

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИТРАМИДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ЕГО РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДОМ ДСК ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов, А.Л. Верещагин

Представлены результаты исследования методом ИК-спектроскопии структуры нитрамида, полученного из динитромочевины. Показано, что ИК-спектр данного образца отличается от ИК-спектра образца нитрамида, полученного из сульфамата натрия тем, что в спектре имеются ассоциированные межмолекулярные водородные связи. Имеется одна полоса поглощения в области 3380 см^{-1} , что соответствует колебаниям связи протона иминного азота ($\text{H}-\text{N}=\text{}$), имеется полоса поглощения в области 1510 см^{-1} , что соответствует колебаниям двойной связи у атомов азота ($-\text{N}=\text{N}-$), асимметричные колебания нитрогруппы смещены на 82 см^{-1} в низкочастотную область, а симметричные колебания нитрогруппы смещены в высокочастотную область на 50 см^{-1} . Проведен термический анализ образца нитрамида методом ДСК при давлении $1,5\text{ КПа}$ в атмосфере аргона. На основании полученных данных рассчитана энтальпия образования нитрамида (I), которая равна минус $86,32 \pm 0,50\text{ кДж/моль}$, у образца нитрамида (II), полученного возгонкой, она равна минус $76,48 \pm 0,50\text{ кДж/моль}$.

Ключевые слова: нитрамид, N,N'-динитромочевина, ИК-Фурье спектроскопия, ДСК, термическое разложение.

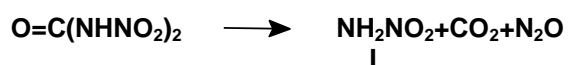
ВВЕДЕНИЕ

Нитрамид, NH_2NO_2 , синтезированный Тиле и Лахманом [1], в настоящее время является все еще объектом многочисленных экспериментальных и теоретических научных исследований [2], несмотря на его простую структурную формулу. В частности, проводится очень много исследований по определению структуры нитрамида [1], предполагается существование резонансных и вращательных структур [3], возможности перегруппировки нитро-нитритных групп нитрамида [4]. Рентгеноструктурное исследование структуры нитрамида [5] показало, что элементарная ячейка нитрамида состоит из трех молекул нитрамида, представляющая собой тример, и ряд других [6].

Исследования структуры нитрамида, полученного из сульфамата аммония методом ИК-спектроскопии представлены в работе [7].

Разработанный метод получения нитрамида [8] из динитромочевины [9] позволил этому продукту быть доступным для исследований его физико-химических и взрывчатых свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ



Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использова-

нием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Термолиз образцов нитрамида был изучен методом ДСК при давлении $1,5\text{ КПа}$ в атмосфере аргона на термоанализаторе фирмы Дюпон модели 1090 с модулем 951 при скорости нагрева 10 град/мин .

Нитрамид получали по методике [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью работы явилось изучение структуры нитрамида, полученного из динитромочевины, методом ИК-спектроскопии и его термораспад методом ДСК при повышенном давлении.

Из таблицы 1 видно, что ИК-спектр нитрамида (I) отличается от ИК-спектра нитрамида [7], тем, что в области $3480\text{--}3360\text{ см}^{-1}$ отсутствуют валентные колебания протонов NH_2 группы, но при этом имеются сильные полосы поглощения валентных колебаний NH -группы (3380 см^{-1}), и деформационных колебаний NH -группы на 1620 см^{-1} .

