

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛМОЧЕВИНЫ

Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов

В статье представлена разработка нового метода получения производных алкилмочевин разложением аммониевой соли нитромочевин и алкиламинных солей нитромочевин в органических апротонных и протонных растворителях в зависимости от температуры. Показано, что образование алкилмочевин зависит от природы органического растворителя, чем выше показатель диэлектрической проницаемости, тем выше выход целевого продукта и наоборот, чем ниже показатель диэлектрической проницаемости органического растворителя, тем ниже выход алкилмочевин. Данный метод позволяет получить большой ассортимент первичных и вторичных алкилмочевин. Реакция образования алкил- и диалкилмочевин может протекать в безводных растворителях.

Ключевые слова: алкилмочевин, диалкилмочевин, органические растворители, разложение, диэлектрическая проницаемость.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что N, N'-динитромочевина (ДНМ) очень легко взаимодействует с первичными аминами, с образованием соответствующих алкилпроизводных нитромочевин [1]. Однако взаимодействие ДНМ не протекает с такими аминами как, диметиламин, диалкиламин [2] и *трет*-бутиламин [3]. Основными продуктами реакции являются диалкиламинные (*трет*-бутиламинные) соли ДНМ, устойчивые даже при нагревании. При длительном кипячении соли разлагаются нацело, без образования диалкилнитромочевин и *трет*-бутилнитромочевин. Введение избытка диалкиламинов (*трет*-бутиламина) в реакцию, также не сказывается положительно [2, 3].

Алкил- и диалкилмочевин интересны в плане синтеза биологически-активных соединений [4]. *Трет*-бутилнитромочевина представляет интерес в плане органического синтеза нитропроизводных мочевины [5], так как она в своем составе содержит легко замещающую *трет*-бутильную группу на электрофил, получить который возможно при нитровании *трет*-бутилмочевин [6].

Моноалкилмочевин получают из алкиламинной соли соляной кислоты при температуре 40 °С смешиванием с водным раствором цианата калия с постоянным перемешиванием. Когда температура раствора в процессе реакции достигает 70–80 °С, перемешивание прекращают, охлаждают, добавляют спирт и отделяют хлористый калий. Спиртовой раствор конденсируют и получают бесцветные кристаллы. Теоретический выход по отношению к цианату калия составляет 75–80 %. Ди-

алкилмочевин получают реакцией алкилцианата с алкиламином в простом эфире. Исходные компоненты растворяют в простом эфире и при перемешивании сразу же протекает экзотермическая реакция и выделяются бесцветные кристаллы. Выход близок к теоретическому [7]. Несмотря на высокие выходы целевых продуктов, этот метод опасен при воспроизведении, так как экзотермическая реакция становится не управляемой и возможно воспламенение простого эфира. Синтез *трет*-бутилмочевин осуществляется взаимодействием нитромочевин с двух-трех кратным избытком *трет*-бутиламина в водной среде или мочевины с избытком *трет*-бутиламина под давлением. Получению чистой *трет*-бутилмочевин препятствует избыток *трет*-бутиламина.

Целью данной работы является разработка нового способа получения различных алкил- и диалкилмочевин из алки- и диалкиламинных солей нитромочевин в среде органического растворителя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи:

- Во-первых, синтезировать различные соли нитромочевин высокого качества, а для этого требовалась отработка методов их получения в различных растворителях;
- Во-вторых, изучить состав и структуру продуктов реакции.

Соли нитромочевин получали смешиванием спиртовых растворов нитромочевин (НМ) с алкиламином, диалкиламином, или

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛМОЧЕВИНЫ

трет-бутиламином при мольном соотношении 1:1 и комнатной температуре. В результате смешения происходило выпадение осадка в течение 10–20 мин. Осадок отделяли от растворителя методом фильтрации. Схемы синтеза солей НМ представлены на рисунке 1.

