

Таблица 7 – Чувствительность титановой соли 4-нитросемикарбазида к удару и трению

Формула	Чувствительность к				
	удару на копре Каста				трению на приборе К-44-III
	частота взрывов, %, P=10 кг, H=250 мм		нижний предел, мм, приборчик № 2		нижний предел, 0 %, кг/см <sup>2</sup>
	пр. № 1	пр. № 2	P=10 кг	P=2 кг	
Ti[НСК] <sub>4</sub> ×4H <sub>2</sub> O	32	–	500	–	≥7000
Ti[НСК] <sub>4</sub>	–	–	–	300	1200

Как видно из данных таблицы 7, соль обладает очень низкой чувствительностью к механическим воздействиям в виде кристаллогидрата. При удалении воды сушкой чувствительность возрастает.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ синтеза титановой соли 4-нитросемикарбазида из аммониевой соли 4-нитросемикарбазида и хлорида титана (IV) при пониженной температуре (5÷10°С). Метод обеспечивает высокий выход (98%) и чистоту продукта.

2. Исследована структура и термические свойства соединения, показано образование кристаллогидрата, при термическом разрушении которого происходит разрушение комплекса.

3. Чувствительность соединения к механическим воздействиям находится на низком уровне, при обезвоживании чувствительность возрастает.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильясов, С.Г. Синтез и свойства солей 4-нитросемикарбазида / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Н.И. Попов, И.В. Казанцев, В.Л. Варанд, С.В. Ларионов // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – С. 1795.
- Ильясов, С.Г. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями / С.Г. Ильясов, А.А. Лобанова, Н.И. Попов, Р.Р. Сатаев // Журнал органической химии. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С. 1793.

**Казанцев Игорь Владимирович**, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), nitroigor@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-19-80.

**Ильясов Сергей Гаврилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysowdogipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-59-37

УДК 547.495.4

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНОЙ СОЛИ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

С.Г. Ильясов, И.В. Казанцев

*Разработан способ синтеза железной соли N,N'-динитромочевины взаимодействием гидроксида железа (II) с N,N'-динитромочевинной, изучено строение и свойства.*

*Ключевые слова: высокоэнергетическое вещество, железная соль N,N'-динитромочевины, наноразмерный оксид железа.*

### ВВЕДЕНИЕ

Соли N,N'-динитромочевины (ДНМ) – оптимальные исходные соединения для синтеза наноксидов металлов методом термического разложения. Ранее нами получена медная соль

ДНМ [1], при разложении которой образуется оксид меди размером 2÷12 нм [2]. Преимущество метода заключается в том, что соли ДНМ разлагаются в растворе до оксида металла и газообразных продуктов (СО<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) без обра-

зования стабильных промежуточных соединений. Это позволяет получить наночастицы без примесей. Была предпринята попытка синтеза наноксида железа из железной (III) соли ДНМ предварительно полученной взаимодействием ДНМ с гидроксидом железа (II). Наноразмерный оксид железа может применяться как катализатор горения твердых топлив [3] и деполимеризации лигнина в химии растительного сырья [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Качественный и количественный анализ проводили на УФ – спектрофотометре SHIMADZU UV-801. Измерение плотности монокристалла проводили на гелиевом пикнометре Micromeritics AccuPyc II 1340. Термическую стойкость исследовали методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрическим анализом (ТГА) в политермическом режиме (в атмосфере азота, при скорости нагрева 10°С/мин) на приборе «Mettler Toledo DSC 822e», «Mettler Toledo TGA/SDTA 851e».

Для синтеза использовали гидроксид железа (II), полученный путем взаимодействия сульфата железа (II) с гидроксидом калия. В полученный гидроксид железа (серо-зеленый студенистый осадок) в виде суспензии в воде дозировали ДНМ, в мольном соотношении 1:1. ДНМ для синтеза получена по методике, приведенной в работе [5].

### Методика синтеза железной (III) соли N,N'-динитро мочевины

В раствор 5,56 г (0,02 моля) сульфата железа (II) (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) в 100 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании и температуре (20±2)°С добавили 2,24 г (0,04

моля) гидроксида калия (KOH) в 50 мл воды. Выпавший осадок отстаивается в течение 30 минут, затем верхний слой воды (40÷50 мл) декантируется и добавляется такое же количество воды при перемешивании. Промывка повторяется не менее трех раз до pH=6÷7. Полученную суспензию переливают в трехгорлую колбу объемом 250 мл снабженную термометром и перемешивающим устройством. Суспензию охлаждают до 0÷5°С и дозируют 4,5 г (0,03 моля) N,N'-динитро мочевины. Реакционную массу выдерживают 30 минут при температуре 0°С. Затем полученный раствор фильтруют и отгоняют на ротационном испарителе при температуре в бане не выше 35°С. Полученное кристаллическое вещество коричневого цвета сушится под вакуумом над P2O5 в течение 24 часов. Выход 9,36 г (82 %).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДНМ двухосновная кислота легко взаимодействует со щелочами [1]. При добавлении небольшого количества N,N'-динитро мочевины к суспензии гидроксида железа (II) интенсивно протекает реакция с образованием железной (III) соли ДНМ. Цвет реакционной массы в ходе синтеза меняется с серо-зеленого на коричневый. Изменение цвета реакционной массы вызвано окислением катиона железа с Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>. В ходе реакции также наблюдается газовыделение, что видимо, вызвано гидролизом ДНМ. При этом часть (~30 % от общей массы) гидроксида железа (III) (коричневый студенистый осадок) после прекращения реакции отфильтровывают из реакционной массы, а маточный раствор отгоняют на ротационном испарителе досуха. После отгонки воды образуется кристаллический осадок железной соли ДНМ коричневого цвета. Реакция и предположительная структура приведена на схеме (рисунок 1)

