

Министерство образования и науки России  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов,  
Л.М. Юсупова, О.А. Ларионова

# ХИМИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Книга 2

Н–, О–НИТРОСОЕДИНЕНИЯ,  
ФУРОКСАНЫ, ФУРАЗАНЫ, АЗИДЫ,  
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие

Казань  
КНИТУ  
2011

УДК 547.549

ББК Г237

Ш26

### **Шарнин Г.П.**

Химия энергоемких соединений. Кн. 2. N-, O-нитросоединения, фуроксаны, фуразаны, азиды, диазосоединения: учебное пособие / Г.П. Шарнин [и др.]; Мин-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2011. – 376 с.

ISBN 978-5-7882-1200-5

Описаны методы получения N- и O-нитросоединений, фуроксанов, фуразанов, азидов, диазосоединений; химические превращения, перечисленных классов энергоемких соединений. Дан анализ зависимости энергетических и взрывчатых свойств от строения веществ; рассмотрены состояние и перспективы развития химии описанных классов соединений.

Предназначено для студентов, магистров и аспирантов, обучающихся по направлению «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», а также для преподавателей, работающих в данной области.

Подготовлено на кафедре «Химия и технология органических соединений азота».

Табл. 37 Ил. 3 Библиогр. : 46 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета.

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф., зав. каф. ХТОСА Самарского технического университета  
*А. А. Гидаспов*

д-р техн. наук, проф., зам. начальника технологического центра ФКП  
ГосНИИХП *Н. М. Ляпин*

ISBN 978-5-7882-1200-5

© Шарнин Г.П., Фаляхов И.Ф., Юсупова Л.М.,  
Ларионова О.А., 2011

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2011

# Сокращения

ВВ – взрывчатые вещества

БВВ – бризантное взрывчатое вещество

ИВВ – инициирующее взрывчатое вещество

АК – азотная кислота

СК – серная кислота

КС – серно-азотная кислотная смесь

УА – уксусный ангидрид

УК – уксусная кислота

ОК – отработанная кислота

ОА – оксиды азота

НК – нитроний катион

ХЭС, кн.1, гл ... - ссылка в тексте на книгу Шарнина Г.П.,  
Фаляхова И.Ф. Химия энергоемких соединений. Книга 1, гл. ...

КБ – кислородный баланс

$Q_{\text{обр}}$  – теплота образования

$Q_{\text{в}}$  – теплота взрыва

$\rho$  – плотность

$D$  – скорость детонации

# Предисловие

При подготовке специалистов в области энергоемких соединений одной из основных дисциплин является «Химия энергоемких соединений», цель которой состоит в создании научной базы для последующего изучения комплекса дисциплин: «Химическая физика энергоемких материалов», «Химическая технология энергонасыщенных материалов», «Технология смесевых энергоемких материалов» и др.

Материал по дисциплине «Химия энергоемких соединений» изложен в двух книгах. Книга первая авторов Г.П. Шарнина и И.Ф. Фаляхова «Химия энергоемких соединений» (Казань: Изд-во КГТУ, 2009, 352 с.) посвящена химии нитропроизводных карбо- и гетероциклических ароматических соединений и соединений алифатического ряда. Вторая книга знакомит читателя с N-, O-нитросоединениями, соединениями фуроксанового и фурозанового ряда, энергоемкими соединениями с бескислородными азотистыми эксплозоформными группами.

В предлагаемом читателю учебном пособии в систематизированном виде излагается современное состояние науки в области создания энергоемких соединений, а также приводится анализ перспективных путей развития этой отрасли знаний.

В учебном пособии главы 1, 2, 5, заключение и приложение написаны доктором химических наук, профессором кафедры ХТОСА КГТУ, академиком Международной АН экологии и безопасности жизнедеятельности, член-корреспондентом Академии технологических наук РФ и Академии экологии РФ, заслуженным деятелем науки и техники РФ и РТ, лауреатом премии Совета Министров СССР и Госпремии РТ, заслуженным профессором КГТУ Шарниным Генрихом Павловичем. Раздел 4.2 написан совместно с доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой ХТОСА КГТУ, заслуженным деятелем науки и техники РТ Фаляховым Инилем Фаляховичем, глава 3 – совместно с доктором химических наук, профессором кафедры ХТОСА КГТУ Юсуповой Луизой Магдануровной, раздел 4.1 – совместно с кандидатом химических наук, доцентом кафедры ХТОСА КГТУ Ларионовой Ольгой Александровной.

---

\* Далее в тексте ссылка на кн. 1 приводится в виде «ХЭС, кн.1, разд., стр.)

# Введение

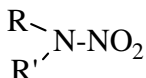
В книге 1 «Химия энергоемких соединений» был представлен материал по С-нитросоединениям ароматического и алифатического ряда. В предлагаемом учебном пособии «Химия энергоемких соединений» (книга 2) рассмотрены N-нитросоединения (глава 1), O-нитросоединения (глава 2), производные фуросанового и фуразанового ряда (глава 3), энергоемкие соединения с бескислородными эксплозоформными группами (азиды – раздел 4.1 и диазосоединения – раздел 4.2). Изложение завершается главой 5, в которой авторы попытались проанализировать современное состояние химии энергоемких соединений, представляющих интерес как бризантные ВВ, и перспективу развития этих направлений. С целью облегчения ориентации в многочисленном списке синтезированных энергоемких соединений в завершающей части книги приведено приложение, в котором рассмотрены основные свойства взрывчатых веществ.

Изложение материала, как и в книге 1, подчинено общему алгоритму, в соответствии с которым рассматривается строение, номенклатура, свойства веществ, описываются пути синтеза, химические свойства, и завершается материал главы оценкой роли данного класса соединений в общем развитии энергоемких соединений.

Учебное пособие предназначено для углубленного изучения химии энергоемких соединений студентами, аспирантами, преподавателями и специалистами, работающими в данной области науки.

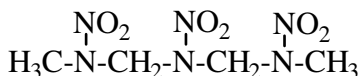
# 1. N–Нитросоединения

К классу N–нитросоединений или нитраминов, относятся нитропроизводные, в которых нитрогруппа присоединена к атому азота аминной группы:

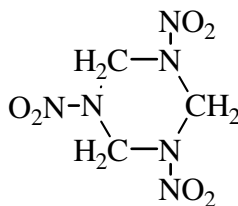


В случае, когда R'=H, соединение представляет собой первичный нитрамин. Если R и R' являются органическими радикалами (Alk, Ar или их функциональными производными), соединение относится к вторичным нитраминам.

В зависимости от характера радикалов нитрамины подразделяются на ароматические, в которых нитраминная группа имеет связь с ароматическим атомом углерода, алифатические, в которых нитраминная группа присоединена к углероду алифатического радикала, и нитрамины с нитро-азагруппой циклического или линейного строения. Например:



2,4,6-тринитро-  
-2,4,6-триазагептан



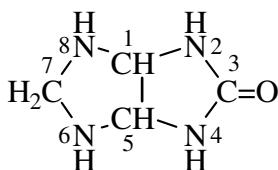
1,3,5-тринитро-1,3,5-  
-триазациклогексан

В качестве исходных соединений в синтезах нитраминов находят широкое применение амиды органических и неорганических кислот, которые подразделяются на первичные амиды Ac-NH<sub>2</sub>, вторичные Ac-NH-R и третичные Ac-N(R)R', где Ac – ацильная кислотная группа, R и R' - радикалы различного типа (алкилы, арилы, алициклы, гетероциклы и т.д.).

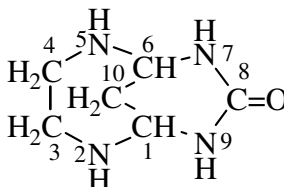
В последние годы широкое развитие получили синтезы N-нитропроизводных на основе полициклических и каркасных

полициклических соединений. По расчетным данным N-нитро-производные таких соединений должны обладать высокой плотностью и мощностью.

