

НИТРОВАНИЕ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

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

Ранее уже сообщалось об исследовании нитрования производных мочевины. Целенаправленный синтез производных мочевины привлекает прежде всего тем, что мочевины являются доступным отечественным продуктом и на ее основе уже есть известные высокоэнергетические соединения. Поиск синтеза новых взрывчатых веществ весьма актуален. Данное исследование посвящено реакциям нитрования. В работе представлены результаты исследования взаимодействия трет-бутилмочевины и нитрата трет-бутилмочевины с серно-азотными смесями с различным содержанием в них серной кислоты. В ходе исследований было выявлено, что трет-бутилмочевина в сильноокислой среде ведет себя не стабильно, поэтому исследования реакции нитрования проводили на нитрате трет-бутилмочевины (НТБМ), так как предварительные опыты показали, что дозировка его в серно-азотную смесь проходит мягко. Представлены данные макрокинетических исследований по нитрованию НТБМ, которые показали, что выход динитротрет-бутилмочевины возрастает с повышением концентрации серной кислоты до 50%. Так же в работе описаны методы синтеза уротропинной соли динитротрет-бутил мочевины и мочевиновой соли динитротрет-бутилмочевины, представлены данные ИК- спектров и точек плавления, стоит отметить, что получены соли впервые и сведения о синтезе данных продуктов в литературе отсутствуют.

Ключевые слова: трет-бутилмочевина, нитрат трет-бутилмочевины, реакция нитрования, нитротрет-бутилмочевина, динитротрет-бутилмочевина, мочевиновая соль динитротрет-бутилмочевины, уротропинная соль динитротрет-бутилмочевины.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрование мочевины и алкилмочевин до соответствующих производных нитро- и динитромочевины описано достаточно хорошо в литературе [1-2]. Среди вышеописанного ассортимента нитроалкилпроизводных мочевины отсутствует информация о нитровании трет-бутилмочевины (ТБМ), о синтезе нитротрет-бутилмочевины (нитроТБМ) и динитротрет-бутилмочевины (ДНТБМ).

ТБМ в своей структуре содержит легко замещаемую (уходящую) трет-бутильную группу на нитрогруппу при обработке азотной кислотой [5]. В связи с этим, она представляет интерес в плане органического синтеза при получении соответствующего нитросоединения.

Подход к синтезу нитроТБМ может быть различным, во-первых это взаимодействие ТБМ с азотной кислотой или же с ее смесями с серной кислотой, или же НТБМ с азотной кислотой, или же обработка серно-азотными нитрующими смесями, см. рисунок 1.

Целью данной работы является синтез нитропроизводных ТБМ нитрованием ТБМ различными нитрующими агентами.

В данной статье описаны попытки синтеза нитропроизводных ТБМ и методы их выделения, а также свойства получаемых веществ.

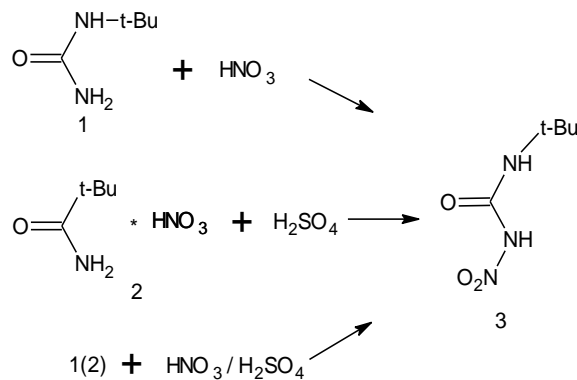


Рисунок 1 – Предполагаемая схема синтеза нитроТБМ

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Отсутствующие данные в литературе по нитрованию ТБМ, нитрата ТБМ и нитро-ТБМ, наводят нас на размышления о том, что-либо данная область мало исследована, либо имеются проблемы отсутствия химических превращений ТБМ с азотной кислотой, либо получаемые продукты нитропроизводных ТБМ являются малостабильными и вследствие этого идентификация целевого продукта имеет сложности и трудности на стадии выделения.

