

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. Гидасов*

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

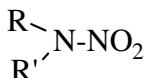
В книге 1 «Химия энергоемких соединений» был представлен материал по С-нитросоединениям ароматического и алифатического ряда. В предлагаемом учебном пособии «Химия энергоемких соединений» (книга 2) рассмотрены N-нитросоединения (глава 1), O-нитросоединения (глава 2), производные фуроксанового и фурозанового 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.

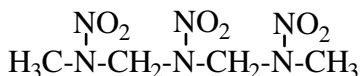
# 1. N–Нитросоединения

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

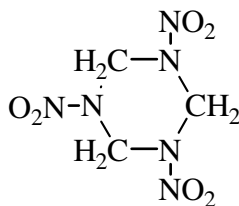


В случае, когда R'=H, соединение представляет собой первичный нитрамин. Если R и R' являются органическими радикалами (Alk, Ar или их функциональными производными), соединение относится к вторичным нитраминам.

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



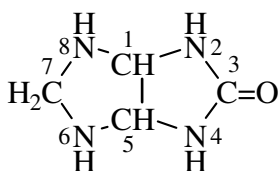
1,3,5-тринитро-1,3,5-  
-триазациклогексан

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.).

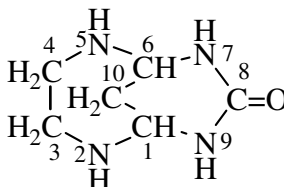
В последние годы широкое развитие получили синтезы N-нитропроизводных на основе полициклических и каркасных

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

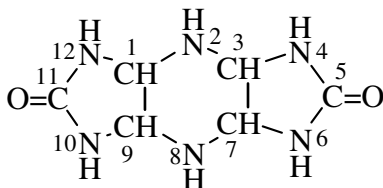
В качестве полициклических соединений в последующем материале будет рассмотрен ряд веществ, типичное строение которых представлено формулами



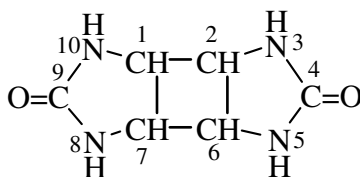
2,4,6,8-тетразаби-  
цикло[3.3.0]октанон-3



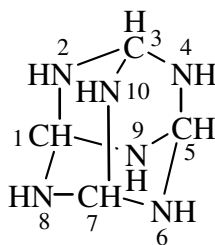
2,5,7,9-тетразаби-  
цикло[4.3.1]деканон-8



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

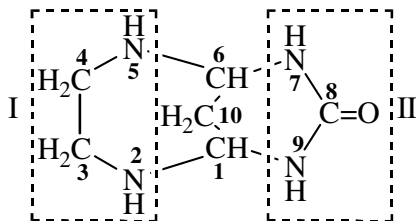


2,4,6,8,9,10-гексаазатрицикло[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]декан

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:

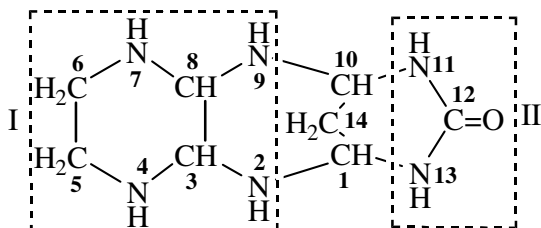


В молекуле десять атомов с положениями, обозначенными цифрами (нумерация начинается с узлового атома мостика с обеспечением дальнейшей нумерации главного цикла I по часовой стрелке). Молекула имеет два цикла, из которых I имеет



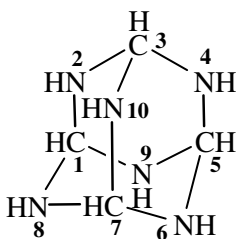
четыре, а II – три атома. Название вещества будет 2,5,7,9-тетраазабицикло[4.3.1]деканон-3.

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.

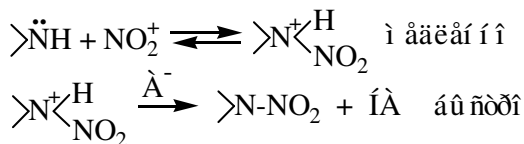
Нитрамины представляют один из наиболее интересных классов взрывчатых веществ. Они обладают большей по сравнению с C-NO<sub>2</sub> – соединениями энтальпией образования, что обеспечивает повышенные энергетические характеристики. Группа N-NO<sub>2</sub> образует в два раза больший объем продуктов взрыва, 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 C-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**

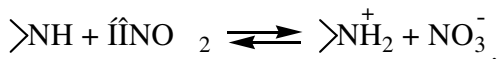
Одним из основных путей получения нитраминов является нитрование аминов различными нитрующими средствами (азотной кислотой, смесями азотной и серной кислот, уксусного ангидрида и азотной кислоты, оксидами азота, солями катиона нитрония и др.).

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

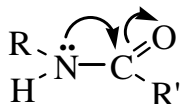


В первой стадии, определяющей общую скорость реакции, происходит взаимодействие катиона нитрония с азотом аминной группы, обладающей неподделенной парой электронов, и образуется промежуточный комплекс, который при действии аниона отдает протон, превращаясь в нитрамин.

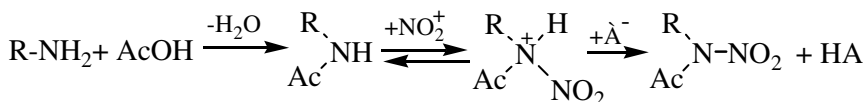
Высокоосновные амины в кислой протонной среде легко подвергаются протонированию с образованием сопряженной кислоты, которая не может вступать в реакцию с электрофильным нитрующим агентом и не способна образовать N-нитро-соединение:



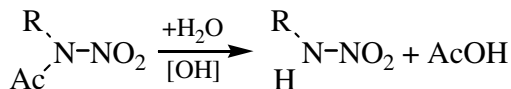
Для нитрования высокоосновных аминов их первоначально переводят в малоосновное состояние путем введения в аминогруппу ацильного радикала (перевод в амид кислоты). В результате этого происходит смещение электронной плотности с атома азота по представленной ниже схеме и, как следствие, снижение основности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



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



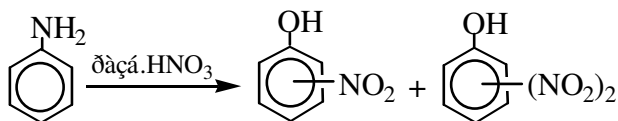
Образовавшийся ацилированный нитрамин освобождается от ацильной группы гидролизом в щелочной среде:



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.

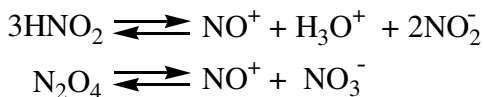
### 1.1.1. Получение ароматических нитраминов

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:

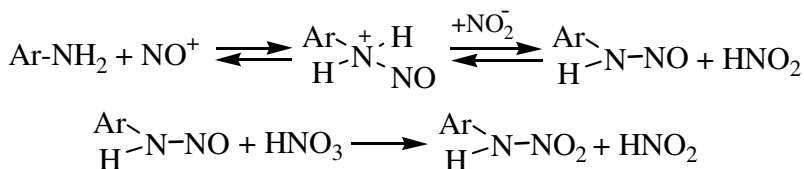


Нитрование ароматических аминов с образованием N-нитропроизводного может быть проведено сильно разбавленной азотной кислотой в присутствии азотистой кислоты или оксидов

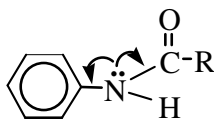
азота, которые в реакционной среде диссоциируют с образованием нитрозоний-катиона  $\text{NO}^+$ :



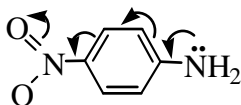
Образовавшийся нитрозоний-катион выступает как нитрозирующая частица (Ингольд) и при взаимодействии с азотом аминной группы образует N-нитрозосоединение, легко окисляющееся азотной кислотой до N-нитрамина:



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



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**

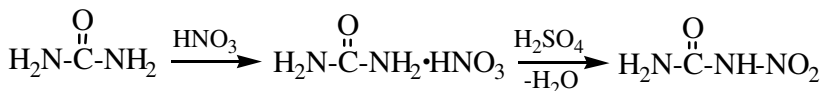
### **1.1.2.1. Нитрамид**

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

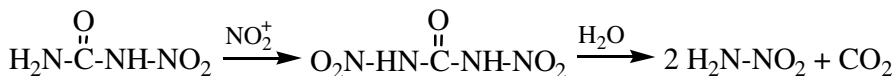
Учитывая, что нитрамид по строению представляет собой нитроаммиак, было предпринято большое число попыток получения нитрамида прямым нитрованием аммиака, применив для этих целей разнообразные нитрующие средства. Показано, что с небольшим выходом нитрамид можно получить нитрованием аммиака при низких 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  $\text{O}_2\text{N}-\text{NHM}$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Hg}$ ), которые также характеризуются низкой стойкостью и разлагаются при хранении даже при минусовых температурах. Наибольшей стойкостью характеризуется ртутная соль  $\text{O}_2\text{N}-\text{N}=\text{Hg}$ .

Первичные нитрамыны, представляющие собой алкилированный нитрамид  $\text{AlkHNNO}_2$ , являются хорошо изученными химическими соединениями, получаемыми различными методами, основные из которых можно разделить на четыре группы:

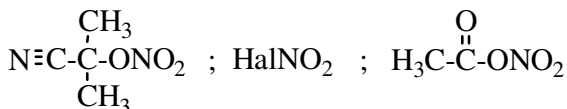
- прямое нитрование;
- нитрование аминов с предварительной защитой аминогруппы;
- нитрование хлораминов;
- иные методы получения первичных нитраминов.

### 1.1.2.2. Прямое нитрование первичных аминов

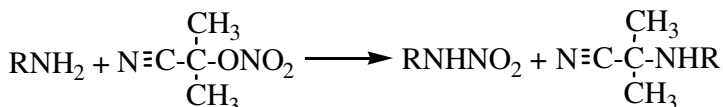
В связи с тем что в большинстве случаев первичные нитрамыны разлагаются в кислых средах, провести прямое нитрование обычно применяемыми нитрующими средствами (АК+СК, АК+УА) не представляется возможным. Однако в



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:



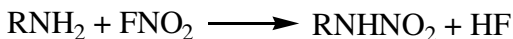
Нитрование нитратом ацетонциангидрина проводится в жестких условиях, и наряду с нитраминами образуются аминонитрилы:



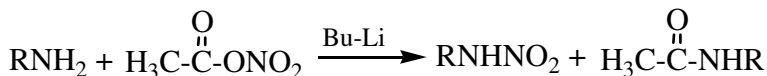
Этим методом получены нитрамины с радикалами R= пропил, бутил, изобутил, амил и изоамил.

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

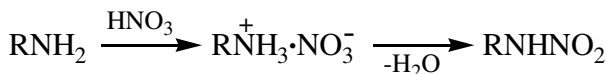


Первичные нитрамины могут быть получены также нитрованием амина ацетилнитратом в присутствии бутиллития. Метод применим только к соединениям, содержащим функциональные группы индифферентные к бутиллитию:

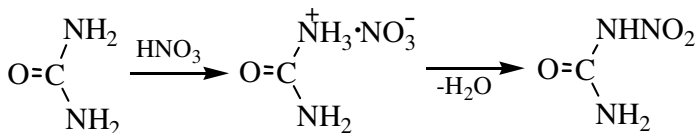


К прямому нитрованию аминов можно отнести также метод синтеза через азотно-кислые соли аминов. Этот путь с успехом применяется в том случае, когда амины при прямом действии кислот разлагаются.

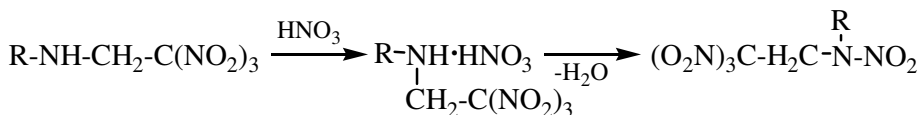
Первоначальная обработка амина или амида проводится разбавленной азотной кислотой, образовавшаяся при этом азотно-кислая соль далее подвергается дегидратации серной кислотой, серно-азотной кислотной смесью или смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом:



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



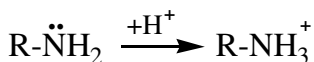
Хороший выход продуктов нитрования обеспечивается при получении N-алкил(или арил)-N-тринитроэтилнитраминов через предварительный перевод основания Манниха в азотно-кислую соль:



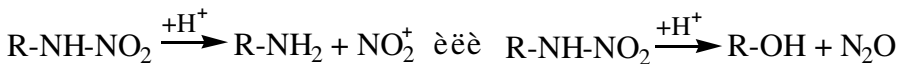
### 1.1.2.3. Нитрование аминов с предварительной защитой аминогруппы

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:

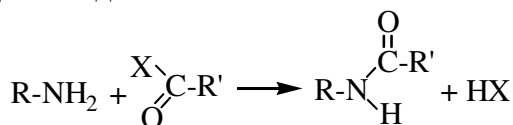


В связи с этим нитрование первичных аминов целесообразно проводить лишь при предварительной защите аминогруппы введением в нее ацильной группы – переводом в соответствующий амид, который без особых осложнений подвергается прямому нитрованию.

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

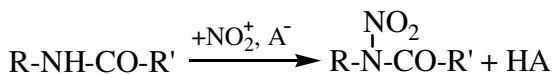
Получение первичных нитраминов с предварительной защитой аминогруппы сводится к выполнению следующих операций:

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

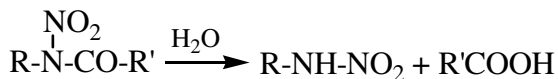


X=Hal, Ac, HO, OAlk и др.

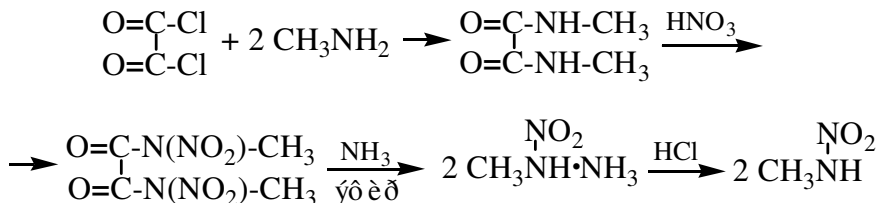
2. Нитрование амида обычными нитрующими средствами:



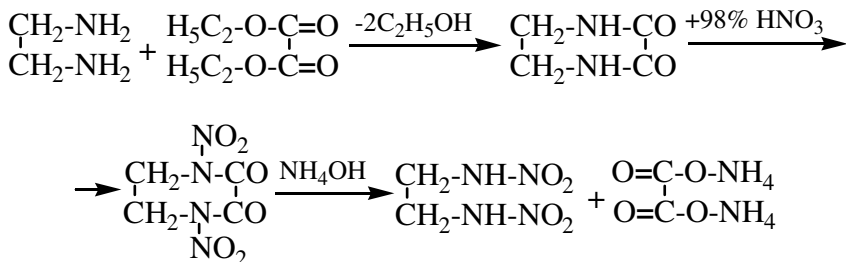
3. Расщепление нитрамида щелочным гидролизом с выделением нитрамина:



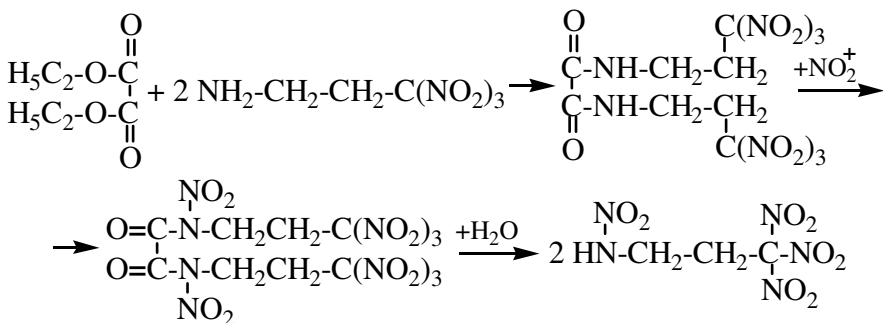
Простейший представитель первичных алифатических аминов – метилнитрамин был получен через амид щавелевой кислоты:



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

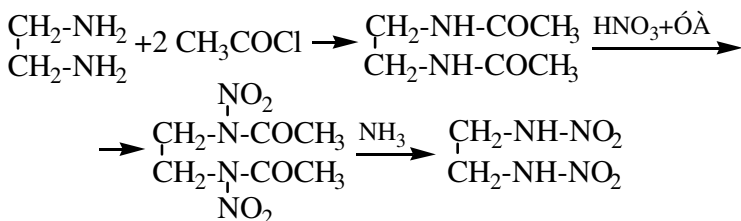


В отличие от других методов, разработанных для получения этилен-N,N'-динитрамина, синтез через производные оксамида имеет то преимущество, что амид позволяет с высоким выходом проводить нитрование 98%-ной азотной кислотой, серноазотной кислотной смесью при жестких условиях. С использованием оксамидного 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).

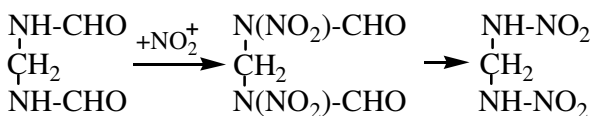
С использованием ацетилирования аминной группы разработан метод получения этилен-N,N'-динитрамина:



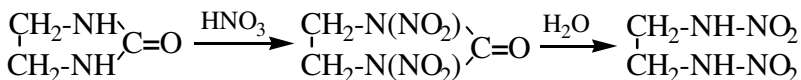
Особенностью этого метода является преимущественное применение на стадии нитрования смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида.