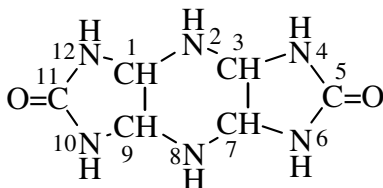
В качестве полициклических соединений в последующем материале будет рассмотрен ряд веществ, типичное строение которых представлено формулами



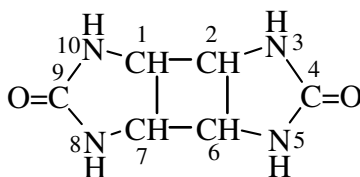
2,4,6,8-тетразаби-  
цикло[3.3.0]октанон-3



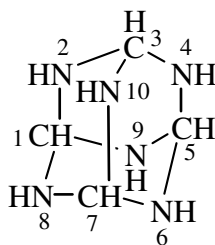
2,5,7,9-тетразаби-  
цикло[4.3.1]деканон-8



2,4,6,8,10,12-гексаазатри-  
цикло[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]додекандион-5,11



3,5,8,10-тетраазатри-  
цикло[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]декандион-4,9

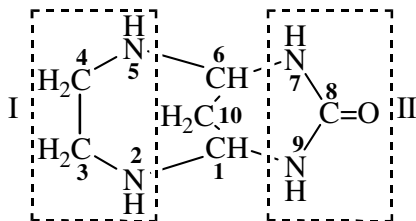


2,4,6,8,9,10-гексаазатрицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]декан

Формирование названий подобных соединений производится в соответствии с принятыми ИЮПАК правилами. В молекуле бициклического соединения определяются главный (с наибольшим числом атомов) и вспомогательный циклы. Количество атомов в цикле равно числу атомов, входящих в него, без учета узловых атомов мостика. В названии вещества в квадратных

скобках вписывается по убывающей величине количество атомов в циклах и количество атомов в мостике, разделенных точками. Если мостик (кроме узловых) не содержит других атомов, то их число считается равным нулю, и эта цифра вписывается в квадратные скобки. При наличии атомов в мостике (кроме узловых) в скобках это положение отмечается цифрой, равной количеству атомов в мостике за минусом двух узловых. После закрытия скобки без разделения черточкой пишется название молекулы по числу атомов (гексан, нонан, додекан и т. д.). Наличие гетероатомов в молекуле записывается в начале названия с указанием положения и характера атома (например, 2,4,6,8-тетраазабицикло...). Наличие функциональных групп или ненасыщенных связей приводится в конце названия с указанием цифрового положения (локанта) заместителя, отделенного черточкой (например, ...деканон-3, гексанол-2, октен-4 и т. д.). Цифровые местоположения атомов в молекуле определяются следующими правилами: положение номер один соответствует узловому атому мостика в главном цикле с условием продолжения нумерации сначала по основному циклу по часовой стрелке и далее по всей молекуле. Если в мостике более двух атомов, то положение неузловых атомов мостика нумеруется последним.

Все сказанное иллюстрируется примером формирования названия приведенного ниже вещества:

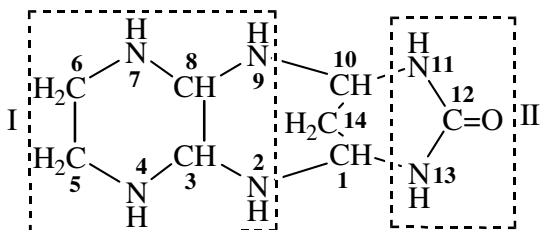


В молекуле десять атомов с положениями, обозначенными цифрами (нумерация начинается с узлового атома мостика с обеспечением дальнейшей нумерации главного цикла I по часовой стрелке). Молекула имеет два цикла, из которых I имеет



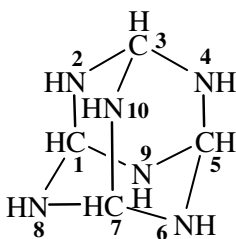
четыре, а II – три атома. Название вещества будет 2,5,7,9-тетраазабицикло[4.3.1]деканон-3.

Формирование названия трициклического соединения рассмотрим на примере вещества, имеющего строение:



Первоначально мысленно убираем из молекулы один мостик (если мостики неравны, то более короткий) и далее заполняем цифровые значения в скобках, как для бициклического соединения [8.3.1]. Затем добавляем в скобки цифру, характеризующую количество атомов второго мостика (в данном случае ноль) и положение этого мостика отмечаем надстрочными индексами 3.8 (номера атомов, к которым присоединен мостик). Общее название молекулы будет – 2,4,7,9,11,13-гексаазатрицикло[8.3.1.0<sup>3.8</sup>]тетрадеканон-12.

Порядок формирования названия молекул каркасного строения рассмотрим на примере гексаазаадамантиана (уротропина).



Мысленно убираем один мостик (3-7). В оставшейся бициклической структуре будет два цикла по три атома и мостик 1-5 из трех атомов. Нумерация начинается от узлового атома бицикла и далее – как для бицикла. Заполнение скобки выразится цифрами [3.3.1]. Восстанавливаем мостик 3-7. В скобках общее обозначение будет [3.3.1.1<sup>3.7</sup>]. Название вещества – 2,4,6,8,9,10-гексаазатрицикло[3.3.1.1<sup>3.7</sup>]декан. В названиях производных каркасных структур сложного строения целесообразно использовать тривиальные названия, если они существуют. Например, каркасные соединения – азавюрцитан, азаизовюрцитан, различные азаадамантианы и другие.

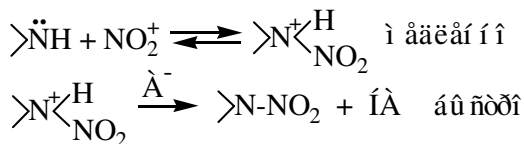
Нитраминаы представляют один из наиболее интересных классов взрывчатых веществ. Они обладают большей по сравнению с С-NO<sub>2</sub> – соединениями энтальпией образования, что обеспечивает повышенные энергетические характеристики. Группа N-NO<sub>2</sub> образует в два раза больший объем продуктов взрыва, улучшая показатели по фугасности. Большая теплота взрыва способствует повышению температуры детонации и, следовательно, бризантности. Наряду с этим повышенная энергетика вещества вызывает усиление определенных негативных свойств. В первую очередь это повышенная чувствительность и пониженная стойкость в сравнении с ВВ С-NO<sub>2</sub> класса. Несмотря на это, уже первый представитель N-нитро-соединений – гексоген, производство которого началось в 30-е годы прошлого столетия, прочно завоевал положение мощного ВВ и нашел широкое применение при снаряжении боеприпасов, в качестве компонентов при создании высокоэнергетических порохов, твердых ракетных топлив, высокобризантных промышленных ВВ. Работы в области создания мощных ВВ класса нитраминов являются главным направлением поиска новых взрывчатых веществ на современном этапе.

В конце XX века бурное развитие химии нитраминов привело не только к значительному расширению их ассортимента, но и к открытию новых энергоемких структур, в частности полициклических каркасных нитраминов, по своим мощностным показателям приближающимся к пределу, который теоретически можно достичь на основе органических взрывчатых соединений.

## **1.1. Пути получения нитраминов**

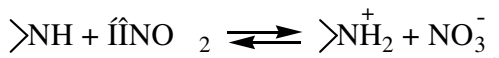
Одним из основных путей получения нитраминов является нитрование аминов различными нитрующими средствами (азотной кислотой, смесями азотной и серной кислот, уксусного ангидрида и азотной кислоты, оксидами азота, солями катиона нитрония и др.).

Поведение малоосновных и высокоосновных аминов при этом имеет свои особенности. При нитровании малоосновных аминов указанными выше нитрующими средствами, в которых активной нитрующей частицей является катион нитрония, реакция проходит в две стадии (Ламбертон, Ингольд) по схеме

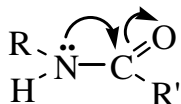


В первой стадии, определяющей общую скорость реакции, происходит взаимодействие катиона нитрония с азотом аминной группы, обладающей неподделенной парой электронов, и образуется промежуточный комплекс, который при действии аниона отдает протон, превращаясь в нитрамин.

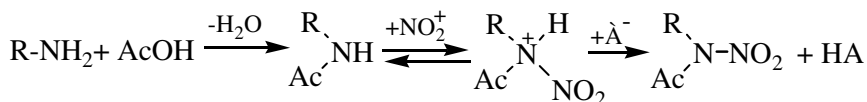
Высокоосновные амины в кислой протонной среде легко подвергаются протонированию с образованием сопряженной кислоты, которая не может вступать в реакцию с электрофильным нитрующим агентом и не способна образовать N-нитро-соединение:



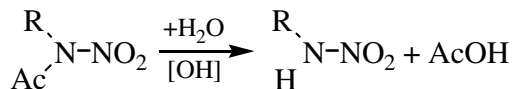
Для нитрования высокоосновных аминов их первоначально переводят в малоосновное состояние путем введения в аминогруппу ацильного радикала (перевод в амид кислоты). В результате этого происходит смещение электронной плотности с атома азота по представленной ниже схеме и, как следствие, снижение основности аминной группы:



Общая схема N-нитрования в этом случае выразится следующими превращениями:



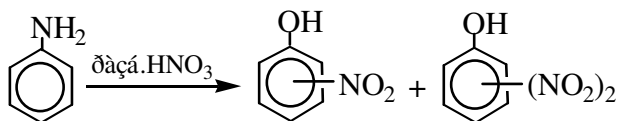
Образовавшийся ацилированный нитрамин освобождается от ацильной группы гидролизом в щелочной среде:



Кроме указанного метода, представляющего основной путь получения первичных нитраминов, находят применение и другие приемы введения нитрогруппы, такие как замена галогена в галогенаминах, сульфамидной группы и ряд других, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах.

