

ПОЛУЧЕНИЕ БИС(N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНО)КУПРАТА (II) АММОНИЯ И НАНООКСИДА МЕДИ (II)

Э.В. Рудаков, А.С. Ильясов, М.В. Тильзо, С.Г. Ильясов,
В.М. Кузнецов, А.И. Потекаев

В работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия диаммониевой соли N,N'-динитромочевина с минеральными солями меди. Получен анионный комплекс бис(N,N'-динитромочевино)купрат (II) аммония. Выделены и проанализированы побочные продукты, образующиеся в результате реакции.

Ключевые слова: комплексообразование, диаммониевая соль N,N'-динитромочевина, бис(N,N'-динитромочевино)купрат (II) аммония, наноксид меди (II).

ВВЕДЕНИЕ

Симметричная N,N'-динитромочевина в настоящее время широко используется в качестве промежуточного продукта во многих химических реакциях при получении целевых продуктов и в фундаментальных исследованиях [1]. Стремительное развитие нанотехнологий открывает новые возможности использования этого соединения в этой области [2].

Наноксид меди (II) является перспективным компонентом в пиротехнических составах [3]. Одним из методов получения этого соединения является термосольволиз медной соли N,N'-динитромочевина в апротонном растворителе [4]. Однако из-за нестойкости и высокой чувствительности последнего соединения, его получение возможно только в качестве экспериментального материала для научных исследований.

В настоящей работе исследован процесс синтеза бис(N,N'-динитромочевино)купрата (II) аммония и его возможность использования для дальнейшего получения наноксида меди. Это соединение стойкое и менее чувствительное, что позволит нарабатывать большие партии и хранить их на воздухе длительное время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Температуру плавления (разложения) образцов определяли на дифференциально-сканирующем калориметре «Mettler Toledo».

Содержание меди определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Percin-Elmer.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре Evolution 600.

Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5.

N,N'- динитромочевина. Получали по методике [5].

Диаммониевая соль N,N'-динитромочевина (1). Получали по методике, описанной в работе [6]. Полученный продукт сушили под вакуумом при температуре 35 °С в течение 4 ч и использовали в следующем синтезе не позднее 1 ч после выделения. Выход 65 %. Продукт является пожаро- и взрывоопасным. Соль очень чувствительна к лучу огня и статическому электричеству. Недопустимо совместное хранение соли с веществами основного характера и минеральными кислотами.

Т. разл. 137 °С. ИК-спектр, $\text{v}/\text{см}^{-1}$: 3340, 1687, 1599, 1525, 1495, 1425, 1382, 1296, 1159, 1080, 1023, 960, 880, 830, 790, 775.

Бис(N,N'- динитромочевино)купрат (II) аммония (2).

а. К раствору 5 г (0,028 моль) диаммониевой соли динитромочевина (1) в 12,5 мл воды при постоянном перемешивании и при температуре 20 ± 2 °С приливали раствор 3,4 г (0,014 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды, выдерживали 1 ч при этой же температуре. Раствор охлаждали до $5 \div 7$ °С, полученный осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили при комнатной температуре. Выход 3,4 г (63 %).

б. К раствору 5 г (0,028 моль) диаммониевой соли динитромочевина (2) в 12,5 мл воды при постоянном перемешивании и при температуре 20 ± 2 °С приливали раствор 2,3 г (0,014 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды, выдерживали 1 ч при этой же температуре. Раствор

ПОЛУЧЕНИЕ БИС(N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНО)КУПРАТА (II) АММОНИЯ И НАНООКСИДА МЕДИ (II)

охлаждали до 5±7 °С, полученный осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили при комнатной температуре. Выход 4,98 г (92,3 %). Продукт плохо растворим в воде, хорошо растворим в ДМФА, нерастворим в спирте, ацетоне, этилацетате, хлористом метиле, ДХЭ. ИК спектр, см⁻¹: 3194,6; 2330; 1650,6; 1400; 1316,1; 1193; 974,1; 907,31; 775,41; 740,46; 689,31. Найдено, %: Cu²⁺ 13,00. Вычислено, %: Cu²⁺ 14,13. (NH₄)₂[Cu(CO(NNO₂)₂)₂]. УФ спектр (H₂O), λ_{макс.} = 273 нм, ε = 19860 л/(моль·см).