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

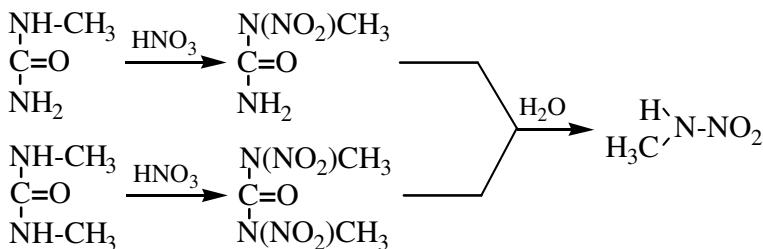
В качестве защитной группы находит применение и формильный остаток. Например, метилендинитрамин получается из диформаида по схеме



Широкое применение при получении первичных нитраминаов 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:

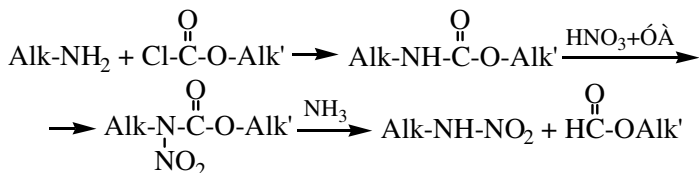


Метилмочевина легко нитруется до N-метил-N-нитромочевины, а симмдиметилмочевина – до N,N'-динитро-N,N'-диметилмочевины. Оба продукта нитрования при омылении дают метилнитрамин:

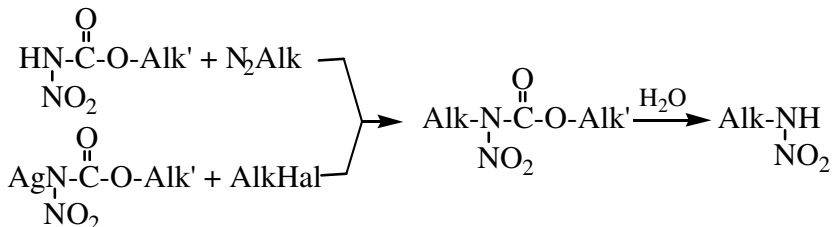


Следует обратить внимание еще на один хорошо зарекомендовавший себя метод получения первичных нитраминаов, в котором в качестве защитной группы выступает карбоалкоксильная группа (-C(O)-OAlk).

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:

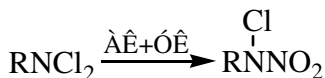


Нитрование N-алкилкарбоматов проводится концентрированной азотной кислотой, взятой в 7-15-кратном избытке от теории, смешанной с уксусным ангидридом. С помощью этого нитрующего средства успешно пронитрован большой ряд N-алкилкарбоматов, в том числе полинитроалкилкарбоматы, алкилкарбоматы с нормальными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

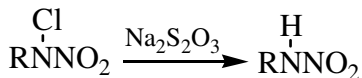
Анализ получения первичных нитраминон с защитой аминной группы перед нитрованием позволяет сделать заключение о том, что рассмотренный метод характеризуется высокой универсальностью, простотой и доступностью исходных материалов, и позволяет синтезировать разнообразные алифатические первичные амины.

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

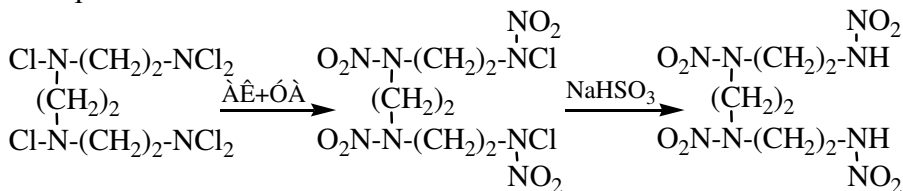
При обработке N,N-дихлораминон концентрированной азотной кислотой в растворе уксусного ангидрида происходит отщепление хлора с образованием N-хлор-N-нитраминон:



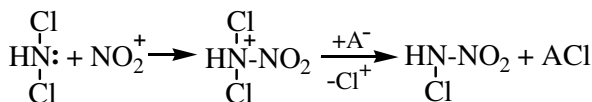
Замена атома хлора на атом водорода в образовавшемся хлорнитраме осуществляется обработкой водным раствором щелочей, бисульфата или тиосульфата натрия:



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



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



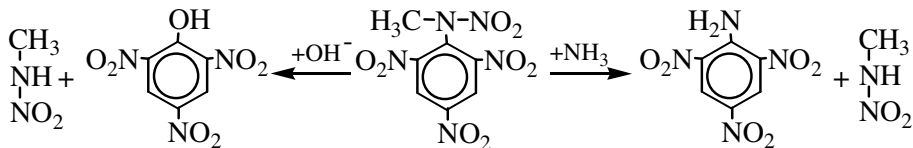
В данном случае хлор отщепляется в виде электрофильной частицы и связывается анионом, находящимся в реакционной среде.

### 1.1.2.5. Другие методы получения первичных нитраминов

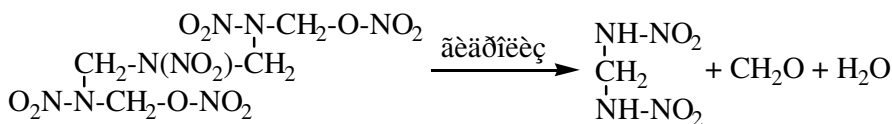
Кроме групповых методов, рассмотренных в предыдущих разделах, существует ряд методов, представляющих частные решения синтеза первичных нитраминов. Например, аромати-



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

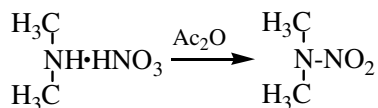
В отличие от первичных нитраминов вторичные не имеют высокореакционного атома водорода у нитраминной группы, что определяет большую термическую стойкость и исключает возможность реагирования по кислому водородному атому. Поэтому в интенсивно развивающихся работах по созданию высокоэнергоемких веществ 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.

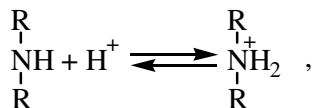
### 1.1.3.1. Прямое нитрование вторичных аминов линейного ряда

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



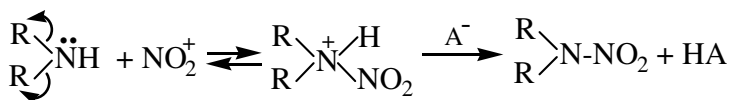
Диметилнитрамин был получен Бамбергером с небольшим выходом при обработке азотно-кислой соли диметиламина уксусным ангидридом.

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



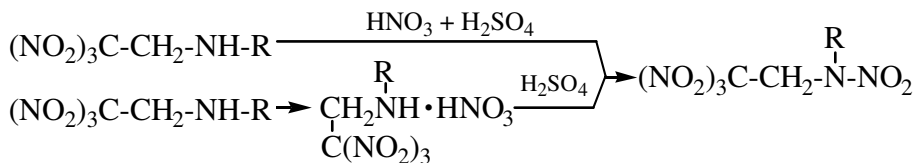
которые далее не реагируют с электрофильным реагентом  $\text{NO}_2^+$ , или подвергаются окислению.

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.

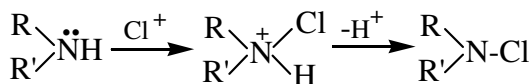
Применение серно-азотной кислотной смеси для нитрования малоосновных вторичных аминов показало хорошие результаты. Особенно широко этот метод использовался при нитровании различных 2,2,2-тринитроэтилалкил- (или арил) аминов (см. ХЭС, 2009, кн. 1). При этом хорошие результаты получались при прямом нитровании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



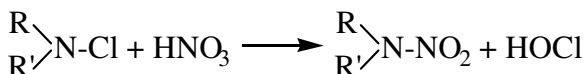
Общим методом получения нитраминов различной основности является разработанный каталитический путь нитрования, который заключается во взаимодействии вторичного амина с азотной кислотой в растворе уксусного ангидрида в присутствии катализаторов, в качестве которых выступали хлористый водород, хлористый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

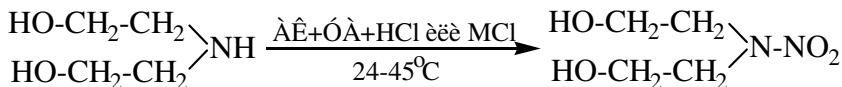
Изучение роли катализатора в реакции нитрования привело к установлению факта присутствия в реакционной массе электроположительного хлора.



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



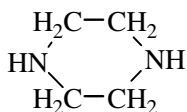
Образовавшийся хлорамин за счет значительно сниженной основности аминного азота гладко реагирует с нитрующим агентом с образованием нитрамина.



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

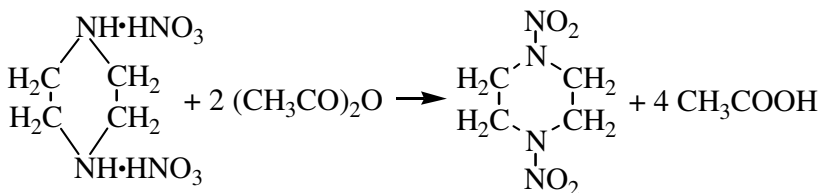
### 1.1.3.2. Прямое нитрование вторичных аминных групп в циклических азауглеводородах

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



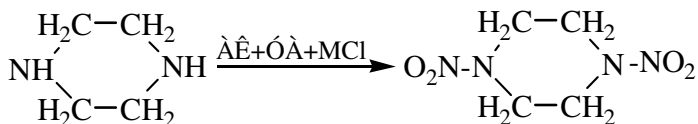
При нитровании азафрагмент превращается в нитразагруппу (>N-NO<sub>2</sub>).

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:

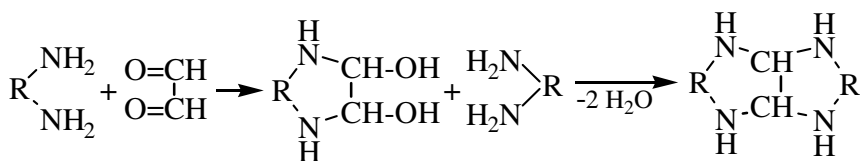


N,N'-Динитропиперазин (дазин) представляет интерес как энергетическая добавка к баллистическим порохам, которую рекомендуют использовать взамен гексогена в связи с меньшей чувствительностью.

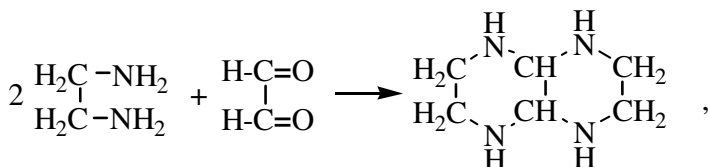
С выходом, близким к количественному, дазин получается также при нитровании свободного амина в присутствии солей хлористоводородной кислоты



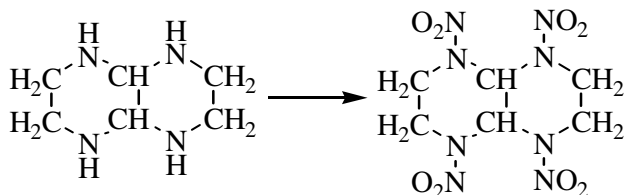
К настоящему времени бициклические соединения с нитразагруппами в цикле широко изучены. Первым этапом синтеза бициклических соединений является конденсация простейшего диальдегида (глиоксаля) с диаминами, в которых аминные группы соединены различными мостиками (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2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



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

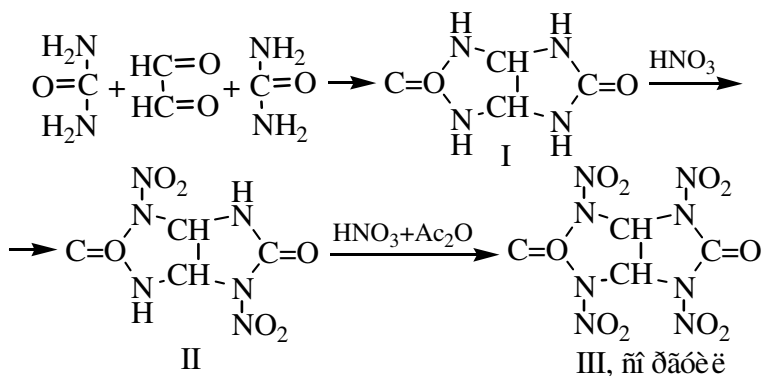


которое при последующем нитрозировании и нитровании превращается в 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразабициклодекан (2,4,6,8,-тетранитродекалин)

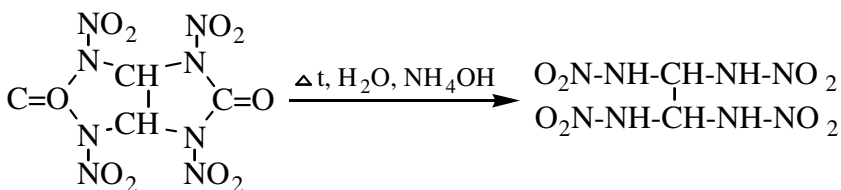


По мощности тетранитродекалин находится на уровне гексогена.

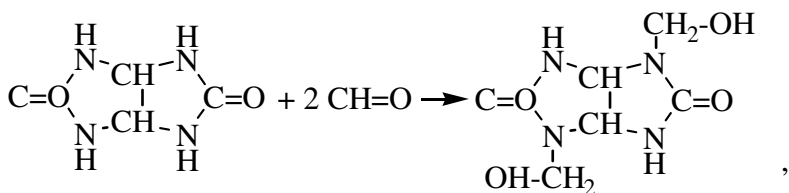
Наиболее широкое применение при получении циклических структур с азатами в цикле нашла мочевина (карбамид). При конденсации мочевины с глиоксалем образуется глиоксальдиуреин (2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]-октандион-3,7) – I, который азотной кислотой нитруется до динитропроизводного II (мало чувствительное 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%,  $D_{2,01}= 9,2 \text{ км/с}$ :



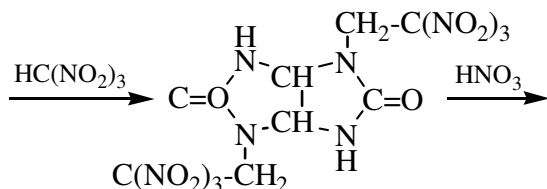
Однако соргуил оказался гидролитически неустойчивым и при действии водного аммиака или кипящей воды разлагается до 1,1,2,2-тетранитраминоэтана



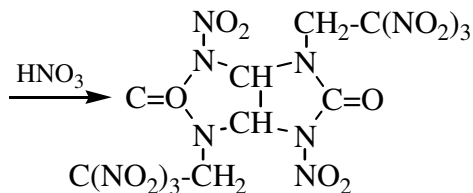
Глиоксальдиуреин, обладая реакционноспособными аминными группами, вступает в реакцию с формальдегидом, образуя при этом 1,5-диметилольное производное:



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

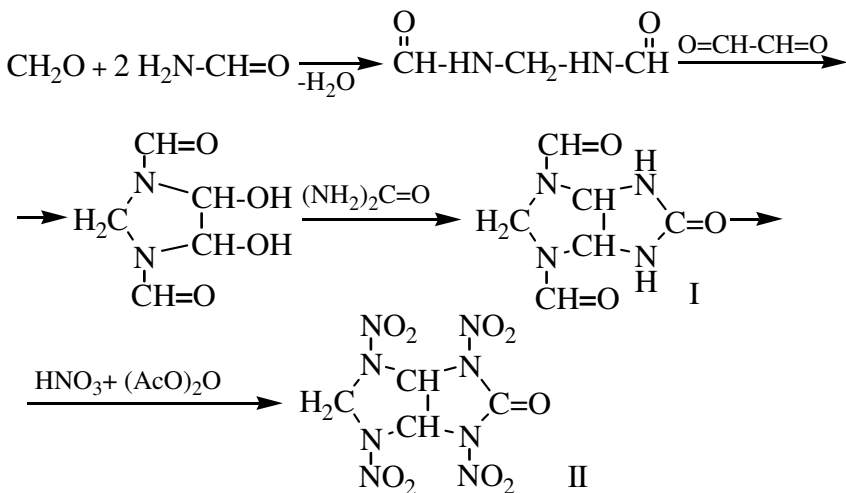


и при последующей обработке концентрированной азотной кислотой переходит в 4,8-динитро-2,6-бис(тринитроэтил)глиоксальдиуреин



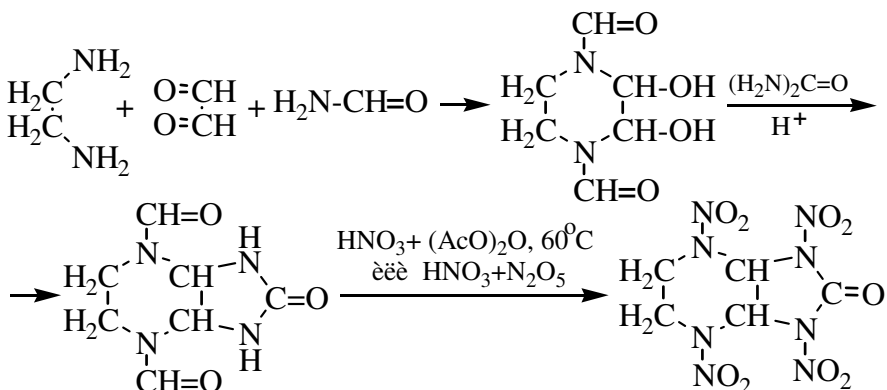
Полученное вещество по мощности аналогично октогену ( $\rho=1,95 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{1,9}=9 \text{ км/с}$ ). Обладает достаточно высокой термической и гидролитической стабильностью.

