

порядоченности органических лигандов. Наличие сольватных молекул воды и  $\epsilon$ -капролактама в комплексах 1 и 2 снижает активационный барьер перехода в высоко-температурную фазу и изменение окраски происходит при более низкой температуре, чем в комплексах 3-5.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Яркая окраска термоперехода, устойчивость на воздухе и термическая стабильность в условиях эксплуатации позволяют рекомендовать полученные комплексы в качестве термохимических индикаторов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамович Б.Г. Термоиндикаторы и их применение. – М.: Энергия, 1972. – 224 с.
2. Абрамович Б.Г., Картавцев В.Ф. Цветовые индикаторы температуры. – М.: Энергия, 1978. – 216 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Соединения высшего порядка. – Л.: Химия, 1991. – 112 с.
4. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т. 5. – М.: Мир, 1985. С. 1617-1621.
5. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В. Скопенко. – Киев: Вища шк., 1981. – 360 с.
6. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура моногидрата гексаизо-тиоцианатохромата (III) 2-амино-пиридиния // Журн. неорган. химии. 2002. – Т. 47. № 2. – С. 271-277.
7. Черкасова Т.Г. Кристаллическая структура гекса(изоциоцианато)хромата(III) окта(диметилсульфоксид)лантана (III) // Журн. неорган. химии. 1994. – Т. 39. № 8. – С. 2316-2319.
8. Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. и др. Синтез и кристаллическая структура трис( $\epsilon$ -капролактама)гекса(изоциоцианато)хромата(III) три(капролактама)сольвата // Журн. неорган. химии. 2006. – Т. 51. № 4. – С. 609-614.
9. Cherkasova E.V, Virovets F.V, Peresyapkina T.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2006 – Vol. 9. p. 4-6.
10. Cherkasova E.V, Peresyapkina T.V. Virovets F.V, et al. // Acta Crystallogr. 2007. Ser. C63. P. m195 – m198.
11. Пакет прикладных программ для РФА. Версия ICPDS. Программа Ident. 1997. М. 1. 30.
12. Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Кузнецова О.А. и др. Обратимые термохромные материалы // Патент РФ № 2097714. 1997.
13. Мезенцев К.В., Черкасова Т.Г. Обратимый хромовый термоиндикатор // Патент РФ № 2167081. 2002.
14. Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. Обратимый хромсодержащий термоиндикатор // Патент РФ № 2290648. 2005.
15. Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Татаринова Э.С. Обратимые биметаллические термоиндикаторы // Патент РФ № 2031974. 2007.

## ХИМИЯ НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА. КОНДЕНСАЦИЯ 4-НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА С ГЛИОКСАЛЕМ

С.Г. Ильясов, В.С. Глухачева

*Исследована реакция конденсации 4-нитросемикарбазида с глиоксалем. Синтезированы бис(нитросемикарбазон) глиоксаля и его соли. Исследованы физические и взрывчатые свойства полученных соединений.*

4-Нитросемикарбазид - вещество, полученное относительно недавно [1], вызывает интерес у синтетиков как химически реакционное соединение, содержащее в своей структуре несколько различных по своей природе функциональных групп при одном атоме углерода в плане получения новых материалов.

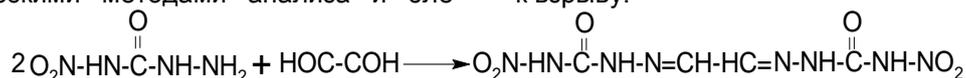
Ранее нами сообщалось о взаимодействии

4-нитросемикарбазида с аминами с получением производных семикарбазида [2].

Целью нашей работы является исследование реакции конденсации 4-нитросемикарбазида и его солей с глиоксалем.

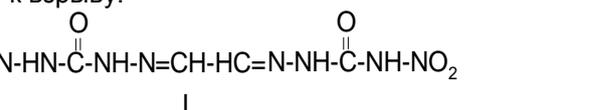
Потенциальными центрами атаки активной молекулой глиоксаля рассматриваются три атома азота 4-нитросемикарбазида:

аминный, амидный и нитраминный. Вероятность образования химической связи у каждого атома азота является паритетной. В связи с этим были подобраны условия синтеза с заведомо направленной вероятностью образования гидразона. Так, при смешивании водных растворов 4-нитросемикарбазида с глиоксалем в мольном соотношении 1:2, практически, сразу появляется осадок. Физико-химическими методами анализа и эле-



Оптимальная продолжительность реакции составляет 21 ч при комнатной темпера-

ментным анализом данному соединению была приписана структура бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (I). Полученное соединение (I) представляет собой кристаллическое вещество, практически нерастворимое в воде и органических растворителях. При работе с этим соединением требуется осторожное обращение из-за высокой чувствительности к механическим воздействиям и способностью к взрыву.