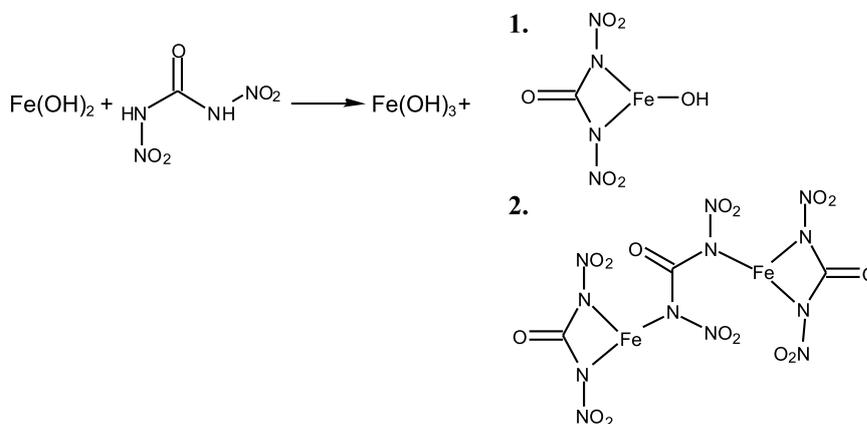


Рисунок 1 – Схема синтеза железной соли ДНМ

На схеме представлены две возможные структурные формулы полученной железной соли ДНМ. Масса полученного соединения существенно превышала суммарную массу реагирующих веществ, что вызвано, видимо, образованием кристаллогидрата соли железа.

При исследовании полученного соединения УФ-спектроскопией выявлено два максимума в спектрах поглощения ( $\lambda_1=213,0$  нм;  $\lambda_2=273,1$  нм), что может свидетельствовать о наличии аниона ДНМ в образце [6].

ИК-спектроскопия (рисунок 2) показала наличие воды в области  $3409\text{ см}^{-1}$ , колебания карбонильной группы сместились в область  $1709$  и  $1650\text{ см}^{-1}$  в отличие от ДНМ [3], наличие колебаний двух различных карбонильных групп говорит в пользу структуры (2.). Колебания нитраминной группы проявились в области  $1424$ ,  $1304\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о координации катиона железа с ДНМ через кислород нитрогруппы [5].

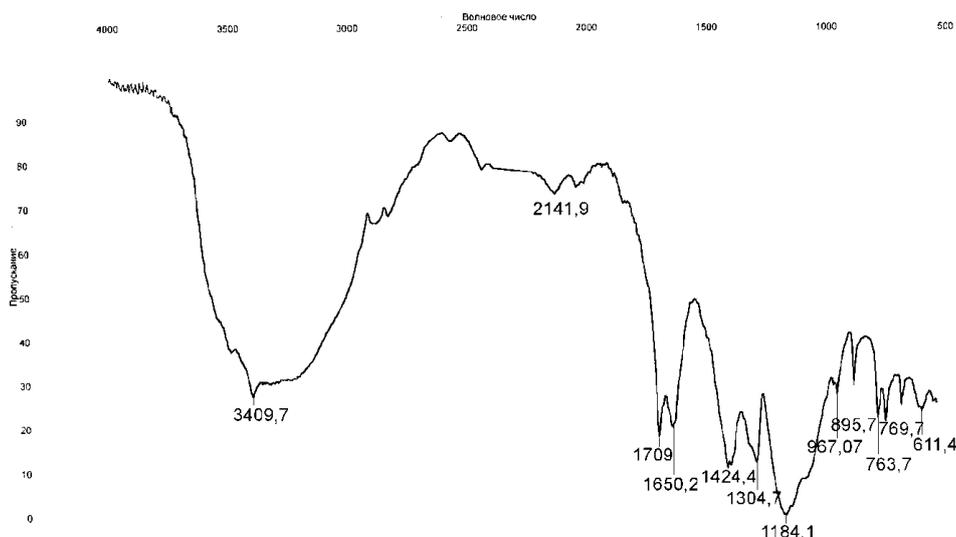


Рисунок 2 – ИК-спектр железной соли ДНМ

Исследование железной соли методами термического анализа показало наличие одного эндоэффекта и двух экзоэффектов при

разложении (рисунок 3). Эндоэффект, видимо, вызван наличием кристаллизационной воды в составе соли.