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

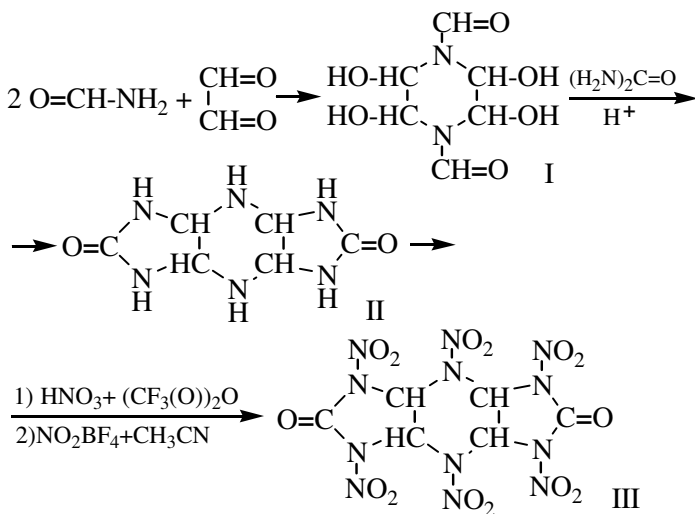


Образовавшийся при конденсации бисциклодиформилтетраазаоктанон I нитруется смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом до N,N',N'',N'''-тетранитропроизводного II. При использовании в качестве аминного компонента этиленамина в зависимости от применяемых реагентов и условий можно получить ди- и трициклическое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





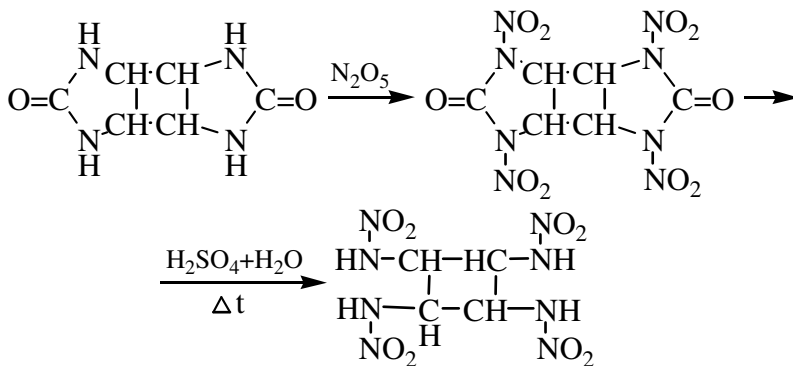
Конденсацией глиоксаля с формамидом и мочевиной получается трициклическое мочевинное производное, потенциально представляющее интерес как исходное соединение в синтезе высокоплотного взрывчатого вещества III



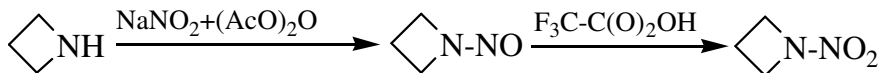
Образовавшийся на первой стадии 2,3,5,6-тетрагидрокси-1,4-диформилпиперазин I при взаимодействии с мочевиной образует диуреиновое производное II, которое при нитровании смесью азотной кислоты с ангидридом трифторуксусной кислоты или тетрафторборатом нитрония в ацетонитриле превращается в 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексааза-

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.

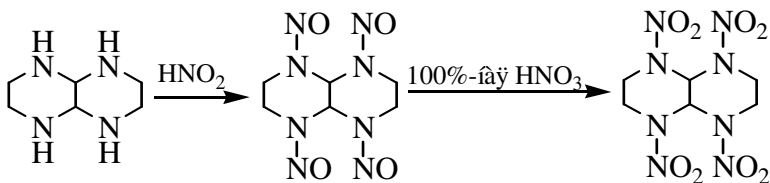
Трициклический продукт с мочевиными боковыми и центральным циклобутановым фрагментом при обработке пентаксидом азота превращается в тетранитрамин, который подвергается гидролизу до 1,2,3,4-тетроокиснитраминоциклобутана ( $\rho=1,83$  г/см<sup>3</sup>, D=9,04 км/с):



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:



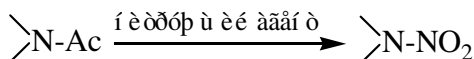
При прямом нитровании азетидина обычными нитрующими агентами происходит раскрытие цикла. Метод синтеза через предварительное нитрование аминов нашел широкое препаративное применение. Этим путем были синтезированы бициклические полинитрамины. Так, декалин превращается в *N,N',N'',N'''*-тетранитропроизводное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



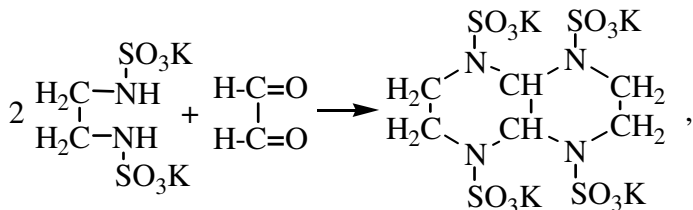
Интересно отметить, что при нитровании подобных соединений происходит не окисление, а замена нитрозогруппы на нитрогруппу, что было подтверждено работой с изотопом  $^{15}\text{N}$  в нитрозогруппе. Следовательно, нитрозогруппа в данном случае выступает как защитная группа (аналогично другим ацильным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

### 1.1.3.3. Нитролиз третичных амидов в циклических азауглеводородах

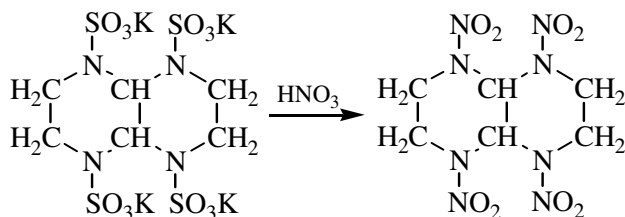
Третичный амид представляет собой соединение, не имеющее у амидного азота атомов водорода. При действии нитрующего агента происходит разрыв связи между азотом амидной группы и ацильным (кислотным) остатком (нитролиз) с заменой его на нитрогруппу:



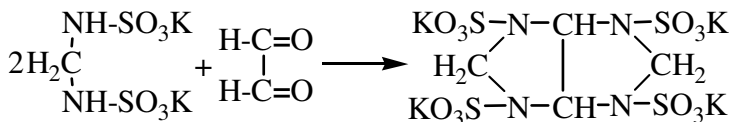
Многочисленные работы по синтезу бициклических соединений показали, что в конденсации с глиоксалем предпочтительнее использовать не свободный диамин, а его сульфаминовые соли, что обеспечивает значительное снижение образования побочных продуктов. Так, при конденсации этиленбисаминосulfоната калия с глиоксалем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



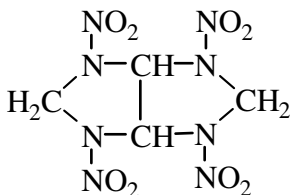
которая нитруется азотной кислотой до N,N',N'',N'''-тетранитродекалина:



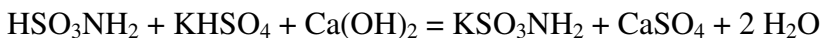
При использовании метиленабисаминосульфата калия в качестве диаминосодержащего компонента при конденсации с глиоксалем происходит образование бициклической структуры следующего строения:



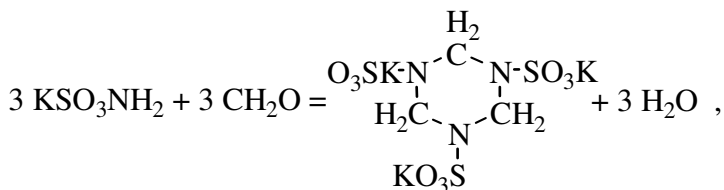
Нитрование тетракалийевой соли 2,4,6,8-тетразабициклооктан-2,4,6,8-тетрасульфокислоты концентрированной азотной кислотой при минус 15-30°C заканчивается образованием 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразабицикло[3.3.0]октана (БЦО)



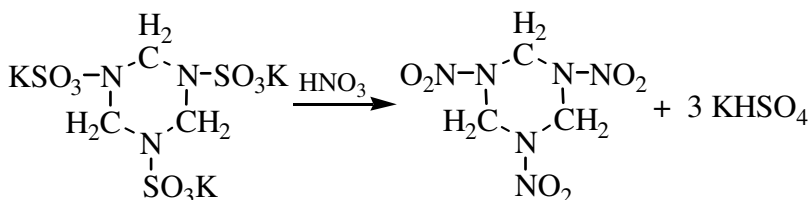
Синтез 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазабицикло-гексана (гексогена) через сульфамидные производные осуществляется также с хорошим выходом. Первоначально проводится реакция сульфаминовой кислоты (сульфамида) с сульфатом калия в присутствии гидроксида кальция:



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

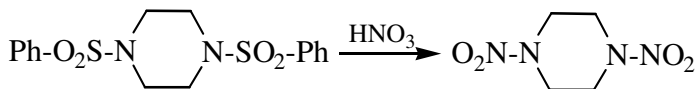


которая при обработке азотной кислотой превращается в гексоген



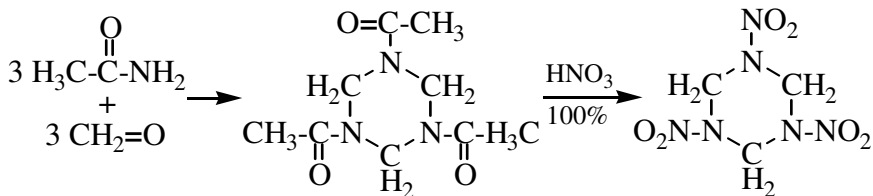
Рассмотренные примеры получения вторичных нитраминнов из вторичных сульфамидов показывают, что метод синтеза с заменой сульфогруппы на нитрогруппу при действии азотной кислоты является общим и широко используется при синтезе вторичных нитраминнов.

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:

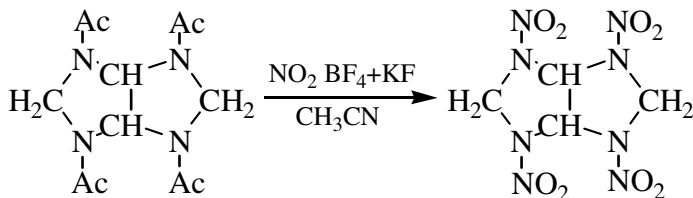


Хорошие результаты получаются при нитровании ациламидов. Так, ацетамид при взаимодействии с формальдегидом в кислой среде приводит к получению 2,4,6-триацетил-2,4,6-триазациклогексана, который при обработке 100%-ной

азотной кислотой переходит в 2,4,6-тринитро-2,4,6-триаза-циклогексан:



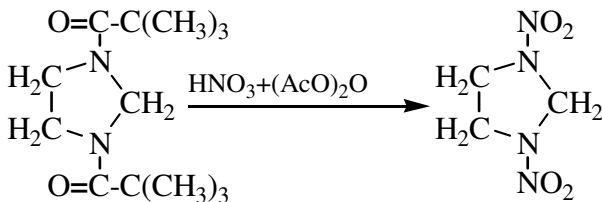
С образованием тетранитропроизводного проходит реакция нитрования 2,4,6,8-тетрцетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана тетрафторборатом нитрония в присутствии KF в ацетонитриле:



Полученный 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]-октан имеет условное название бициклооктоген. Температура плавления его  $250^\circ\text{C}$ ,  $\rho=1,87 \text{ г/см}^3$ ,  $D=9,0 \text{ км/с}$ .

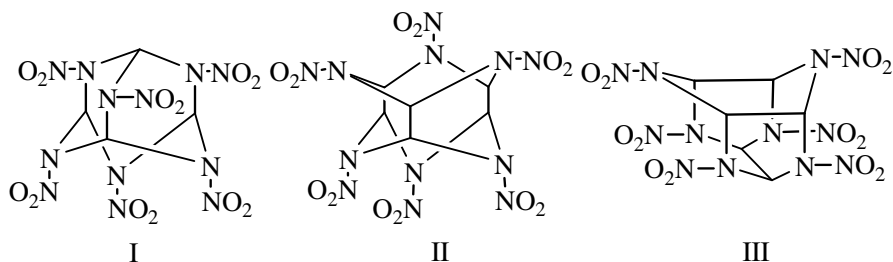
Интересно, что попытки провести реакцию нитрования смесями азотной кислоты с уксусным ангидридом или ангидридом трифторуксусной кислоты привели к раскрытию циклов.

В качестве уходящей группы в синтезе вторичных нитраминов находит применение трет-бутилкарбонильная группа  $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Так, при нитровании N,N'-ди(трет-бутилкарбонил)1,3-диазапентана смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом при температуре от  $-20$  до  $+20^\circ\text{C}$  образуется N,N'-динитро-1,3-диазапентан:

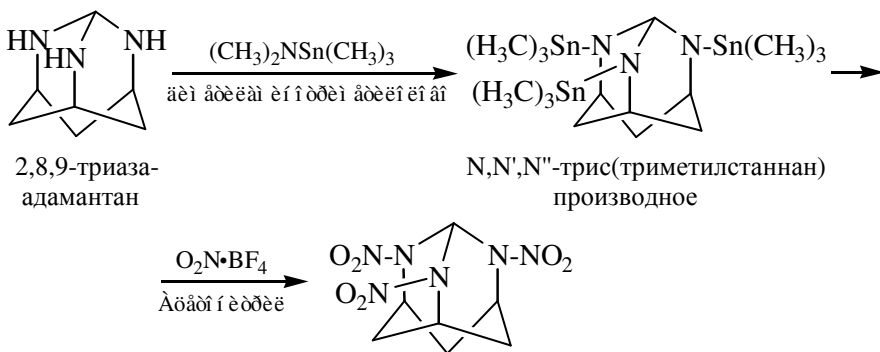


При поиске высокоэнергетических взрывчатых веществ большое внимание было уделено синтезу высокоплотных соединений на основе каркасных полициклических структур с нитраминными фрагментами в молекуле. Стремление к созданию ВВ с высокой плотностью основывалось на установленной зависимости повышения скорости детонации на 350-400 м/с при росте плотности на 0,1 г/см<sup>3</sup>.

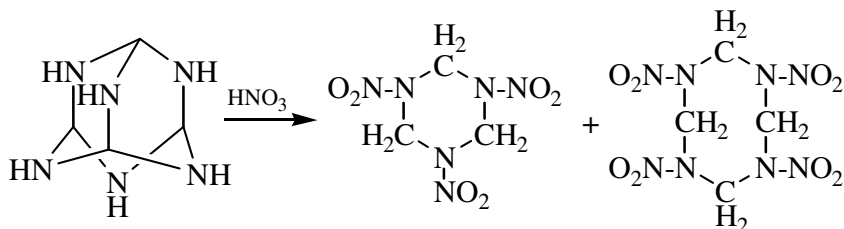
Теоретически к веществам с повышенной плотностью могут быть отнесены нитраминные производные азауглеводородов каркасной структуры типа адамантана, вюрцитана, изовюрцитана. При осуществлении синтеза N-пернитропроизводных этих соединений были бы получены гексанитрогексаазаадамантан (I), гексанитрогексаазавюрцитан (II), гексанитрогексаазаизовюрцитан (III) с плотностью не менее 2,1 г/см<sup>3</sup> и скоростью детонации 9500 м/с и выше:



При синтезе указанных соединений были встречены значительные трудности. Прямое нитрование не дало ожидаемых результатов. Оно приводило к образованию побочных продуктов и к разрушению структуры молекулы. Разработанные новые способы нитрования, в частности, использование в качестве исходных ацилированных аминов и применение новых приемов нитролиза позволили осуществить синтез N-нитраминов некоторых азапроизводных каркасных структур. Так, на основе 2,8,9-триазаадамантана в соответствии с приведенной ниже схемой удалось получить тринитраминное производное:



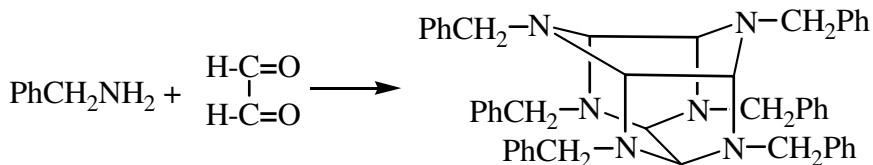
Нитрование уротропина, который по структуре представляет 2,4,6,8,9,10-гексаазаадамантан, завершается или полной деструкцией молекулы (при использовании серно-азотной кислотной смеси), или частичной деструкцией с образованием гексогена и октогена:



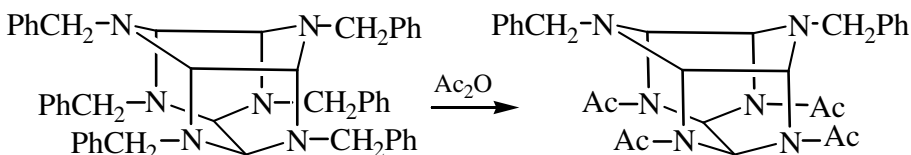
Положительных результатов с получением гексанитропроизводного (III) удалось добиться только на основе изовюрцитана. Полученный 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан представляет собой наиболее мощное из созданных к настоящему времени химических ВВ ( $\rho=2,04 \text{ г/см}^3$ ,  $D=9,4 \text{ км/с}$ ,  $Q=1400 \text{ ккал/кг}$ ). Вещество известно в литературе под шифром ГАВ и CL-20. Синтез его представляет сложный многоступенчатый процесс, описываемый следующими химическими превращениями.

1. При конденсации глиоксаля с бензиламином в растворе водного ацетонитрила получают с 80%-ным выходом 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан с N-бензильными заместителями у всех азатомов:

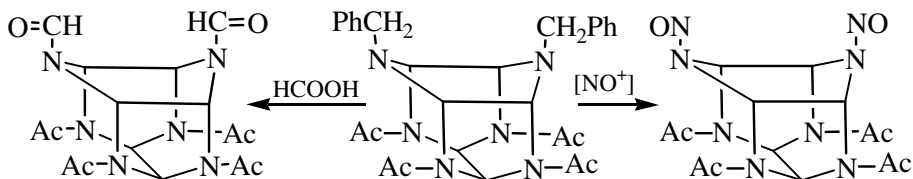




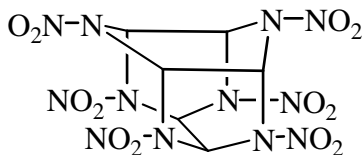
2. Гексабензилизовюрцитан при действии уксусного ангидрида в присутствии палладиевого катализатора превращается в тетраацетилбензилизовюрцитан:



3) Оставшиеся две бензильные группы замещаются на формильные остатки при обработке муравьиной кислотой или на нитрозогруппы при нитровании

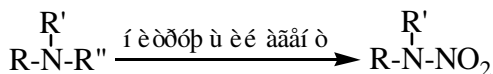


4. Полученные промежуточные соединения при нитровании солями нитрония, серно-азотной кислотной смесью или азотной кислотой в присутствии нитрата аммония превращаются с высоким выходом (до 99%) в 2,4,6,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан.

