



6. Козак, Г.Д. Исследование зависимости скорости детонации вспененных алюмотола и тротила от плотности заряда/ Г.Д. Козак, Б.Н. Кондриков, А.И. Сумин// ФГВ, т.34, №4, 1998.- С. 88-93.
7. Гоголя, М.Ф. Механическая чувствительность и параметры детонации алюминизированных ВВ/ М.Ф. Гоголя, М.Н. Махов, А.Ю. Долгобородов, М.А. Бражников, В.И. Архипов, В.Г. Щетинин// ФГВ, т.40, №4, 2004. - С. 82-95.
8. Гоголя, М.Ф. Скорость детонации композиции БТНЭН/Al / М.Ф. Гоголя, М.Н. Махов, М.А. Бражников, А.Ю. Долгобородов// ФГВ, т. 42, №4, 2006. с. 125-130.
9. Давыдов, В.Ю. Экспериментально-теоретическое исследование процесса окисления алюминия в детонационной волне/ В.Ю. Давыдов, А.М. Гришкин, И.И. Феодоритов// ФГВ, т.28, №5, 1992. - С. 124-128.
10. Хотин, В.Г. Результаты рентгенофазного анализа продуктов взрыва алюмосодержащих взрывчатых смесей/ В.Г. Хотин, А.Н. Цвигунов, А.С. Красиков//Проблемы энергетических материалов: Сб. трудов Всерос. н.-т. конференции Успехи в специальной химии и химической технологии. Часть 2. Москва. 2002.- С. 197-201.
11. Sumin, A.I. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package/ A.I. Sumin, V.N. Gamezo, B.N. Kondrikov, V.M. Raikova//Trans. of the 11-th (Int.) Detonation Symp., Snowmass, Colorado, USA, August 31-September 4, 1998, Bookcomp, Ampersand, 2000. - P. 30-35.
12. Веприкова, А.А. Термодинамический расчет параметров детонации смесей взрывчатых веществ с алюминием/ А.А. Веприкова, В.М. Райкова// Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. трудов. Том XXI, №4. – 2007. - С. 84-88.
13. Hobbs, M.L. Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured C-J properties/ M.L. Hobbs, M.R. Baer//Proc. Tenth Int. Detonation Symp., Boston: ONR 33395 – 12, 1993. -P. 409-418.
14. Mader, C.L. Numerical modeling of detonations. Univ. of California Press., Los Angeles. CA, 1979.

УДК 547.525, 547.546

Е.В. Веселова, К.Д. Старостин, Джо Мин Мьат, Зо Мин Тхун, В.Л. Збарский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В РЯДУ ТРИНИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

At research vicarious nucleophilic substitution of hydrogen of some 2,4,6-trinitrophenyl compounds with 4-amino-1,2,4-triazole in the presence of sodium methoxyde in Me_2SO simultaneous course of competing reaction of replacement of activated substitute was revealed. 4-(2,4,6-Trinitrophenyl)amino-1,2,4-triazoles and polyamino trinitrobenzene derivatives are formed. Current research analyzes the influence of the nature of the substitute on the speed and direction of reaction.

При исследовании викариозного нуклеофильного замещения водорода в некоторых 2,4,6-тринитрофенильных соединениях 4-амино-1,2,4-триазолом в среде ДМСО в присутствии метилата натрия обнаружено одновременное протекание конкурирующей реакции замещения активированной группы. Образуются 4-(2,4,6-тринитрофенил)амино-1,2,4-триазолы и полиаминопроизводные тринитробензола. Рассмотрено влияние природы заместителя на скорость и направление реакции.



Первые сообщения о прямом аминировании нитроаренов гидроксиламином в присутствии основания появились более 120 лет назад [1], позже за этим типом реакций закрепилось название *викариозного нуклеофильного замещения* (vicarious nucleophilic substitution, VNS) [2]. В конце 80-х годов Катрицкий осуществил аминирование нитроариллов 4-амино-1,2,4-триазолом [3,4].

Сведения об аминировании тринитроароматических соединений крайне ограничены. В основном рассматривается аминирование 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и 2,4,6-тринитроанилина (ТНА), приводящее к 1,3-диамино- и 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензолу (ДАТБ и ТАТБ). Митчелл с сотрудниками [5,6,7] исследовали взаимодействие ТНБ и ТНА с различными аминирующими агентами (триметилгидразиний йодид, гидроксиламин и его производные, 4-амино-1,2,4-триазол) и показали, что использование 4-аминотриазола в мягких условиях приводит к высокому выходу продуктов аминирования. Описано также взаимодействие 2,4,6-тринитротолуола [6] и 2,4,6-тринитрофенола [8] с триметилгидразиний йодидом или 4-амино-1,2,4-триазолом.

