

НОВОЕ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА ИЗОПРОПИЛБРОМИДОМ

кова Н.И., Керусов В.М. // Химия гетероциклических соединений. – 1970. – № 2. – С. 265-268; j) Терпигорев А.Н., Щербинин М.Б., Базанов А.Г., Целинский И.В. // ЖОрХ. – 1982. – 18. – С. 463; k) Остапкович А.М., Кофман Т.П., Лисицина Л.В., Певзнер М.С. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1979. – Т. XXII, № 4. – С. 402-406; l) Кофман Т.П., Карцева Г.Ю. // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, вып.5. – С. 744-754; m) Семенов В.В., Уграк Б.И., Шевелев С.А., Канищев М.И., Баршников А.Т., Файнзильберг А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 8. – С. 1827; n) Гареев Г.А., Кириллова Л.П., Шульгина В.М., Бузилова С.Р., Вологодина Л.П., Верещагин Л.И. // ЖОрХ. – 1988. – Т. XXIV, вып. 10. – С. 2221-2226; o) Сараев В.В., Канакина Т.П., Певзнер М.С., Голод Е.Л., Уграк Б.И., Качала В.В. // Химия гетероциклических соединений. – 1996. – № 8. – С. 1078-1087; p) Сараев В.В., Голод Е.Л. // ЖОрХ. – 1997. – Т. 33, вып. 4. – С. 629-632; q) Кофман Т.П., Карцева Г.Ю. // ЖОрХ. – 2000. – Т. 36, вып. 6. – С. 899-905; r) Твердохлебов В.П., Целинский И.В., Васильева Р.Ю. // ЖОрХ. – 1978. – Т. XIV, вып. 5. – С. 1056-1059.

3. Суханов Г.Т., Лукин А.Ю. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазолов с алкилирующими

агентами. 1. Алкилирование в присутствии щелочи // Химия гетероцикл. соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020-1025.

4. Круглик А.П., Лещев С.М., Рахманько Е.М., Бубель О.Н., Асратян Г.В. // Журнал прикладной химии.– 1991. – № 64. – С. 1721.

5. а) Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. Алкилирование 4-нитро-1,2,3-триазола вторбутиловым спиртом // Ползуновский вестник. – 2010.– № 3. – С. 12–14; б) Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В., Суханова А.Г. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами 9. Новое в реакции взаимодействия 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолат-анионов с диэтилсульфатом // Химия гетероциклических соединений. – 2012. – № 9. – С. 1438-1444.

6. Кофман Т.П. Гетерилирование 3-R¹-5-R²-1,2,4-триазолов производными 3,5-динитро-1,2,4-триазола // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, вып. 8. – С. 1217-1227.

7. Кофман Т.П., Карцева Г.Ю., Наместникова В.И., Пакетина Е.А. 5-Амино-3-R-1,2,4-триазолы в реакции с производными 3,5-динитро-1,2,4-триазола // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34, вып. 7. – С. 1084-1090.

УДК 547.791.1 (083.744)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДСК ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛО-СОЛЬВАТОВ ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА С N-МЕТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Суханова А.Г., Вакутин А.Г., Бояринова Н.В.

В работе представлены результаты экспериментального исследования систем гексанитрогексаазаизовюрцитана с изомерными N-метил-3-нитро-1,2,4-триазиолами методом тепловой эквивалентности (неэквивалентности) путем определения тепловых эффектов в системе переменного состава. Проведен сравнительный анализ реакционной способности системы в зависимости от местоположения заместителя в N-метил-3-нитро-1,2,4-триазиолах. Показано, что из ряда изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазиолов в реакцию образования кристалло-сольватов с гексанитрогексаазаизовюрцитаном вступают только наиболее основные N(1)- и N(4)- замещенные производные 3-нитро-1,2,4-триазиола.

Ключевые слова: гексанитрогексаазаизовюрцитан, N-метил-3-нитро-1,2,4-триазиолы, кристалло-сольваты, основность

Проведенные ранее исследования по изучению взаимодействия гексанитрогексаазаизовюрцитана (ГАВ) с тротилом и другими азотсодержащими соединениями показали способность ГАВ к образованию сольватов различной структуры [1 - 4]. Для решения задачи был применен метод тепловой эквивалентности (неэквивалентности) [4], сводя-

щийся к определению тепловых эффектов в системе переменного состава.