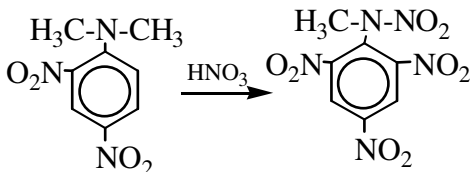


### 1.1.3.4. Получение вторичных нитрамин нитролизом C-N – связи в третичных аминных группах

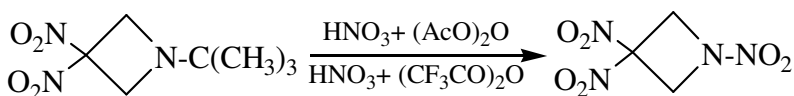
Реакция нитролиза третичных аминов сводится к замене одного из радикалов на нитрогруппу с разрывом C-N – связи при действии нитрующего агента:



Примером реакции нитролиза, которая имеет место при производстве тетрила, является действие азотной кислоты на 2,4-динитрофенилдиметиламин, завершающееся заменой одной метильной группы на нитрогруппу:

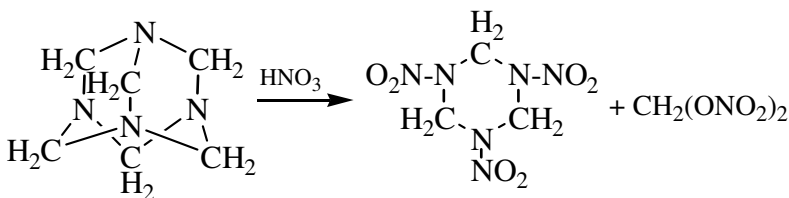


Нитролизу подвергаются третичные амины, имеющие в качестве одного из заместителей трет-бутильную группу. Например, с использованием приема нитролиза трет-бутильной группы проводится синтез 1,3,3-тринитроазетидина:



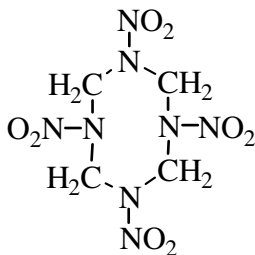
Тринитроазетидин имеет  $T_{\text{пл}}=100^\circ\text{C}$ ,  $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ , чувствительность к удару по стандартной пробе 44%. По мощности тринитроазетидин превосходит гексоген за счет более высокого кислородного баланса и энергетического вклада четырехчленного цикла. Реакция нитролиза с разрывом C-N – связи является наиболее характерной для циклических соединений с третичными аминными группами в молекуле. Так, при обработке уротропина концентрированной азотной кислотой или

смесью ее с уксусным ангидридом происходит реакция нитролиза с образованием нитрамина и динитрата метилентгликоля:



Образующийся 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан, или гексоген, представляет собой мощное ВВ ( $\rho=1,81 \text{ г/см}^3$ ,  $D=8,6 \text{ км/с}$ ,  $Q_v=1330 \text{ ккал/кг}$ ), получившее статус штатного бризантного ВВ, широко используемого для снаряжения боеприпасов. Основным методом получения гексогена является прямое нитрование уротропина 98%-ной азотной кислотой. Присутствие серной кислоты вызывает разложение получаемых продуктов, в связи с чем ее участие в процессе синтеза недопустимо.

При изучении нитролиза уротропина было показано, что наряду с образованием гексогена происходит образование его высшего аналога – 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана, или симмциклотетраметилентетранитрамина, получившего название октоген:

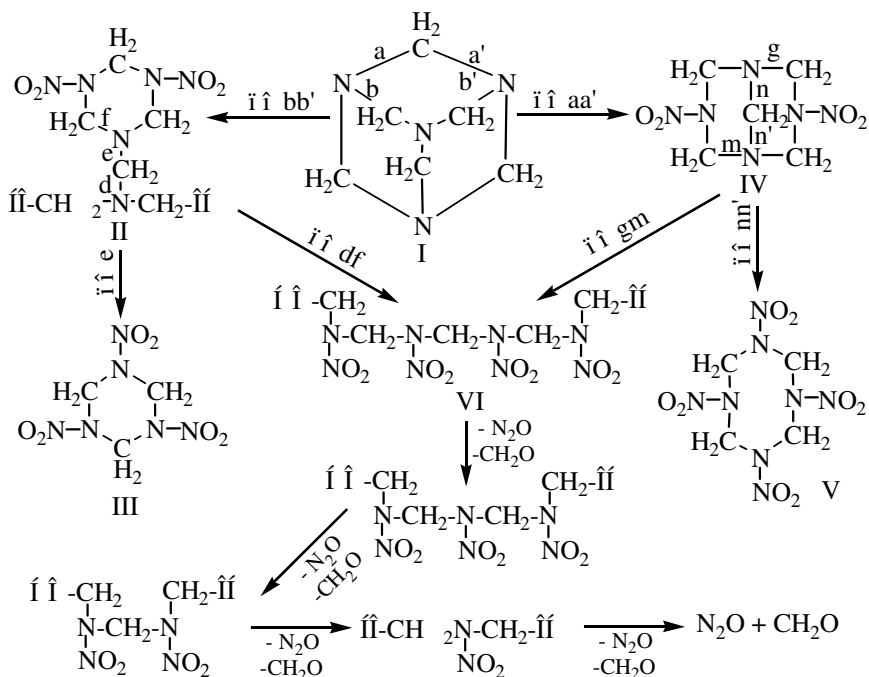


По мощностным характеристикам октоген превосходит гексоген. Скорость детонации его  $8900 \text{ м/с}$  ( $\rho=1,87 \text{ г/см}^3$ ), теплота взрыва  $1320 \text{ ккал/кг}$ , плотность монокристалла  $1,9 \text{ г/см}^3$ .

Доля образующихся гексогена и октогена зависит от условий реакции нитролиза, которые могут быть подобраны таким

образом, что основным продуктом будет одно из упомянутых веществ.

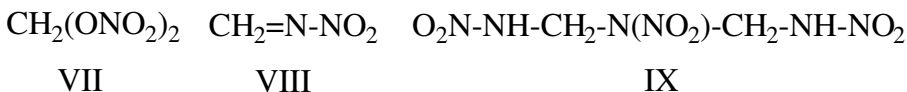
Характер превращений при нитролизе уротропина может быть представлен приведенной ниже схемой:



Уротропин I при разрушении связей «bb'» переходит в промежуточное соединение II, которое при разрыве связи «e» и нитровании образует гексоген III. Вторая линия превращения осуществляется при разрыве связей «aa'» с образованием промежуточного вещества IV, представляющего собой динитропентаметилентетрамин (ДПТ), из которого при разрушении связей «gm» и нитровании атомов азота цикла образуется октоген V. Вещества II и IV при определенных условиях с разрывом указанных на схеме связей переходят в побочный продукт VI 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазанонан-1,9-диол.

Кроме указанного линейного побочного вещества, в реакционной массе обнаруживается еще ряд продуктов:

динитрат метиленгликоля (VII), метиленнитримин (VIII), 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазапентан (IX):

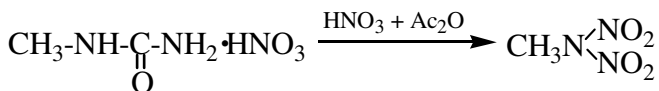


Все перечисленные побочные продукты разрушаются при проведении операции окислительной кристаллизации, которая заключается в разбавлении реакционной массы, представляющей раствор в 92%-ной азотной кислоте целевых и побочных продуктов. Разбавление проводят при 60-75°C до 50%-ной HNO<sub>3</sub>. При этом целевой продукт выпадает в виде кристаллов (кристаллизуется), а побочные продукты разлагаются до формальдегида и оксидов азота. Формальдегид далее окисляется по приведенному ниже уравнению до простейших веществ:

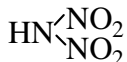


#### 1.1.4. N,N-Динитропроизводные аминов

В 1964 г. было опубликовано сообщение о синтезе первого представителя ряда N,N-динитраминов – метил-N,N-динитрамина, полученного нитрованием нитрата метилмочевины смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида:



Это сообщение является свидетельством того, что в области нитраминов существует реальная возможность синтеза соединений с динитраминной группировкой, представляющей энергетически выгодную структуру, открывающую путь к созданию высокоэнергонасыщенных соединений. В первую очередь интерес вызвало простейшее соединение этого ряда – динитроамид:



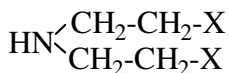
Проведенными квантовохимическими расчетами была показана термодинамическая возможность существования такой структуры и устойчивость аниона динитрамида. Поиск путей получения динитрамида, выполненный в Институте органической химии АН СССР, привел в 1971 г. к синтезу солей динитрамида, а в 1989 г. в США был выдан патент на получение таких же продуктов.

Динитрамид (ДНА) или динитразовая кислота представляет собой желтоватую жидкость, которая разлагается при действии солнечного света и при хранении. Является сильной кислотой ( $pK_a = -5,62$ ), занимающей промежуточное положение между серной ( $pK_a = -3,3$ ) и хлорной ( $pK_a = -7,7$ ) кислотами. Это свойство определяет способность динитразовой кислоты образовывать прочные соли с металлами, аммиаком и другими веществами основного характера.

В настоящее время синтезировано более пятидесяти солей динитрамида. Наибольший интерес из них представляет аммониевая соль динитразовой кислоты (АДНА)  $H_4N \cdot N(NO_2)_2$ . Температура плавления этой соли  $92,5-94^\circ C$ , плотность монокристалла  $1,84 \text{ г/см}^3$ , температура начала разложения  $130-135^\circ C$ , энтальпия образования  $-33,7 \text{ ккал/моль}$  ( $-141 \text{ кДж/моль}$ ), чувствительность к удару по стандартной пробе  $80-90\%$ , кислородный баланс  $+25,8\%$ . АДНА хорошо растворяется в воде, спирте, ацетоне, не растворяется в эфире, ароматических углеводородах. Основное использование АДНА находит в качестве более эффективного и экологически безопасного по сравнению с перхлоратом аммония окислителя в твердых ракетных топливах. Несмотря на меньший по сравнению с перхлоратом аммония кислородный баланс, АДНА позволила создать ТРТ с удельным импульсом выше  $260c$  за счет высокоэкзотермичных реакций, протекающих вблизи поверхности горения и топлива, обеспечивающих эффективный подвод тепла из газовой фазы и вызывающих увеличение скорости горения. О высоком интересе к этому окислителю и его большой практической ценности свидетельствует тот факт, что сразу же

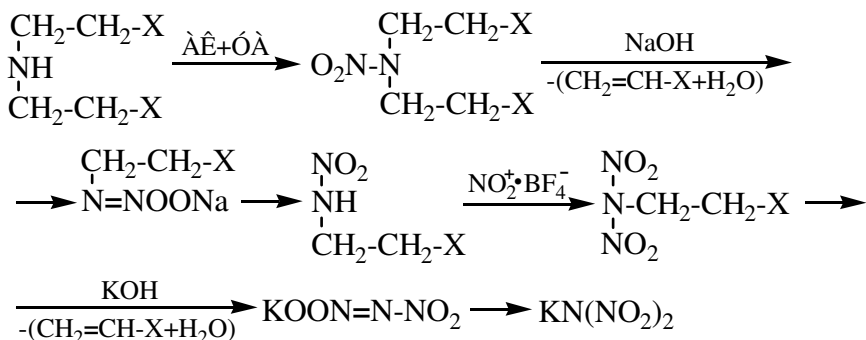
после его открытия были созданы технологии промышленного получения соли и смесового твердого ракетного топлива, которое уже в 1983-1984 гг. было принято на вооружение Российской армией для ракет стратегического назначения.

Первоначально метод получения ДНА и ее солей заключался в нитровании вторичного амина общей формулы

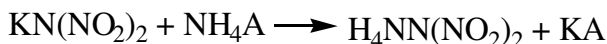


X=CN (метод АН СССР) и Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (метод США).

Схема дальнейших превращений сводилась к проведению следующих реакций:

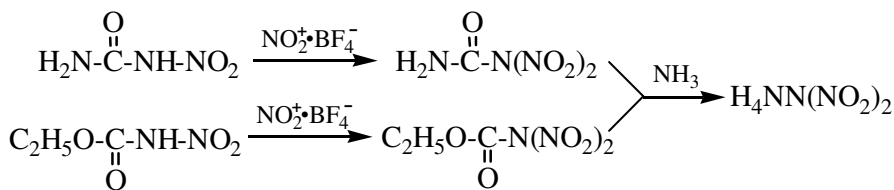


Получение аммониевой соли проводится по реакции катионного обмена:

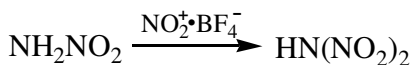


A<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и др.

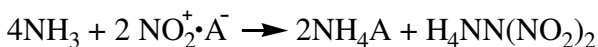
Кроме описанного метода, в настоящее время разработаны различные пути синтеза АДНА, наиболее интересными из которых является нитрование нитромочевины и нитроуретана тетрафторборатом нитрония:



При доступности  $\text{NO}_2^+\cdot\text{BF}_4^-$  как нитрующего агента указанные методы могли бы получить технологическое решение. Тем более они заслуживают внимания, если учесть, что нитрамид, получение которого из нитромочевины не представляет большого труда, нитруется тетрафторборатом нитрония до динитрамида с выходом 95%:

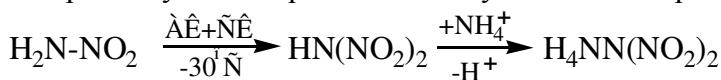


Нитрующие агенты в виде солей нитрония были применены в исследованиях по прямому нитрованию аммиака. Этот путь синтеза представлял интерес в связи с большой доступностью исходного соединения – аммиака. В кислых нитрующих средах аммиак превращается в нитрат аммония, который не поддается дальнейшим превращениям. Нейтральные нитрующие агенты (соли нитрония) в растворителе при температурах минус 50-35°C нитруют аммиак с выходом до 60% динитрамида



Однако наибольшего внимания для производственного получения АДНА заслуживают обычные нитрующие средства в виде смесей азотной кислоты с серной кислотой или укусным ангидридом.

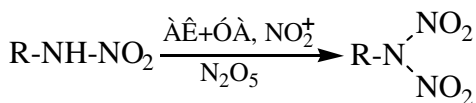
Применение серно-азотной кислотной смеси при нитровании нитрамина при минус 30°C приводит к получению динитрамида



Такие же результаты получаются и при использовании в качестве исходного соединения сульфамида ( $\text{HSO}_3\text{NH}_2$ ).



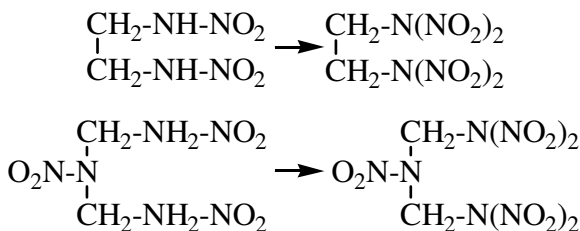
Получение динитрамида показало, что эффективными нитрующими средствами при синтезе динитроаминного фрагмента являются смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида, пентаоксид диазота, а также соли нитрония. Эти же нитрующие средства с успехом используются при получении N,N-динитраминов и N,N-динитрамидов из соответствующих моонитропроизводных:



R = -Alk, -CH<sub>2</sub>OR', -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y (Y = -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CHO, -COCH<sub>3</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CN), R'OCO-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и др.

Реакция обычно проводится в растворе ацетонитрила в диапазоне температур от -70 до 0°C.

Разработанные методы нитрования позволяют синтезировать различные N,N-динитропроизводные вплоть до сложных производных аминов:



N,N-Динитрдиамины представляют собой соединения с высокой энергонасыщенностью, однако малая термическая стабильность исключает их практическое применение.

## 1.2. Химические свойства нитраминов

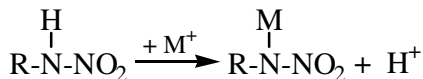
Первичные нитрамины обладают высокой реакционной способностью. Активность их обусловлена наличием первичного водородного атома, за счет которого они способны вступать в реакции конденсации с альдегидами, одновременной

конденсации с формальдегидом и аминами (реакция Манниха), присоединять по активированной ненасыщенной связи, образовывать соли с заменой протона на катион металла или органического основания.

Вторичные нитраминами в химические превращения, перечисленные выше, не вступают. Для них характерными являются реакции отщепления органических радикалов при взаимодействии со щелочами, реакции разложения под действием кислот, оснований, восстановление и др.

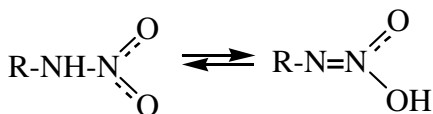
### 1.2.1. Реакции с основаниями

Первичные нитраминами являются слабыми кислотами (на уровне карбоновых) и в определенных условиях способны образовывать соли:

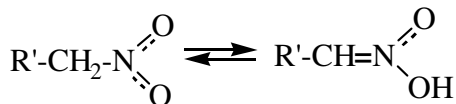


$\text{M}^+$  - катион металла.

Проявление кислых свойств, образование солей дало основание допустить существование первичных нитраминами в двух изомерных формах: истинной нитроформе и псевдокислотной форме (аци-форме)



Характер изомерии повторяет изомерию нитроалканов с образованием нитроновых кислот:

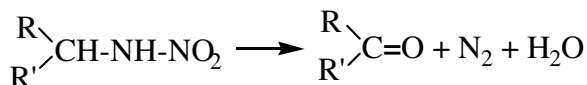


Подвижным атомом водорода в первичных нитраминами является водород, стоящий у атома азота аминной группы, а в

псевдокислотной форме нитрамина – водород гидроксильной группы. В зависимости от условий и характера катиона могут образовываться N- и O-соли. Для получения солей нитраминов используются основания, оксиды, карбонаты или алкоголяты металлов. Известны калиевые, натриевые, бариевые, кобальтовые, цинковые, медные, ртутные, серебряные, аммониевые и другие соли. Органические основания (амины) также способны образовывать соответствующие соли с нитраминами.

Получение солей проводят в водной среде или в растворах органических растворителей, индифферентных к нитрамину и основанию. Соли, как правило, термически более устойчивы по сравнению с исходными нитраминами, но обладают повышенной чувствительностью к механическим воздействиям. Особенно высокой чувствительностью характеризуются серебряные и ртутные соли нитраминов. Соли нитраминов представляют интерес как реагенты в некоторых химических превращениях, а также для очистки и анализа нитраминов.

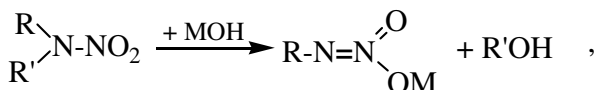
Первичные алифатические нитраминами довольно устойчивы к щелочам. Они не разлагаются горячим 20%-ным раствором гидроокиси калия. Однако нитраминами общей формулы  $RR'CHNHNO_2$  способны расщепляться в щелочной среде по уравнению



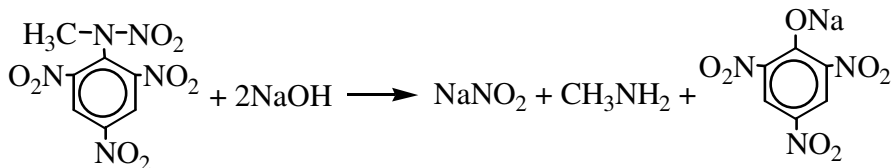
Способность к разложению увеличивается при росте электроотрицательности радикалов R и R". Разложение нитраминов по указанной схеме способствует также увеличению концентрации гидроксильных ионов, ионов калия или натрия.