Обработка ТБМ концентрированной

НИТРОВАНИЕ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

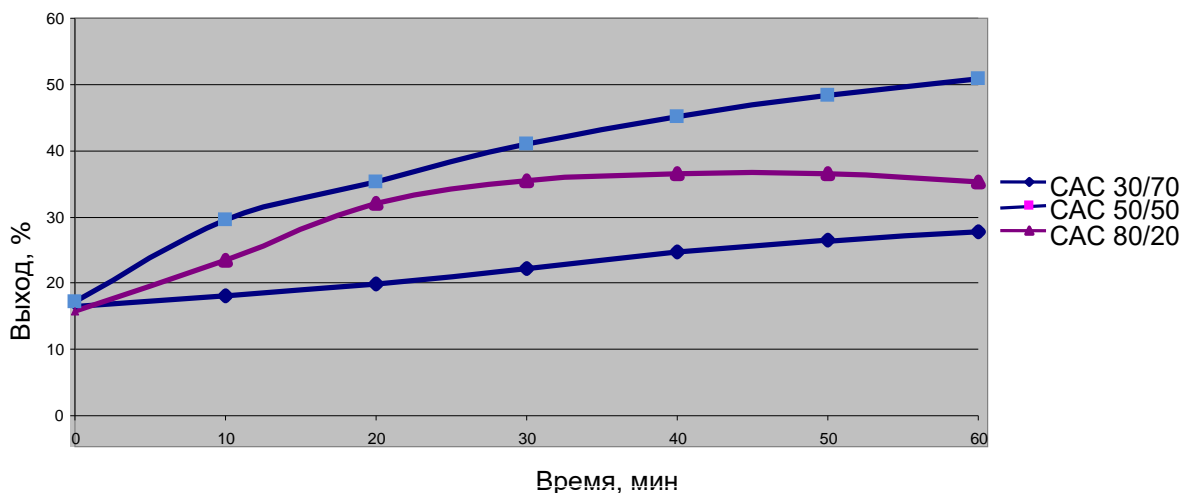


Рисунок 4 - График зависимости выхода получаемого продукта от времени выдержки для различного содержания серной кислоты в САС

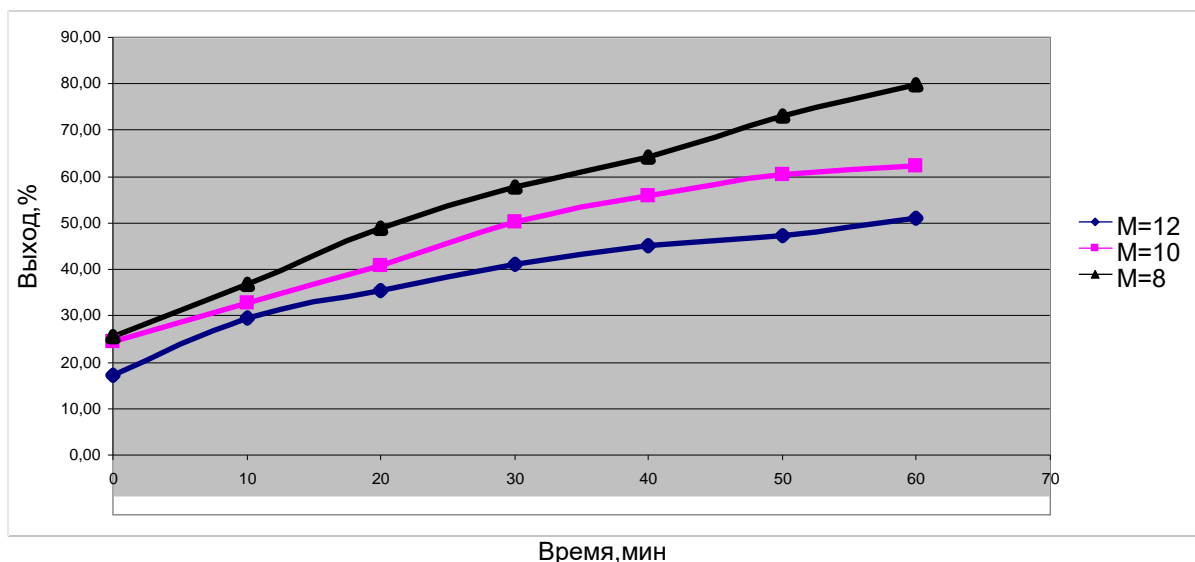


Рисунок 5 – График зависимости выхода от модуля нитрования НТБМ

По данным графика видно, что максимальный выход ДНТБ достигается при модуле нитрования 8. При увеличении модуля нитрования выход понижается.