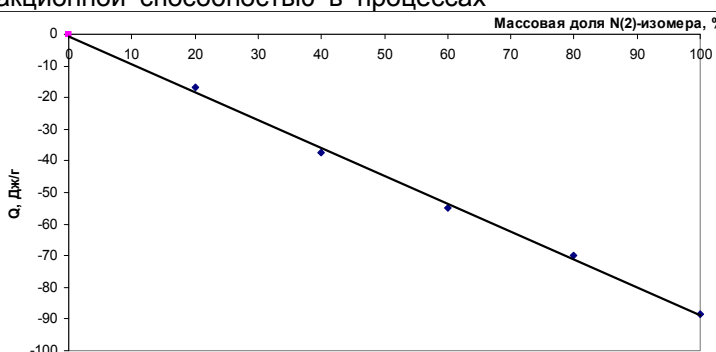
В работах [5, 6] показано, что нитротриазиолы образуют устойчивые комплексы с солями переходных металлов. Возможность образования, структура, устойчивость донорно-акцепторных комплексов или сольватов, в том числе с полициклическими нитроамина-

ми, непосредственно связана со строением молекулы нитротриазола как донора электронов.

Критерием оценки влияния строения нитротриазолов на свойства, реакционную способность с термодинамических и кинетических позиций, в том числе в реакциях комплексообразования, выступают взаимосвязанные характеристики гетероциклов: кислотно-основные свойства и нуклеофильность. Экстремальными характеристиками в ряду изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-замещенных производных 3-нитро-5-R-1,2,4-триазолов высоким дипольным моментом [7], наибольшей основностью [8] и, как следствие, повышенной реакционной способностью в процессах

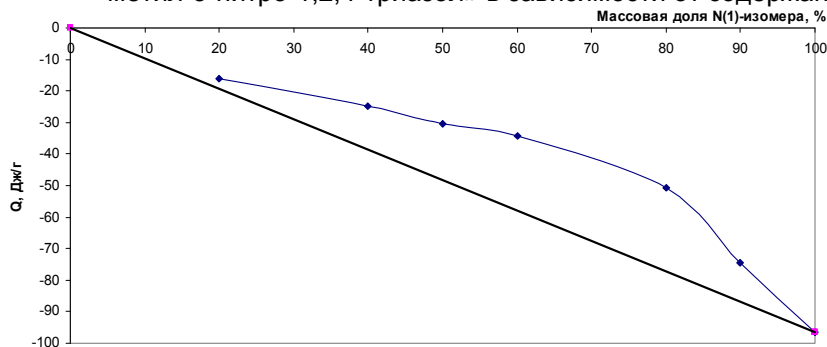
комплексообразования с солями переходных металлов [5] и кватернизации [9] обладает N(4)-изомер.

В данной работе изучено влияние основности и, как следствие, реакционной способности изомерных N-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях комплексообразования с ГАВ. Исследование образования кристаллосольватов проводили по аддитивности тепловых эффектов составу композиций в диапазоне концентраций от 100 % до 0 % на дифференциально-сканирующем калориметре фирмы «Mettler Toledo» в условиях линейного нагрева образца от 25 °С до 140 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота.



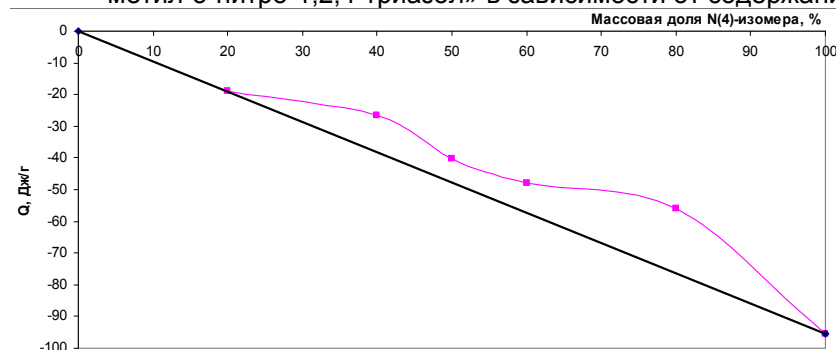
М.д.N(2) изомера, %	Q(ср), J/g
100	- 88,55
80	- 70,1
60	- 55,00
40	- 37,25
20	- 16,80

Рисунок 1 – Диаграмма изменения и значения тепловых эффектов в системе «ГАВ – N(2)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол» в зависимости от содержания N(2)-изомера.