Соединения, не имеющие водорода у углеродного атома, связанного с нитраминной группой, устойчивы к щелочам.

Вторичные нитраминами при действии щелочей превращаются в соли с отщеплением радикала:



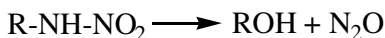
а в арилалкилнитраминах при этом наблюдается замещение нитраминной группы. Например, тетрил взаимодействует с основанием с образованием соответствующего производного по реакции:



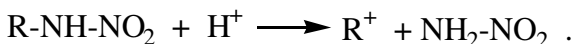
Такой же результат наблюдается и при взаимодействии с аммиаком.

### 1.2.2. Взаимодействие нитраминов с кислотами

Первичные нитрамины разлагаются водной серной кислотой с образованием закиси азота и спирта:



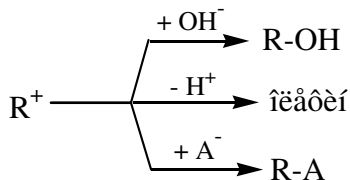
Изучение механизма кислотного разложения нитраминов позволило предположить, что реакция протекает через промежуточное образование нитрамида и карбкатиона:



Нитрамид разлагаясь, дает закись азота и воду:

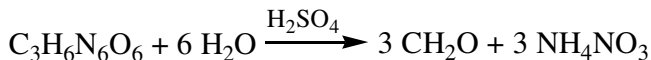


а карбкатион стабилизируется с образованием спирта (реакция с водой), олефина (при потере протона) или других продуктов в результате взаимодействия с присутствующими в реакционной массе нуклеофилами:



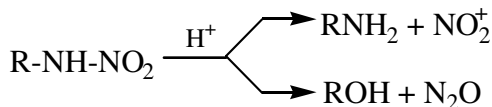
Накопление электронодонорных заместителей в нитраmine способствует разложению.

Гетероциклические нитраminy в разбавленной серной кислоте гидролизуются. Например, гексоген реагирует по уравнению

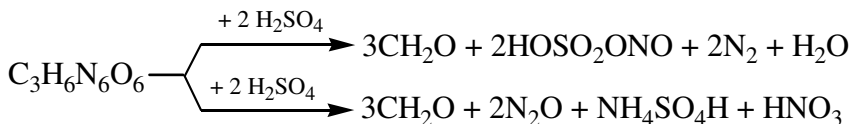


Концентрированная серная кислота и другие минеральные кислоты разлагают первичные и гетероциклические нитраminy.

Первичные нитраminy при этом реагируют по двум направлениям:



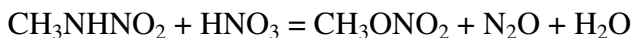
Гексоген распадается по уравнениям:



Поэтому при получении первичных нитраminy применение серно-азотных смесей не рекомендуется, а при получении гетероциклических нитраminy (гексоген, октоген) присутствие серной кислоты при нитролизе приводит к бурному разложению продуктов реакции, которое может закончиться взрывом.

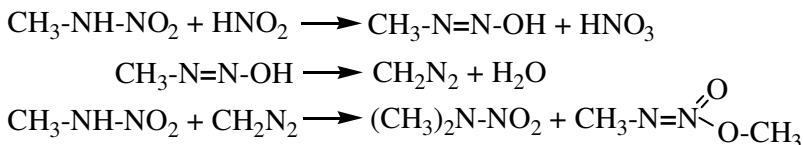
При получении гетероциклических нитраminy в качестве нитрующих средств чаще всего применяются концентрированная азотная кислота, ее смеси с уксусным ангидридом или соли нитрония.

Алифатические первичные нитраminy разлагаются концентрированной азотной кислотой. Метиламин, например, разрушается при действии концентрированной азотной кислотой при 0°C по уравнению

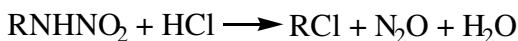


Гетероциклические нитрамыны (гексоген, октоген), арилнитрамыны, вторичные алифатические нитрамыны при умеренных температурах (20-30°C) растворяются в концентрированной азотной кислоте без разложения.

Азотистая кислота в водных растворах вызывает разрушение первичных алкилнитрамынов. Метилнитрамин при этом реагирует через промежуточное образование диазومتана с дальнейшим переходом в диметилнитрамин и его О-изомер:

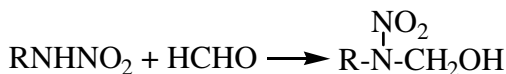


С соляной кислотой первичные нитрамыны реагируют по обычной схеме взаимодействия с сильными минеральными кислотами:

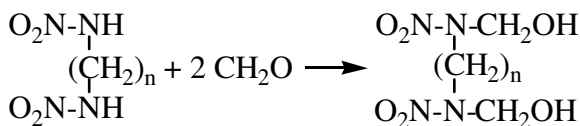


### 1.2.3. Взаимодействие нитрамынов с формальдегидом

Первичные нитрамыны, обладающие подвижным атомом водорода у аминной группы, взаимодействуют с формальдегидом с образованием соответствующего метилольного производного (гидроксиметилнитрамына):

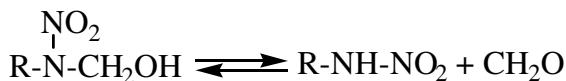


При использовании N,N'-динитропроизводных алифатических аминов реакция идет по обеим нитрамыным группам:



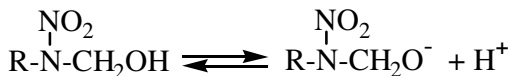
Однако этилендинитрамин (n=2) реагирует с образованием только монометилольного производного.

В воде метилольные производные легко разрушаются с выделением формальдегида и нитрамина:

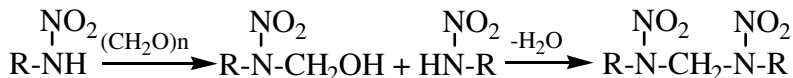


При обычных условиях равновесие сдвинуто вправо.

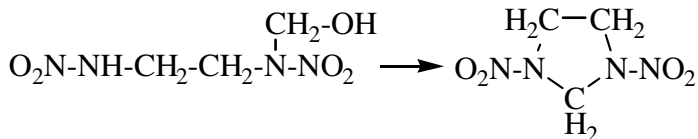
В кислой среде гидроксиметилнитрамина более стойки, и диссоциация преимущественно идет с отрывом протона:



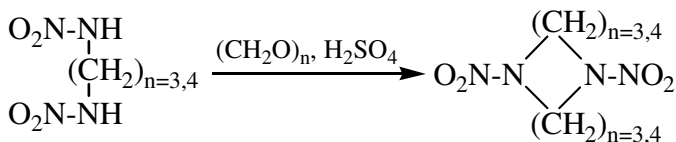
Параформ представляет полимерную форму формальдегида и взаимодействует с нитраминами в растворителях, подобно мономерной молекуле, а в среде серной кислоты при низких температурах происходит образование метиленбиснитрамина:



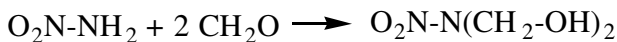
Метилольное производное этилендинитрамина образует в этих условиях 1,3-динитро-1,3-диазациклопентан:



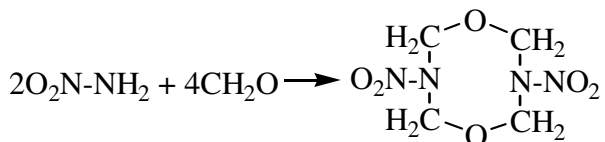
Подобным образом реагируют с параформом в серной кислоте три- и тетраметилендинитрамина с образованием динитродиазациклоалканов:



Нитрамид, имеющий два реакционноспособных водородных атома, реагирует с двумя молекулами формальдегида, образуя диметилольное производное:

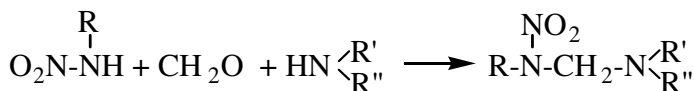


При избытке формальдегида с выходом 80% образуется 3,7-динитро-1,5-диокса-3,7-дiazациклооктан:

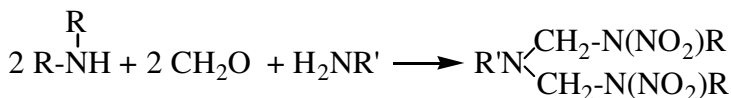


### 1.2.4. Реакция аминотетирования первичных нитраминов

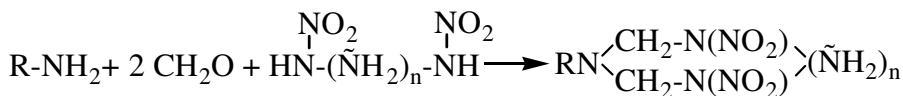
Алифатические нитраминоны вступают, подобно нитроалкамнам, в реакцию совместной конденсации с формальдегидом (реакция аминотетирования, реакция Манниха) по схеме



Если вступающий в реакцию амин относится к первичным аминам, т. е. имеет формулу  $\text{H}_2\text{N-R}'$ , то взаимодействие проходит по обоим атомам водорода:

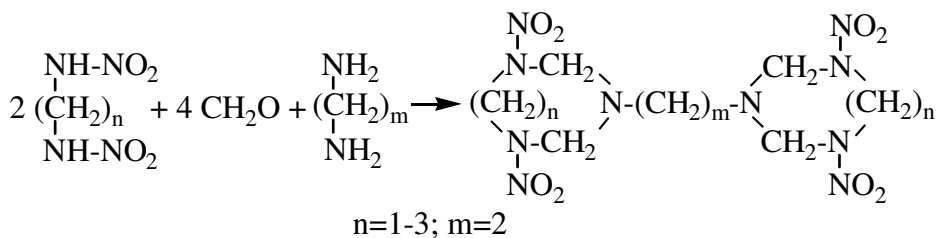


$\alpha,\omega$ -Динитраминоны с числом метильных групп в цепи не более трех образуют циклические продукты конденсации:

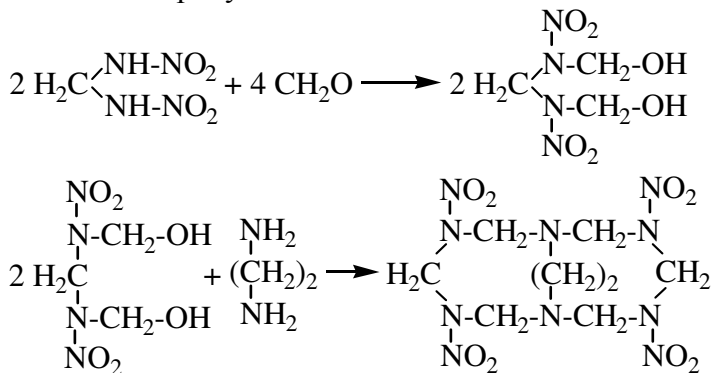


Использование в этой реакции диаминов приводит к образованию бициклических соединений:

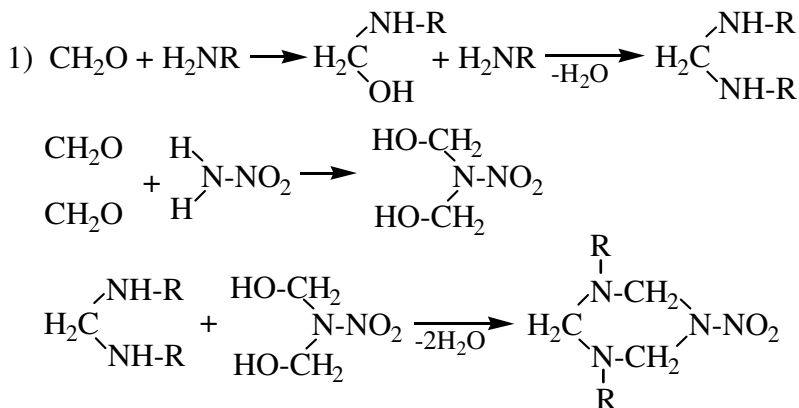


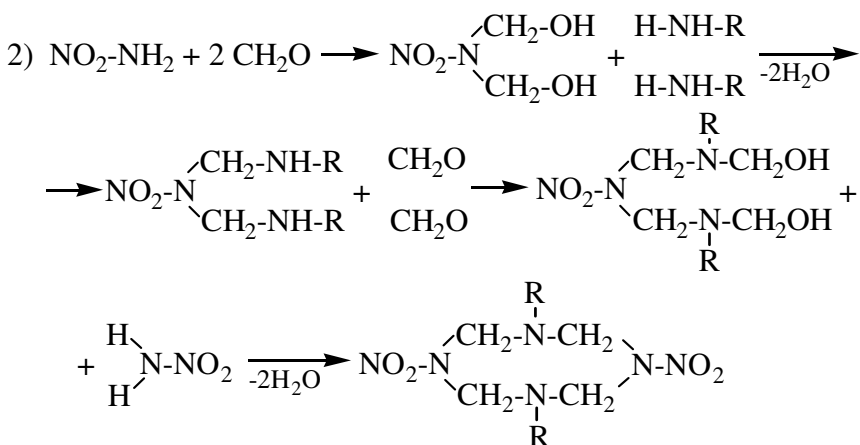


Метилендинитрамин при взаимодействии с этилендиамином и формальдегидом при pH среды 4,6-5,6 образует бициклический с эндосвязью продукт конденсации:



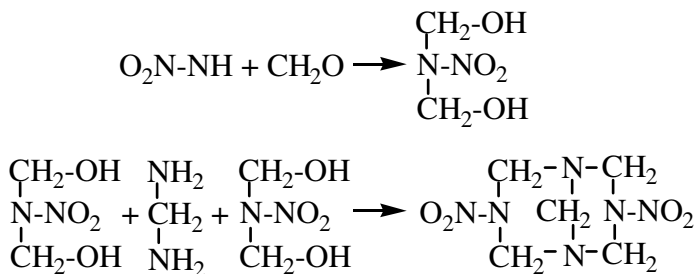
Нитрамид, имеющий два подвижных атома водорода, при конденсации с формальдегидом и амином реагирует по двум направлениям:





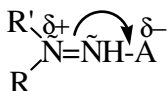
В результате получают два отличающихся по структуре циклических продукта.

Взаимодействие нитрамида, формальдегида и метиленамина заканчивается образованием динитропентаметилентетрамина (ДПТ):



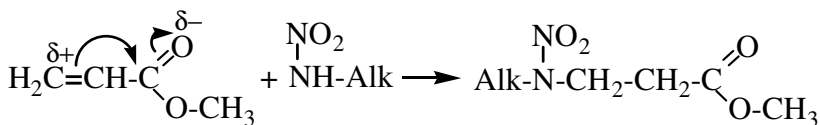
### 1.2.5. Присоединение нитраминов по активированной двойной связи

Этиленовая связь активируется сильными электроноакцепторными группами, которые взаимодействуют с  $\pi$ -электронной структурой двойной связи по сопряженному механизму, оттягивая электронную плотность на себя:

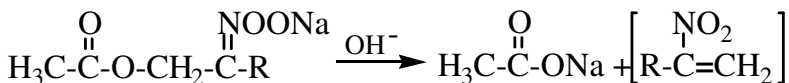


В качестве активирующих выступают нитро-, сульфо-, нитрильная, карбонильная, карбоксильная, сложноэфирная и подобные им группы. Первичные нитраминаы, такие как метил-, этил-, бутилнитрамин и этилендинитрамин, имеющие подвижный водородный атом, присоединяются по двойной активированной связи.

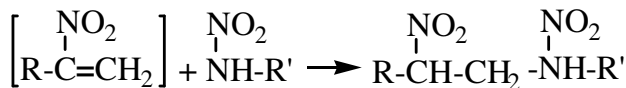
Так, с метиловым эфиром акриловой кислоты происходит взаимодействие по схеме



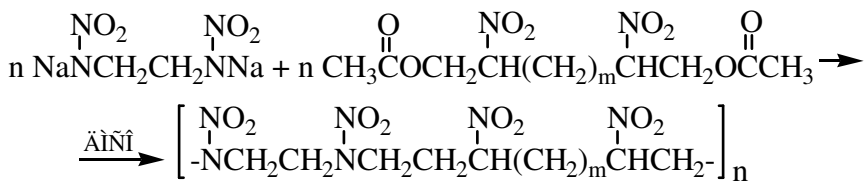
Интересной является реакция нитрамина с нитроолефинами. В качестве исходных в этом случае используются ацетаты нитроспиртов, которые разлагаясь под действием щелочей, образуют  $\alpha$ -нитроолефины:



При наличии в реакционной среде нитрамина в момент выделения нитроолефина происходит взаимодействие:



Эта реакция является основой синтеза полимерных соединений с С- и N-нитрогруппами в цепи, представляющих интерес как активные связующие для твердых ракетных топлив. Например,  $\alpha,\omega$ -динитраминаы взаимодействуют с продуктами распада ацетатов нитроспиртов, образуя цепные полимеры по реакции:



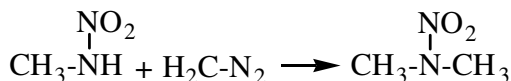
Образование полимерного продукта наблюдается в среде растворителей, индифферентных к реагентам. Вода, спирты, нитросоединения приводят к обрыву цепной реакции поликонденсации.

## 1.2.6. Алкилирование нитроаминов

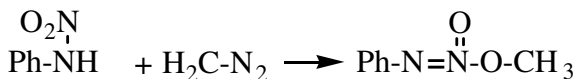
Реакция алкилирования имеет большое значение как метод синтеза вторичных нитраминов. Исход взаимодействия первичных нитраминов с алкилирующими средствами зависит от природы алкилирующего реагента, характера катиона металла, через соль которого проводится алкилирование, от среды взаимодействия, реагентов.