В связи с тем, что ДНТБМ выделить в индивидуальном виде не удалось, была принята попытка получить ее соли, в надежде на то, что они могут быть стабильными, для этого использовали основания: уротропин и мочевины. Уротропинную соль ДНТБМ получали по схеме, изображенной на рисунке 6.

Дозировку НТБМ в САС вели в течение 30 мин и при $T = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, модуль нитрования равен 7, резких скачков температуры не

наблюдалось, во время всей дозировки температура росла не значительно, на 1 - 2 $^{\circ}\text{C}$, цвет раствора не менялся, оставался прозрачным. По окончании дозировки в реакционной массе фиксировали пик в УФ-спектре на 271 нм. Раствор выдерживали при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин, затем выливали в заранее приготовленный раствор льда с уротропином, при этом охлаждая при помощи ледяной бани. В результате был получен осадок. Идентификация полученного соединения физико-химическими методами анализа показали, что синтезированный продукт является уротропинной солью ДНТБМ.

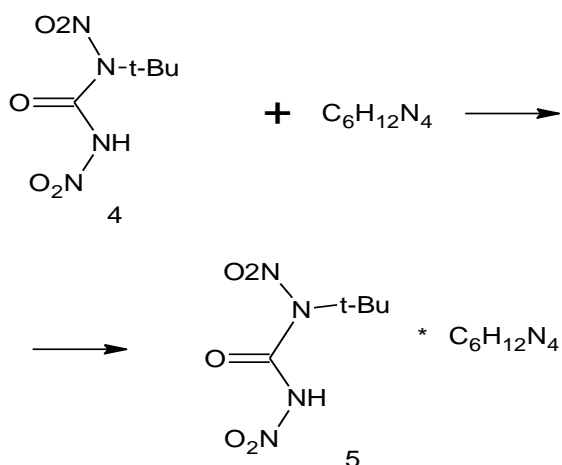


Рисунок 6 – Схема синтеза уротропинной соли ДНТБМ

Таблица 1- ИК спектр уротропинной соли ДНТБМ

Функциональные группы	Волновое число, см ⁻¹
O=C<	1664
-C(CH ₃) ₃ характеристический дублет колебания нитрогруппы	1400,1362
-NO ₂	1597,1262
уротропин	1460,1362,1229,1009,876,652
-C-N	1099,1024