М.д.N(1), %	Q(ср), J/g
100	- 96,62
90	- 74,64
80	- 50,79
60	- 34,36
50	- 30,56
40	- 24,95
20	- 15,92

Рисунок 2 – Диаграмма изменения и значения тепловых эффектов в системе «ГАВ – N(1)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол» в зависимости от содержания N(1)-изомера.



М.д.N(4), %	Q(ср), J/g
100	- 95,58
80	- 55,82
60	- 47,82
50	- 40,20
40	- 26,51
20	- 18,78

Рисунок 3 – Диаграмма изменения и значения тепловых эффектов в системе «ГАВ – N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол» в зависимости от содержания N(4)-изомера.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДСК ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛО-СОЛЬВАТОВ ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА С N-МЕТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Ранее было показано, что из трех изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакцию комплексообразования с солями переходных металлов не вступает только наименее основной 2-метил-3-нитро-1,2,4-триазол [5]. Аналогичные данные получены при исследовании расплава «ГАВ – N(2)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол».

В работах [1-4] было показано, что при отсутствии взаимодействия между компонентами все точки ложатся на прямую, проведенную от 0 % до 100 % содержания плавкого компонента. В случае же наличия какого-либо взаимодействия в системе будет наблюдаться отклонение от прямой в ту или иную сторону в зависимости от характера тепловых эффектов протекающих процессов.

Исходя из вышесказанного, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии взаимодействия N(2)-метил-3-нитро-1,2,4-триазола с ГАВ (рисунок 1). При увеличении основности N-метил-3-нитро-1,2,4-триазола наблюдается трансформация

тепловых эффектов в смесях ГАВ с N(1)-метил-3-нитро-1,2,4-триазолом, что свидетельствует о сложных фазовых превращениях в системе. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2, где указано содержание изомерного N(1)-метил-3-нитро-1,2,4-триазола в исследуемой системе и приведены значения в пике поглощения тепла Q.

Повышенная реакционная способность в процессах образования кристалло-сольватов зафиксирована при исследовании системы «ГАВ – N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол», содержащей наиболее основной из изомерных производных N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол (рисунок 3).

На рисунке 4а представлена термограмма плавления индивидуального N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазола.

При получении расплава путем прогрева механических смесей ГАВ с N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазолом в ячейке термоанализатора также наблюдается трансформация тепловых эффектов.

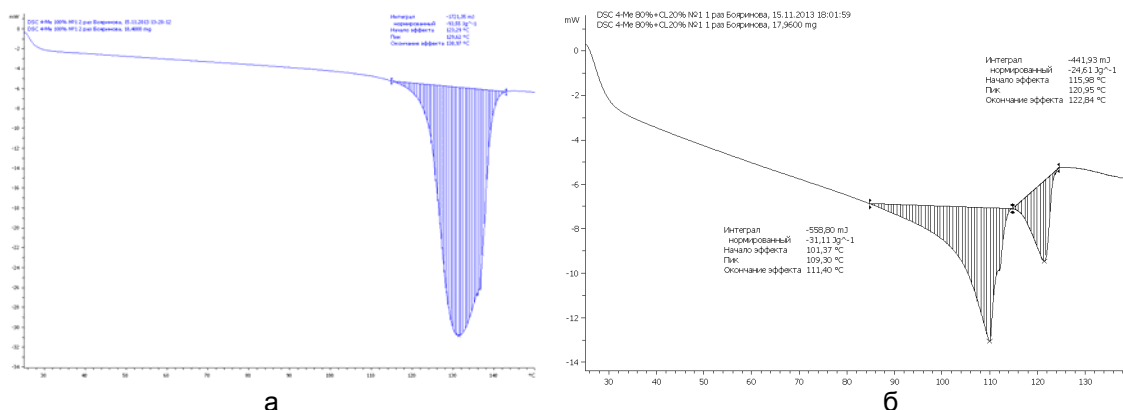


Рисунок 4 – Диаграмма ДСК индивидуального N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол и смеси «ГАВ – N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазол» в соотношении 20 / 80.

На термограмме фиксируются два тепловых эффекта, свидетельствующих о наличии взаимодействия между компонентами системы и приводящего к образованию кристалло-сольватов или эвтектики (рисунок 4б).

Таким образом, показано, что из ряда изомерных N(1)-, N(2)- и N(4)-метил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакцию образования кристалло-сольватов с ГАВ вступают только наиболее основные N(1)- и N(4)-замещенные производные 3-нитро-1,2,4-триазола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бояринова Н.В. Исследование растворимости CL-20 в различных связующих // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы докл. IV научно-технической конференции моло-

дых ученых. – Бийск, 27-28 сентября 2012 г. – С.96 – 104.

