

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

В.А. Ермошина, Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов

Данное исследование посвящено изучению взаимодействия трет-бутилмочевины с азотной кислотой с получением нитрата трет-бутилмочевины и реакции нитрования трет-бутилмочевины до нитро- и динитротретбутилмочевины.

Ключевые слова: трет-бутилмочевина, нитрат трет-бутилмочевины, реакция нитрования, нитротретбутилмочевина.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что нитромочевина (НМ) вступает в реакцию с алкил- и диалкиламинами с образованием алкил- и диалкиламинных солей нитромочевины, а также алкил- и диалкилмочевин [1]. Последние представляют интерес в плане синтеза биологически активных соединений [2]. Трет-бутилнитромочевина представляет интерес в плане органического синтеза нитропроизводных мочевины [3], так как она в своем составе содержит легко замещающую трет-бутильную группу на электрофил, получить который возможно при нитровании трет-бутилмочевины (ТБМ) [4].

Подход к синтезу трет-бутилнитромочевины может быть различным. В настоящее время мы решили исследовать только два способа:

– прямое нитрование ТБМ серно-азотной смесью;

– получение нитрата трет-бутилмочевины (нитрат ТБМ) и обработкой его серной кислотой. Данный способ широко применяется в синтезе нитромочевины.

Наш интерес к нитрату трет-бутилмочевины подкреплен еще и тем, что в настоящее время в литературе отсутствуют сведения о его получении.

Целью данной работы является нахождение условий получения нитрата ТБМ и исследования дальнейшего нитрования до нитро- и динитро-трет-бутилмочевины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Основной задачей наших исследований является изучение реакции взаимодействия трет-бутилмочевины с азотной кислотой. Отсутствующие данные в литературе по получению нитрата ТБМ и нитро-ТБМ приводят нас к тому, что либо данная область мало

исследована, либо имеются проблемы химических превращений ТБМ с азотной кислотой, либо получаемые продукты нитропроизводных ТБМ являются мало стабильными.

Для выполнения работы необходимо было произвести наработку промежуточных продуктов: нитромочевину (НМ), трет-бутиламинную соль нитромочевины (ТБА соль НМ) и трет-бутилмочевину, а также, совершенствование методов их получения, если это необходимо.

Нитромочевину получали стандартным для нас методом – нитрованием мочевины серно-азотной смесью [6].

В первоначальный момент синтез трет-бутилмочевины вели по методике, описанной нами в литературе [1]. Получали трет-бутиламинную соль нитромочевины в кристаллическом виде, которую затем помещали в органический растворитель и нагревали до 60 °С, затем при этой температуре реакционную массу выдерживали 1 ч. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

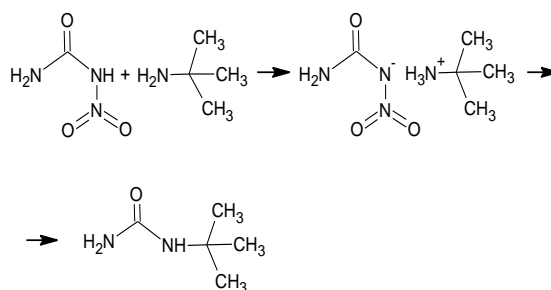


Рисунок 1 – Схема синтеза трет-бутилмочевины

Во время выполнения работы было выявлено, что данная реакция хорошо протекает в воде, но выход при этом является крайне низким 15÷25 %. Проблема заключалась в использовании большого количества воды в ходе реакции. Повысить выход удалось после проведения небольшой отработки процесса, путем подбора нужного соотношения количе-

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

ства воды и исходной ТБА соли НМ, что позволило нам поднять выход до значительных 60÷65 %.

После проведения необходимых исследований и апробации процесса нами был разработан одностадийный способ получения ТБМ. Данный метод исключает стадию получения ТБА соли НМ, а значит сокращает общее время проведения процесса, что приводит к сокращению энергоресурс затратам ведения синтеза трет-бутилмочевины.