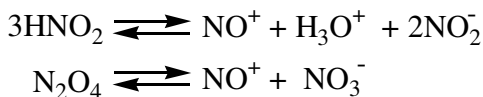
### 1.1.1. Получение ароматических нитраминов

В ароматических аминах бензольное кольцо обладает очень высокой реакционной способностью в реакциях электрофильного нитрования (ХЭС, кн.1, гл. 2), и в зависимости от условий идет реакция по ядру и аминогруппе. Например, при действии на анилин концентрированной азотной кислотой (АК) происходит полное окисление амина. Разбавленная АК в мягких условиях (низкая температура, интенсивное перемешивание) окисляет аминогруппу в анилине до гидроксильной с одновременным нитрованием ароматического ядра:

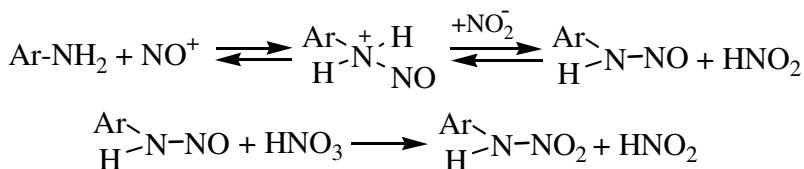


Нитрование ароматических аминов с образованием N-нитропроизводного может быть проведено сильно разбавленной азотной кислотой в присутствии азотистой кислоты или оксидов

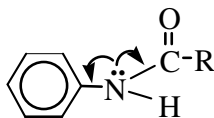
азота, которые в реакционной среде диссоциируют с образованием нитрозоний-катиона  $\text{NO}^+$ :



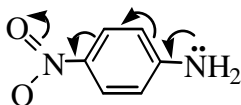
Образовавшийся нитрозоний-катион выступает как нитрозирующая частица (Ингольд) и при взаимодействии с азотом аминной группы образует N-нитросоединение, легко окисляющееся азотной кислотой до N-нитрамина:



При нитровании различных производных анилина образованию N-нитросоединений способствуют заместители у азота аминной группы, понижающие основность. К таким заместителям относятся ацильные радикалы, взаимодействующие с азотом аминной группы по схеме

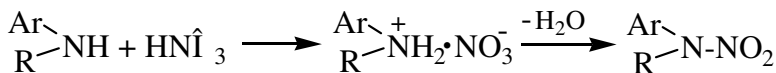


Подобное влияние оказывают электроноакцепторные заместители в фенильном радикале (нитро-, карбокси-, сульфо-, карбонильные группы и т.п.):



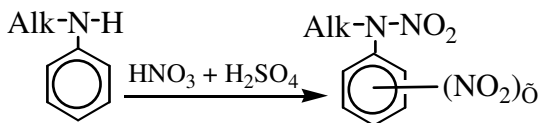
Одним из путей получения N-нитропроизводных первичных и вторичных аминов является синтез через предварительное образование азотно-кислой соли при обработке амина

разбавленной азотной кислотой с последующей дегидратацией ее каким-либо водоотнимающим средством (уксусный ангидрид, серная кислота):



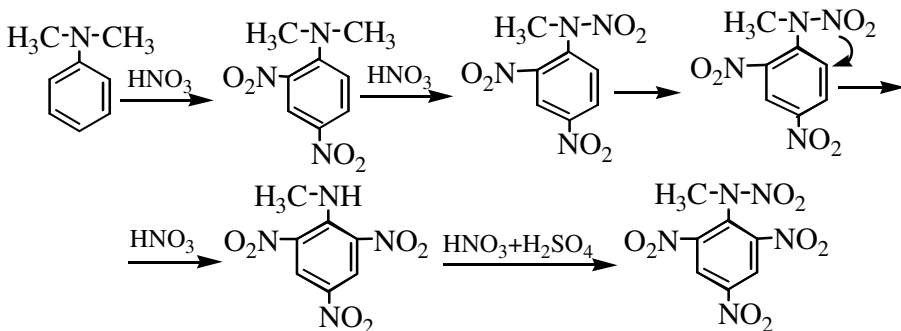
R=H, Alk.

Вторичные амины могут быть пронитрованы концентрированной азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью с образованием соединений, имеющих С- и N-нитро-группы:



Alk=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, x=1,2,3.

Третичные ароматические амины с двумя алкильными заместителями у азота аминной группы при действии азотной кислоты или серно-азотной смеси взаимодействуют с отщеплением одной алкильной группы и с одновременным нитрованием по ароматическому ядру и азоту аминной группы. Например, при получении взрывчатого вещества тетрила (2,4,6-тринитро-N-метилнитроанилина) из диметиланилина последовательно проходят следующие превращения:



В приведенной схеме кроме реакции нитрования проходит N-C перегруппировка Бамбергера, при которой из 2,4-динитро-N-метилнитроанилина образуется 2,4,6-тринитро-N-метиланилин, переходящий на последней стадии при действии азотной кислоты в тетрил.

## **1.1.2. Получение первичных алифатических нитраминов**

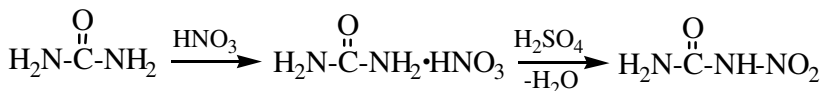
### **1.1.2.1. Нитрамид**

Первым представителем класса нитраминов формально можно считать простейшее соединение этого ряда - амид азотной кислоты (нитрамид или нитроаммиак)  $\text{NH}_2\text{-NO}_2$ .

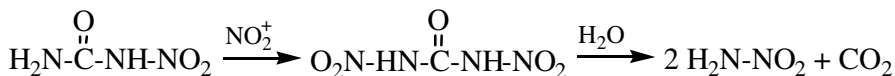
Учитывая, что нитрамид по строению представляет собой нитроаммиак, было предпринято большое число попыток получения нитрамида прямым нитрованием аммиака, применив для этих целей разнообразные нитрующие средства. Показано, что с небольшим выходом нитрамид можно получить нитрованием аммиака при низких температурах (ниже минус  $80^\circ\text{C}$ ) азотным ангидридом ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), представляющим собой нитрат нитрония ( $\text{NO}_2^+\cdot\text{NO}_3^-$ ). Позднее было установлено, что нитрамид с выходом 30-35% получается и при нитровании аммиака различными солями нитрония ( $\text{NO}_2^+\cdot\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^+\cdot\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^+\cdot\text{SO}_2\text{F}^-$  и др.). Однако условия реакции, связанные с необходимостью проведения реакции при крайне низких температурах, ограничивали практическое применение этого пути для наработки нитрамида.

Наиболее удачным препаративным методом получения нитрамида явился синтез с использованием в качестве исходного соединения мочевины.

Первоначально мочевина превращается в азотно-кислую соль, которая дегидратируется серной кислотой или серно-азотной кислотной смесью до нитромочевины:



При нитровании нитромочевины тетрафторборатом нитрония или серно-азотной кислотной смесью образуется N,N'-динитромочевина, которая при действии воды количественно превращается в нитрамид:



Нитрамид представляет собой белое кристаллическое вещество, для которого приводится температура плавления от 70 до 82°C. Соединение малостойкое. Обладает слабокислыми свойствами и образует соли с металлами, аммиаком O<sub>2</sub>N-NHM (M=K, Na, NH<sub>4</sub>, Hg), которые также характеризуются низкой стойкостью и разлагаются при хранении даже при минусовых температурах. Наибольшей стойкостью характеризуется ртутная соль O<sub>2</sub>N-N=Hg.

Первичные нитрамыны, представляющие собой алкилированный нитрамид AlkHNNO<sub>2</sub>, являются хорошо изученными химическими соединениями, получаемыми различными методами, основные из которых можно разделить на четыре группы:

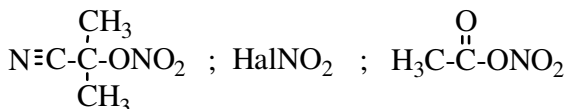
- прямое нитрование;
- нитрование аминов с предварительной защитой аминогруппы;
- нитрование хлораминов;
- иные методы получения первичных нитраминов.