туре или 8 ч при 40 °С. Максимальный выход конечного продукта (I) равен 58 %.

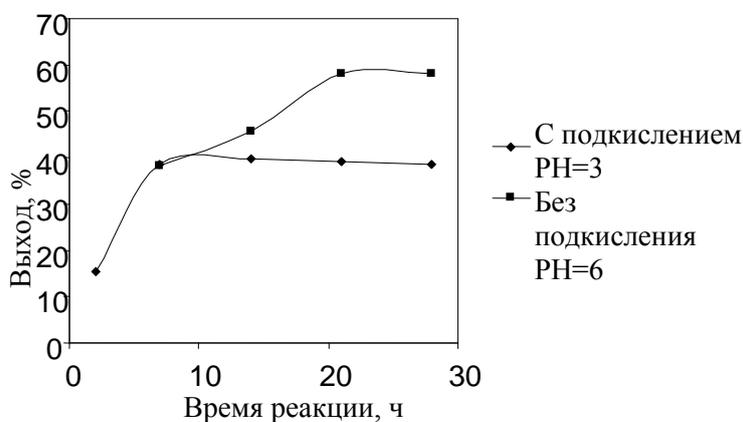


Рисунок 1. Зависимость выхода бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (I) от времени реакции

Изменение кислотности среды в сторону повышения (дополнительное подкисление серной кислотой) понижает выход целевого продукта (рисунок 1).

Уменьшение относительного количества нитросемикарбазида до эквимолярного приводит к снижению выхода.

Сравнительно невысокий выход продукта (I) можно объяснить протеканием побочных реакций, возможной атакой активной частицей глиоксаля по другим атомам азота с образованием водорастворимых соединений, гликолей.

Блокирование реакционного центра на атоме нитраминного азота путем перевода 4-нитросемикарбазида в калиевую соль позволило повысить выход продукта до 92%. В этом случае конечным продуктом реакции является дикалиевая соль бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (II). ИК-спектроскопия и элементный анализ подтверждают структуру и состав полученной соли.

Оптимальное время реакции составляет 8 ч при комнатной температуре в водной среде.

Подкисление реакционной массы приво-

дит к снятию катиона - калия и образованию соединения (I). Соединение (I) имеет кислотные свойства и вступает в реакцию с основаниями. Обработка его аммиаком при 10 °С приводит к получению диаммониевой соли бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (III) с выходом 84 %. Соединение (III) с выходом 74 % также было получено конденсацией глиоксаля с аммониевой солью 4-нитросемикарбазида при комнатной температуре. Избыток аммиака в течение 1 ч при температуре кипения раствора разлагает соединение (I) до бис(семикарбазон) глиоксаля (IV). Процесс разложения (I) хорошо контролируется УФ-спектроскопией по исчезновению максимума поглощения на 258 нм.

Полученная соль (III) в отличие от остальных производных бис(нитросемикарбазон) глиоксаля достаточно хорошо растворима в воде: 0,43 г в 100 мл при 20 °С и 1 г при 50 °С.

Титановую соль бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (V) получали из аммониевой соли соединения (I) обработкой четыреххлористым титаном в водной среде при пониженной температуре. Полученное соединение, практиче-

## ХИМИЯ НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА. КОНДЕНСАЦИЯ 4-НИТРОСЕМИКАРБАЗИДА С ГЛИОКСАЛЕМ

ски, нерастворимо в воде и других органических растворителях. По данным ТГА и элементного анализа (V) представляет собой пятиводный кристаллогидрат.

Исследования, проведенные методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) по разложению гидразонов в зави-

симости от температуры, показали, что вещества разлагаются в основном в две стадии. Тепловые эффекты каждой стадии показаны в таблице 1. Полученные соединения представляют интерес в плане синтеза новых энергоемких соединений. Взрывчатые свойства солей представлены в таблице 2.