Схема синтеза трет-бутилмочевины по одностадийному способу представлена на рисунке 2:

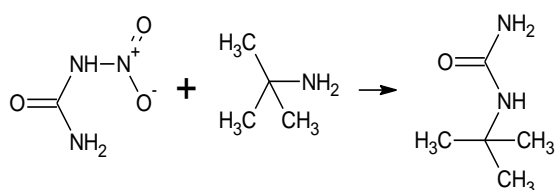


Рисунок 2 – Схема синтеза трет-бутилмочевины в одну стадию

Одностадийный способ получения ТБМ заключается в следующем: в небольшое количество воды загружают компоненты нитромочевины и трет-бутиламин (ТБА) в соотношении 1 : 1, содержимое нагревают до 60÷65 °С и выдерживают в течение 60÷90 мин. Ранее такие реакции проводились в двух и более кратном избытке амина по отношению к нитро- и динитромочевины, что приводило к низкой чистоте получаемых продуктов.

Выход трет-бутилмочевины по одностадийному способу также очень сильно зависит от количества используемой воды в реакции. Подобранные условия ведения процесса позволяют получать данный продукт на уровне 50÷55 %. Хотя он является невысоким, но достаточно приемлемым с учетом упрощения схемы синтеза. Повышение выхода до более высоких значений требует дополнительных исследований.

Для проведения исследования нитрования ТБМ нами было выбрано два направления: прямое нитрование серно-азотной смесью и нитрование с выделением промежуточного продукта нитрата ТБМ. К последнему, безусловно, проявляется интерес с различных точек зрения. Во-первых, как исходное вещество для получения нитропроизводных ТБМ, а во-вторых, как гипотетически перспективный энергоёмкий компонент взрывчатых составов.

Установлено, что возможность осуществления реакции и выход нитрата ТБМ в сильной степени зависят от среды, температуры и

времени выдержки реакционной системы. Наиболее гладко протекает процесс с участием азотной кислоты и растворителя – воды. В этих условиях за 1 ч при 60 °С происходит образование нитрата трет-бутилмочевины, а при 4 °С происходит полное выпадение нитрата ТБМ в осадок. В этих условиях удается достичь 80 % выхода нитрата трет-бутилмочевины.

Данная схема синтеза представлена на рисунке 3:

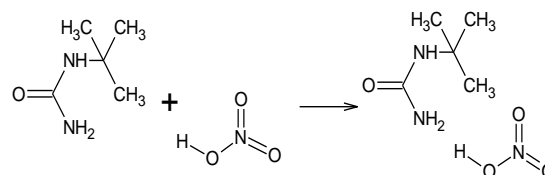


Рисунок 3 – Схема синтеза нитрат трет-бутилмочевины

У данной реакции есть несколько особенностей. Во-первых, если реакцию проводить при комнатной температуре, то при дальнейшей идентификации полученного вещества выявляется, что реакция протекает не полностью и в кристаллах продукта имеется примесь исходной трет-бутилмочевины. Во-вторых, количество воды, используемое в реакции, должно быть минимальное, так как получаемый нитрат ТБМ хорошо растворяется в воде, а увеличение количества воды приводит к снижению выхода целевого продукта.

Далее мы пришли к выводу, что получение нитрата ТБМ с высоким выходом можно достичь при использовании минимального количества воды, а для получения чистого продукта, необходимо использовать нагревание водного раствора до полного растворения осадка, что одновременно является и перекристаллизацией, тем самым повышая чистоту кристаллов получаемого продукта.

Таким образом, в ходе данных исследований был разработан метод получения нитрата трет-бутилмочевины путем смешения реагентов трет-бутилмочевины в водном растворе 50 % азотной кислоты. Реакционную массу нагревали до 55÷65 °С, до полного растворения кристаллов, затем раствор охлаждали до 2÷5 °С, а выпавший осадок отделяли методом фильтрации. Выход может достигать 75÷80 %, что является достаточно высоким, учитывая тот факт, что конечный продукт умеренно гигроскопичен.

Нитрат трет-бутилмочевины устойчив к действию атмосферной влаги и длительное время остается сыпучим порошком. Температура плавления образца составляет 128 °С.

На рисунке 4 представлен ИК-спектр

нитрата ТБМ, ранее не описанного в литературе, а в таблице 1 приведены характеристические

полосы колебаний ИК-спектра нитрата трет-бутилмочевины.