### 1.1.2.2. Прямое нитрование первичных аминов

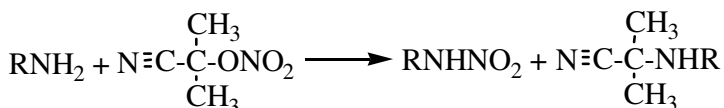
В связи с тем что в большинстве случаев первичные нитрамыны разлагаются в кислых средах, провести прямое нитрование обычно применяемыми нитрующими средствами (AK+CK, AK+YA) не представляется возможным. Однако в



литературе приведен ряд приемов прямого нитрования первичных аминов. В этих случаях в качестве нитрующих средств используют соединения нейтрального характера или же процесс ведут даже в присутствии щелочных добавок. В качестве таких нитрующих средств находят применение нитрат ацетонциангидрина, галогеннитрилы, ацетилнитрат в присутствии бутиллития:



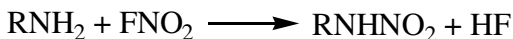
Нитрование нитратом ацетонциангидрина проводится в жестких условиях, и наряду с нитраминами образуются аминонитрилы:



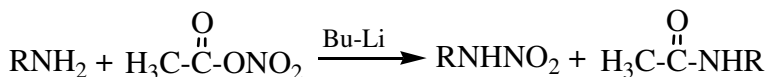
Этим методом получены нитрамины с радикалами R= пропил, бутил, изобутил, амил и изоамил.

Описанный метод непригоден для аминов с объемными заместителями у  $\alpha$ -углеродного атома радикала.

Применение галогеннитрилов ( $\text{FNO}_2$  и  $\text{ClNO}_2$ ) при получении N-нитраминов из первичных аминов описывается уравнением

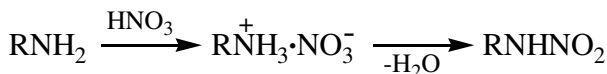


Первичные нитрамины могут быть получены также нитрованием амина ацетилнитратом в присутствии бутиллития. Метод применим только к соединениям, содержащим функциональные группы индифферентные к бутиллитию:

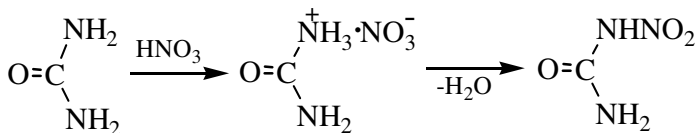


К прямому нитрованию аминов можно отнести также метод синтеза через азотно-кислые соли аминов. Этот путь с успехом применяется в том случае, когда амины при прямом действии кислот разлагаются.

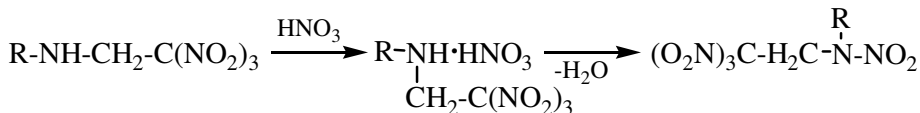
Первоначальная обработка амина или амида проводится разбавленной азотной кислотой, образовавшаяся при этом азотно-кислая соль далее подвергается дегидратации серной кислотой, серно-азотной кислотной смесью или смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом:



Данным методом легко и с хорошим выходом получается нитрогуанидин, нитромочевина:



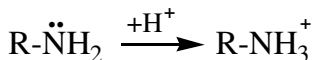
Хороший выход продуктов нитрования обеспечивается при получении N-алкил(или арил)-N-тринитроэтилнитраминов через предварительный перевод основания Манниха в азотно-кислую соль:



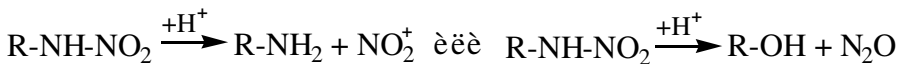
### 1.1.2.3. Нитрование аминов с предварительной защитой аминогруппы

Прямое нитрование алифатических аминов обычными нитрующими средствами не дает положительных результатов по причине протонирования амина, вызывающего потерю реак-

ционной способности по отношению к электрофильному катиону  $\text{NO}_2^+$ :



С другой стороны, даже если образуется в незначительном количестве нитрамин, то под действием сильных кислот (особенно, серной) происходит его разложение по уравнениям:

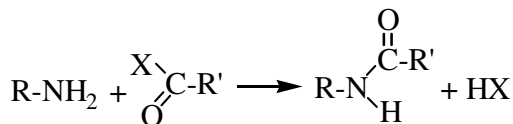


В связи с этим нитрование первичных аминов целесообразно проводить лишь при предварительной защите аминогруппы введением в нее ацильной группы – переводом в соответствующий амид, который без особых осложнений подвергается прямому нитрованию.

В качестве защитных группировок используются ацильная, формильная, оксалильная, карбоксильная, карбонильная, цианэтильная, сульфо и ряд других.

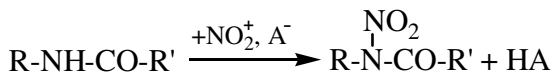
Получение первичных нитраминов с предварительной защитой аминогруппы сводится к выполнению следующих операций:

1. Введение в амин защитной группировки и перевод его в соответствующий амид:



$\text{X}=\text{Hal}, \text{Ac}, \text{HO}, \text{OAlk}$  и др.

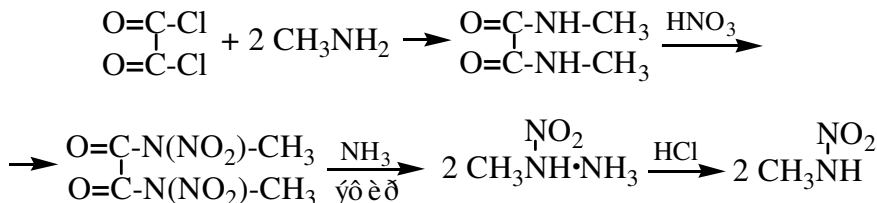
2. Нитрование амида обычными нитрующими средствами:



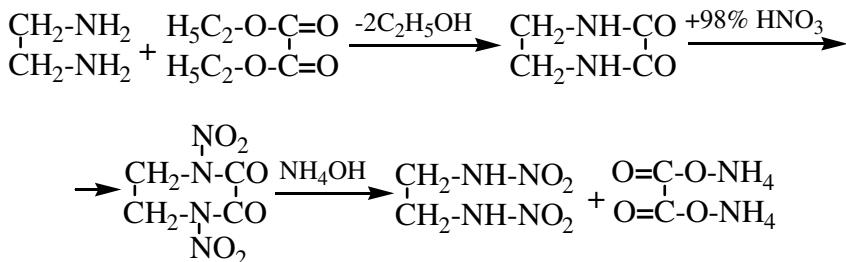
3. Расщепление нитрамида щелочным гидролизом с выделением нитрамина:



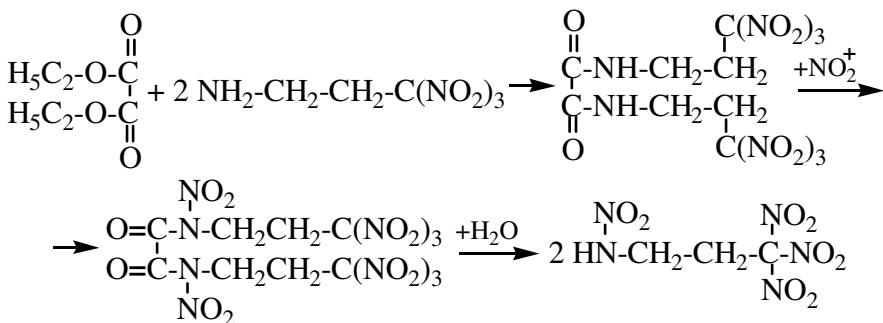
Простейший представитель первичных алифатических аминов – метилнитрамин был получен через амид щавелевой кислоты:



По указанной схеме синтезированы различные алкилнитрамины, а также представляющий определенный практический интерес этилен-N,N'-динитрамин (ЭДНА):

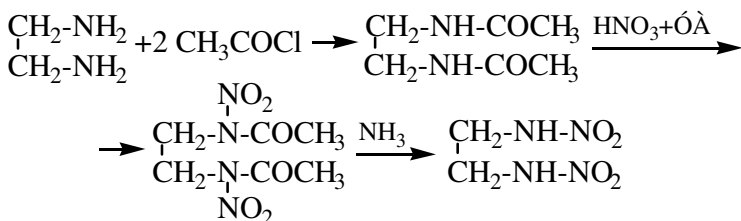


В отличие от других методов, разработанных для получения этилен-N,N'-динитрамина, синтез через производные оксамида имеет то преимущество, что амид позволяет с высоким выходом проводить нитрование 98%-ной азотной кислотой, серноазотной кислотной смесью при жестких условиях. С использованием оксамидного производного осуществляется синтез полинитроалкилнитраминов. Например,  $\gamma,\gamma,\gamma$ -тринитропропиламин при взаимодействии с этиловым эфиром щавелевой кислоты с хорошим выходом превращается в N,N'-бис( $\gamma,\gamma,\gamma$ -тринитропропил)-оксанитрамид, разлагающийся при действии аммиака или кипящей воды до  $\gamma,\gamma,\gamma$ -тринитропропилнитрамина:



Для защиты первичной аминной группы находит применение ацетильный остаток. Широкое использование ацетильной защиты определяется доступностью ацетилирующих реагентов (хлорангидрид, ангидрид, эфиры уксусной кислоты).