Кроме того, у нитрамида (I) имеются сильные полосы поглощения на 1510 см^{-1} , соответствующая $\nu(\text{N}=\text{N})$ группе, и на 1185 см^{-1} , соответствующая $\nu(\text{NN}-\text{O})$ группе. Отличаются и асимметричные и симметричные колебания нитраминной группы.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИТРАМИДА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ЕГО РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТОДОМ ДСК ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

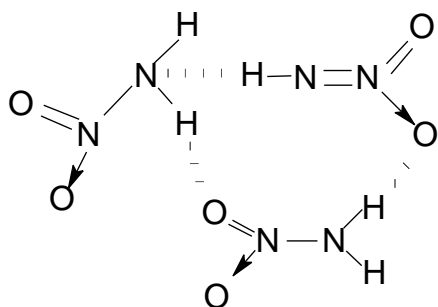
Таблица 1 – ИК-спектры нитрамида [7] и нитрамида (I)

Отнесение частот	Соединение и его частоты колебаний		Отнесение частот	Соединение и его частоты колебаний	
	Нитрамид [7], см ⁻¹	Нитрамид (I), см ⁻¹		Нитрамид [7], см ⁻¹	Нитрамид (I), см ⁻¹
ν (NH ₂)	3478.0 ср.	-	ν (N=N)	-	1510 с.
ν (NH ₂)	3359.3 сл.	-	ν (N-N), as.	950.9 сл.	1045 сл.
ν (NH)	-	3380 с.	ν (NNO ₂), as.	1612.8 с.	1530 с.
	-	3260 ср.		484.5 ср.	-
	-	3180 пл.		401.5 сл.	400 ср.
ν (NH ₃ ⁺)	-	3040 с.	ν (NNO ₂), s.	1349.6 с.	1400 с.
δ (NH)		1620 ср.		797.9 сл.	780 сл.
δ (NH ₂)	1558 ср.	-	ν (NN-O)	692.5 сл.	700 сл.
δ (NH ₂)	1226.7 с.	-		-	1185 с.
δ (NH ₂)	628.5 сл.	590 сл.			

Примечание: с. - сильная; сл. - слабая; ср. - средняя; пл. - плечо.

Исходя из представленного экспериментального материала, можно предположить, что нитрамид (I) по своей структуре относится

ближе к аци-форме $\text{HN}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\text{OH}$, протонированной по одному атому кислорода. Кроме того в ИК-спектре наблюдаются ассоциированные межмолекулярные водородные связи (3260 см⁻¹, 3180 см⁻¹) и протонированная аминогруппа, типа H₂NH⁺ (3040 см⁻¹), что свидетельствует о сложной структуре вещества. Возможно, что ассоциированные молекулы нитрамида комбинируются между собой в димер или тример.



Исследовался образец нитрамида (I), полученный из динитромочевины, с продуктом (II), полученным из нитрамида (I) сублимацией в вакууме. По данным химического анализа элементный состав образца нитрамида (I) совпадает с нитрамидом (II).

Результаты термического анализа образцов нитрамида представлены в таблице 2.

Сопоставляя данные [5] и [1] можно отметить, что степень чистоты образцов существенно сказывается на начале температуры плавления.

Таблица 2 – Данные термического анализа образцов нитрамида

Образец	Температура плавления, °С	Тепловой эффект плавления, Дж/г	Температура начала разложения, °С	Тепловой эффект разложения, Дж/г
(I)	78,2±0,5	141±10	105,7	1935 ± 50
(II)	Отсутствует	-	67,5	2063 ± 50
[5]	81-84	-		
[6]		-	-	1935*
[1]	72-75	-	-	-

Примечание: * - теплота сгорания

На основании полученных данных можно рассчитать энтальпию образования нитрамида (II), она равна минус 76,48 ± 0,50 кДж/моль, а у нитрамида (I) она равна минус 86,32 ± 0,50 кДж/моль, что совпадает с термодинамическими данными (это обусловлено нулевым кислородным балансом нитрамида).