Спектрофотометрический анализ полученных солей. Навеску соли (0,0184 г) помещали в мерную колбу объемом 100 мл, взвешивали с точностью до ±0,0001 г, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли оптическую плотность на длине волны 273 нм. Коэффициент экстинкции соединения рассчитывали по формуле: ε = D/См·l, где D – оптическая плотность раствора; См – молярная концентрация соединения (1·10⁻⁴) l – толщина водного слоя, см.

Спектрофотометрическое изучение взаимодействия соединения (1) с сульфатом меди.

Водные растворы диаммониевой соли динитромочевина с концентрацией, соответствующей молярным отношениям к соли меди 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 3,5, 1 : 4, 1 : 4,5, 1 : 5, готовили в мерных колбах на 100 мл. Для этого расчетную навеску диаммониевой соли ДНМ растворяли в минимальном количестве воды, затем добавляли расчетное количество

раствора медной соли и доводили объем раствора до 100 мл. Полученный раствор подвергали спектрофотометрическому исследованию в кварцевой кювете толщиной 1 см.

CuO получали методом сольватотермии [4]. Навеску медной соли N,N'-динитромочевина добавляли к апротонному растворителю (ДМФА) при температуре 120±125 °С. Выдерживали 2 ч, реакционную массу охлаждали, осадок отделяли от растворителя на центрифуге. Полученный осадок сушили при 130±125 °С в течение 5 ч. Выход 99 %. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3441(-O-H), 1635(-O-H), 1130, 1053, 970, 525 (CuO). Элементный анализ, найдено, %: Cu 80,3844, O 18,8259, Cl 0,5906, Fe 0,0726, C 0,0381, Cr 0,0329, Si 0,0236, S 0,0190, Ni 0,0130. Параметры решетки: a = 4,6659, b = 3,4254, c = 5,1483. ρ = 5,8 г/см³ (ρ = 6,4 г/см³ справочные данные), T разл. более 700 °С (1026 °С справочные данные).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе проведено исследование взаимодействия диаммониевой соли динитромочевина (1) с солями меди в водном растворе при различных молярных отношениях (1 : 1, 1,5 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1) с образованием медно-диаммониевого комплекса N,N'-динитромочевина (2) – бис(N,N'-динитромочевино)купрата (II) аммония, полученного по схеме 1.

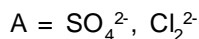
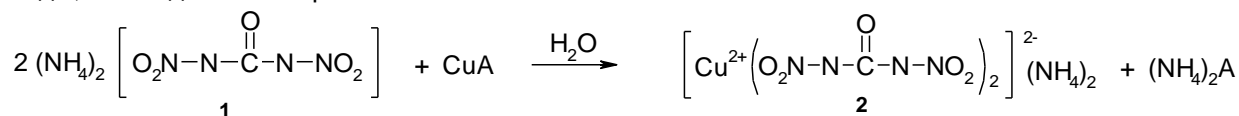


Схема 1

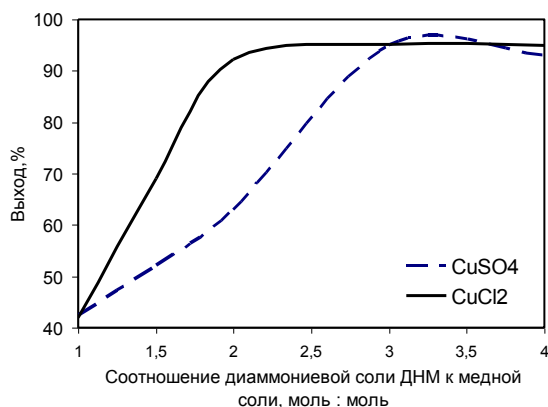


Рисунок 1 – Зависимость выхода соединения (2) от мольного соотношения исходных реагентов

Зависимость выхода бис(N,N'-динитромочевино)купрата (II) аммония (2) от соотношения исходных реагентов представлена на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что при мольных отношениях соединения (2) с сульфатом меди свыше 1 : 1 выход соединения (2) возрастает. Максимальный выход 94 % достигается при мольном соотношении 2 : 1, при дальнейшем увеличении количеств диаммониевой соли динитромочевина выход комплекса остается на прежнем уровне.

