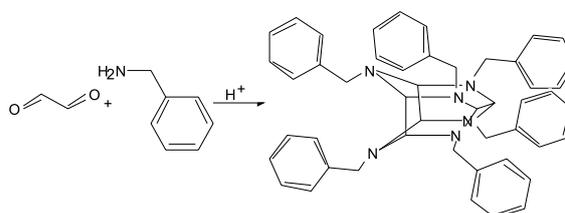
М.В. Чикина, С.Г. Ильясов

Представлены результаты экспериментального исследования получения 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана (ГБ). Показано, что при использовании в качестве растворителя маточного раствора (МР) после каждого синтеза в последующих таких же синтезах расход растворителя сокращается до 85 %, а также при введении трифторуксусной кислоты как катализатора происходит повышение выхода продукта.

Ключевые слова: 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана, зацикливание маточного раствора, бензиламин, глиоксаль, трифторуксусная кислота, катализатор.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известные способы получения ГБ основаны на реакции конденсации бензиламина с глиоксалем в полярном растворителе в присутствии каталитических количеств минеральных или органических кислот [1-4].



Лучшие результаты по выходу продукта ГБ были получены при использовании в качестве растворителя – ацетонитрила и катализатора – муравьиной кислоты. Другие полярные растворители снижают выход ГБ на 10–15 % в метаноле, этаноле и изопропиловом спирте [2-4].

Основным недостатком существующей технологии получения ГБ является значительный расход ацетонитрила.

В литературе [5] показана возможность повышения выхода ГБ до 80 % за счет применения ацетонитрила с влажностью 20 % и снижения расходного коэффициента по ацетонитрилу внедрением стадии регенерации растворителя. Но эта стадия увеличивает энергозатраты на единицу продукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «BrukerAM-400». Химические сдвиги ЯМР ^{13}C измеряли относительно растворителя DMSO-d_6 .

Общая методика. В колбу объемом на 250 мл, оснащенную мешалкой, термометром и капельной воронкой, при перемешивании помещают 86 мл ацетонитрила, 9 мл дистиллированной воды, 20 г (0,1866 моль) бензиламина и 2,6 мл (0,018 моль) трифторуксусной кислоты. В полученную смесь при перемешивании дозируют 6,77 г (0,0466 моль) 40%-ного водного раствора глиоксаля. Реакционную массу выдерживают в течение 20 ч при температуре 20–25 °С. Затем осадок отфильтровывают, промывают на фильтре ацетонитрилом (5 мл) и сушат на воздухе в течение некоторого времени. Получили 7,67 г продукта. Выход 69 %. $T_{\text{пл}} = 155$ °С. Объем маточного раствора 106 мл. Далее в колбу объемом на 250 мл, оснащенную мешалкой, термометром и капельной воронкой, при перемешивании помещают 106 мл вышеуказанного маточного раствора, 20 г (0,1866 моль) бензиламина и 2,6 мл (0,018 моль) трифторуксусной кислоты. В полученную смесь при перемешивании дозируют 6,77 г (0,0466 моль) 40%-ного водного раствора глиоксаля в течение 30 минут. Реакционную массу выдерживают 20 ч при 20–25 °С. Затем осадок отфильтровывают, промывают на фильтре ацетонитрилом и сушат на воздухе в течение некоторого времени. Получили 9,88 г (88,9 % на глиоксаль) ГБ, $T_{\text{пл}} = 155$ °С. Далее

проводят синтез с за цикловыванием маточного раствора как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью данных исследований является совершенствование технологического процесса получения ГБ, заключающееся в повышении выхода и снижении нормы расхода ацетонитрила.

Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи.

Во-первых, изучить влияние использования ацетонитрила (вторичного) от предыдущего эксперимента в технологическом процессе на выход ГБ и его цикличность.

Во-вторых, изучить влияние новых катализаторов реакции конденсации глиоксаля с бензиламином, повышающих выход ГБ.

Объектом сравнения был выбран усовершенствованный способ получения высокоочищенного ГБ [6], заключающийся в использовании мольного соотношения между глиоксалем и бензиламином, равным 1 : 4, и катализатора реакции конденсации уксусной кислоты. Выход целевого продукта составляет 69 %. Этими же авторами было показано, что ГБ, полученное общепринятым способом по методу [1], содержит всего 90,2 % основного вещества. Перерасчет выхода ГБ с учетом чистоты сырого образца составляет 72,16 % ($80\% \times 90,2\% / 100\%$).

Для решения первой задачи, провели синтез в условиях [6], после чего в маточный раствор после синтеза добавили (1 моль) 40%-ный раствор глиоксаля и (2 моля) бензиламин без катализатора. Таким образом, провели два цикла, далее продукт реакции представлял собой смолу. После очистки суммарный выход на глиоксаль 56%.