В настоящей работе изучено взаимодействие тринитроароматических соединений с 4-амино-1,2,4-триазолом (4-АТА). Реакции проводили при комнатной температуре в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии или в отсутствие основания – метилата натрия.

При действии избытка 4-АТА и метилата натрия на N-метил-N,2,4,6-тетранитроанилин (**I**) при комнатной температуре было получено с выходом 71% соединение (**II**), идентифицированное нами как 4-(3,5-диамино-2,4,6-тринитрофенил)амино-1,2,4-триазол (схема 1).

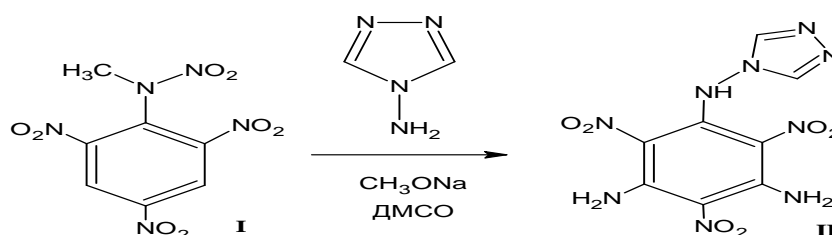


Схема 1. Взаимодействие тетрила с 4-АТА

Действие 4-АТА на 2,4,6-тринитрохлорбензол в среде ДМСО (в отсутствие метилата натрия) при нагревании до 60°C привело к образованию 4-(2,4,6-тринитрофенил)амино-1,2,4-триазола (**III**) в качестве основного продукта. Если после завершения реакции, не выделяя (**III**) из реакционной смеси, добавить к раствору метилат натрия и выдержать смесь несколько часов при комнатной температуре, продуктом реакции становится соединение (**II**) (схема 2).