В случае использования хлорида меди максимальный выход 96 % достигается при мольном соотношении 3 : 1.

В связи с этим были проведены работы

по идентификации полученных комплексов, так как предварительные опыты показывают, что в растворах солей сульфата меди и хлорида меди образуются различные комплексные соединения меди с динитромочевинной.

Изменения соотношения между соединением (2) и сульфатом меди в сторону увеличения последнего выход уменьшается до 60 %, при этом расчет показывает, что соотношение компонентов в реакционной массе составило 1 : 1.

После количественного определения растворимости основного осадка соединения (2) в воде (0,01 г/мл), выпавшего непосредственно

после смешения приготовленных растворов, возникло предположение о существовании других комплексов, оставшихся в маточном растворе после фильтрации. Поэтому дальнейшее исследование было направлено на идентификацию продуктов реакции, оставшихся в маточном растворе.

Для этого было проведено дробное высаживание спиртом (добавляли с шагом 10 мл) растворенных соединений. Образующиеся осадки отфильтровывали и сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Количество и максимум поглощения в УФ-спектрах полученных осадков приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость выхода (%) и максимума поглощения в УФ-спектре осадков от соотношения исходных компонентов

Диаммониевая соль динитромочевины + CuSO ₄							
Оп. 1	1 : 1			Оп. 2	4 : 1		
№ фракции	Выход фракции от общей массы, %	Максимум в УФ-спектре, нм	Цвет	№ фракции	Выход фракции от общей массы, %	Максимум в УФ-спектре, нм	Цвет
1	45,0	1-273 2-794	фиолетовый	1	46,7	1-273 2-795	фиолетовый
2	25,7	800	светло-фиолетовый	2	17,4	273	светло-фиолетовый
3	9,0	789	светло-голубой	3	4,0	824	–
4	20,3	824	синий	4	31,9	273	зеленый
Диаммониевая соль динитромочевины + CuCl ₂							
Оп. 3	1 : 1			Оп. 4	4 : 1		
№ фракции	Выход фракции от общей массы, %	Максимум в УФ-спектре, нм	Цвет	№ фракции	Выход фракции от общей массы, %	Максимум в УФ-спектре, нм	Цвет
1	63,6	1-273 2-794	фиолетовый	1	50	1-273 2-795	фиолетовый
2	5,9	800	светло-фиолетовый	2	21,9	273	голубой
3	30,5	824	зеленый	3	27,1	273	белый

Наиболее ярко выраженные зависимости получены в реакциях диаммониевой соли динитромочевины с хлоридом меди при мольных соотношениях 1 : 1 и 4 : 1. В таблице 1 показана доля выделенных фракций суммарной массы всех выделенных осадков, включая основной.

По данным таблицы 1 видно, что фракция 1 (оп. 1–4) отличается от исходных продуктов реакции и от других фракций фиолетовым цветом. В УФ-спектре фракции 1 на

блюдаются 2 максимума поглощения, это, 273 нм и 794(5) нм, что свидетельствует о присутствии в структуре полученной соли аниона динитромочевины (273 нм) и катиона меди, находящегося в координированном состоянии (794 нм), так как у иона меди $\lambda = 833$ нм (лит. [7]). ИК-спектр фракции 1 (оп. 1) представлен на рисунке 2 (а), из которого видно, что имеется полоса поглощения на 1649 см^{-1} соответствующая карбонильной группе C=O, а колебаниям нитрогруппы в аци-

ПОЛУЧЕНИЕ БИС(N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНО)КУПРАТА (II) АММОНИЯ И НАНООКСИДА МЕДИ (II)

форме соответствуют 1404 см^{-1} и 1388 см^{-1} . Полосу поглощения на 1188 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям С-N связи. Фракции 2–4 оп. 1 можно идентифицировать как сульфат меди в соответствии с УФ-спектрами $\lambda = 800\text{ нм}$, $\lambda = 789\text{ нм}$, $\lambda = 824\text{ нм}$ соответственно. Аналогичный вывод можно сделать относительно фракций оп. 3, где вместо сульфата меди использовался хлорид меди. Следует отметить, что с хлоридом меди было получено только три фракции осадков. Фракции 2–3 опыта 4 согласно УФ- ($\lambda = 273\text{ нм}$) и ИК-спектру соответствуют диаммониевой соли динитромочевины (рисунок 2а).