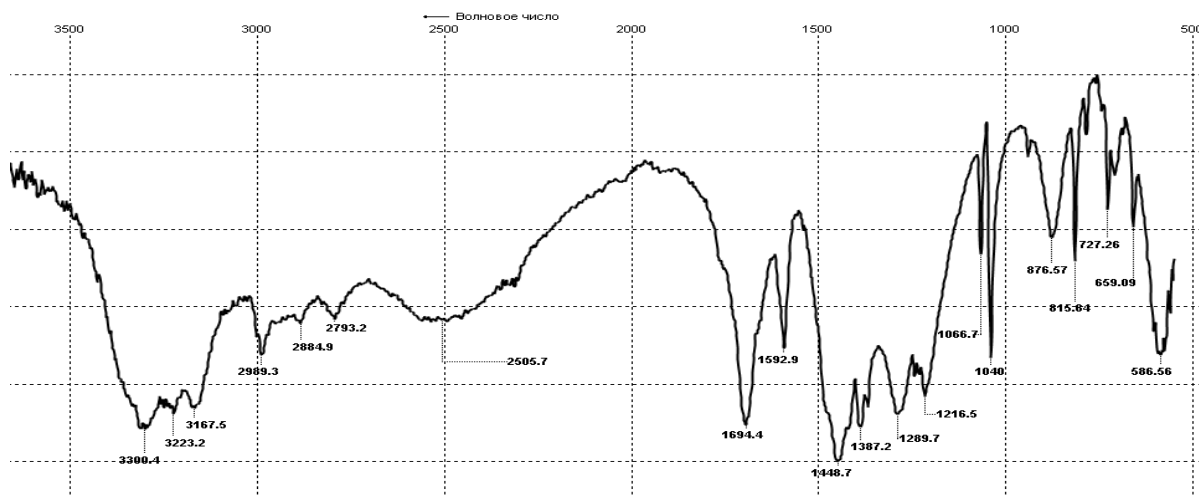


Рисунок 4 – ИК-спектр нитрата трет-бутилмочевины

Таблица 1 – ИК-спектр нитрата ТБМ

Волновое число, см ⁻¹	Функциональные группы
1387, 1361	-C(CH ₃) ₃ характеристический дублет
1289, 1216	-C-N
1694	O=C<
3300, 3223	-NH ₂ валентные колебания
1592	-NH ₂ деформационные колебания
1448	колебания нитратной группы -NO ₃ ⁻

На ИК-спектре образца нитрата ТБМ присутствуют полосы поглощения на 1289 см⁻¹ и 1216 см⁻¹, характеризующие наличие группы -C-N. Полосы поглощения на 3300 см⁻¹ и 3223 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям аминогруппы, а так же деформационные колебания на 1592 см⁻¹. Полоса поглощения 1694 см⁻¹ относится к колебаниям двойной связи O=C<. На наличие нитратной группы указывает полоса поглощения находящаяся на 1448 см⁻¹. Также присутствует характеристический дублет для трет-бутильной группы 1387 см⁻¹, 1361 см⁻¹.

В спектре ЯМР ¹H исследованного вещества присутствуют сигналы, протона трет-бутильной группы 1,21 м.д., протона -NH группы 2,09 м.д. и протона -NH₂ 4,22 м.д. Спектр ЯМР ¹³C содержит сигнал O=C< группы 158,69 м.д.

В дальнейшем проводили исследование реакции нитрования трет-бутилмочевины до

нитро- и динитротретбутилмочевины. Нитрование вели по методике [5].

Первой стадией является получение нитрата ТБМ. Второй стадией является нитрование нитрата ТБМ до нитротретбутилмочевины.