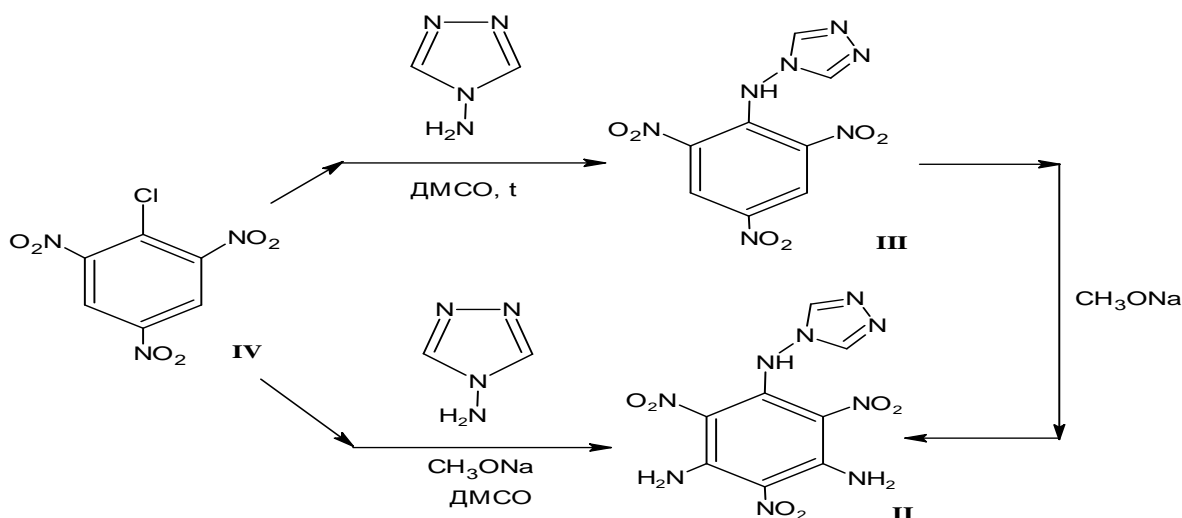


Схема 2. Взаимодействие 2,4,6-тринитрохлорбензола с 4-АТА

Нитрогруппы в тринитрохлорбензоле оказывают сильное активирующее влияние, как на атом галогена, так и на незамещенные атомы водорода. 4-Амино-1,2,4-триазол в присутствии сильного основания атакует тринитрохлорбензол как по незамещенному углеродному атому, так и по углероду ароматического ядра, связанному с галогеном. При этом имеют место две конкурирующие реакции – ароматическое нуклеофильное замещение галогена на аминотриазольный фрагмент, и VNS, протекающее по схеме с отщеплением триазола. Ранее описаны примеры замещения активированного заместителя в полинитроароматических соединениях на 4-АТА – замещение хлора в тринитрохлорбензоле и замещение фтора в 3,5-диамино-2,4,6-тринитрофторбензоле [9]. Подобная реакция протекает и при аминировании нитроароматических соединений тиамидами [10].

Ранее Макоша [11,12] показал, что в мононитрогалогенбензолах скорость реакции ВНС выше, чем скорость замещения галогена, даже фтора.

Используя ТСХ, мы обнаружили, что при присыпании метилата натрия к раствору эквимольных количеств (IV) и 4-АТА в ДМСО (соотношение IV : 4-АТ : CH₃ONa = 1:1:2 моль соответственно) при комнатной температуре уже в начале дозировки основания появляется соединение (III). Постепенно его концентрация увеличивается, а продукты аминирования не обнаруживаются. Из реакционной смеси выделен (III) с выходом 67%.

Взаимодействие 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина (V, ГНДФА) с 4-АТА и метилатом натрия в ДМСО при комнатной температуре и соотношении компонентов 1:10:20 (моль) привело к образованию смеси продуктов, из которой был выделен основной продукт 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол (VI, ТАТНБ).

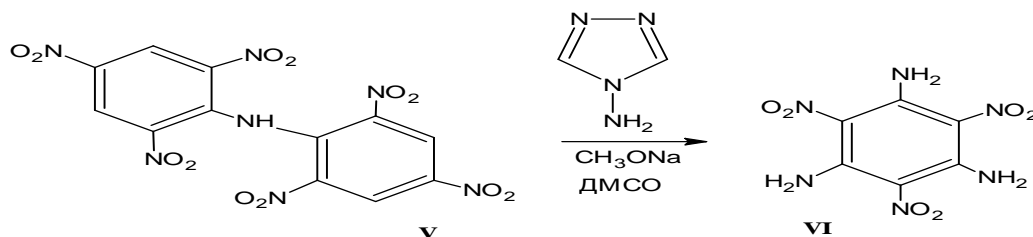


Схема 4. Образование ТАТНБ из ГНДФА.



Следовательно, при взаимодействии ГНДФА с 4-аминотриазолом происходит замещение не только водорода, но и аминогруппы, расположенной между фенильными кольцами, что ведет к разрушению биарильной структуры и образованию аминопроизводных тринитробензола и пикриламиготриазолов.

Экспериментальная часть. ИК-спектры снимали на приборе Thermo Nicolet 360 FT IR в таблетках KBr, спектры ЯМР на приборе Bruker AC 200 в среде ДМСО d-6 и CDCl₃. Определение температур плавления проводили на нагревательном столе типа «БОЭТИУС», термический анализ проводили на дифференциально-сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC822° в алюминиевых капсулах со скоростью нагрева 10°С/минуту.

Исходные соединения (2,4,6-тринитрохлорбензол, т. пл. 82°С, N-метил-N,2,4,6-тетранитроанилин, т. пл. 129°С, ГНДФА, т. пл. 245°С с разл.) получали по известным методикам [13].

Общая методика аминирования нитроароматических соединений 4-амино-1,2,4-триазолом. 1. *Аминирование в присутствии метилата натрия.* Аминированное соединение и 4-аминотриазол растворяют в ДМСО. К раствору при комнатной температуре и перемешивании дозируют порциями метилат натрия. Выдерживают суспензию при температуре 20-25°С и перемешивании в течение нескольких часов (о завершении реакции судят по исчезновению исходного продукта на ТСХ). Затем реакцию смесь выливают в 10-кратное (по отношению к объему ДМСО) количество воды, подкисленной соляной кислотой до pH=3-4, и оставляют на 1 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают два-три раза водой, один раз изопропанолом и сушат.

2. *Аминирование в отсутствие метилата натрия.* Аминированное соединение и 4-АТА растворяют в ДМСО и выдерживают 1 час при нагревании. Затем реакцию смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 10-кратный объем воды и оставляют на 1 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают два-три раза водой и один раз изопропанолом и сушат.

