

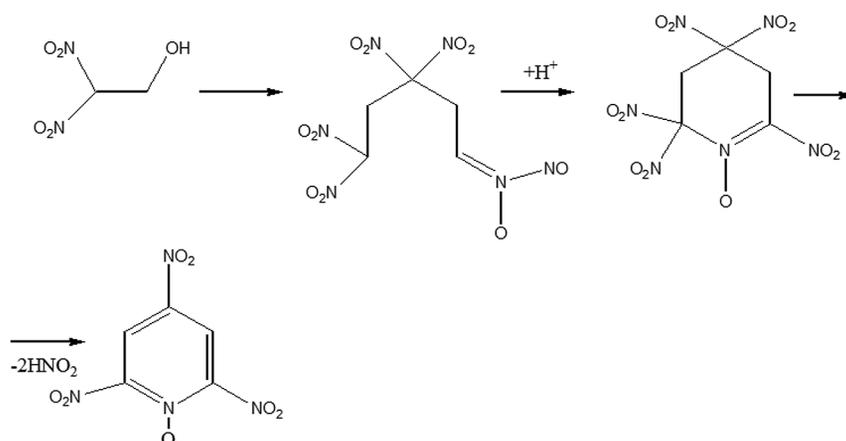
ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ ГОМИНАЛЬНО-АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ КАЛИЕВОЙ СОЛИ ДИНИТРОЭТАНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНВОДОРОДОВ

Г.И. Сабирова, Г.Д. Сатунина, Д.Д. Бармин, Е.С. Петров, Т.Н. Собачкина

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Обоснование. Исследования в области энергоемких веществ мы начали с поиска наиболее оптимального метода получения этого продукта. За основу синтеза была взята циклизация калиевой соли динитроэтанол в разбавленной серной кислоте [1].

Багал и Целинский с сотрудниками, подробно изучавшие этот процесс предложили следующую схему получения 2,4,6-тринитро-N-окиси пиридина:



2,4,6-тринитро-N-окись пиридина получается щелочным нитрованием нитрометанатетранитрометаном, в присутствии карбоната калия получается смесь калиевых солей динитрометана и тринитрометана. После взаимодействия с 40 % водным формалином образуется калиевая соль динитроэтанол. Следующая стадия процесса — циклизация (в слабнокислом растворе серной кислоты, pH = 1–2). Основная сложность заключается в стадии циклизации калиевой соли динитроэтанол в 2,4,6-тринитро-N-окиси пиридина, где выход конечного продукта не превышает 34 % [2].

В связи с этим нами проводились исследования по циклизации калиевой соли динитроэтанол и поиску оптимальных условий, дающих максимальный выход конечного продукта.

Цель — изучить процесс циклизации калиевой соли 1,1-динитроэтанол в различных кислых средах, а также влияние их концентрации, температуры и времени выдержки реакционной массы.

Методы. Анализ исследований в этой области и наши работы позволили предположить, что конденсация калиевой соли динитроэтанол в 2,4,6-тринитро-N-окись пиридина идет лишь при определенных концентрациях (pH) серной кислоты. Диапазон концентраций серной кислоты был выбран от 0,5 до 5 % (pH = 1–2).

Далее нами изучалось влияние температуры и времени выдержки реакции на выход целевого продукта. При каждой температуре давалась выдержка 10 мин, затем реакционную массу охлаждали до 50 °С и фильтровали продукт. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Время выдержки реакции варьировалась от 5 мин до 24 ч. После часа выдержки при температуре 70 °С количество продукта в реакционной массе снижалось (порядка 33 %) (табл. 2).

Низкий выход и особенности процесса циклизации заставили попробовать в качестве среды для циклизации различные кислоты.

Так, при использовании в качестве среды водного раствора 5 % соляной кислоты ($t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) была получена 4-хлор-2,6-динитро-N-окись пиридина с практическим выходом 37–38 %.

Благоприятной средой является трифторуксусная кислота. Обладая высокой кислотностью, она является более мягкой средой и могла быть вполне опробована для проведения циклизации калиевой соли динитроэтанола [3].

Таблица 1. Зависимость процесса образования 2,4,6-тринитро-N-окиси пиридина от температуры реакционной массы

№ опыта	Температура реакционной массы, $^{\circ}\text{C}$	Выход продукта, %
1	40	5
2	50	15
3	60	38
4	70	51
5	80	39
6	90	22

Таблица 2. Зависимость образования 2,4,6-тринитро-N-окиси пиридина от времени выдержки реакционной массы

№ опыта	Время выдержки при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$	Выход продукта
1	5 мин	51 %
2	30 мин	38 %
3	2 ч	28 %
4	1 сут	11,3 %

Результаты. Таким образом, наиболее оптимальными условиями процесса являются: концентрация серной кислоты 1,8–3,0 %, температура $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки 5–10 мин. При концентрации трифторуксусной кислоты, равной 4,8 %, происходит циклизация калиевой соли динитроэтанола в 2,4,6-тринитро-N-окиси пиридина с выходом 10 %.

Выводы. Изучено влияние различных кислотных сред, их концентрации, температуры и времени выдержки реакционной массы на процесс циклизации калиевой соли 1,1-динитроэтанола до 2,4,6-тринитро-N-окиси пиридина с возможно большим практическим выходом конечного продукта.

Ключевые слова: циклизация; пиридин; серная кислота; хлорная кислота; трифторуксусная кислота; калиевая соль динитроэтанола.

Список литературы

1. Деметьева Д.И., Кононов И.С., Мамашев Р.Г., Харитонов В.А. Введение в технологию энергонасыщенных материалов. Бийск: БТИ, 2009. 254 с.
2. Тимошенко Л.В., Сарычева Т.А. Гетероциклические соединения: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. 86 с.
3. Петров М.Л. Карбоновые кислоты: учебное пособие. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2010. 38 с.

Сведения об авторах:

Гузель Ильдаровна Сабирова — студентка, группа 1171-51, факультет энергонасыщенных материалов и изделий; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: guzeel.sabirova769@yandex.ru

Галина Дмитриевна Сатунина — студентка, группа 1171-51, факультет энергонасыщенных материалов и изделий; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: satuninagalina@yandex.ru

Денис Дмитриевич Бармин — студент, группа 1171-51, факультет энергонасыщенных материалов и изделий; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: denis.barmin@gmail.com

Тамара Николаевна Собачкина — научный руководитель, кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: t.soba4kina@yandex.ru

Евгений Сергеевич Петров — научный руководитель, кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: espetrov@mail.ru