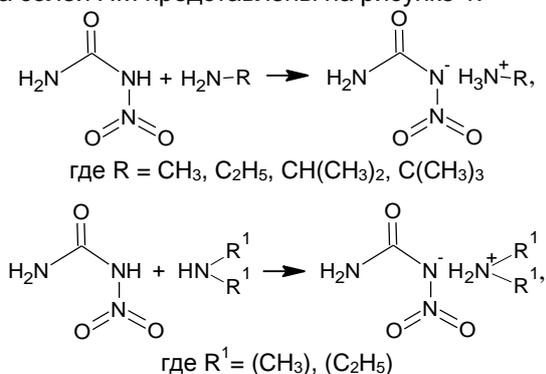


Рисунок 1 – Схемы синтеза солей НМ

Выход целевого продукта и температуры плавления образцов представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что синтезируемые соли получают в виде порошков, кроме диметиламинной соли НМ, которая сразу образуется в виде несмешивающейся жидкости с реакционной массой. Метиламинная, этиламинная и диэтиламинная соли НМ гигроскопичны и через некоторое время превращаются в жидкую консистенцию. Изопропиламинная соль НМ и *трет*-бутиламинная соль НМ устойчивы к действию атмосферной влаги и длительное время остаются сыпучими порошками.

На рисунке 2 приведен ИК-спектр изопропиламинной соли нитромочевины, ранее не описанной в литературе.

В таблице 2 приведены характеристические полосы колебаний ИК-спектра изопропиламинной соли нитромочевины (ИПНМ).

Таблица 1 – Выходы и свойства солей нитромочевины

Наименование соли	Выход, %	T _{пл} , °С	Примечание
Метиламинная соль НМ	72,0	75÷81	порошок, гигроскопичный
Этиламинная соль НМ	80,0	69÷81	порошок, гигроскопичный
Изопропиламинная соль НМ	60,4	138÷145	порошок
t-бутиламинная соль НМ	80,0	111÷112	порошок
Диэтиламинная соль НМ	76,7	75÷79	порошок, гигроскопичный
Диметиламинная соль НМ	–	–	жидкость

Таблица 2 – ИК-спектр ИПНМ

Наименование	ИПНМ (cm ⁻¹)
Валентные колебания свободной и ассоциированной Н-связи амидной (H ₂ N–) и нитрамидной (H–N=) групп	3407, 3357, 3220
Асимметричные и симметричные валентные колебания CH ₃ – группы	2981, 2967, 2872
C=O валентные колебания в связанных амидах	1651 (с.)
Деформационные колебания ассоциированной Н-связи амидной (H ₂ N–) и нитрамидной (H–N=) групп	1600
Асимметричные колебания N–NO ₂	1554
C–H асимметричные деформационные колебания в –CH ₃ и –CH=	1465, 1454
Характеристический дублет –CH=(CH ₃) ₂	1366, 1337
Симметричные колебания N–NO ₂	1302
Валентные колебания C–N связи	1183, 1126
NO ₂	853
Деформационные колебания ассоциированной Н-связи амидной (H ₂ N–) и нитрамидной (H–N=) групп	938, 781, 617, 594

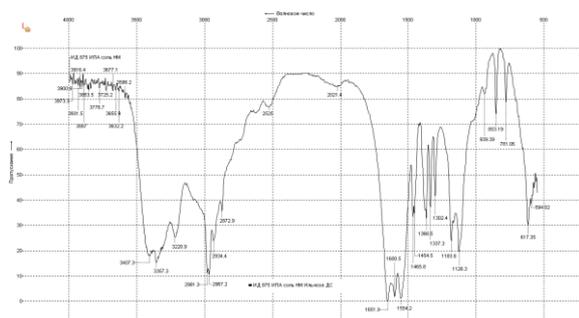
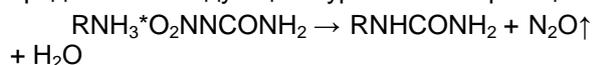