Табл. 1. Аминирование тринитроароматических соединений

Нитросоединение (НС)	Соотношение реагентов, моль/моль НС		Условия реакции		Продукты реакции	Вых. %	Т. пл. (* разл. по ДТА)
	4-АТА	CH ₃ ON	τ, час	T, °C			
I	7,5	16	2	20	II	71	228–230°С (разл.), 228°С*
IV	7,5	0	1	60	II	84	228–231°С (разл.), 228°С*, 235,8°С (ДСК)
		16	86	20			
IV	7,5	0	1	60	III	67	215–217°С (разл.), 235°С*
IV	1	2	1,5	20	III	66	217°С (разл.)
IV	2,5	5	0,5	20	III	67	215–216°С (разл.)
V	10	20	72	20	VI	77	324°С*

Табл. 2. Характеристики полученных соединений

Соед.	Внешний вид	Разлож. (ДТА)	ИК, ν, см ⁻¹	ЯМР, δ, м.д.	Масс.
II	Желтые кристаллы	228°С 232 [9]	3386, 3277, 3107, 1605, 1567, 1260, 1058, 619	9,37 (4H, s)	70
				9,13 (2H, s) 7,03 (1H, brs)	225 255–256
	Блестящие корич-		3130, 3093, 1613, 1601, 1536, 1511,	9,25 (2H, s)	70



III	новые кристаллы	235°C	1422, 1340, 1291, 1172, 1095, 1054, 935, 723, 608	8,71 (2H, s) 6,35 (1H, brs)	198 228
X	Красно-коричневые кристаллы	324°C	3315, 3236, 1605, 1556, 1452, 1230, 1172, 1050, 784, 698.	–	258, 228 сравн. [14]

Соотношения компонентов и условия реакций приведены в таблице 1.

В таблице 2 приведены физико-химические и спектральные характеристики полученных продуктов.

Список литературы

- Schultze, O. W. // *Ber.* – 1886. – V. 29 – P. 2287; Angeli, A.; Angelico, F. // *Gazz. Chim. Ital.* – 1901. – V. 31. – P. 27; Meisenheimer, J.; Patzig, E. // *Chem. Ber.* – 1906. – V. 39. – P. 2533.
- Макоша, М. // *Известия АН, Серия химическая.* – 1996. – Т. 3. – С. 531.
- Katritzky, A.R. / Katritzky A. R., Lorenzo K. S. // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – P. 5039.
- Katritzky, A. R. / Katritzky A. R., Lorenzo K. S. // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – P. 3978.
- Pagoria, P. F. / Pagoria P. F., Mitchell A. R., Schmidt R. D. // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – P. 2934.
- Пат. 6069277 США (2000).
- Пат. 5633406 США (1997).
- Пат. 7057073 США (2006).
- Coburn, M.D. / Coburn M.D., Jackson T.E. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1968. – Vol. 5. – P. 199; Chaykovsky, M. / Chaykovsky M., Adolph H.G. // *J. Energ. Mat.* – 1990. – Vol. 8. – P. 392.
- Makosza, M. // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – P. 4878.
- Makosza, M. / Makosza M., Stalewski J. // *Liebigs Ann. Chem.* – 1991. – V. 1991. – P. 605.
- Makosza, M. / Makosza M., Winiarski J. // *Acc. Chem. Res.* – 1987. – V. 20. – P. 282; Макоша, М // *Успехи химии.* – 1989. – Т. 58. – С. 1298.
- Орлова, Е.Ю. Руководство к лабораторному практикуму по синтезу нитросоединений: учеб. пособие / Е.Ю. Орлова, Г.М. Шутов, В.Ф. Жилин, В.Л., Збарский // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 1969. – 242 с.
- Manaa, M.R. / Manaa M.R., Schmidt R.D., Overturf G.E., Watkins B.E., Fried L.E., Kolb J.R. // *Thermochimica Acta.* – 2002. – V. 384. – P. 85.

УДК 614.8/622.323

В.А. Гериш, В.М. Райкова¹

Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (ОАО «ВНИПИнефть»), Москва, Россия

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ

The analysis of basic causes of initiation and development of fires in storages and transportation tanks of liquefied hydrocarbon fuel, and incident aftermath were carried out. Most likely incident scenarios in park of liquefied propylene storage were examined. Radiuses of area damage as result of fire and explosion, intensity of