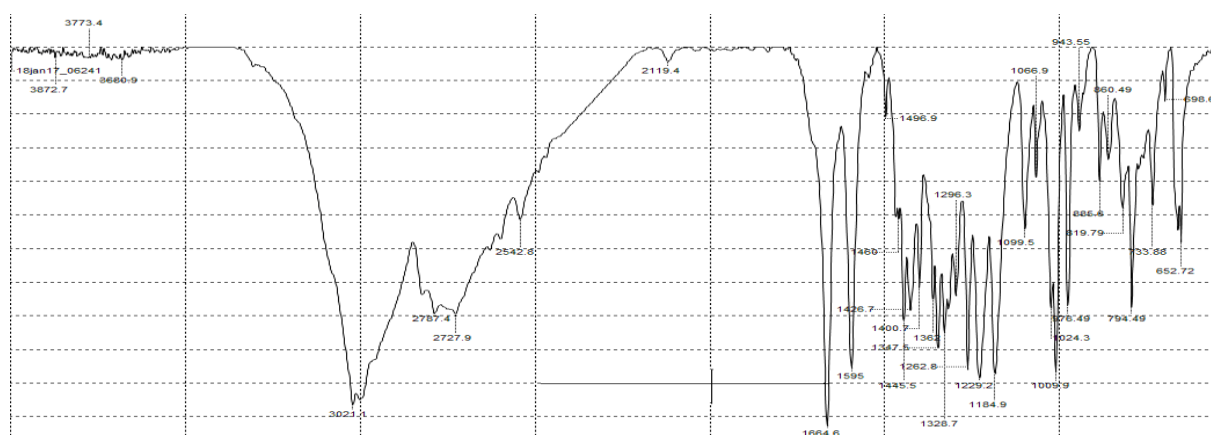


Рисунок 7-ИК спектр уротропинной соли ДНТБМ

В ИК-спектре образца уротропинной соли ДНТБМ присутствует полоса поглощения 1664 см⁻¹, относящаяся к колебаниям двойной связи >C=O. На наличие нитрогруппы указывают полосы поглощения находящиеся на 1262 см⁻¹ и 1597 см⁻¹. Полосы поглощения на 1099 см⁻¹ и 1024 см⁻¹ характеризуют наличие связи -C-N. Трет-бутильная группа выражена характеристическим дублетом 1400 см⁻¹, 1362 см⁻¹.

Мочевинную соль ДНТБМ получали по аналогичной методике, что и уротропинную соль ДНТБМ, только вместо уротропина со льдом смешивали мочевину. Реакция выражена схемой, изображенной на рисунке 8.

На ИК-спектре образца мочевинной соли ДНТБМ присутствуют полосы поглощения характерные для данного соединения групп. Полоса 1708 см⁻¹ и 1678 см⁻¹ говорит о >C=O валентных колебаниях в связанных амидах. Полосы поглощения на 3414 см⁻¹ и 3252 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям -NH₂ группы, так же

деформационные колебания на 1649 см⁻¹, 1064 см⁻¹ и 1050 см⁻¹.

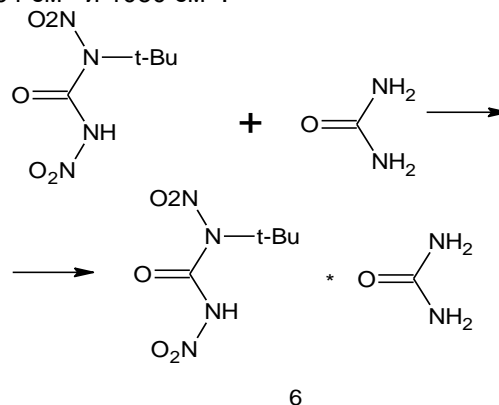


Рисунок 8 – Схема синтеза мочевинной соли ДНТБМ

На наличие нитрогруппы указывают полосы поглощения на 1572 см⁻¹ и 1357 см⁻¹.