Рисунок 2 – ИК-спектр изопропиламинной соли нитромочевины

ИК-спектр образца ИПНМ представлен на рисунке 2, в котором присутствуют характерные для нитромочевины характеристические колебания (таблица 2). 3407, 3357 см⁻¹ – широкий сильный дублет, относящийся к валентным колебаниям NH₂ группы, а 3220 относится к ассоциированной Н-связи нитраминной природы. Широкая полоса на 1600 см⁻¹ говорит о смешанном значении деформационных колебаний ассоциированной Н-связи амидной (–NH₂) и нитраמידной (Н–N=) групп, который имеются при 938, 781, 617, 594 см⁻¹. Полосы при 2981, 2967, 2872 см⁻¹ относятся к асимметричным и симметричным валентными колебаниями СН₃-группы. Полосы 1465 и 1454 см⁻¹ относятся к асимметричным деформационным колебаниям метиновой и метильной группам. К скелетным колебаниям С–N связи относят следующие полосы: 1183, 1126 см⁻¹. Функциональная группа –СН(СН₃)₂ имеет деформационные колебания, характеристический дублет на 1366 см⁻¹ и 1337 см⁻¹. Сильная полоса 1651 см⁻¹ говорит о С=О валентных колебаниях в связанных амидах. Полосы 1554 и 1302 см⁻¹ можно отнести к асимметричным и симметричным колебаниям N–NO₂.

При хранении образцов солей нитромочевины в течение одного месяца было обнаружено, что некоторые полученные соли разложились. Продуктами реакции оказались соответствующие производные мочевины (идентифицировано ИК-спектроскопией). Например, метиламинная соль НМ превращается в метилмочевину, этиламинная соль НМ – в этилмочевину, а диэтиламинная соль НМ – в диэтилмочевину.

Синтез алкил- и диалкилмочевин можно представить следующими уравнениями реакции:



где R = H, CH₃, C₂H₅.



где R¹ = CH₃, C₂H₅.

Выходы получаемых продуктов (алкилмочевин) находятся на высоком уровне 80-90 %.

Особенностью данного превращения является то, что реакция разложения исходного вещества и образования нового происходит в твердом состоянии. При этом эквимолярно выделяющийся алкиламин (аммиак) замещает нитраминную группу. В связи с этим можно предположить, что соли нитромочевин разлагаются по механизму топохимической реакции.

В литературе факт протекания топохимической реакции для солей нитромочевин не описан. В связи с этим нами были проведены исследования по разложению аммониевой соли НМ в различных растворителях, взятых для изоляции исследуемого продукта от атмосферной влаги, которая может выступать катализатором нуклеофильной реакции для подтверждения протекания топохимической реакции. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Образование мочевины из АНМ в различных растворителях

№	Наименование	Выход мочевины, %	Диэлектрическая проницаемость, ε
1	ДМСО	96,0	49,0
2	ДМФА	95,0	36,7
3	Ацетонитрил	42,4	36,2
4	Этанол	88,5	24,3
5	*Ацетон	87,0	20,7
6	Изопропанол	71,3	18,3
7	ТБФ	69,0	8,29
8	**Дихлорметан	0,0	8,9
9	1,4-Диоксан	0,0	2,21
10	Гексан	0,0	1,89

Примечание: температура реакции 60 °С (* – 56 °С, ** – 40 °С), время реакции 8 ч.

Из таблицы 2 прослеживается следующая закономерность, что разложение АНМ зависит от природы растворителя, характеризующейся его показателем диэлектрической проницаемости. Чем он больше, тем выше выход получаемого продукта (мочевины). Исключением из этой закономерности является ацетонитрил. При высоком показателе диэлектрической проницаемости (36,2) выход мочевины за 8 часов реакции составляет всего 42,4 %. Так же видно, что в хлористом метиле, диоксане и гексане, при низком показателе диэлектрической проницаемости

мости, реакция не протекает и АНМ возвращается в неизменном виде. В случае использования воды АНМ разлагается нацело, без образования мочевины. Исходя из этого, можно сделать следующий вывод, что разложение аммониевой соли нитромочевины в органических растворителях зависит прежде всего, от природы растворителя. Чем ниже значение диэлектрической проницаемости растворителя, тем выше устойчивость аммониевой соли нитромочевины в этом растворителе. В связи с этим не следует считать, что разложение АНМ подчиняется законам топохимической реакции.

Кроме того, нельзя данное разложение отнести и к реакциям катализируемым водой, так как под слоем абсолютно сухого ТБФ мочевины образуется с 69 % выходом. Вероятно, что данный процесс разложения АНМ является более сложным и относится к внутримолекулярной перегруппировке и зависит от природы окружающей среды.