На основании представленных данных можно отметить следующее:

- 1) давление существенным образом сказывается на характере разложения нитрамида;
- 2) конденсирующийся из газовой фазы нитрамид образует полимерную структуру, вероятнее всего, тример [5];
- 3) процесс плавления образца 1 может быть связан с образованием эвтектической смеси низкомолекулярной и высокомолекулярной форм нитрамида;
- 4) отличие строения нитрамида (II) от нитрамида (I) связано, вероятнее всего, с изомерией вращения. Конфигурация нитрамида

(II) более напряжена за счёт расположения нитро- и аминогрупп в транс-положении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Исследованиями показано, что ИК-спектр нитрамида, полученного из динитро-мочевины отличается от ИК-спектра образца нитрамида, полученного из сульфамата натрия тем, что в спектре имеются ассоциированные межмолекулярные водородные связи. Имеется одна полоса поглощения в области 3380 см^{-1} , что соответствует колебаниям связи протона иминного азота ($\text{H}-\text{N}=\text{}$), имеется полоса поглощения в области 1510 см^{-1} , что соответствует колебаниям двойной связи у атомов азота ($-\text{N}=\text{N}-$), асимметричные колебания нитрогруппы смещены на 82 см^{-1} в низковолновую область, а симметричные колебания нитрогруппы смещены в высоковолновую область на 50 см^{-1} .

2 Проведен термический анализ образца нитрамида методом ДСК. На основании полученных данных рассчитана энтальпия образования нитрамида (I), она равна минус $86,32 \pm 0,50\text{ кДж/моль}$, а у образца нитрамида (II), полученного возгонкой, она равна минус $76,48 \pm 0,50\text{ кДж/моль}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Thiele, A. Lachman // Ber. Dtsch. Chem. Ges., 27, 1909, (1894).
2. Lobanova, A. A. Nitramide / A. A. Lobanova, S. G. Il'yasov, G. V. Sakovich. // Russian Chemical Reviews. – 2010. – V. 79. – Issue 9. – P. 819–833.
3. Ritchie, J. P. Inversion, rotation, charge distribution, and resonance in nitramide / J. P. Ritchie // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111, № 7. – P. 2517–2520.
4. Saxon, R. P. Theoretical study of nitro-nitrite rearrangement of nitramide / R. P. Saxon, M. Yoshimine // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93, № 8. – P. 3130–3135.
5. Häußler, A. Experimental and theoretical study on the structure of nitramide H_2NNO_2 / A. Häußler, T. M. Klapötke, H. Piotrowski // Z. Naturforsch. – 2002. – 57b. – P. 151–156.
6. Ray, J. D. The heat of formation of nitramide / J. D. Ray, R. A. Ogg Jr. // J. Phys. Chem. – 1956. – V. 60, № 10. – P. 1460–1461.

7. Nonella, M. Infrared Spectra, Normal Coordinate Analysis, and Photodecomposition of Matrix-Isolated NH_2NO_2 , $^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$, ND_2NO_2 , and $^{15}\text{ND}_2\text{NO}_2$ / M. Nonella, R. P. Müller, J. R. Huber // Journal of molecular spectroscopy. – 1985. – V. 112 – P. 142–152.

8. Lobanova, A. A. Chemistry of urea nitro derivatives: II. Synthesis of nitramide from N,N'-dinitrourea. New reactions of nitramide / A. A. Lobanova, S. G. Il'yasov, N. I. Popov, R. R. Sataev // Russ. J. Org. Chem. – 2002. – V. 38. – P. 1.

9. Il'yasov, S. G. Synthesis, structure, and properties of N,N'-dinitrourea / S. G. Il'yasov, G. V. Sakovich, A. A. Lobanova // Propellants Explosives Pyrotechnics. – 2013. – V. 38. – Issue 3. – P. 327–334.

Ильясов Дмитрий Сергеевич – ведущий инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН).

Dimitrus1982@yandex.ru

Ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, 659322, Россия.

Тел. (3854) 30-19-80.

Ильясов Сергей Гаверилович – заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)

ilysow@ipcet.ru

Ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, 659322, Россия.

Тел. (3854) 30-59-37.

Верещагин Александр Леонидович – заведующий кафедрой "Общая химия и экспертизы товаров" (ОХЭТ), доктор химических наук, профессор, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова»

val@bti.secna.ru

ул. Трофимова, 27, г. Бийск, Алтайский край, 659305, Россия.

Тел. (3854) 43-53-18.