Предположительно нитрование может пойти в трех направлениях, в зависимости от условий проведения реакции:

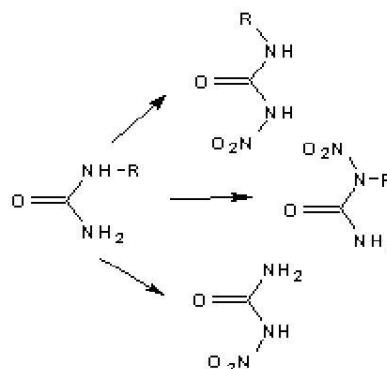


Рисунок 5 – Схема нитрования нитрата трет-бутилмочевины

В результате добавления нитрата трет-бутилмочевины в серно-азотную смесь при температуре от минус 10 до минус 5 °C реакция нитрования протекала по третьему направлению, в результате чего была получена нитромочевина. В ходе эксперимента проводился контроль за проходящей реакцией с помощью УФ-спектрофотометра, где была зафиксирована длина волны поглощения λ = 272 нм, что свидетельствует о наличии производных динитромочевины. ИК-спектр

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

полученной нитромочевины приведен на рисунке 6, и характеристические полосы поглощения ИК-спектра нитромочевины представлены в таблице 2.

На ИК-спектре образца нитромочевины присутствуют полосы поглощения характерных для данного соединения групп. Полоса 1733 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{O}=\text{C}<$ группы в связанных амидах. Полосы поглощения на 3243 см^{-1} и 3050 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям $-\text{NH}_2$ группы, так же деформационные колебания на 1611 см^{-1} . Полоса поглощения 1557 см^{-1} указывает на деформационные колебания $-\text{NH}$ группы, а к валентным колебаниям относятся полосы поглощения на 3424 см^{-1} . На наличие нитрогруппы указывают полосы поглощения на 1611 см^{-1} и 1313 см^{-1} .

Таблица 2– ИК-спектр нитромочевины

Волновое число, см^{-1}	Функциональные группы
1733	$\text{O}=\text{C}<$
3050, 3243	$-\text{NH}_2$, валентные колебания
1611	асимметричные колебания нитрогруппы $-\text{NO}_2$; $-\text{NH}_2$, деформационные колебания
1557	$-\text{NH}$ деформационные колебания
3424	$-\text{NH}$ валентные колебания
1313	симметричные колебания нитрогруппы $-\text{NO}_2$

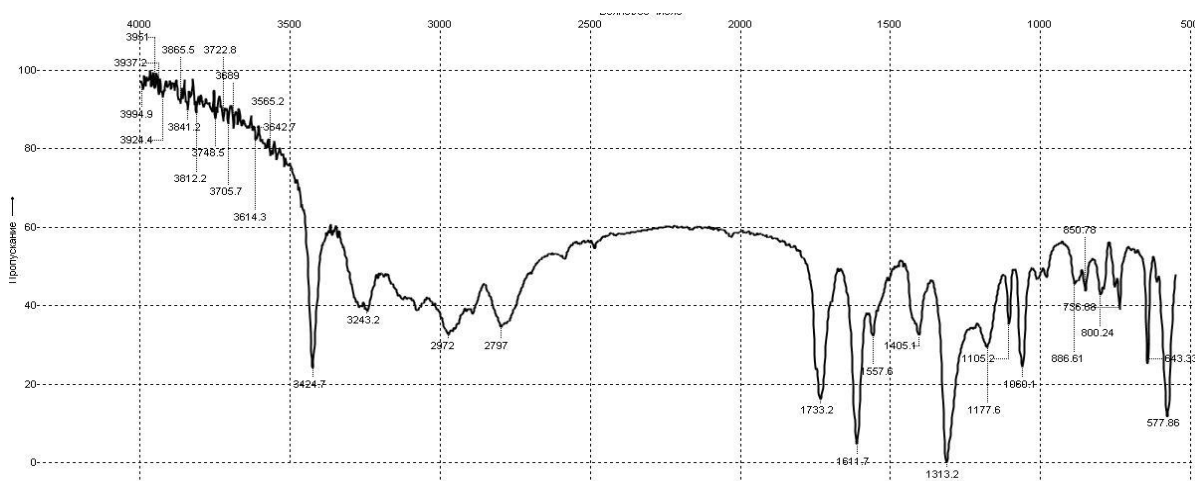


Рисунок 6 – ИК-спектр нитромочевины

При смешении нитрата ТБМ и серной кислоты достичь получения нитротрет-бутилмочевины не удалось. Увеличение времени выдержки реакционной массы, так же не привело к положительным результатам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушения полного внутреннего отражения. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C образцов записаны на спектрометре «Bruker AV-400» (400, 13 МГц), растворитель DMSO-d_6 .