При использовании катализатора на каждой операции в том же количестве, что и на первой, количество циклов довели до 5-и (рисунок 1).

При этом было замечено, что с каждым циклом возрастает влажность ацетонитрила, после 5-и циклов составляет 28 %, а на втором цикле при максимальном выходе влажность растворителя порядка 20%, так как при фильтровании ГБ часть ацетонитрила теряется, а при добавлении водного глиоксаля количество воды в системе увеличивается.

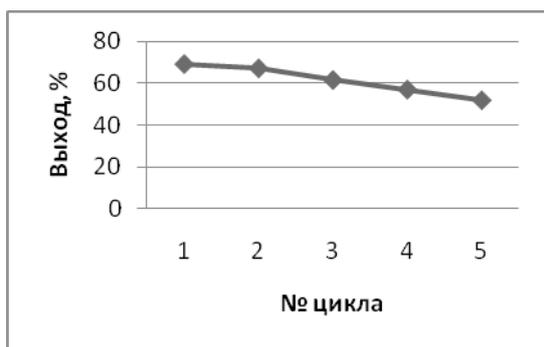


Рисунок 1 – Зависимость выхода ГБ от количества проведенных циклов

Далее мы изменили 2 параметра:
 1 – стали добавлять вместо 2 молей бензиламина 2,6 моля;
 2 – на каждой операции поддерживали влажность ацетонитрила на уровне 20 %, путем добавления чистого ацетонитрила.
 Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.

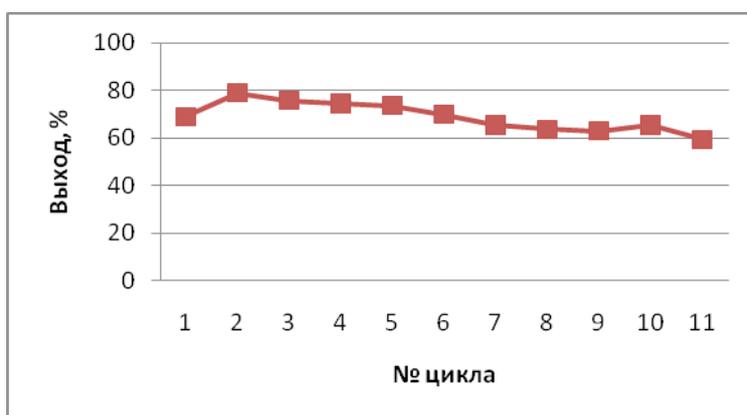


Рисунок 2 – Зависимость выхода ГБ от количества проведенных циклов с добавлением чистого ацетонитрила

Средний выход ГБ с 11 операций 69%.

Из таблицы 1 видно, что качество ГБ с увеличением количества циклов не ухудшается.

Реализация данного способа значительно уменьшает трудозатраты и энергозатраты, существенно снижает расход ацетонитрила (таблица 1).

Таблица 1 – Расход ацетонитрила на 1000 г ГБ

Показатели	Без зацикло- вывания МР	С зацикло- выванием МР
Расход ацетонитрила на 1000 г продукта, мл	12705	3276
Максимальный выход на одной операции, %	69	79
Средний выход с 11-ти операций, %	69	69

Для того чтобы свести расход растворителя к минимуму, были проведены эксперименты, в которых вместо добавления на каждой операции чистого ацетонитрила, мы решили

снижать влажность растворителя путем использования водоотнимающего агента, такого как Mg_2SO_4 (рисунок 3). Недостатком является то, что вместе с водой осушители смачиваются ацетонитрилом, в результате чего происходит унос растворителя.

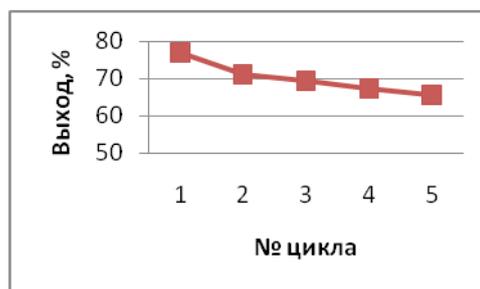


Рисунок 3 – Условия получения ГБ с использованием в качестве осушителя сульфата магния

Роль катализатора в процессе получения ГБ в литературе хорошо освещена. Признано, что лучшим катализатором является муравьиная кислота.

Нашими исследованиями показано, что использование трифторуксусной кислоты повышает выход ГБ на стадии конденсации.