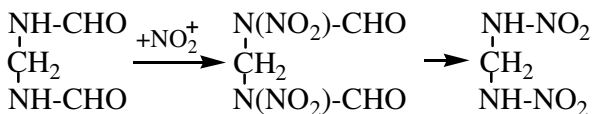
С использованием ацетилирования аминной группы разработан метод получения этилен-N,N'-динитрамина:



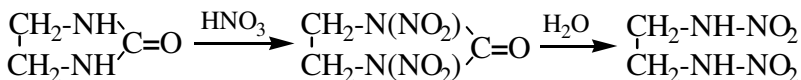
Особенностью этого метода является преимущественное применение на стадии нитрования смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида.

По аналогичной методике из метиленамина был получен метилендинитрамин, а из полинитроалкил-N-нитроацетамидов соответствующие полинитроалкил-N-нитраминаы.

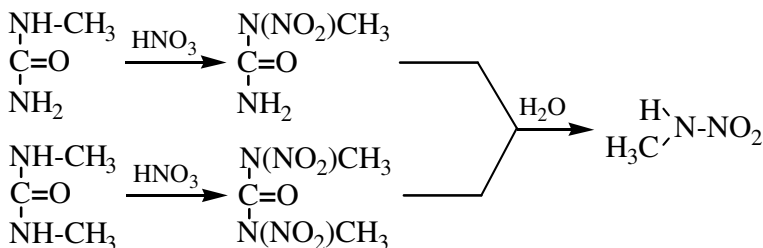
В качестве защитной группы находит применение и формильный остаток. Например, метилендинитрамин получается из диформаида по схеме



Широкое применение при получении первичных нитраминов нашли методы с использованием мочевины (карбамидных) алкилпроизводных. Так, этиленмочевина при обработке серноазотной кислотной смесью или концентрированной азотной кислотой нитруется до этилендинитромочевины, которая при обработке горячей водой расщепляется с образованием этилендинитрамина:

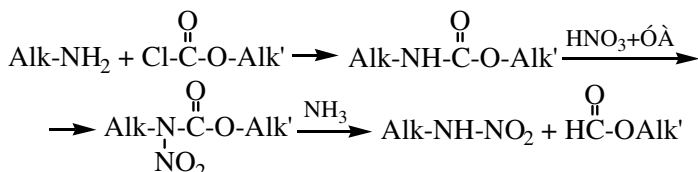


Метилмочевина легко нитруется до N-метил-N-нитромочевины, а симмдиметилмочевина – до N,N'-динитро-N,N'-диметилмочевины. Оба продукта нитрования при омылении дают метилнитрамин:

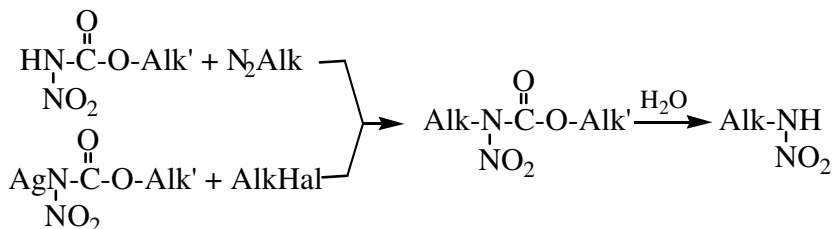


Следует обратить внимание еще на один хорошо зарекомендовавший себя метод получения первичных нитраминов, в котором в качестве защитной группы выступает карбоалкоксильная группа (-C(O)-OAlk).

Реакция сводится к взаимодействию амина с эфирами хлоругольной кислоты в присутствии щелочи, к дальнейшему нитрованию образовавшегося N-алкил-N-уретана до соответствующего N-алкил-N-нитроуретана и омылению аммиаком в эфирном растворе (1:3) до алкилнитрамина:



В ряде случаев реакция получения алкилнитраминон проводится с использованием в качестве исходного соединения N-нитроуретана, который подвергается алкилированию диазоалкилом или синтезируется алкилированием серебряной соли нитроуретана алкилгалогенидом. Превращение идет согласно приведенной ниже схеме:

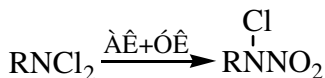


Нитрование N-алкилкарбоматов проводится концентрированной азотной кислотой, взятой в 7-15-кратном избытке от теории, смешанной с уксусным ангидридом. С помощью этого нитрующего средства успешно пронитрован большой ряд N-алкилкарбоматов, в том числе полинитроалкилкарбоматы, алкилкарбоматы с нормальными и разветвленными алкильными радикалами, функциональные производные по алкильному радикалу и т.д.

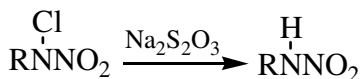
Анализ получения первичных нитраминон с защитой аминной группы перед нитрованием позволяет сделать заключение о том, что рассмотренный метод характеризуется высокой универсальностью, простотой и доступностью исходных материалов, и позволяет синтезировать разнообразные алифатические первичные амины.

#### 1.1.2.4. Получение первичных нитраминон нитрованием дихлораминон (метод Смарта и Райта)

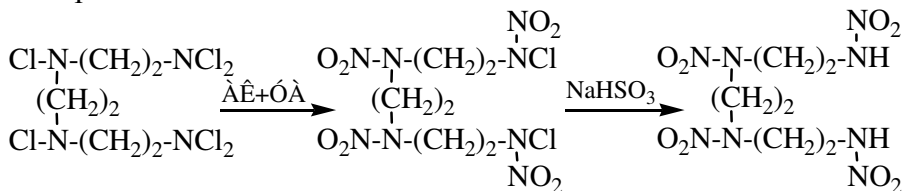
При обработке N,N-дихлораминон концентрированной азотной кислотой в растворе уксусного ангидрида происходит отщепление хлора с образованием N-хлор-N-нитраминон:



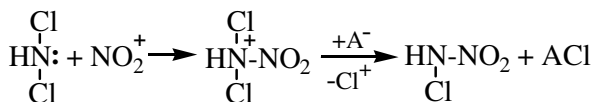
Замена атома хлора на атом водорода в образовавшемся хлорнитраmine осуществляется обработкой водным раствором щелочей, бисульфата или тиосульфата натрия:



Таким путем были получены бутил-, изобутил-, нормальный октилнитраmine, этилендинитраmine и др. На примере N-гексахлортриэтилететрамина показана возможность одновременного замещения на нитрогруппы атомов хлора, стоящих у первичного и вторичного атомов азота:



Авторы метода получения первичных нитраmine не проводили специальных исследований механизма реакции. По-видимому, механизм нитрования можно объяснить схемой, предложенной Ламбертоном и Ингольдом:



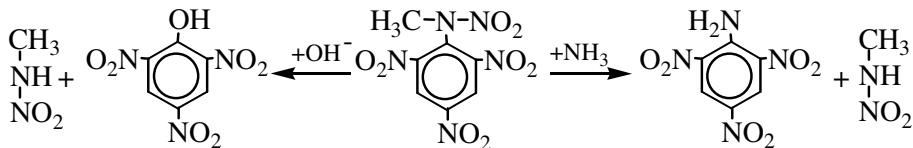
В данном случае хлор отщепляется в виде электрофильной частицы и связывается анионом, находящимся в реакционной среде.

### 1.1.2.5. Другие методы получения первичных нитраmine

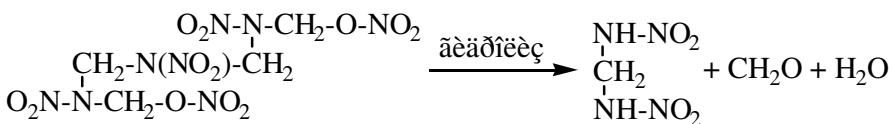
Кроме групповых методов, рассмотренных в предыдущих разделах, существует ряд методов, представляющих частные решения синтеза первичных нитраmine. Например, аромати-



ческие алкилтринитрофенилнитрамы способны к нуклеофильному замещению алкилнитраминной группы, в результате которого выделяется первичный нитрамин. Например, 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (тетрил) при действии нуклеофильных реагентов взаимодействует по схеме



Образование нитраминов наблюдается также при гидролизе линейных продуктов нитролиза уротропина:



Метилендинитрамин  $\text{H}_2\text{C}(\text{NHNO}_2)_2$  впервые был выделен из продуктов нитролиза уротропина как побочный продукт.