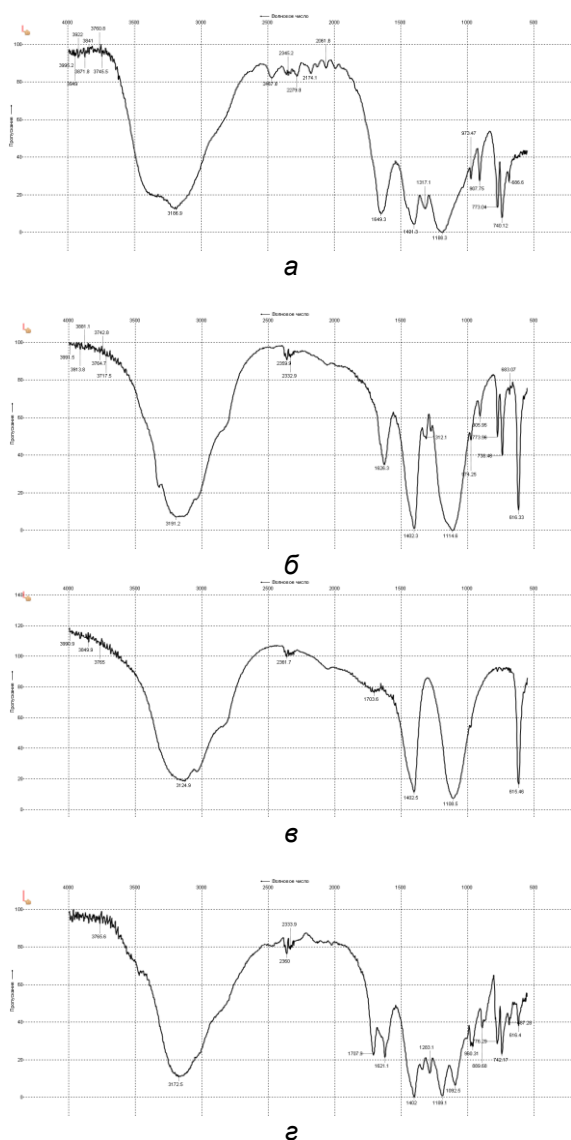


Рисунок 2 – ИК-спектры фракции 1 (а), фракции 2 (б), фракции 3 (в), фракции 4 (г)

При использовании сульфата меди, во фракции 2 находится наибольшее количество

сульфата аммония и следовые количества основного продукта фракции 1 (рисунок 2б). Фракция 3 идентична сульфату аммония (в). Фракция 4, отогнанная от водно-спиртового раствора, представляет собой смесь нескольких веществ, в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов. На основании УФ-, ИК-спектроскопии предположен следующий состав фракции 4 (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Компонентный состав фракции 4 в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов в оп. 1 и оп. 2

Отношение компонентов	Состав
1 : 1	сульфат меди, фракция 1
1 : 4	Диаммониевая соль динитромочевины, фракция 1

Из таблиц 1, 2 видно, что при использовании соотношения диаммониевой соли к катиону меди 4 : 1 и более, соль динитромочевины не полностью реагирует и находится в растворе (рисунок 2а). Выделить её удалось только с помощью упаривания водно-спиртового раствора после дробного высаживания предыдущих осадков. Реакция с мольным соотношением исходных веществ 1 : 1 не приводит к полному расходованию медной соли.

Взаимодействие диаммониевой соли динитромочевины с сульфатом меди в растворе изучено спектрофотометрически методом молярных отношений, который позволяет получить представление о составе образующихся комплексов [8].