### 1.2.6.1. Алкилирование диазоалканами

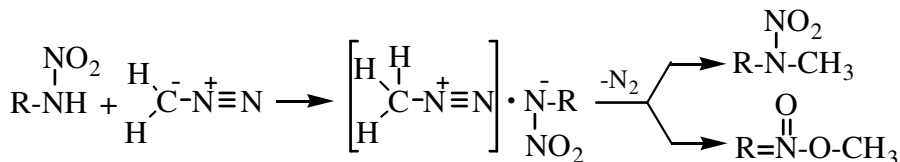
При алкилировании метилнитрамина диазометаном с количественным выходом получается диметилнитрамин:



Аналогично протекает реакция первичных нитраминов с диазоэтаном, в результате которой образуются соответствующие этильные производные. В отличие от алкилнитраминов первичные арилнитраминамины, обладающие более кислым характером, алкилируются главным образом по кислороду нитрогруппы. Например, фенилнитрамин алкилируется диазометаном с образованием O-производного:



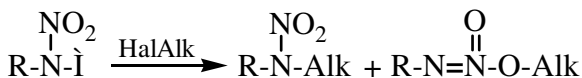
Реакцию с диазометаном обычно проводят в неполярных растворителях. Предполагается, что взаимодействие идет по схеме



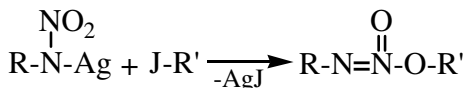
После выделения азота из промежуточного «диазоний-катиона» нитроаминный анион может дополнить октет атома углерода либо за счет электронной пары аминного азота, либо за счет электронной пары кислорода нитрогруппы, что и приводит к получению N- и O-алкилпроизводных (обычно к образованию их смеси).

### 1.2.6.2. Алкилирование галоидными алкилами

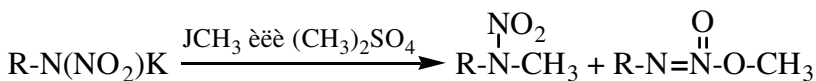
Алкилирование проводится взаимодействием солей нитраминнов с алкилирующими реагентами, в качестве которых чаще всего используются йодистые алкилы и диметилсульфат. Возможно протекание реакции с образованием N- и O-изомеров



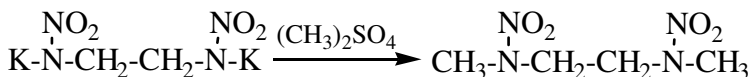
В зависимости от характера катиона металла, среды и условий взаимодействия происходит образование того или иного изомера. Например, серебряные соли нитраминнов, как правило, образуют O-алкилацетилнитраминны:



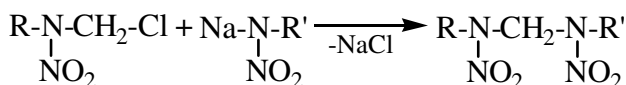
Щелочные соли нитраминов при алкилировании йодистыми алкилами и диметилсульфатом образуют N- и O-изомеры:



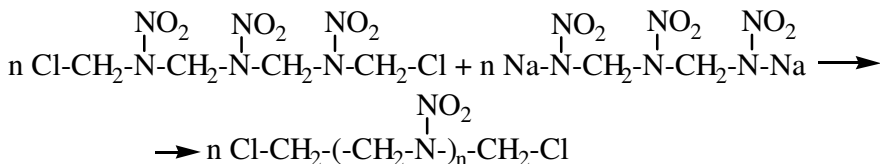
Дикалиевая соль этилендинитрамина алкилируется диметилсульфатом с образованием N,N'-динитроэтиленамина:



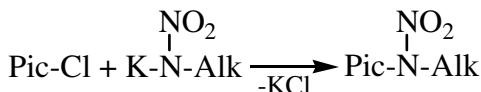
Легко протекает алкилирование при использовании в качестве алкилирующего средства хлоралкилов с активным хлором. Так, хлор, стоящий у α-углеродного атома в нитраmine, легко взаимодействует с натриевыми солями нитраминов:



По принципу этой реакции проводится реакция поликонденсации с образованием соединений, представляющих активные связующие для твердых ракетных топлив. Так, цепные нитразосоединения с концевыми активированными атомами хлора легко взаимодействуют с натриевыми солями цепных нитроазапроизводных с концевыми первичными нитраминными группами:

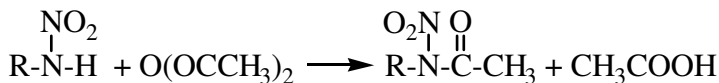


Активированный хлор в пикрилхлориде с хорошим выходом образует продукты тринитроарилрования с калиевыми солями метил-, этил-, пропил- и бутилнитраминов:

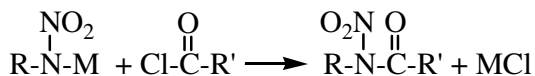


### 1.2.7. Ацилирование нитраминов

При взаимодействии первичных нитраминов с уксусным ангидридом с небольшим выходом наблюдается образование N-ацетилнитрамина:

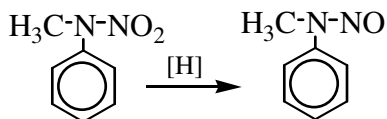


Ацилирование проходит гладко и с хорошим выходом при использовании в качестве реагентов калиевых или серебряных солей нитраминов и хлорангидридов карбоновых кислот.

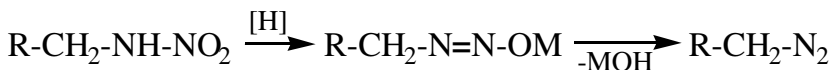


### 1.2.8. Восстановление нитраминов

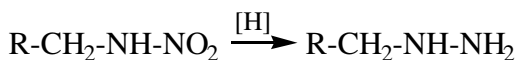
Нитрамин, как и другие нитросоединения, подвергаются ступенчатому восстановлению. Например, при мягком восстановлении N-метил-N-фенилнитрамина цинком образуется соответствующий нитрозамин:



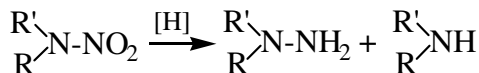
Первичные амины в щелочной среде (цинк и аммиак, алюминий и водные щелочи или амальгама натрия) восстанавливаются до изо-дiazотатов, которые в случае алифатических нитраминов могут превращаться в диазоалканы:



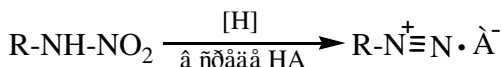
При избытке щелочного восстанавливающего агента восстановление идет с образованием производного гидразина:



Гидразины образуются также и при восстановлении в кислой среде. Например, вторичные нитраминаы с цинком в уксусной кислоте образуют соответствующий гидразин и некоторое количество исходного амина:



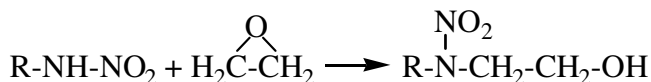
Восстановление первичных нитраминаов в этих условиях приводит к образованию соответствующих солей диазония:



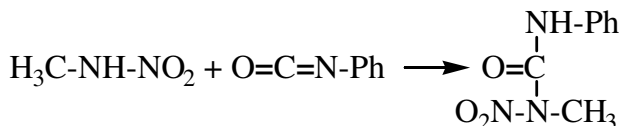
При интенсивном воздействии восстанавливающего агента реакция обычно заканчивается разрывом N-N связи и образованием амина и аммиака.

### 1.2.9. Другие реакции нитраминаов

Первичные нитраминаы взаимодействуют с окисью этилена с образованием соответствующих нитраминоспиртов:



С фенилизотиоцианатом метилнитрамин реагирует с образованием N-фенил-N'-нитро-N'-метилмочевины:

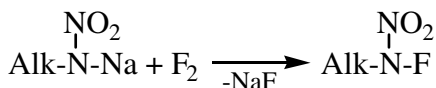


Ароматические диазосоединения при взаимодействии с метилнитраминаом образуют соответствующие N-нитротриазены:



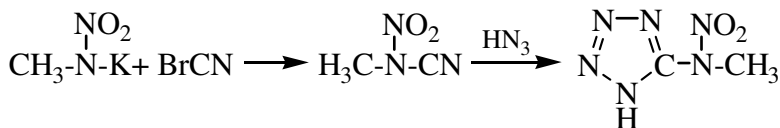


Первичные нитрамыны, реагируя с галогенирующими агентами, дают N-галоген-N-нитрамыны. Так, хлорноватистая кислота приводит к хлорнитраминам, а элементарный фтор в водной среде реагирует с образованием N-фтор-N-нитрамынов:



N-Хлор- и N-фторнитрамыны представляют собой низкокипящие нестабильные жидкости.

Описана реакция калиевой соли метилнитрамина с бромистым цианом, протекающая с образованием N-цианметилнитрамина, который без выделения из реакционной массы при обработке азотистоводородной кислотой переходит в 5-(метилнитрамино)тетразол:



### 1.3. N-Нитропроизводные аминов как энергоемкие соединения

Развитие военной техники после Первой мировой войны вызвало необходимость создания новых более мощных взрывчатых веществ, так как имеющиеся в арсенале армий мира боеприпасы, снаряженные ароматическими нитросоединениями, не обеспечивали эффективную борьбу с бронированными машинами и сооружениями. Первым представителем бризантных взрывчатых веществ с повышенной мощностью был циклотриметилентринитрамин или гексоген, изготовление которого в промышленных масштабах началось в третьем

десятилетия прошлого века и в период войны 1941-1945 гг. оно заняло второе место после тротила по масштабам производства.

Послевоенный период характеризуется дальнейшим совершенствованием техники, и как следствие, параллельным развитием исследований по созданию новых ВВ с повышенной мощностью. Существенным результатом поиска мощных ВВ в послевоенный период явилось создание и промышленное освоение технологии октогена (1972-1974 гг.).

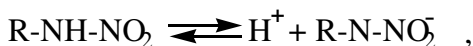
Наиболее результативным направлением поиска мощных ВВ в последние 20-30 лет оказалась разработка синтеза соединений с нитраминными группами полициклического и каркасного строения. Моделированием различных структур и расчетом их энергетических характеристик было показано, что в этой области возможно получение соединений с близкой мощностью к теоретически достижимому пределу для органических взрывчатых соединений.

К настоящему времени химия нитраминов получила широкое развитие и привела к созданию разнообразных ВВ. Свойства некоторых соединений этого класса приведены в табл. 1.1. Например, созданы вещества с теплотой взрыва близкой к 1800 ккал/моль (7536 кДж/кг). Однако повышение мощности неизбежно приводит к возрастанию негативных свойств взрывчатого соединения (повышение чувствительности, снижение стойкости). Поэтому для выявления практической пригодности требуется проведение глубокого комплексного анализа свойств ВВ. Как минимум, для получения рекомендаций на использование вещества в качестве ВВ требуется иметь данные о термической стойкости и химической индифферентности, взрывчатых характеристиках, возможности заводского получения, экономической целесообразности производства и применения, обеспеченности сырьем, безопасности технологической переработки.

Естественно, в учебном пособии нет возможности дать полный анализ взрывчатым веществам. Однако на некоторых свойствах ВВ необходимо остановиться. В первую очередь, это касается термической стойкости вещества.

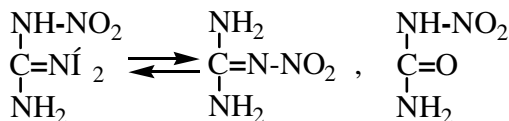
Результаты многочисленных исследований термической стойкости нитраминов показали, что прочность N-N связи в фрагменте N-NO<sub>2</sub> ниже прочности связи C-N в C-NO<sub>2</sub> соединениях. Если энергия активации реакции термораспада связи C-NO<sub>2</sub> составляет 230-250 кДж/моль, то N-NO<sub>2</sub> – 170-220 кДж/моль.

Кроме этого кинетического показателя, выражающегося через величину энергии активации реакции термораспада и характеризующего стойкость наименее прочной связи в молекуле, на поведение нитраминов оказывает большое влияние строение всей молекулы нитрамина. Первичные амины в молекуле содержат фрагмент –NH-NO<sub>2</sub>. Водородный атом у атома азота аминной группы первичных нитраминов проявляет кислые свойства и они способны диссоциировать по уравнению



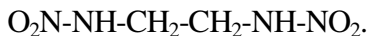
а следовательно, взаимодействовать со щелочами и металлами, образуя соли. Металлические соли обладают более высокой стойкостью по сравнению с исходными нитраминами, но при этом характеризуются повышенной чувствительностью к механическим импульсам.

Из первичных нитраминов практический интерес представляют нитрогуанидин и нитромочевина:



Имея в структуре молекулы один нитраминный фрагмент, они по мощностным характеристикам превышают тротил. Нитрогуанидин использовался как компонент баллистических порохов в связи со значительным удельным объемом газообразных продуктов разложения. Этот же мотив лежит в основе применения нитропроизводных гуанидина и мочевины в твердых ракетных топливах. Однако низкая термическая стойкость приводит к необходимости введения специальных стабилизаторов в состав таких порохов и твердых ракетных топлив.

Другим представителем первичных нитраминов, который приобрел определенное практическое значение и даже применялся в период Второй мировой войны (США) в качестве заменителя тетрила в средствах инициирования, является этилен-N,N'-динитрамин (ЭДНА)



Он обладает высокой температурой плавления, равной 175-176°C, и имеет сравнительно высокую стойкость.

ЭДНА, как и другие первичные амины, является химически активным веществом и взаимодействует с металлами с образованием солей.

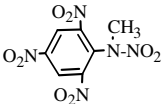
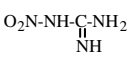

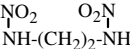
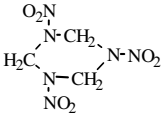
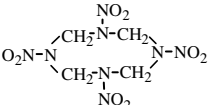
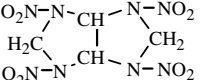
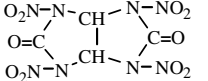
Значительное повышение термической стойкости наблюдается при переходе от первичных к вторичным нитраминам. Так, если большинство алкилнитраминов представляют собой малостойкие вещества легко разлагающиеся при нагревании, то соответствующие диалкилнитрамины выдерживают нагревание и способны перегоняться без разложения, а гетероциклические нитрамины (гексоген, октоген), в которых присутствуют фрагменты вторичного нитрамина, являются термостойкими взрывчатыми веществами выдерживающими нагрев при 150-200°C в течение длительного времени.

По сравнению с С-нитросоединениями нитрамины обладают большей энтальпией образования, а следовательно, и большей теплотой взрыва. Возникает более высокая температура при взрыве, они имеют превосходящие удельные объемы газообразных продуктов образующихся при взрыве, что благоприятно сказывается на бризантности и фугасности ВВ. Однако, повышая мощность взрывчатых соединений, мы неизбежно сталкиваемся с усилением таких негативных качеств, как чувствительность к трению и к удару. В ряде случаев этот недостаток удается нивелировать путем флегматизации ВВ (введением пластичных добавок, значительно снижающих чувствительность) или применением ВВ в виде смесей с менее чувствительными соединениями. Таким путем, например, снижается чувствительность гексогена и октогена. По-видимому, любое ВВ, если

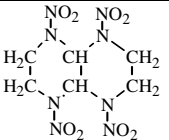
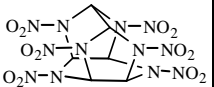
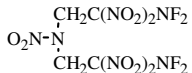
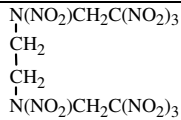
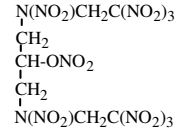
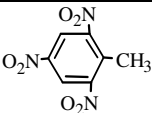
чувствительность его не выходит за рамки, при которых становится опасным производство и переработка, может быть использовано после флегматизации для снаряжения боеприпасов.

Высокая теплотворная способность, повышенный объем газообразных продуктов разложения обеспечили широкое применение нитраминопроизводных как ингредиентов порохов и твердых ракетных топлив. Добавка их в состав указанных продуктов существенно повышает мощностные характеристики.

**Таблица 1.1.** Свойства нитраминов

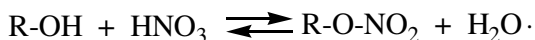
Взрывчатое вещество		T <sub>пл</sub> , °C	ρ <sub>0</sub> , г/см <sup>3</sup>	Q <sub>взр</sub> , ккал/кг	D, м/с при ρ, г/см <sup>3</sup>	Чувствительность к удару	
Формула	Название					По стандартной пробе	Нижний предел при P=2 кг, мм
	Тетрил	129-131	1,73	1080	$\frac{7460}{1,63}$	50-60	–
	Нитрогуанидин	232-250 (разл.)	1,72	–	$\frac{7100}{1,60}$	0	–
	Нитромочевина	159 (разл.)	–	–	$\frac{7230}{1,60}$	0	–
	ЭДНА	175-176	1,75	1275	$\frac{7750}{1,55}$	24-28	–
	Гексоген	204-205	1,82	1330	$\frac{8600}{1,70}$	80	70
	Октоген	278 (разл.)	1,90	1340	$\frac{9100}{1,90}$	84	70
	Тетранитротетро-азабициклооктан (БЦО)	239	1,87	1360	$\frac{9200}{1,87}$	–	50
	Тетранитротетраазабициклооктан-дион (соргуил)	201 (разл.)	2,01	1330	$\frac{9000}{1,95}$	–	60

Окончание табл. 1.1.

	Тетранитро- декалин	230- 238	1,84	1200	$\frac{8300}{1,84}$	–	70
	Гексанитрогекса- азаизовюрцитан (ГАВ)	250- 260 (разл.)	2,04	1400	$\frac{9460}{2,04}$	–	50
	Бис(дифтор- аминодинитро- этил)нитрамин	–	2,04	1490	$\frac{9100}{2,04}$	–	50
	Бис(2,2,2-три- нитроэтил)- этиленди- нитрамин	178	1,85	1670	$\frac{9100}{1,85}$	95	–
	N,N'-Бис(2,2,2- тринитроэтил)1,3- динитрдиамино- пропан-2-ол- нитрат	178- 178,5	–	1550	$\frac{8900}{1,75}$	80	–
	Тротил	81	1,66	1000	$\frac{6940}{1,64}$	–	180

## 2. О–Нитросоединения

К О-нитросоединениям относятся вещества, имеющие в своем составе функциональную группу  $-O-NO_2$ . По химической природе они представляют собой азотно-кислые эфиры одно- и многоатомных спиртов (нитраты, нитроэфиры, НЭ) алифатического и алициклического ряда, а также полимерных соединений, имеющих гидроксильные группы (целлюлоза, крахмал). Получаются НЭ по реакции этерификации в соответствии с уравнением



В 1832 году Браконо установил, что при действии азотной кислоты (АК) на древесные волокна, крахмал и подобные им материалы образуется легковоспламеняющееся вещество, которое он назвал ксилоидином. Позднее, независимо друг от друга, Шенбейн и Бетхов при обработке ваты серно-азотной кислотной смесью (КС) получили нитроцеллюлозу и назвали ее пироксилином.