### 1.1.3. Получение вторичных нитраминов

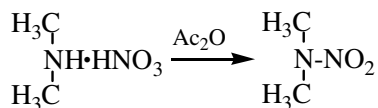
В отличие от первичных нитраминов вторичные не имеют высокореакционного атома водорода у нитраминной группы, что определяет большую термическую стойкость и исключает возможность реагирования по кислому водородному атому. Поэтому в интенсивно развивающихся работах по созданию высокоэнергоемких веществ основное внимание уделяется вторичным нитраминам с расположением нитразагруппы в циклических, полициклических и каркасных азосоединениях. При достаточно высоком кислородном балансе соединения этого класса потенциально представляют собой энергетически емкие вещества, так как нитразагруппа вносит значительный энергетический вклад, а структуры полициклического и каркасного строения обуславливают повышенную плотность.

Методы получения нитразапроизводных можно разделить на четыре группы:

- прямое нитрование вторичных аминов линейного строения;
- прямое нитрование вторичных аминных групп в циклических азауглеводородах;
- основанные на реакции нитролиза третичных амидов в азауглеводородах;
- основанные на реакции нитролиза C-N связи в третичных аминных группах в азауглеводородах.

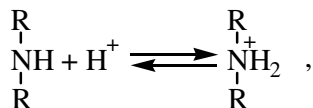
### 1.1.3.1. Прямое нитрование вторичных аминов линейного ряда

Первые сведения о вторичных нитраминах были опубликованы Бамбергером в 1895 г.



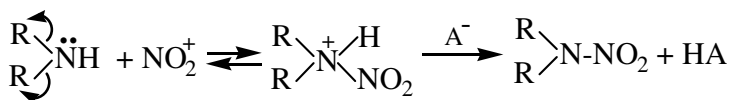
Диметилнитрамин был получен Бамбергером с небольшим выходом при обработке азотно-кислой соли диметиламина уксусным ангидридом.

Изучение прямого нитрования концентрированной азотной кислотой показало, что нитрованию подвергаются амины с низкой основностью, тогда как высокоосновные соединения или образуют азотнокислые соли (протонируются)



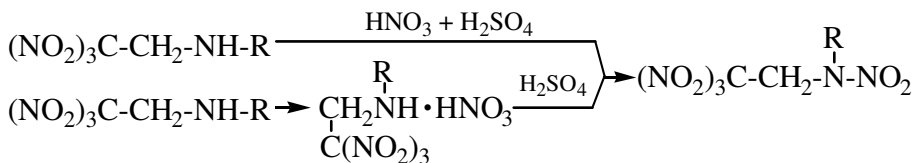
которые далее не реагируют с электрофильным реагентом  $\text{NO}_2^+$ , или подвергаются окислению.

В аминах, в которых радикалы R и R' представляют собой электроноакцепторные заместители типа ацетонитрильной, ацетильной, ацетамидной и подобных им групп, происходит оттягивание электронной плотности с атома азота аминной группы, потеря способности протонироваться, и реакция с азотной кислотой идет по обычному механизму – через промежуточный комплекс амина с нитроний-катионом:



Однако нитрование по этому методу требует применения больших избытков безводной азотной кислоты, что экономически невыгодно.

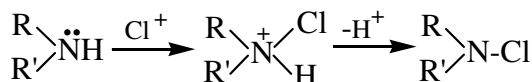
Применение серно-азотной кислотной смеси для нитрования малоосновных вторичных аминов показало хорошие результаты. Особенно широко этот метод использовался при нитровании различных 2,2,2-тринитроэтилалкил- (или арил) аминов (см. ХЭС, 2009, кн. 1). При этом хорошие результаты получались при прямом нитровании амина серно-азотной кислотной смесью а также при обработке кислотной смесью или серной кислотой предварительно полученной азотно-кислой соли тринитроэтилалкиламина:



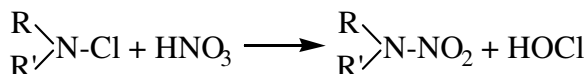
Общим методом получения нитраминов различной основности является разработанный каталитический путь нитрования, который заключается во взаимодействии вторичного амина с азотной кислотой в растворе уксусного ангидрида в присутствии катализаторов, в качестве которых выступали хлористый водород, хлористый цинк, хлорацетат или хлористо-

водородные соли нитруемых вторичных аминов. Причем для аминов с повышенной основностью требовалось увеличение количества катализатора. Так, при нитровании диизопропил-амина необходимо было использовать эквимолекулярное диамину количество катализатора.

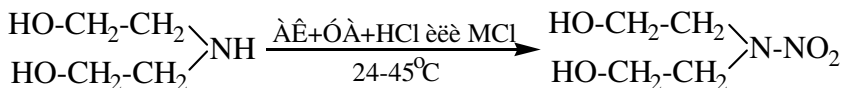
Изучение роли катализатора в реакции нитрования привело к установлению факта присутствия в реакционной массе электроположительного хлора.



В связи с этим было сделано заключение, что первым этапом превращения является образование хлорамина.



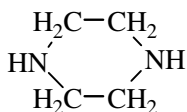
Образовавшийся хлорамин за счет значительно сниженной основности аминного азота гладко реагирует с нитрующим агентом с образованием нитрамина.



Из диэтаноламина в присутствии ионов хлора с хорошим выходом (90-95%) получается диэтанолнитрамин динитрат (ДИНА).

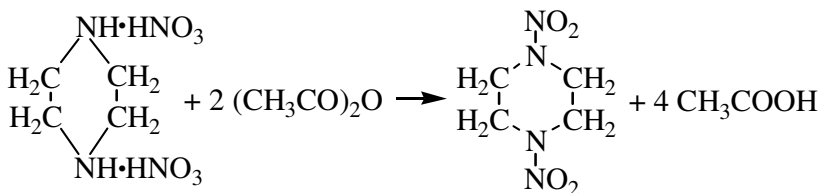
### 1.1.3.2. Прямое нитрование вторичных аминных групп в циклических азауглеводородах

К азауглеводородам относятся соединения, которые в структуре молекулы имеют интернальный азотом. Например, циклический амин пиперазин и линейный 2,4,6-триазагепта-1,7-диол и подобные им соединения



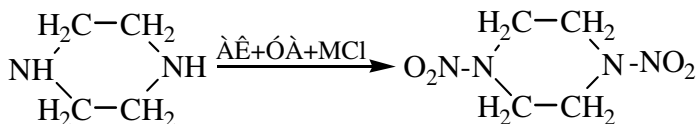
При нитровании азафрагмент превращается в нитразагруппу (>N-NO<sub>2</sub>).

О получении 1,4-динитро-1,4-дiazациклогексана (1,4-динитропиперазина) было сообщено Бамбергером в конце XIX в. Реакция проводилась дегидратацией динитрата пиперазина уксусным ангидридом:

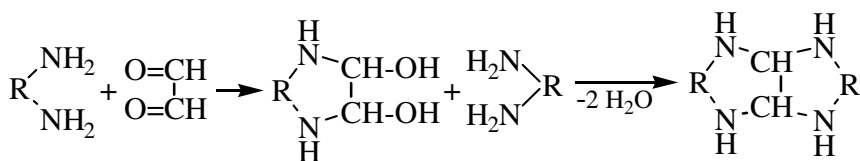


N,N'-Динитропиперазин (дазин) представляет интерес как энергетическая добавка к баллистическим порохам, которую рекомендуют использовать взамен гексогена в связи с меньшей чувствительностью.

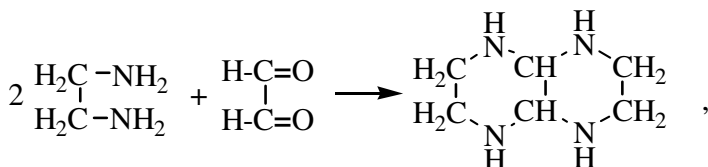
С выходом, близким к количественному, дазин получается также при нитровании свободного амина в присутствии солей хлористоводородной кислоты



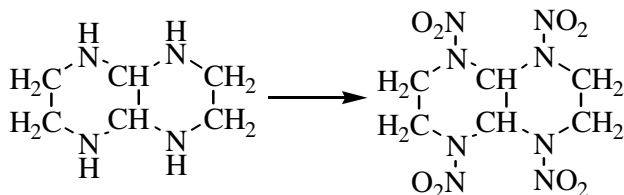
К настоящему времени бициклические соединения с нитразагруппами в цикле широко изучены. Первым этапом синтеза бициклических соединений является конденсация простейшего диальдегида (глиоксаля) с диаминами, в которых аминные группы соединены различными мостиками (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -C(O)- и т.д.):



Например, при конденсации этилендиамина с глиоксалем образуется бициклическое соединение декалин:

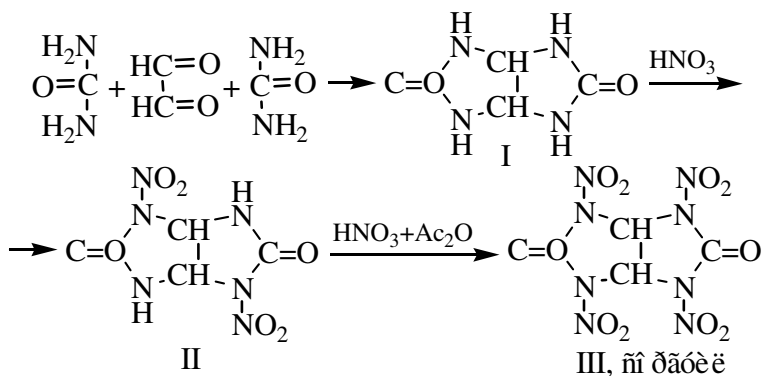


которое при последующем нитрозировании и нитровании превращается в 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразабициклодекан (2,4,6,8,-тетранитродекалин)

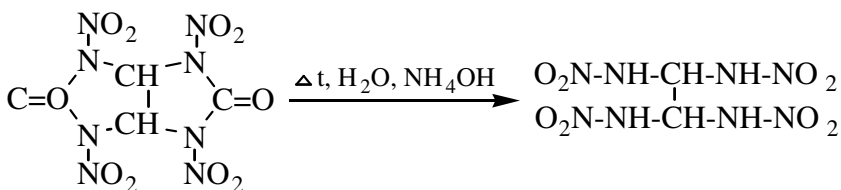


По мощности тетранитродекалин находится на уровне гексогена.

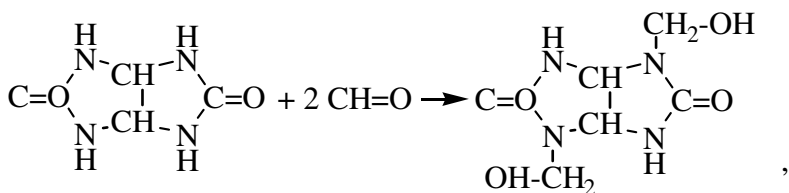
Наиболее широкое применение при получении циклических структур с азатами в цикле нашла мочевина (карбамид). При конденсации мочевины с глиоксалем образуется глиоксальдиуреин (2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]-октандион-3,7) – I, который азотной кислотой нитруется до динитропроизводного II (мало-чувствительное термостойкое ВВ с  $\rho=1,97 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{1,87}= 8,79 \text{ км/с}$ ) и затем при обработке смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида донитровывается до 2,4,6,8-тетранитропроизводного III, получившего название соргуил и представляющее мощное ВВ с  $\rho=2,05 \text{ г/см}^3$ , КБ=+5%,  $D_{2,01}= 9,2 \text{ км/с}$ :



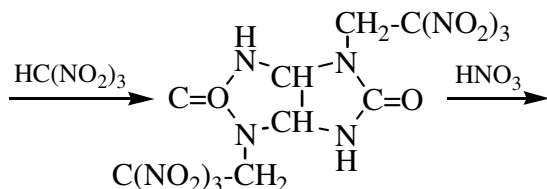
Однако соргуил оказался гидролитически неустойчивым и при действии водного аммиака или кипящей воды разлагается до 1,1,2,2-тетранитраминоэтана



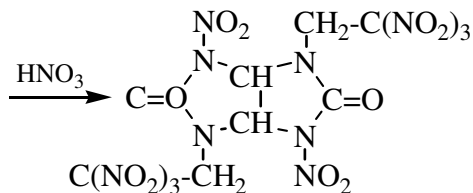
Глиоксальдиуреин, обладая реакционноспособными аминными группами, вступает в реакцию с формальдегидом, образуя при этом 1,5-диметилольное производное:



которое по реакции Манниха с нитроформом дает соответствующее бис(тринитроэтил)производное

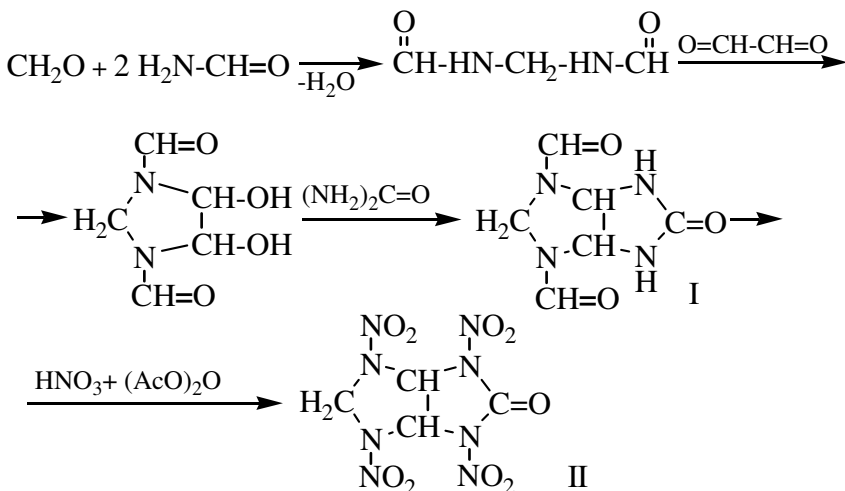


и при последующей обработке концентрированной азотной кислотой переходит в 4,8-динитро-2,6-бис(тринитроэтил)глиоксальдиуреин



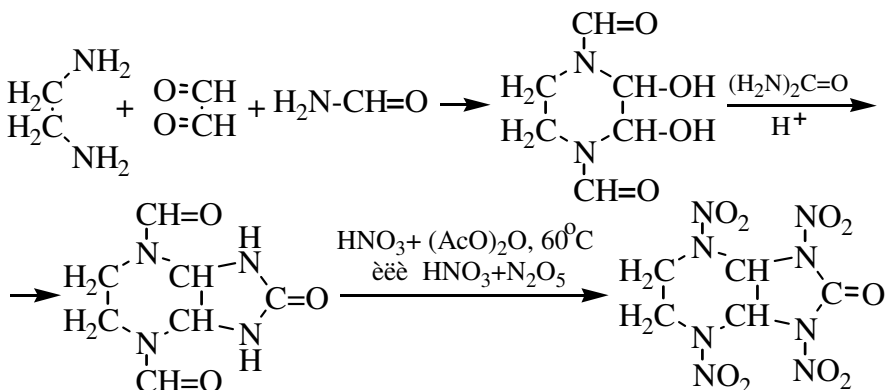
Полученное вещество по мощности аналогично октогену ( $\rho=1,95 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{1,9}=9 \text{ км/с}$ ). Обладает достаточно высокой термической и гидролитической стабильностью.

При взаимодействии формальдегида, формамида, глиоксаля и мочевины проходит реакция по следующей схеме:

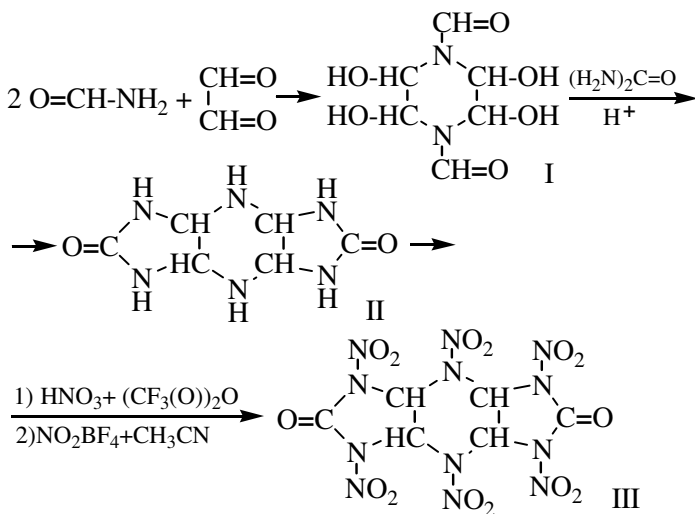


Образовавшийся при конденсации бисциклодиформилтетраазаоктанон I нитруется смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом до N,N',N'',N'''-тетранитропроизводного II. При использовании в качестве аминного компонента этиленамина в зависимости от применяемых реагентов и условий можно получить ди- и трициклическое соединение. Дициклическое производное образуется по схеме