НИТРОВАНИЕ НИТРАТА ТРЕТ-БУТИЛМОЧЕВИНЫ

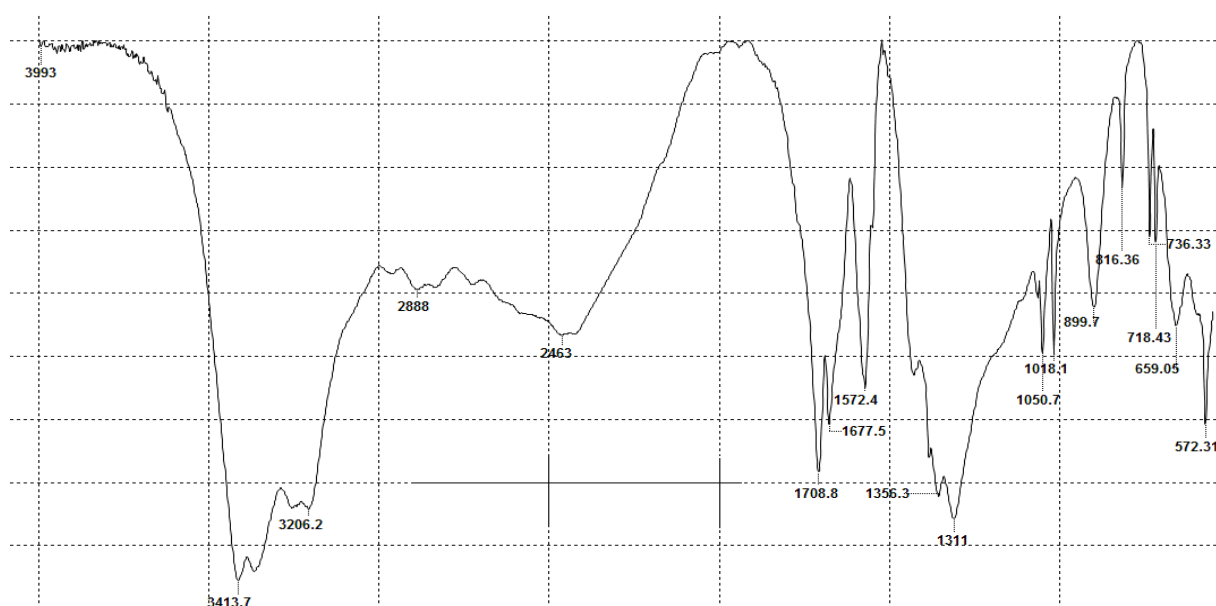


Рисунок 9 - ИК спектр мочевиной соли ДНТБМ

Таблица 2 - ИК спектр мочевиной соли ДНТБМ

Функциональные группы	Волновое число, см ⁻¹
O=C<	1708,1678
-C(CH ₃) ₃ характеристический дублет	1311,1427,2885
колебания нитро-группы -NO ₂	1572,1356
-NH ₂ валентные колебания	3414,3206
-NH ₂ деформационные колебания	1649,1018,1050

Таким образом, впервые была получена ДНТБМ в виде ее уротропинной и мочевиной солей. Проведенные макрокинетические исследования по нитрованию НТБМ серно-азотными смесями показали, что выход ДНТБМ возрастает с повышением концентрации серной кислоты до 50%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Трет-бутилмочевина получена по методу [5].

Нитрат трет-бутилмочевины получен по методу [5].

Уротропинная соль нитротретбутилмочевины. К серно-азотной смеси 9 мл присыпали 2 г НТБМ, дозировку вели в течение 30

мин и при T= -15°C, раствор выдержали при температуре -7°C в течение 40 мин, затем вылили в заранее приготовленный раствор льда с уротропином, при этом охлаждали реакционную массу при помощи ледяной бани, выпавший осадок отфильтровали. Получили 0,73 г (22 %) продукта, T_{пл} = 147 °С, ИК спектр см⁻¹: 1362, 1400, 1595, 1262, 1229, 1009, 1664, 1347, 1184, 1009. УФ-спектр: 269 нм.

Мочевинная соль нитротрет-бутилмочевины. К серно-азотной смеси 9 мл присыпали 2 г НТБМ, дозировку вели в течение 30 мин и при T=-15 °С, раствор выдержали при температуре -7 °С в течение 40 мин, затем вылили в заранее приготовленный раствор льда с уротропином, при этом охлаждали реакционную массу при помощи ледяной бани, выпавший осадок отфильтровали. Получили 0,5 г (20 %) продукта, T_{пл}=141 °С, ИК спектр см⁻¹:

1708,1678,1311,1427,2885,1572,1357,3414, 1649,1064,1050,3252. УФ-спектр:269 нм.

Макрокинетические исследования.

К 30 г серно-азотной смеси (исследования проводились с разным составом САС - 50/50,30/70,80/20) присыпали 2,5 г нитрата ТБМ, по окончании дозировки реакционную массу выдержали при температуре -10 °С в течение 1 ч, через каждые 10 мин отбирали параллельные пробы и снимали УФ-спектр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis, structure, and properties of N'N'-di-nitrourea, Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. Propellants, explosives, pyrotechnics том 38 номер 3

год 2013 страницы 327-334

2. Shiino K, J. Ind. Explos. Soc. Japan, 1960, v. 21, № 6, P. 351-357.

3. Ильясов С.Г., Чикина М.В. Ползуновский вестник – № 3. – 2009. – С. 11–13.

4. Лобанова А.А. Химия нитропроизводных мочевины I Синтез N,N'-динитромочевины / А.А. Лобанова, Р.Р. Сатаев, Н.И. Попов, С.Г. Ильясов // Журнал органической химии - 2000.- №2.- С.188-198.

5. Ермошина В.А. Разработка способа получения нитрата трет-бутилмочевины / В.А. Ермошина, Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник – 2016 - №4 Т.1 – С.108-112

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), Ermoshina1993@list.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-19-80.

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), ilysov@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-57-70.

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), il.dmitriy.scientist@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-57-70.