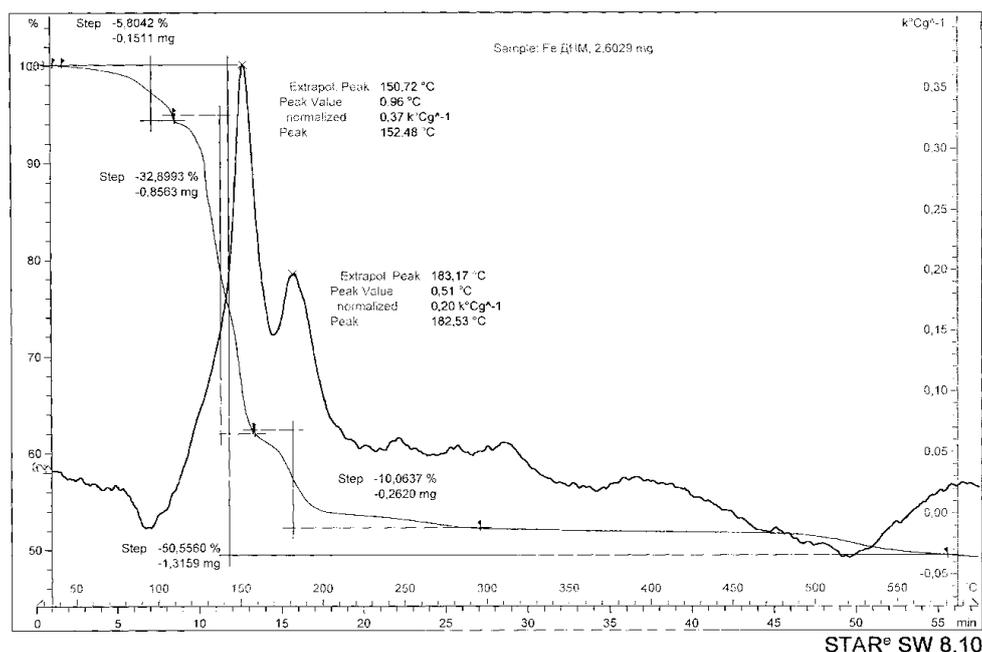


Рисунок 3 – ТГА-диаграмма железной соли ДНМ

Плотность монокристалла железной соли N,N'-динитромочевины составила 2,08 г/см<sup>3</sup>.

Полученная железная соль ДНМ использовалась для получения наноразмерного оксида железа методом термического разложения в высококипящих полярных растворителях.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Путем взаимодействия N,N'-динитромочевины с гидроксидом железа (II) в водной среде получено соединение состоящее из аниона N,N'-динитромочевины и катиона железа (III). Данное высокоэнергетическое соединение представляет собой кристаллогидрат.

2. Методом ИК-спектроскопии и ТГА показано наличие воды в составе соли. Выявлена координация металла с ДНМ через взаимодействие с кислородом нитрогруппы. Спектрофотометрически подтверждено наличие аниона ДНМ в составе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // ЖОРХ. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С. 1793.
2. Казанцев И.В. Синтез наноразмерного оксида меди / Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. // Ползуновский вестник. – 2010 – вып. 4-1. – С. 20.

3. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1976. – 262 с.

4. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Депоимеризация ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях // Ползуновский вестник. – 2013 – вып. 3 – С ...

5. Il'yasov S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics – 2013 – Vol. 38. – p. 327–334.

6. Ильясов С.Г. Химия нитропроизводных мочевины. Синтез N,N'-динитромочевины. / Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г. // ЖОРХ. – 2000. – Т. 36, – вып. 2. - С. 188.

**Казанцев Игорь Владимирович**, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), nitroigor@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-19-80.

**Ильясов Сергей Гаврилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysowdogipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-59-37

УДК 542.06, 547.836.3

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАБЕНЗИЛ-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАТЕТРАЦИКЛО[5,5,0,0<sup>3,11</sup>,0<sup>5,9</sup>]ДОДЕКАНА С МНОГОКРАТНЫМ ЗАЦИКЛОВАНИЕМ МАТОЧНОГО РАСТВОРА

М.В. Чикина, С.Г. Ильясов

Представлены результаты экспериментального исследования получения 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0<sup>3,11</sup>,0<sup>5,9</sup>]додекана (ГБ). Показано, что при использовании в качестве растворителя маточного раствора (МР) после каждого синтеза в последующих таких же синтезах расход растворителя сокращается до 85 %, а также при введении трифторуксусной кислоты как катализатора происходит повышение выхода продукта.

**Ключевые слова:** 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0<sup>3,11</sup>,0<sup>5,9</sup>]додекана, зацикливание маточного раствора, бензиламин, глиоксаль, трифторуксусная кислота, катализатор.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известные способы получения ГБ основаны на реакции конденсации бензиламина с глиоксалем в полярном растворителе в присутствии каталитических количеств минеральных или органических кислот [1-4].