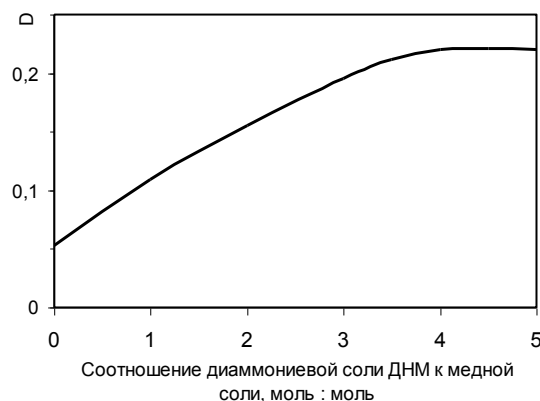


Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности раствора при $\lambda 800\text{ нм}$ от мольного соотношения диаммониевой соли динитромочевины и CuSO_4

Как видно из рисунка 3, плавный ход кривой свидетельствует о диссоциации в во-

де образующихся комплексных соединений. Максимальный выход 0,2 (ориентир на оптическую плотность), достигается при мольном соотношении 4 : 1, при дальнейшем увеличении количеств диаммониевой соли динитромочевины выход комплекса остается на прежнем уровне. Таким образом, видно, что в растворе медь образует комплекс с четырьмя лигандами динитромочевины.

Наблюдаемый сдвиг длины волны свидетельствует об образовании комплексных соединений меди с динитромочевинной даже при мольных соотношениях свыше 4 и в соотношении 1 : 5 еще процесс не завершается (см. рисунок 4).

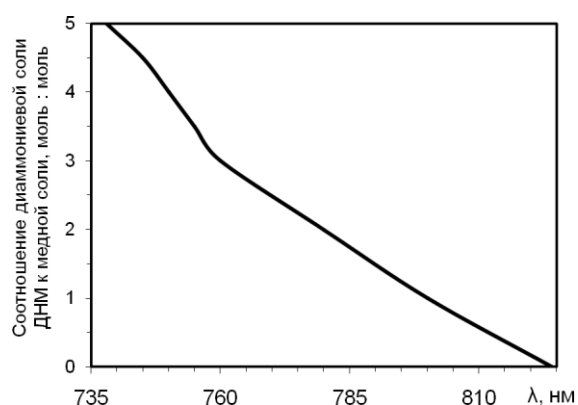


Рисунок 4 – Зависимость длины волны λ от мольного соотношения диаммониевой соли динитромочевины и CuSO_4 .

Несмотря на широкий ассортимент показанных комплексов меди с динитромочевинной в растворе (рисунки 3, 4), в осадок выпадает соль, идентифицированная как бис(N,N'-динитромочевино)купрат (II) аммония (2), образованная одним молекулой сульфата меди и двумя молекулами динитромочевины.

Бис(N,N'-динитромочевино)купрат (II) аммония (2) использовали в качестве исходного реагента для исследования влияния модуля растворителя в синтезе наноразмерного оксида меди (II) сольватотермическим методом [2].

Провели рентгенографическое исследование фазового состава полученных образцов оксида меди (II). Результаты обработки РФЭС-спектров (см. рисунок 4) приведены в таблице 3.

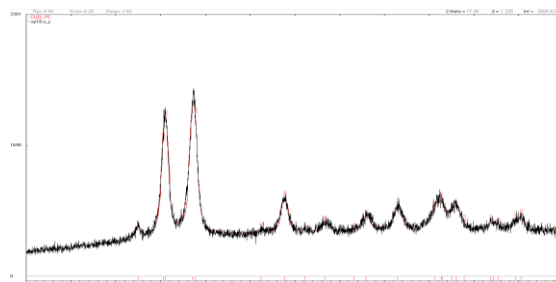


Рисунок 5 – Спектр оксида меди (II) полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Таблица 3 – Результаты обработки РФЭС-спектров оксида меди (II) полученного при различном массовом модуле.

№ обр.	Массовый модуль (г соли (2) : г ДМФА)	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	ОКР (нм)	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
1	1 : 155	CuO	100%	a = 4.6659 b = 3.4254 c = 5.1483	13	6.5
2	1 : 81	CuO	100%	a = 4.6814 b = 3.4337 c = 5.1543	18	7
3	1 : 54	CuO	100%	a = 4.6839 b = 3.4295 c = 5.1473	13	3.5

Рентгенографическое исследование фазового состава полученных образцов оксида меди (II) (рисунок 4) показало идентичность полученных осадков (таблица 3), структурных параметров показало высокую степень чистоты полученного оксида меди (II).