В истории взрывчатых материалов началась эпоха нитроцеллюлозы (НЦ). В течение 50 лет НЦ использовалась для снаряжения артиллерийских боеприпасов как бризантное ВВ. Кроме того, на основе НЦ был создан бездымный порох, который более чем в три раза превосходил по силе применяемый дымный порох. Он произвел настоящий переворот в ствольной артиллерии: значительно увеличилась дальность стрельбы, повысилась точность за счет более устойчивого горения пороха и регулируемой баллистики, артиллерия избавилась от такого неприятного явления, как задымление стрелковых позиций, которое при применении дымного пороха создавало дымную завесу, исключаящую возможность ведения прицельного огня прямой наводкой.

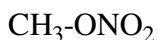
Роль НЦ как энергетического и структурного компонента в производстве бездымных порохов остается первостепенной до настоящего времени.

Вторым ярким представителем нитроэфиров является полученный в 1847 году Соберером тринитрат глицерина (нитроглицерин, – НГ) который благодаря замечательным технологическим и рецептурным работам Альфреда Нобеля на длительный период занял место основного взрывчатого компонента в производстве промышленных взрывчатых веществ во всех странах мира.

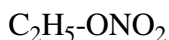
В настоящее время и НЦ, и НГ уже не используются как бризантные ВВ, но сохранили свои определяющие позиции в пороходелии и производстве твердых ракетных топлив.

## 2.1. Номенклатура, изомерия нитроэфиров

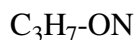
О-нитросоединения представляют собой азотнокислые эфиры (нитроэфиры, нитраты) спиртов и их номенклатура полностью основывается на номенклатуре исходных спиртов. Так, названия нитроэфиров алифатических спиртов строятся исходя из названия соответствующего исходного спирта: нитроэфир метилового спирта – метилнитрат (1); этилового спирта, нитроэфир этанола – этилнитрат (2); пропилового спирта, нитроэфир пропанола – пропилнитрат (3) и т. д.



1

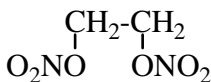


2

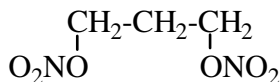


3

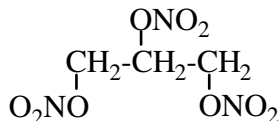
Нитроэфиры двух-, трехатомных и высших спиртов называются исходя из названий соответствующих исходных гликолей, глицеринов, эритритов и высших спиртов: динитрат этиленгликоля (4), динитрат пропиленгликоля (5), тринитрат глицерина (6):



4



5

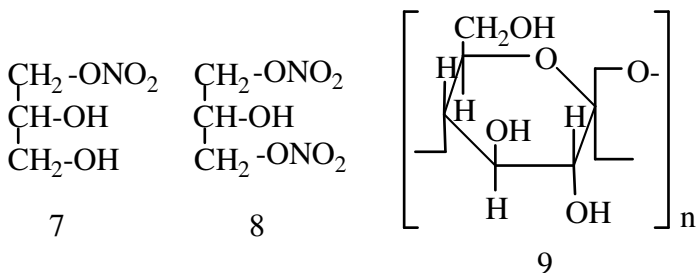


6



В высших спиртах в названиях преимущественно используются их тривиальные названия.

В соединениях имеющих несколько гидроксильных групп в молекуле может пройти неполная этерификация. Названия веществ в этом случае отражают строение, например, для глицерина известны: мононитрат – 1-нитрат пропантриола-1,2,3 (7), динитрат – 1,3-динитратпропантриола-1,2,3 (8):



Подобная неполная этерификация характерна и для других полиспиртов особенно для полимерных соединений с гидроксильными группами – целлюлозы, крахмала, поливинилового спирта и других соединений. Так, целлюлоза, имеющая в элементарном звене (9) три гидроксильные группы, в зависимости от условий способна образовывать тринитрат (соединение с содержанием азота 14,14%), но в большинстве технологических процессов образуются нитраты неполной этерификации: пироксилин № 1 с содержанием N 13-13,5%, пироксилин № 2 с N 12,05-12,4%, пороховой коллоксилин с N 11,8-12,1%, лаковый коллоксилин с N 11,0-11,2% и пироколлодий с N 12,5-12,7%.

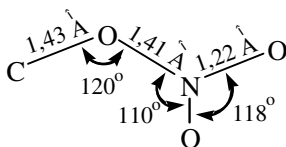
В таблице 2.1 приведены названия нитратов некоторых гидроксипроизводных углеводов.

**Таблица 2.1** - Названия некоторых нитратов

Формула нитроэфира	Название исходного спирта	Название нитроэфира (тривиальное)
$H_3\tilde{N}-ONO_2$	метанол	метилнитрат
$H_3\tilde{N}-\tilde{N}H_2-ONO_2$	этанол	этилнитрат
$O_2NO-\tilde{N}H_2-\tilde{N}H_2-ONO_2$	этиленгликоль этандиол-1,2	динитратэтилен- гликоля
$O_2NO-(\tilde{N}H_2)_2-O-(\tilde{N}H_2)_2-ONO_2$	карбитол, диэтиленгликоль	динитратдиэтилен- гликоля, динитрат карбитола
$O_2NO-\tilde{N}H_2-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{NH}-CH_2-ONO_2$	глицерин, пропантриол-1,2,3	тринитрат глицерина, нитроглицерин
$O_2NO-\tilde{N}H_2-\underset{\substack{  \\ CH_2-ONO_2}}{N}-CH_2-ONO_2$	пентаэритрит, 2,2-бис(гидрокси- метил)пропан- диол-1,3	тетранитрат пентаэритрита, ТЭН
$O_2NO-\tilde{N}H_2-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{NH}-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{CH}-CH_2-ONO_2$	эритрит, бутан- тетраол-1,2,3,4	тетранитрат эритрита
$O_2NO-\tilde{N}H_2-\underset{\substack{  \\ O_2NO}}{\tilde{N}H}-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{CH}-CH_2-ONO_2$	мезоэритрит, мезо-бутан- тетраол-1,2,3,4	тетранитрат мезоэритрита
$O_2NO-\underset{\substack{  \\ O_2NO}}{NH_2}-\underset{\substack{  \\ O_2NO}}{NH}-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{CH}-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{NH}-CH_2-ONO_2$	сорбит, гексангексаол- 1,2,3,4,5,6	гексанитрат сорбита
$O_2NO-\underset{\substack{  \\ O_2NO}}{NH_2}-\underset{\substack{  \\ O_2NO}}{NH}-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{CH}-\underset{\substack{  \\ ONO_2}}{NH}-CH_2-ONO_2$	маннит, гексангексаол- 1,2,3,4,5,6	гексанитрат маннита
	изонит, симм-гексагидро- ксициклогексан	гексанитрат инозита
	2,2,3,3,5,5,6,6- октаметил- циклогексан- 1,4-диол	деканитрат 2,2,3,3,5,5,6,6- октаметил- циклогексан-1,4- диола

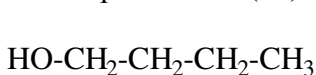
	β-мальтоза	октанитрат β-мальтозы
	целлюлоза	тринитрат целлюлозы, нитроцеллюлоза (вариант полной этерификации)

Нитраты спиртов характеризуются наличием нитроэфирной группы  $C-O-NO_2$ , которая имеет плоское строение со следующими геометрическими параметрами:



Нитратная группа не способна к изомерным превращениям.

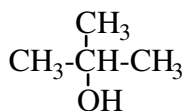
Соединениям класса нитроэфиров присуща пространственная изомерия, которая непосредственно определяется изомерией исходных спиртов. Например, бутиловый спирт имеет следующие изомеры: бутанол-1 (10), бутанол-2 (11) и 2-метилпропанол-2 (12):



10



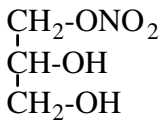
11



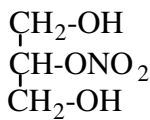
12

Соответственно этим изомерам существуют и изомерные нитроэфиры: нитрат бутанола-1, нитрат бутанола-2 и нитрат 2-метилпропанола-2.

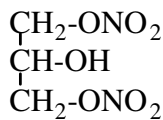
Изомерия положения нитратной группы наблюдается также в многоатомных спиртах. Так, мононитраты могут иметь изомерное строение:



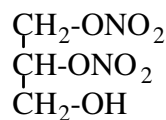
1-í è òðí êñè-  
ãèè òãðèí



2-í è òðí êñè-  
ãèè òãðèí



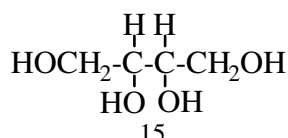
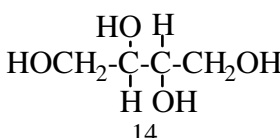
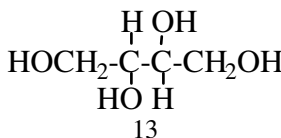
1,3-ãèí è òðí êñè-  
ãèè òãðèí



1,2-ãèí è òðí êñè-  
ãèè òãðèí

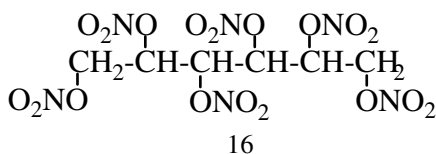
Наиболее характерным видом для многоатомных спиртов является оптическая изомерия связанная, с наличием «асимметрических» (имеющих четыре различных заместителя) атомов углерода в молекуле и проявляющаяся в отклонении поляризованного света.

Так, для четырехатомного спирта эритрита существуют изомеры D-эритрит (13), L-эритрит (14) и мезоэритрит (15):

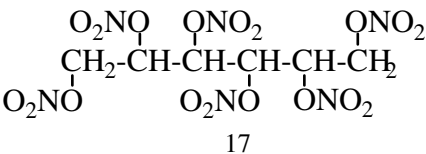


Учитывая, что все превращения протекают с сохранением асимметрического углеродного атома и не сопровождаются потерей оптической активности, особенности строения оптически активных изомеров полиспиртов проявляются и в их нитратах.

Оптические изомеры имеют одинаковый состав, но отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами. Например, гексанитраты сорбита (16) и маннита (17), представляющие собой оптические изомеры гексангексаола-1,2,3,4,5,6, значительно отличаются по характеристикам:



$T_{\text{пл}} = 55,5^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,58 \text{ г/см}^3$   
 $Q_{\text{обр}} = 135 \text{ ккал/моль}$ ,  
 $Q_{\text{в}} = 1500 \text{ ккал/кг}$



$T_{\text{пл}} = 112\text{-}113^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$   
 $Q_{\text{обр}} = 161,5 \text{ ккал/моль}$ ,  
 $Q_{\text{в}} = 1454 \text{ ккал/кг}$

## 2.2. Токсичность и лекарственные свойства нитроэфиров

Все нитроэфиры алифатических спиртов, гликолей, глицеринов и высших спиртов являются токсичными веществами и при попадании в организм вызывают нарушение работы сердечно-сосудистой системы.

При остром отравлении, наступающем в результате нахождения человека в атмосфере с концентрацией нитроэфира выше предельно допустимой, возникает раздражение дыхательных путей, головные боли, снижение давления (гипотония), повышение частоты сердцебиения (тахикардия), головокружение, тошнота, рвота.

Хроническое отравление, появляющееся при длительной работе с нитроэфирами, например, в производстве динитрата этиленгликоля, нитроглицерина, динамитов, баллистических порохов приводит к бессоннице, пульсирующим головным болям, причиной которых является расширение сосудов головного мозга и снижение давления, к образованию метгемоглобина со всеми вытекающими из этого последствиями – депрессией, обмороками.

В специальной литературе описаны случаи с летальным исходом при острых отравлениях и внезапной смерти у людей, постоянно работающих с динитратом этиленгликоля и нитроглицерина.

Попадание нитратов спиртов через желудочно-кишечный тракт приводит к острым отравлениям, а при дозе нитроглицерина, например, в 100-125 мг/кг массы – к безусловному смертельному исходу. Нитроэфиры легко проникают через кожу, вызывая отравления. Так, втирание одной капли нитроглицерина в кожу вызывает общее отравление, симптомы которого наблюдаются в течение 10 часов.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) для нитратов спиртов составляет 5 мг/м<sup>3</sup>, для нитратов гликолей и глицерина – 2-3 мг/м<sup>3</sup>.



По современным представлениям действие нитратов в организме сводится к их разложению до нитритов с дальнейшим выделением оксида азота NO, который воздействует на гладкие мышцы коронарных сосудов, вызывая их расслабление. Выделяющийся оксид азота является весьма нестойким соединением. Он быстро инактивируется (за 6-50 с.) под влиянием кислородных радикалов. Для предотвращения этого рекомендуется вместе с нитратами применять антиоксиданты.

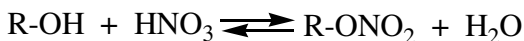
Нитраты спиртов, как установлено в последнее время, оказывают значительно более широкое действие, нежели только расширение коронарных сосудов. Они вызывают также расширение сосудов головного мозга и брюшной полости, а также оказывают спазмолитическое действие на мышцы желчных путей, желудочно-кишечного тракта, бронхов и т. д.

В заключение рассмотрения фармакологии нитратов спиртов необходимо отметить, что оксид азота в «чистом» виде как химическое вещество является высокотоксичным соединением. В организме NO образуется в «физиологических» количествах и быстро разрушается, не оказывая отрицательного действия как высокотоксичное вещество.

## **2.3. Методы получения нитроэфиров**

### **2.3.1. Синтез нитроэфиров реакцией этерификации спиртов**

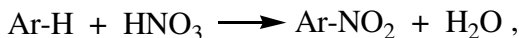
Наиболее распространенным методом получения нитроэфиров является реакция этерификации, суть которой заключается во взаимодействии спиртов с азотной кислотой:



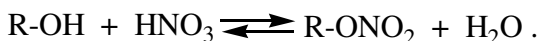
В качестве этерифицирующего средства может выступать азотная кислота или ее смеси с серной кислотой, уксусным ангидридом или иными добавками, способствующими протеканию реакции.

### 2.3.1.1. Механизм и особенности реакции этерификации

В отличие от реакции С-нитрования ароматических соединений, которая протекает по необратимому механизму:

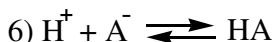
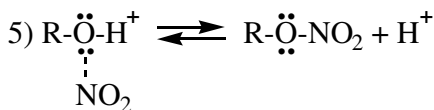
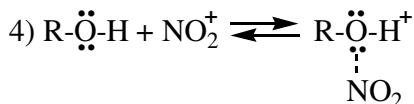
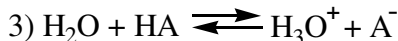
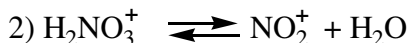
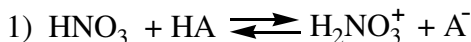


реакция О-нитрования имеет обратимый характер:



По утверждению Ингольда, реакция спирта с азотной кислотой представляет собой реакцию электрофильного замещения, в которой в качестве реагирующей частицы выступает катион нитрония  $\text{NO}_2^+$ .

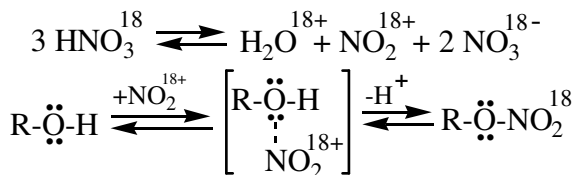
С учетом процесса ионизации азотной кислоты в реакционной среде, механизм этерификации можно представить следующей схемой:



Образовавшийся по уравнению (2) нитроний-катион, обладающий электрофильными свойствами, атакует кислород гидроксильной группы спирта, имеющий неподделенные пары электронов (способствующие атаке электрофила), и образует промежуточный комплекс (4). Промежуточный комплекс депротонируется (5) и реагирует с имеющимся в реакционной среде анионом (6).



Фактами, подтверждающими протекание реакции с использованием нитроний-катиона, является, во-первых, то, что при этерификации азотной кислотой с меченными атомами кислорода в эфир вводится группа с двумя меченными атомами, то есть происходит замещение водорода на нитроний-катион:



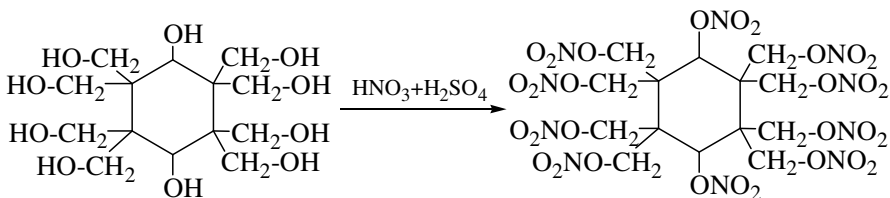
Во-вторых, кинетические исследования показали, что реакция образования нитрата имеет нулевой порядок по спирту и азотной кислоте. Следовательно, определяющей общую скорость наиболее медленной стадией является реакция образования  $\text{NO}_2^+$  (2). В-третьих, криоскопические и спектроскопические исследования реакции подтвердили, что реагирующей частицей в реакции этерификации спиртов является катион нитрония. Сделанные выводы говорят о том, что лимитирующей скоростью реакции стадией является образование нитроний-катиона, а скорость стадии этерификации зависит от наличия в реакционной массе катиона-нитрония. Следовательно, сама реакция этерификации относится к быстрым реакциям.

Быстрое протекание реакции этерификации позволило создать промышленные методы получения целого ряда спиртов, гликолей, глицерина с использованием в качестве реактора инжектора (струйного смесителя), в условиях которого смешивание и реакция проходят за считанные секунды.

Кинетические исследования реакции этерификации показали, что по реакционной способности спирты располагаются в ряд: первичные, вторичные, третичные.