2. Комаров В.Ф., Калмыков П.И., Бояринова Н.В., Сидоров К.А. Исследование растворимости CL-20 в тротиле // Ползуновский вестник. – № 4-1. – 2010. – С. 85-88.

3. Комаров В.Ф., Попок Н.И, Сакович Г.В. Принципы построения и реализации работы взрыва композиционных взрывчатых материалов // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: К 10-летию Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН: сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука, 2011. – С. 166 – 193.

4. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Бояринова Н.В., Калмыков П.И., Бычин Н.В. Взаимодействие CL-20 с расплавами взрывчатых веществ // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2008. – № 4. – С. 79 – 83.

5 Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Григорьев Ю.В. Комплексообразование N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с дигидратом хлорида меди (II) // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 61-64.

6 Degtyarik M.M., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Voitekhovich S.V., Sukhanov G.T., Grigoriev Yu.V. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-nitro-1,2,4-triazole and its complexes with copper (II) chloride and copper (II) perchlorate // Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie. – 2012. – P. 950-956.

7. Ивашкевич О.А., Вадим Э. Матулис, Элькинд П.Д., Гапоник П.Н., Суханов Г.Т., Суханова А.Г. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе и относительные устойчивости таутоме-

ров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола: квантово-химическое исследование // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – №1. – С. 83-94.

8. Багал Л.И., Певзнер М.С. Гетероциклические нитросоединения IV. Кислотно-основные свойства нитропроизводных 1,2,4-триазола // Химия гетероциклических соединений. – № 4. – 1970. – С. 558 – 562.

9. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К. Региоселективное N-трет-бутилирование 4-п-пропил- и 4-изо-пропил-3-нитро-1,2,4-триазолов в кислотной среде // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 64-66.

УДК 541.8, 621.371

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Романов А.Н.

На примере Na_2CO_3 и NaCl исследовано в микроволновом диапазоне влияние ионной гидратации на диэлектрические свойства водных растворов минеральных солей. Разработан новый подход для оценки чисел гидратации.

Растворение минеральных солей в воде приводит к существенному изменению внутренней структуры жидкости, в результате образования вокруг ионов внутренней (ближней) и внешней (дальней) гидратных оболочек, состоящих из молекул воды. Объемные доли и свойства этих оболочек, рассматриваемых как отдельные фазы, определяются строением гидратированного раствора и структурой растворителя [1, 2].

Влияние ионной гидратации на комплексную диэлектрическую проницаемость (КДП) раствора, наиболее заметное в микроволновом диапазоне, зависит от типа соли и проявляется неодинаковым образом для действительной ε' и мнимой ε'' частей КДП [3, 4].

При малых массовых концентрациях S соли, когда в растворе имеются достаточные для образования гидратных оболочек количества свободной воды, на зависимости $\varepsilon'(S)$ наблюдается резкий спад ε' , связанный с диэлектрическим насыщением молекул воды в ближних гидратных оболочках катионов и анионов [5]. Дальнейшее увеличение S ведет к перераспределению молекул воды в гидратных оболочках ионов, что сопровождается уменьшением наклона зависимости $\varepsilon'(S)$. Величина ε'' с увеличением S возрастает нелинейным образом, что связано с увеличением

ионной проводимости раствора, возникающей при появлении в воде ионов растворенных солей.

Анализ экспериментальных данных, приведенных в работе [6], показал, что с ростом S значения показателей преломления n и поглощения k, связанных с КДП соотношением $\sqrt{\varepsilon} = n + i \cdot k$, возрастают нелинейным образом, причем на зависимостях n(S) и k(S) выделяются три области концентраций, в которых наблюдается изменение поведения диэлектрических свойств растворов.

В продолжение этих исследований, в данной работе для изучения влияния на диэлектрические свойства раствора структурных изменений, происходящих при гидратации ионов молекулами воды, использовали величину N_B , представляющую собой число молекул H_2O , приходящихся в растворе на единицу молекулярной массы безводной соли, и определяемую по следующей формуле:

$$N_B = \frac{1}{S \cdot q_B},$$

где $S = M_C/M_B$, $q_B = m(\text{H}_2\text{O})/m_C$ – численный коэффициент, определяемый из отношения атомных масс молекул воды $m(\text{H}_2\text{O})$ и соли m_C , $M_B = M_P - M_C$, — масса воды в растворе, M_P , M_C – массы раствора и безводной соли, измеренные путем взвешивания на аналити-