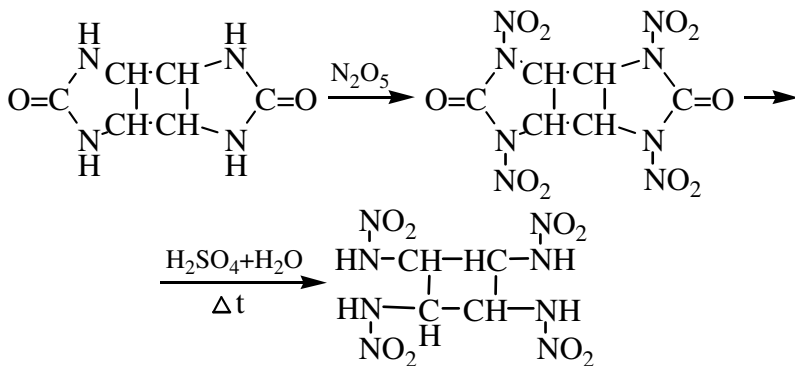
Конденсацией глиоксаля с формамидом и мочевиной получается трициклическое мочевинное производное, потенциально представляющее интерес как исходное соединение в синтезе высокоплотного взрывчатого вещества III



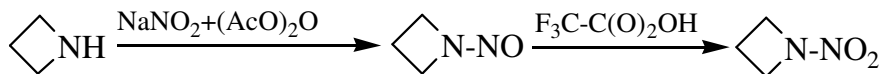
Образовавшийся на первой стадии 2,3,5,6-тетрагидрокси-1,4-диформилпиперазин I при взаимодействии с мочевиной образует диуреиновое производное II, которое при нитровании смесью азотной кислоты с ангидридом трифторуксусной кислоты или тетрафторборатом нитрония в ацетонитриле превращается в 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексааза-

трицикло[7.3.0.0<sup>3,7</sup>] додекан-5,11-дион. Продукт имеет высокую плотность, равную 2,0 г/см<sup>3</sup> и скорость детонации D=9,3 км/с, но характеризуется недостаточной термической и гидролитической стойкостью.

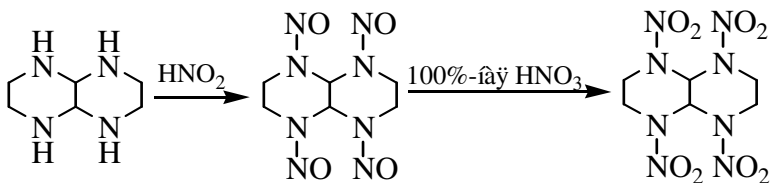
Трициклический продукт с мочевиными боковыми и центральным циклобутановым фрагментом при обработке пентаксидом азота превращается в тетранитрамин, который подвергается гидролизу до 1,2,3,4-тетроокиснитраминоциклобутана ( $\rho=1,83$  г/см<sup>3</sup>, D=9,04 км/с):



Следует отметить, что при прямом нитровании вторичных аминов в ряде случаев положительное влияние на исход реакции оказывает наличие в реакционной массе нитрозирующих добавок. Например, азетидин легко нитруется при действии нитрита калия в уксусной кислоте. Образовавшееся N-нитрозо-соединение окисляется до N-нитроазетидина:



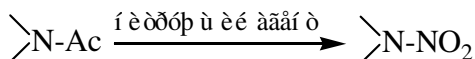
При прямом нитровании азетидина обычными нитрующими агентами происходит раскрытие цикла. Метод синтеза через предварительное нитрование аминов нашел широкое препаративное применение. Этим путем были синтезированы бициклические полинитрамины. Так, декалин превращается в N,N',N'',N'''-тетранитропроизводное по схеме



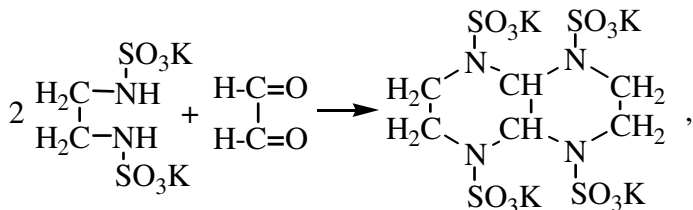
Интересно отметить, что при нитровании подобных соединений происходит не окисление, а замена нитрозогруппы на нитрогруппу, что было подтверждено работой с изотопом  $^{15}\text{N}$  в нитрозогруппе. Следовательно, нитрозогруппа в данном случае выступает как защитная группа (аналогично другим ацильным группам).

### 1.1.3.3. Нитролиз третичных амидов в циклических азауглеводородах

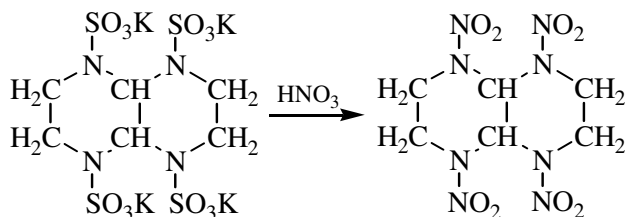
Третичный амид представляет собой соединение, не имеющее у амидного азота атомов водорода. При действии нитрующего агента происходит разрыв связи между азотом амидной группы и ацильным (кислотным) остатком (нитролиз) с заменой его на нитрогруппу:



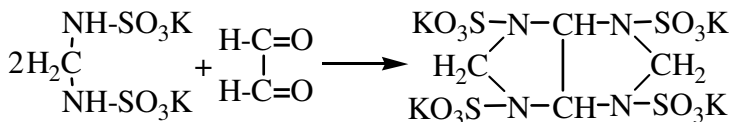
Многочисленные работы по синтезу бициклических соединений показали, что в конденсации с глиоксалем предпочтительнее использовать не свободный диамин, а его сульфаминовые соли, что обеспечивает значительное снижение образования побочных продуктов. Так, при конденсации этиленбисаминосulfоната калия с глиоксалем образуется тетра-калиевая соль N,N',N'',N'''-тетрасульфодакалина:



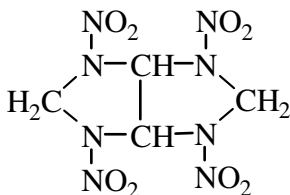
которая нитруется азотной кислотой до N,N',N'',N'''-тетранитродекалина:



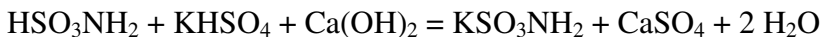
При использовании метиленабисаминосульфата калия в качестве диаминосодержащего компонента при конденсации с глиоксалем происходит образование бициклической структуры следующего строения:



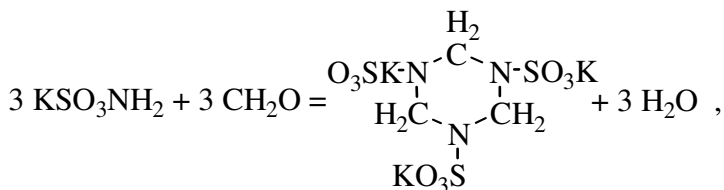
Нитрование тетракалийевой соли 2,4,6,8-тетразабициклооктан-2,4,6,8-тетрасульфокислоты концентрированной азотной кислотой при минус 15-30°C заканчивается образованием 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октана (БЦО)



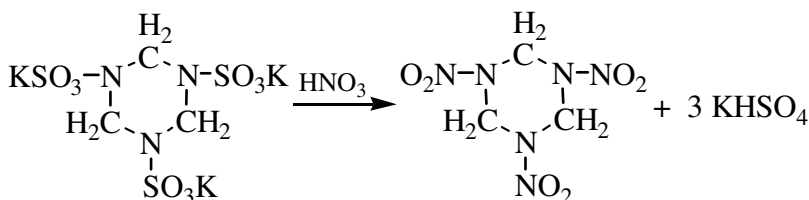
Синтез 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазабицикло-гексана (гексогена) через сульфамидные производные осуществляется также с хорошим выходом. Первоначально проводится реакция сульфаминовой кислоты (сульфамида) с сульфатом калия в присутствии гидроксида кальция:



Образовавшаяся соль при взаимодействии с формалином (40%-ный водный раствор формальдегида) при 50°C образует циклотриметилентриаминосульфонат калия («белая соль»)

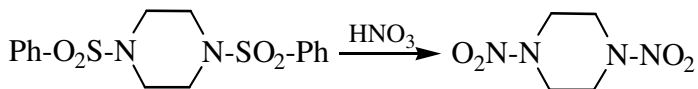


которая при обработке азотной кислотой превращается в гексоген



Рассмотренные примеры получения вторичных нитраминнов из вторичных сульфамидов показывают, что метод синтеза с заменой сульфогруппы на нитрогруппу при действии азотной кислоты является общим и широко используется при синтезе вторичных нитраминнов.

Подобным образом ведут себя не только сульфамиды, но и амиды других кислот. Например, используя при нитролизе в качестве исходного соединения N,N'-добензолсульфонилпиперазин с количественным выходом образуется N,N'-динитропиперазин (дазин) при действии азотной кислоты:



Хорошие результаты получаются при нитровании ациламидов. Так, ацетамид при взаимодействии с формальдегидом в кислой среде приводит к получению 2,4,6-триацетил-2,4,6-триазациклогексана, который при обработке 100%-ной