Схема химических превращений АНМ представлена на рисунке 3.

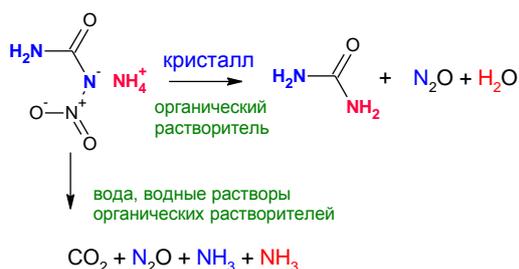


Рисунок 3 – Схема химических превращений АНМ

Следует отметить, что изопропиламинная соль нитромочевины и *трет*-бутиламинная соль динитромочевины (ТБАНМ) являются достаточно стабильными продуктами и могут храниться длительное время (более одного года) при комнатных условиях, но при повышенной влажности и температуре (выше 60 °С), превращаются в соответствующие алкилмочевины. Поэтому необходимо было провести исследования устойчивости (разложения) ТБАНМ в растворителях при повышенных температурах и установить возможность её превращения в *трет*-бутилмочевину.

Результаты исследований получения *трет*-бутилмочевины в органических растворителях представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Получение *трет*-бутилмочевины в различных растворителях

Наименование растворителя	Выход %	Температура реакции, °С	Диэлектрическая проницаемость, ε
Ацетонитрил	51	60	36,2
Этанол	72	60	24,3
Ацетон	75	56	20,7
Изопропанол	71	60	18,3
Дихлорметан	0	40	8,9
Хлороформ	0	60	4,7
Диоксан	0	60	2,21
Гексан	0	60	1,89

Примечание: время реакции 8 ч.

Из таблицы 3 видно, что *трет*-бутилмочевина не образуется при нагревании в таких растворителях как: дихлорметан, хлороформ, диоксан, гексан, имеющих низкий показатель диэлектрической проницаемости (от 1,89 до 8,9). Данная закономерность хорошо совпадает с результатами исследований получения мочевины из аммониевой соли нитромочевины (таблица 2). Также совпадает и исключение из закономерности высокого выхода от диэлектрической проницаемости для ацетонитрила. В данном случае выход достаточно низкий (51 %) по сравнению с другими исследуемыми растворителями. Из таблицы 3 видно, что были получены очень близкие значения по выходу целевого продукта в растворителях этанол, ацетон и изопропанол. И если сравнивать их показатели диэлектрической проницаемости, то видно, что они примерно близки и находятся в одних пределах, что подтверждает данную закономерность.

Общая методика получения мочевины и *трет*-бутилмочевины в растворителях, из исходных соединений АНМ и ТБАНМ, представлена ниже:

– В коническую колбу объемом 100 мл приливают 50 мл растворителя и присыпают 3 г АНМ (ТБАНМ). Содержимое колбы выдерживают в течение 8 ч с обратным холодильником при температуре 60 °С. Перемешивание осуществляют с помощью магнитной мешалки со скоростью вращения 50 об/мин. По окончании выдержки массу охлаждают, растворитель удаляют на роторном испарителе. Полученный осадок сушат при комнатной температуре в вытяжном шкафу до постоянного веса. Далее осадок взвешивают и анализируют с помощью ИК-

спектроскопии для подтверждения структуры соединения (рисунок 4 и 5). ИК-спектры образцов анализировали в таблетках с KBr, записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801.

ИК-спектр образца мочевины представлен на рисунке 4, на котором видно, что присутствуют характерные для аминогруппы характеристические колебания – это широкие сильные полосы на длине волны 3437 и 3345 см^{-1} .