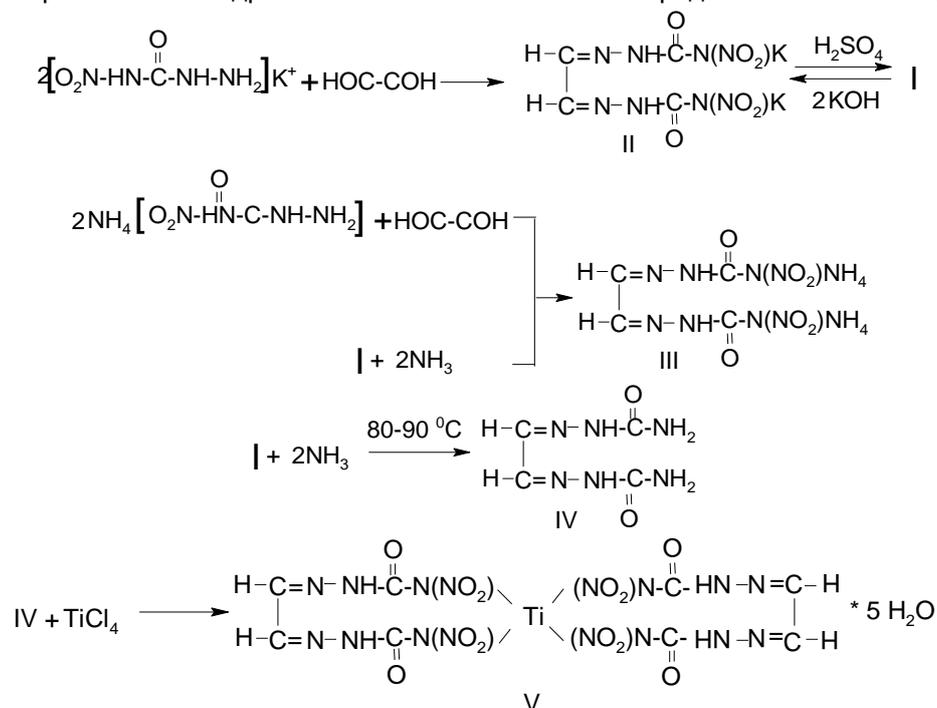


Таблица 1

Данные тепловых эффектов разложения

№ соединения	I экзоэффект		II экзоэффект		III экзоэффект	
	t, °C, нач.-макс.	Дж/г	t, °C, нач.-макс.	Дж/г	t, °C, нач.-макс.	Дж/г
I	187-202	805,6	246-256	390,6	-	-
II	204-255	917,8	-	-	-	-
III	189,8-228,4	150	263,6-273,5	106	-	-
V	185,4-202,3	463	213,9-237,1	103	255-276,3	88

### Экспериментальная часть

ИК-спектры веществ записаны на приборе Specord M - 80 с KBr, УФ- спектры – на спектрометрах Shimadzu UV-2450 в воде.

Исходный 4-нитросемикарбазид и его соли получены по методике, описанной в работе [1].

**Бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (I).** К раствору 4- нитросемикарбазида 15 г (0,125 моль) в 300 мл дистиллированной воды при нагревании до 40 °С и при перемешивании приливали 40-процентный водный глиоксаль, объемом 7,5 мл (0,063 моль). Выдерживали при этой температуре в течение 8 ч. По окончании выдержки отфильтровывали выпавший осадок, перекристаллизовывали из воды. Выход - 9,5 г (58 %), Т.пл. = 251,5 °С, ρ = 1,752 /см<sup>3</sup>. УФ-спектр (H<sub>2</sub>O λ<sub>макс</sub>) 331,7; 258;

214 нм. ИК-спектры, см<sup>-1</sup>: 3297, 3179, 2936, 1752,1727, 1583, 1471, 1416, 1318, 1219, 1117, 1043, 942. Найдено, %: С 18,33; Н 2,34; N 41,85. С<sub>4</sub>Н<sub>6</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 18,32; Н 2,29; N 42,75.

**Дикалиевая соль бис(нитросемикарбазон) глиоксаля (II).** а) К раствору 11,81 г (0,075 моль) калиевой соли нитросемикарбазида в 200 мл воды при перемешивании приливали 4,23 мл (0,037 моль) 40-процентный водный глиоксаль. Перемешивали при температуре 20...25 °С в течение 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Выход - 9,46 г (92 %), Т. разл.= 235 °С.

б) К суспензии 1,31 г (0,005 моль) соединения (I) в 150 мл дистиллированной воды при перемешивании дозировали водный рас-

твор 0,56 г (0,01 моль) гидроксида калия в 10 мл воды. По окончании дозировки кристаллы полностью растворились. Выдержка 30 мин. Отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды выпавший осадок. Выход - 1,3 г (70 %), Т.разл. = 235 °С. УФ-спектр ( $H_2O$   $\lambda_{\text{макс}}$ )

334; 256; 203 нм. ИК-спектры,  $cm^{-1}$ : 3474, 3404, 3194, 3036, 1688, 1661, 1580, 1541, 1431, 1369, 1334, 1232, 1154, 1072, 931. Найдено, %: С 13,4; Н 1,72; N 29,43.  $C_4H_4N_8O_6K_2$ . Вычислено, %: С 12,83; Н 2,17; N 29,94.