Трет-бутилмочевина из ТБА соли НМ.

В коническую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром сдозировали 20 г трет-бутиламинной соли нитромочевины и 40 мл дистиллированной воды, раствор нагрели до

$60\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержали при этой температуре 1 ч, затем реакционную массу при помощи ледяной бани охладили до $5\text{ }^\circ\text{C}$, выпавший осадок отделяли от растворителя методом фильтрации. Выход 8,35 г (64 %), $T_{\text{пл}} = 181\text{ }^\circ\text{C}$.

Трет-бутилмочевина из НМ. В коническую колбу снабженную магнитной мешалкой и холодильником сдозировали 2,95 г нитромочевины, 10 мл воды и 3 мл трет-бутиламина, затем реакционную массу нагрели до $60\text{ }^\circ\text{C}$, выдержали при этой температуре 80 мин и охладили сначала до комнатной температуры, а затем при помощи ледяной бани до $0\text{ }^\circ\text{C}$, выпавший осадок отфильтровали. Выход 1,75 г (53 %), $T_{\text{пл}} = 181\text{ }^\circ\text{C}$.

Нитрат трет-бутилмочевины. В коническую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником сдозировали 7,3 г трет-бутилмочевины, 36,5 мл воды и 8,76 мл азотной кислоты, реакционную массу

нагрели до 60 °С и выдержали при этой температуре 1 ч, затем охладили до 0 °С. Выпавший осадок отфильтровали. Выход 8,74 г (78 %), $T_{пл} = 128$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}); 1387, 1361 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1694 ($\text{O}=\text{C}<$); 3300, 3223, 1614 ($-\text{NH}_2$); 1448 ($-\text{NO}_3$); 1289, 1216 ($-\text{C}-\text{N}$).

Нитромочевина в трехгорлую колбу снабженную механической мешалкой термометром и ледяной баней сдозировали 3,2 мл серной кислоты и 0,5 мл азотной кислоты, затем в интервале температур от минус 10 до минус 5 °С сдозировали 2,5 г нитрата третбутилмочевины. По окончании дозировки реакционную массу выдержали при этой температуре 30 мин, затем содержимое колбы вылили в стакан со льдом, выпавший осадок отфильтровали. Выход 0,1 г (6,8 %), $T_{пл} = 150$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}); 1733 ($\text{O}=\text{C}<$); 3243, 3050 ($-\text{NH}_2$); 1557, 3424 ($-\text{NH}$); 1313, 1611 ($-\text{NO}_2$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов, Д. С. Разработка метода получения производных алкилмочевины / Д. С. Ильясов, С. Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2015. – № 4. – С. 126–130.
2. Ильясов, С. Г. Синтез 4,5-дизамещенных производных имидазолидин-2-онов взаимодействием глиоксаля с моноалкилмочевинами / С. Г. Ильясов, М. В. Чикина, Т. Г. Толстикова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 9–12.
3. Shiino K. J. // Ind. Explos. Soc. Japan. – 1960. – Vol. 21, № 6. – P. 351–357.
4. Ильясов, С. Г. Исследование взаимодействия моноалкилмочевин с глиоксалем и нитрование продуктов их конденсации / С. Г. Ильясов, М. В. Чикина // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 11–13.
5. Лобанова, А. А. Химия нитропроизводных мочевины I. Синтез N,N'-динитромочевины / А. А. Лоба-

нова, Р. Р. Сатаев, Н. И. Попов, С. Г. Ильясов // Журнал органической химии. – 2000. – № 2. – С. 188–198.

6. Ильясов С. Г., Сакович Г. В., Аверин А. А., Ильясов Д. С., Жаринов Ю. Б. // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – № 1. – С. 65–73.

Ермошина Валентина Алексеевна, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322, Россия, тел.: (3854) 30-19-80, e-mail: ermoshina@mail.ru.

Ильясов Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322, Россия, тел.: (3854) 30-19-80, e-mail: il.dmitriy82@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаевилович, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, 659322, Россия, тел.: (3854) 30-59-37, e-mail: ilysov@ipcet.ru.