На рисунке 4 представлены результаты исследования взаимодействия глиоксаля с бензиламином в мольных соотношениях 1:4; 1:3,5; 1:5,2, с последующим использованием

маточного раствора в качестве растворителя, после каждого синтеза еще в четырех таких же синтезах. Сведения о влиянии мольного соотношения при конденсации бензиламина с глиоксалем в диапазоне 1:2 ÷ 4 на выход ГБ в литературе имеются, поэтому мы проводили исследования с избытком бензиламина.

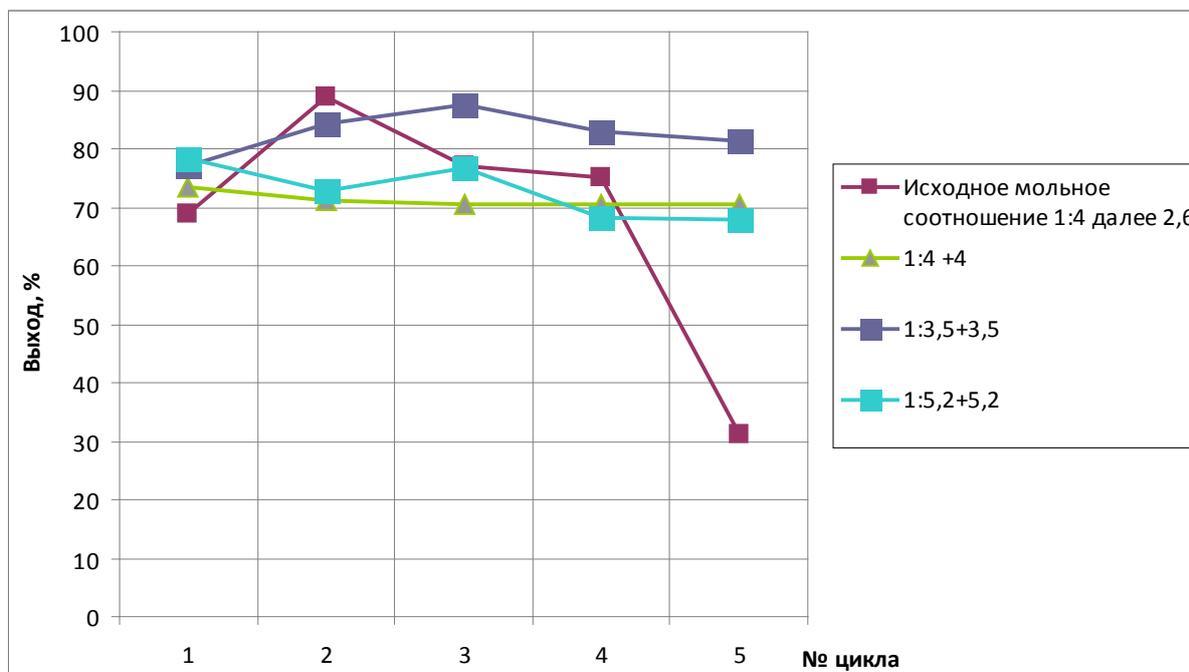


Рисунок 4 – Зависимость выхода ГБ от количества проведенных циклов при использовании в качестве катализатора трифторуксусной кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показан положительный результат при использовании в качестве катализатора в синтезе 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана трифторуксусной кислоты.

2. Использование маточного раствора после реакции в последующих операциях снижает расход ацетонитрила на килограмм готового продукта, необходимость в регенерации растворителя возникает минимум после 5-ого цикла, таким образом, это позволяет упростить технологическую схему процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A.T., Nissan R.A., Vanderah D.J.C.L. Coon, R. D. Gilardi, C.F. George // J.Org. Chem. – 1990. – V. 55. – P. 1459.
2. M.R. Crampton, J. Hamid, R. Millar, G. Ferguson // J. Chem. Soc. (Perkin Trans. 2) – 1993. – P.923.
3. Ou, Y.X., Xu, Y.J., Liu, L.H.; Zheng, F.; Wang, C. J. // Chin. Energ.Mater. – 1999. –V.7. –P. 152.

4. Batsanov, A.; Cole, J.; Crampton, M.; Hamid, J.; Howard, J.; Millar, R. // J. Chem. Soc. (Perkin Trans. 2). – 1994. –P. 421.

5. Ю.А. Крюков, И.А. Сурмачева, С.В. Сысолятин // Химическая технология. – 2011. – № 1. – Т. 12. – С. 14.

6. Патент РФ № 2182151. –Опубл. 1998.

Чикина Майя Викторовна, инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), chikina_maya@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-19-80.

Ильсов 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), ilysow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-59-37.