Таблица 2

## Взрывчатые свойства полученных соединений

Формула	Чувствительность к				Скорость детонации, м/с
	удару на копре Каста		трению на приборе К-44-111		
	Частота взрывов, %, Р=10 кг, Н=250 мм	Нижний предел, мм, приборчик №2 (Вес груза, 2 кг)	Нижний предел, кгс/см <sup>2</sup>	Частота взрывов, %; при Руд=2200кгс/см <sup>2</sup>	
$[CHNNHCONHNO_2]_2$	76	<50 (200)	2000	8	8130
$[CHNNHCONHNO_2]_2NH_4$	0	≥500	4000	–	–
$[CHNNHCONHNO_2]_4 Ti \cdot 5H_2O$	92	-(300)	2000	–	–

**Диаммониевая соль бис(нитросемикарбазон) глиоксала (III).** а) В раствор 3 г (0,022 моль) аммониевой соли нитросемикарбазида в 50 мл воды приливали при перемешивании 40-процентный водный глиоксаль 1,25 мл (0,011 моль). Выдержка 2 часа, отфильтровывали выпавший осадок с последующей перекристаллизацией из горячей воды. Выход - 2,4 г (74,1 %), Т.разл. = 255 °С,  $\rho = 1,692$  г/см<sup>3</sup>. б) К суспензии 2,62 г (0,01 моль) соединения (I) в 200 мл дистиллированной воды при перемешивании дозировали водный раствор аммиака 1,36 мл (0,02 моль). По окончании дозировки кристаллы полностью растворились. Выдержка 2 ч. Отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды выпавший осадок. Выход - 2,48 г (84 %), Т.разл. = 255 °С. УФ-спектр ( $H_2O$   $\lambda_{\text{макс}}$ ) 333,8; 258,1; 205 нм. ИК-спектры,  $cm^{-1}$ : 3435, 3190, 3034, 1616, 1578, 1540, 1388, 1328, 1308, 1234, 1154, 1068, 914. Найдено, %: С 17,3; Н 4,04; N 46,3.  $C_4H_{12}N_{10}O_6$ . Вычислено, %: С 16,2; Н 4,05; N 47,3. **Бис(семикарбазон) глиоксала (IV).**

а) В 50 мл дистиллированной воды растворяли 7,5 г (0,1 моль) семикарбазида и при перемешивании приливали 5,7 мл (0,05 моль) 40-процентный водный раствор глиоксала. После выдержки в течение 3 ч отфильтровывали выпавший осадок и перекристаллизовывали из горячей воды. Выход – 8,27 г (95 %), Т.пл. = 269 °С.

б) В суспензию бис(нитросемикарбазон) глиоксала 1,31 г (0,005 моль) в 150 мл дис-

тиллированной воды при перемешивании дозировали 25 процентный водный аммиак 1,02 мл (0,015 моль). Выдержка 1 ч при кипении. Отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды выпавший осадок. Выход - 0,84г (98 %), Т.пл. = 270 °С. ИК-спектры,  $cm^{-1}$ : 3464, 3220, 3160, 3051, 2915, 1687, 1588, 1433, 1121, 1007, 919. Найдено, %: С 28,03; Н 4,36; N 47,99.  $C_4H_8N_6O_2$  Вычислено, %: С 27,90; Н 4,65; N 48,84.

**Титановая соль бис(нитросемикарбазон) глиоксала (V).** В раствор 2,96 г (0,01 моль) диаммониевой соли бис(нитросемикарбазон) глиоксала в 200 мл воды при перемешивании и охлаждении до 5 °С дозировали титан четыреххлористый, объемом 0,55 мл (0,01 моль). Выдержка 2 ч, отфильтровывали выпавший осадок с последующей перекристаллизацией из горячей воды. Сушка в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 24 ч. Выход - 2,1 г (73,9 %), Т.разл. = 197,3 °С,  $\rho = 1,830$  г/см<sup>3</sup>. УФ-спектр ( $H_2O$   $\lambda_{\text{макс}}$ ) 333; 257,8; 203 нм. ИК-спектры,  $cm^{-1}$ : 3296, 3181, 1755, 1750, 1584, 1416, 1318, 1222, 1117, 1044, 967, 942. Найдено, %: С 15,55; Н 2,37; N 34,05.  $C_8H_{18}N_{16}O_{17}Ti$  Вычислено, %: С 14,59; Н 2,74; N 34,05.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // ЖОРХ. - 2002. - Т.38. - Вып. 12. - С. 1793.
- Глухачева В.С., Ильясов С.Г. // Ползуновский вестник - 2006. - № 2 - 2. - С. 68.