Изучение зависимости модуля растворителя на размер частиц оксида меди при термоллизе, подтвердило ранее проведенные экс-

перименты [9], где сообщалось, что увеличение модуля после растворения комплекса не приводит к изменению размера частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы получен бис(N,N'-динитромочевино)купрат (II) аммония. Структура полученного соединения

ПОЛУЧЕНИЕ БИС(N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНО)КУПРАТА (II) АММОНИЯ И НАНООКСИДА МЕДИ (II)

подтверждена методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие диаммониевой соли динитромочевина с сульфатом меди в растворе при различных молярных отношениях. Идентифицированы высаженные осадки в результате реакции из маточного раствора.

Исследования по замене медной соли ДНМ при сольватотермолизе на медно-диаммониевый комплекс показало, что использование последнего приводит к тем же результатам. Представлены результаты термолиза полученного комплекса. Показано что модуль растворителя в реакции сольватотермолиза при использовании бис(N,N'-динитромочевина)купрат (II) аммония (2) не влияет на размер частиц получаемого наноксида меди (II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – Vol. 38. – P. 327–334.
2. Il'yasov, Sergey G. A New Method of Preparing Copper Oxide from Dinitrourea Copper Salt / Sergey G. Il'yasov, Igor V. Kazantsev, Mikhail V. Til'zo, Gennady V. Sakovich, Vladimir I. Zaikovski, Igor P. Prosvirin, and Fedor V. Tuzikov // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – Vol. 640, Is. 11. – P. 2132–2138.
3. Apperson, S. Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites / S. Apperson, R. V. Shende, S. Subramanian, D. Tappmeyer, S. Gangopadhyay, Z. Chen, K. Gangopadhyay, P. Redner, S. Nicholich, D. Kapoor // Applied physics letters. – 2007. – 91, 243109.
4. Патент RU 2442751, МПК C01G 3/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ получения наноразмерных частиц оксида меди / Ильясов С. Г., Казанцев И. В., Сакович Г. В. – Дата подачи 08.11.2010.
5. Лобанова, А. А. Химия нитропроизводных мочевины. Синтез N,N'-динитромочевина / А. А. Лобанова, Р. Р. Сатаев, Н. И. Попов, С. Г. Ильясов // Журн. орг. химии. – 2000. – Т. 36, вып. 2. – С. 188–191.
6. Ильясов, С. Г. Химия нитропроизводных мочевины. Взаимодействие N,N'-динитромочевина с основаниями / С. Г. Ильясов, А. А. Лобанова, Н. И. Попов, Р. Р. Сатаев // Журн. орг. химии. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С.1793–1804.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М. Мир 1976. 541 с.
8. Шлефер, Г. Л. Комплексообразование в растворах / Г. Л. Шлефер. – М.-Л. : Химия, 1964. – 379 с.
9. Ильясов, С. Г. Влияние модуля растворителя на выход наноксида меди (II) при термолизе медно соли N,N'-динитромочевина / С. Г. Ильясов, М. В. Тильзо, И. В. Казанцев // Ползуновский вестник. – 2015. – № 3. – С. 94–96.

Рудаков Эдуард Владимирович, 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) 30-13-92, e-mail: rudakov79@inbox.ru.

Ильясов Андрей Сергеевич, 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) 30-19-04, e-mail: Andreyilysov81@mail.ru.

Тильзо Михаил Викторович, 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: mikhail.tilzo@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаврилович, 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: ilsow@ipcet.ru.

Кузнецов Владимир Михайлович, кандидат физико-математических наук, директор Томского материаловедческого центра коллективного пользования, доцент кафедры общей и экспериментальной физики физического факультета, заведующий лабораторией Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Томского государственного университета», e-mail: kuznetsov@rec.tsu.ru, пр. Ленина 36, г. Томск, 634050 Россия, Тел./Факс: +7 (3822) 52-98-44.

Потекаев Александр Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, главный редактор всероссийского научного журнала «Известия вузов. Физика», директор Сибирского физико-технического института им. академика В.Д. Кузнецова при Томском Государственном университете (СФТИ ТГУ), пл. Новособорная, 1, г. Томск, 634050, Россия, тел.: +7 (3822) 53-35-77, e-mail: kanc@spti.tsu.ru.