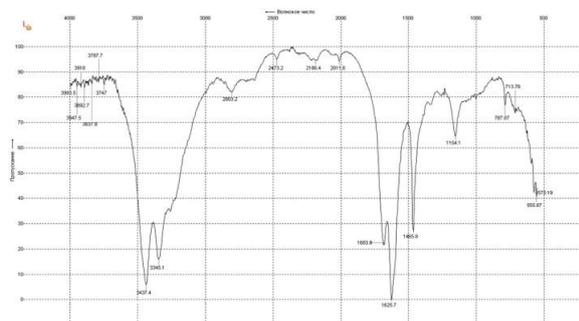


Рисунок 4 – ИК-спектр мочевины из АНМ

Полоса поглощения при 1680 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям карбонильной группы в амидах (полоса амид I – свободная форма), а при 1625 см^{-1} относится к деформационным колебаниям аминогруппы (полоса амид II – ассоциированная форма), при 1455 см^{-1} к полосе амид II (свободная форма), при 787 см^{-1} и 713 см^{-1} относятся к Н–Н связи. Поглощение при 1154 см^{-1} соответствует колебаниям С–N связи.

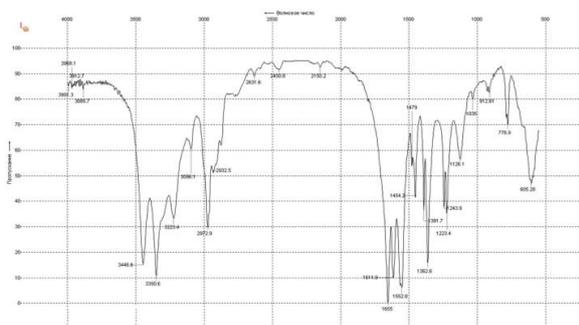


Рисунок 5 – ИК-спектр трет-бутилмочевины из ТБАНМ

ИК-спектр образца трет-бутилмочевины представлен на рисунке 5, в котором присутствуют характерные для аминогрупп ($-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$) характеристические колебания – это широкие сильные полосы 3446 см^{-1} и 3350 см^{-1} . Длина волны 3350 см^{-1} больше соответствует колебаниям ассоциированной форме вторичного амина (Н–N=). Полосы поглощения на 3223 см^{-1} и 3096 см^{-1} соответствуют ассоциированным как внутренним, так и межмолекулярным водородным связям. 2962 см^{-1} и

2932 см^{-1} относятся к колебаниям водорода метильной группы. Полоса при 1655 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям карбонильной группы в амидах (полоса амид I ассоциированная форма), 1614 см^{-1} относится к деформационным колебаниям аминогруппы (полоса амид II свободная форма), при 1552 см^{-1} и 1454 см^{-1} к полосе амид II (ассоциированная форма), а 776 см^{-1} и 605 см^{-1} относятся к Н–N связи. Полоса поглощения при 1126 см^{-1} соответствует колебаниям С–N связи. Функциональная группа $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ имеет деформационные колебания характеристический дублет на 1391 см^{-1} и 1362 см^{-1} и скелетное колебание на 1243 см^{-1} и 1223 см^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан новый метод получения в органическом растворителе алкил- и диалкилмочевин из соответствующих алкил- и диалкил- солей нитромочевины. Выход зависит от природы органического растворителя, чем выше показатель диэлектрической проницаемости органического растворителя, тем выше конверсия алкиламинных солей НМ в алкилмочевины. Так, например, аммониевая соль нитромочевины в диоксане, дихлорметане и гексане хранится устойчиво без разложения, а в водных органических растворах разлагается нацело до газообразных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Il'yasov S. G., Sakovich G. V., Lobanova A. A. // Propellants Explosives Pyrotechnics. – 2013. – 3, 38. – P. 327.
2. Ильясов С. Г., Лобанова А. А., Попов Н. И., Сатаев Р. Р. // Журнал органической химии. – 2002. – V. 38. – P. 1739.
3. Ильясов Д. С., Ильясов С. Г., // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 15–19.
4. Ильясов С. Г., Чикина М. В., Толстикова Т. Г. Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 9–12.
5. Shiino K, J. Ind. Explos. Soc. Japan. – 1960. – V. 21, № 6. – P. 351–357.
6. Ильясов С. Г., Чикина М. В. Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 11–13.
7. Shiino K, J. Ind. Explos. Soc. Japan. – 1968. – V. 29, № 5. – P. 343–346.

Ильясов Д.С. – ведущий инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)301980. Dimitrus1982@yandex.ru.

Ильясов С.Г. – д.х.н., заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, ИПХЭТ СО РАН, ilysov@ipcet.ru, тел.: (3854)305937.