Однако изучение этерификации целлюлозы, в глюкопиранозном цикле которой находятся две вторичные и одна первичная группы, показало, что реакционная способность

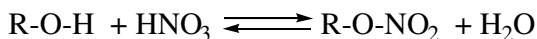
целлюлозных гидроксидов практически не отличается друг от друга и не меняется по мере нитрации элементарного звена молекулы целлюлозы. По-видимому, не происходит значительного изменения реакционной способности гидроксильных групп и в многоатомных спиртах по мере этерификации части из них. Об этом косвенно свидетельствует получение гексаниتراتов сорбита и маннита, практически с количественным выходом в одну стадию без укрепления концентрации нитрующей кислотной смеси в процессе реакции. Так же ведут себя и другие многоатомные спирты. Например, 2,2,3,3,5,5,6,6-октаметилциклогександиол-1,4 нитруется до деканитрата в один прием без дополнительного укрепления нитрующей смеси в процессе этерификации:



Кстати, и в глицерине, несмотря на отмеченное выше ступенчатое протекание реакции (сначала этерификация первичных, затем вторичной групп), реакционная способность всех групп характеризуется высокими значениями. Это подтверждается следующими данными. Например, для этерификации глицерина до тринитроксипроизводного используется кислотная смесь состава  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  50/50% с 20%-ным избытком АК. Допустим, что в первую очередь прошла этерификация первичных групп. Кислотная смесь разбавляется реакционной водой и к концу полной этерификации будет иметь состав 68,8 % СК, 11,5 % АК и 19,6 % воды. При этом этерификация до тризамещенного продукта проходит почти количественно, то есть наиболее трудно этерифицируемая вторичная группа реагирует в самых неблагоприятных условиях со стопроцентной конверсией. А это возможно только при высокой реакционной способности всех гидроксильных групп и

при незначительном влиянии на реакционную способность не прореагировавших еще гидроксильных уже имеющихся в молекуле нитроэфирными группами. Для сравнения: введение одной нитрогруппы в ароматическое ядро бензола снижает реакционную способность в 100 миллионов раз.

Реакция этерификации спиртов азотной кислотой, как отмечалось ранее, является обратимой реакцией. Это вызывает необходимость создания таких условий проведения реакции, которые обеспечивали бы сдвиг равновесия в сторону нитроэфира.



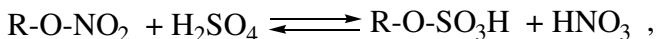
Два фактора – избыток азотной кислоты и связывание (удаление) воды – могут обеспечить сдвиг равновесия вправо. Регулирование влияния указанных факторов проводится через количество и состав нитрующего средства.

Если в качестве нитрующего средства используется концентрированная азотная кислота, то количество ее берется с таким расчетом, чтобы концентрация к концу реакции была бы не ниже 82-85 %. При меньших концентрациях АК процесс этерификации характеризуется очень низкой скоростью. В 60%-ной АК реакция практически останавливается. Это и не удивительно, так как концентрация  $\text{NO}_2^+$  в такой кислоте составляет  $1 \cdot 10^{-12}\%$  (ХЭС, Кн.1, Гл. 3).

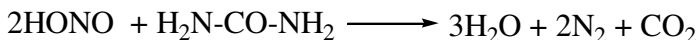
При этерификации спиртов серно-азотной кислотной смесью в реакцию вводится избыток азотной кислоты не менее 20-25% от теоретически необходимого, а соотношение спирта к кислотной смеси берется с таким расчетом, чтобы содержание азотного компонента в отработанной кислоте было не менее 10%.

Роль связывающего реакционную воду агента при О-нитровании обычно выполняет серная кислота, образующая с водой стойкие гидраты. Серного компонента в кислой смеси, однако, не должно быть более 60-70%, так как при большем количестве его наблюдается реакция переэтерификации нитратов в сульфаты, присутствие которых весьма нежелательно, так как

приводит к понижению стойкости нитроэфиров и может вызвать неконтролируемое их разложение.



Для этерификации обычно используются безводные или с малым содержанием воды кислотные смеси. При этом содержание азотной кислоты в отработанной кислотной смеси должно составлять значительную долю, а содержание свободной воды – минимальное количество, так как в противном случае будут проходить реакции гидролиза нитрата спирта и окисления исходного вещества. Вообще следует отметить, что тенденция увеличения доли окислительных реакций при использовании разбавленных водой нитрующих средств (особенно при применении одной азотной кислоты) сохраняется и для О-нитрования. Иногда с целью снижения реакций окисления для связывания оксидов азота, которые в первую очередь ответственны за их развитие, вводят мочевины, связывающую азотистую кислоту (источник оксидов азота) по реакции:



В качестве связывающего воду компонента при проведении реакции этерификации находит применение также уксусной ангидрид, который обеспечивает по сравнению с серной кислотой более мягкие условия, полностью исключает образование сульфатов и количественно поглощает воду. Уксусный ангидрид обычно применяется при этерификации многоатомных спиртов, при образовании которых выделяется большое количество реакционной воды, разбавляющей кислотную смесь и в случае применения серно-азотной смеси создающей условия повышения доли окислительных процессов.

Реакция О-нитрования относится к экзотермическим и требует постоянного контроля за тепловым режимом. Обычно температура реакции получения нитратов составляет не более 15-20°C. Для целого ряда реакций для удержания температуры в нормальных пределах используются эффективные охлажда-

ющие средства с температурой до минус 10-15°C. Превышение температуры приводит к спонтанному разогреву, остановить который не удастся из-за быстро нарастающей скорости реакции, иногда завершающейся вспышкой или взрывом.

Смешивание реагентов при препаративное получении нитратов спиртов проводится, как правило, добавлением спиртового компонента к кислотной смеси. Такой порядок введения реагентов исключает накопление спирта в реакционной массе. Скорость добавления регламентируется установленным температурным уровнем и эффективностью теплоотвода.

### **2.3.1.2. Синтез нитроэфиров взаимодействием спиртов с различными нитрующими средствами**

При O-нитровании спиртов с одной и несколькими гидроксильными группами применяются различные нитрующие средства: азотная кислота, серно-азотные кислотные смеси, смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом или с ледяной уксусной кислотой и уксусным ангидридом, растворы азотной кислоты или оксидом азота в инертных органических растворителях и др.

Сделать какие-либо определенные выводы на основании литературных данных о преимуществе того или иного нитрующего средства при этерификации спиртов не представляется возможным. Естественно, серно-азотные кислотные смеси обеспечивают высокую скорость реакции в результате большей концентрации нитроний-катиона в реакционной массе, наличие серной кислоты снижает окислительные процессы, но наряду с этим в серно-азотной кислотной смеси не растворяются некоторые субстраты, что приводит к протеканию реакции в гетерогенных условиях. Концентрированная азотная кислота создает условия гомогенного протекания реакции, но при разбавлении водой резко падает концентрация  $\text{NO}_2^+$  (в 100%-ной АК 0,7; в 90%-ной  $1 \cdot 10^{-4}$ , а в 80%-ной  $1 \cdot 10^{-8}$  %  $\text{NO}_2^+$ ) и, как следствие, снижается скорость реакции. Кроме того, в азотной

кислоте неизбежны окислительные процессы (особенно в водной АК, где создаются условия образования азотистой кислоты и оксидов азота).

Мягкие условия нитрования обеспечиваются при применении смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом. Она находит применение при этерификации легко окисляющихся многоатомных спиртов.

В связи со сказанным, не пытаясь привести какие-либо обоснования по применению того или иного нитрующего реагента, рассмотрим накопленный экспериментальный материал по получению нитроэфиров спиртов.

Простейший представитель нитроэфиров алифатических спиртов – нитрат метилового спирта  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  – получается с выходом до 90% прибавлением метилового спирта к кислотной смеси состава 50,6% АК, 45,7% СК и 3,7% воды. Смешивание ведется с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 40°C. По другой методике, которая нашла применение в промышленных условиях (Германия), этерификацию проводят добавлением метанола к серно-азотной смеси состава 40% АК и 60% СК, взятой в количестве 6,3 от массы спирта. Температура при этом поддерживается не выше 10°C. Выход составляет 81%.

Метилнитрат получается также и при этерификации метанола азотной кислотой удельного веса 1,4 (67%), но большая склонность к окислительным реакциям исключает применение этого метода для массового получения метилнитрата.

Нитроэфир этилового спирта также может быть получен этерификацией этанола серно-азотной кислотной смесью состава 34% АК, 63,4% СК и 2,6% воды при температуре не выше 5°C или взаимодействием с азотной кислотой. Учитывая, что этанол из всех алифатических спиртов наиболее легко подвергается окислению, процесс этерификации должен проводиться строго с соблюдением температурного режима и необходимых мер предосторожности.

Нитроэфиры высших гомологов алифатических спиртов нормального и изостроения получают подобно описанному

выше методу (и через азотную, и через серно-азотную кислотную смесь).

Получение динитратов гликолей этилена, диэтилена, пропилена наиболее целесообразно проводить при взаимодействии соответствующих гликолей с серно-азотными кислотными смесями:

этиленгликоль + (55-58% АК, 45-42% СК, 0,5-1% H<sub>2</sub>O);

пропиленгликоль + (33% АК, 67% СК);

диэтиленгликоль + (40% АК, 60% СК).

Температура реакции не выше 10-20°C. Выход 80-90%.

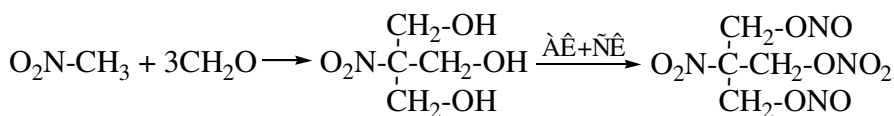
Естественно, приведенные составы кислотных смесей являются не единственно возможными. В экспериментальных работах с успехом используются смеси и с содержанием определенного количества воды, вплоть до 10%-ного, и со свободным SO<sub>3</sub>. Вполне допустимо варьирование некоторых условий реакции, однако желательно, чтобы все эти изменения не выходили за рамки оговоренных в предыдущем разделе величин. Особенно это касается соблюдения температурного режима реакции.

Из глицериновых спиртов наибольшее внимание привлекает пропантриол-1,2,3. Методы получения тринитроэфира этого соединения (нитроглицерина, НГ) и его свойства подверглись глубокому изучению в связи с большой практической значимостью НГ. На основе нитроглицерина изготавливались и применялись при добыче полезных ископаемых почти в течение 150 лет во многих странах мира промышленные ВВ (динамит, гремучий студень, различные составы с другими наполнителями) и баллиститные бездымные пороха.

Нитроглицерин с выходом 92% получается при проведении реакции между глицерином и кислотной смесью (40%АК + 60%СК) взятыми в соотношении 1:6,3 при температуре 20°C и выдержке 10 мин. Современный промышленный метод получения нитроглицерина заключается в проведении синтеза в инжекторном реакторе при температуре 45-50°C. Реакция этерификации проходит практически в момент смешивания и

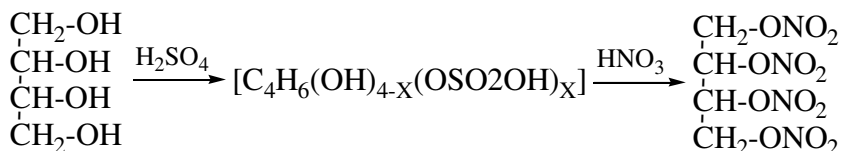
реакционная масса сразу же передается в теплообменник, где охлаждается до температуры 15-20°C. Кратковременное пребывание в зоне с температурой 45-50°C не приводит к гидролизу и окислению продуктов. Для этерификации в этом случае используется серно-азотная кислотная смесь состава 35,5% АК, 54,5% СК, 10% Н<sub>2</sub>О, взятая в 11-кратном количестве от массы глицерина.

Из нитроэфиров спиртов глицеринового ряда привлекает интерес также тринитрат нитроизобутилглицерина, который получается из нитрометана и формальдегида с последующей этерификацией образовавшегося нитроизобутилглицерина:



Этерификация с выходом до 95% проводится действием на нитроизобутилглицерин серно-азотной кислотной смеси или смеси из 2 мас.ч. 100% АК и 3 мас.ч. 98% СК при 15-20°C.

При получении тетранитрата эритрита в отличие от ранее рассмотренных приемов этерификации нашел применение метод с предварительным сульфатированием спирта:



Описаны два варианта получения тетранитрата эритрита. По одному из них эритрит растворяют в 70% СК и затем раствор приливают к серно-азотной кислотной смеси. На 1 мас.ч. эритрита используется 1,8 мас.ч. ННО<sub>3</sub> (120% избыток от теоретического) и 4,8 мас.ч. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

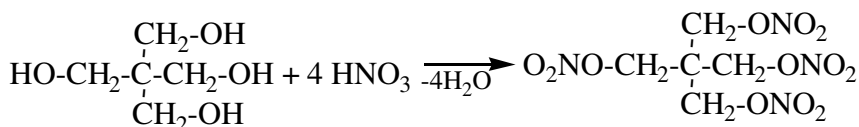
По второму методу эритрит растворяют в 11 мас.ч. 95% СК и раствор приливают к 100% АК, взятой в количестве 14 мас.ч. на 1 мас.ч. эритрита или серноокислый раствор эритрита вводят в



14 мас.ч. смеси состава 12% СК, 80% АК и 8% H<sub>2</sub>O. Реакция проводится при 40°C, выдержка составляет 20-30 мин. Выход продукта 80-90%.

Применение метода получения нитратов с предварительным сульфатированием в значительной степени избавляет от окислительных реакций, которым подвержены многоатомные спирты при непосредственном действии концентрированной азотной кислоты или крепкой серно-азотной кислотной смеси.

В отличие от эритрита линейного строения пентаэритрит, в молекуле которого метилольные группы изолированы друг от друга, хорошо выдерживает действие азотной кислоты и этерифицируется до тетранитрата пентаэритрита (ТЭН):

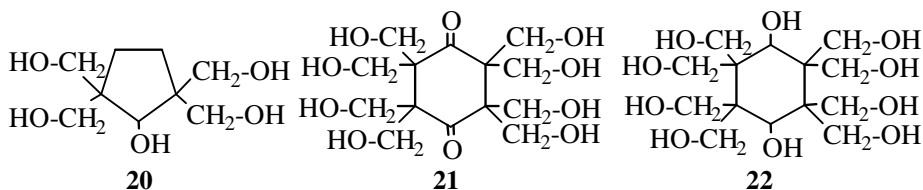


Одним из методов промышленного получения ТЭНа, представляющего собой мощное бризантное ВВ, широко используемое при изготовлении различных средств инициирования, является прямое этерифицирование азотной кислотой. Для реакции используется 93-95% АК, взятая в 5-кратном по массе количестве от исходного пентаэритрита. При таком соотношении реагентов концентрация отработанной кислоты составляет 80-82%. Кристаллический пентаэритрит добавляется к азотной кислоте с такой скоростью, чтобы температура не повышалась выше 20°C. Происходит растворение пентаэритрита и, по мере накопления тетранитрата пентаэритрита в реакционной среде начинается его выкристаллизовывание. Выход ТЭНа превышает 90%.

При получении тетранитрата пентаэритрита применяется также метод с первоначальным сульфатированием. Обработка пентаритрита концентрированной серной кислотой (при соотношении пентаэритрит:серная кислота, как 1:10) приводит к получению сульфозэфиров. Операция проводится при 50-60°C.

Переэтерификация сульфозэфиров в нитраты также проводится при 50-60°C. Высокотемпературное нитрование становится возможным по той причине, что спирт контактирует с азотной кислотой в виде стойких в этих условиях сульфозэфиров, а оксиды азота, которые образуются при этерификации, связываются серной кислотой в нитрозилсерную кислоту, которая не проявляет окисляющих свойств. Недостатком метода получения через предварительное сульфирование является неполная переэтерификация. Наличие же сульфогрупп весьма негативно сказывается на стойкости нитроэфиров и может вызывать разложение продукта даже в процессе получения ТЭНа. Устранить влияние сульфозэфиров удастся только специальными методами стабилизации.

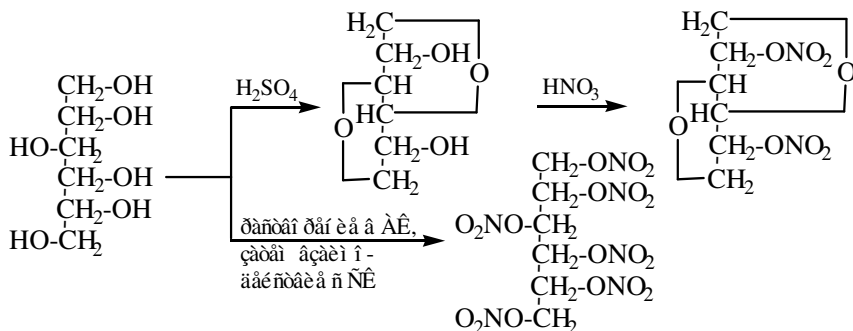
Многоатомные спирты, такие как 2,2,5,5-тетраметилциклопентанол-1 (20), 2,2,3,3,5,5,6,6-октаметилциклогександион-1,4 (21), 2,2,3,3,5,5,6,6-октаметилциклогександиол-1,4 (22), нитруются до полных эфиров серно-азотными кислотными смесями, приготовленными из концентрированных АК и СК:



Соединение 20, например, образует пентанитрат при обработке исходного спирта при температуре не выше 7°C смесью 2 об.ч. 99% АК и 1 об. части 95,5% СК, а инозит (симм-гексагидроксигексан) этерифицируется при 0-15°C с хорошим выходом 98%-ной АК с последующей обработкой 100% СК (объемное соотношение 5:9), серно-азотной смесью или смесью азотной кислот и уксусного ангидрида.

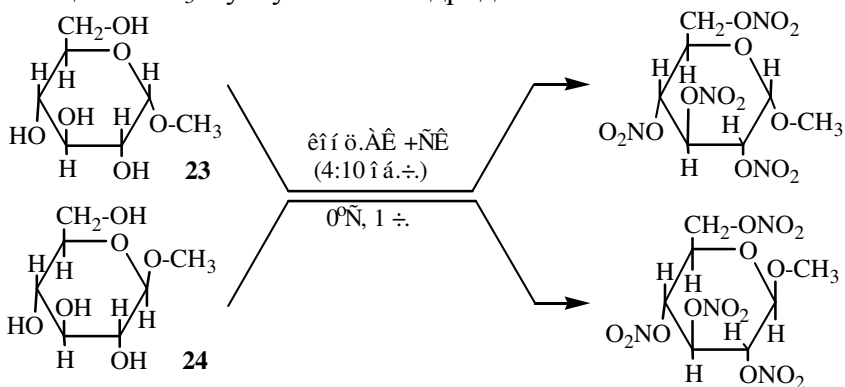
Нитраты многоатомных спиртов линейной структурой углеродной цепочки получают в две стадии, в первой из которых исходный спирт растворяется в концентрированной АК при температуре не выше 0°C, а затем раствор смешивается с

концентрированной СК при минус 15°C. Выход нитроэфиров составляет 95-97%. Такой порядок проведения реакции вызван, по-видимому, склонностью этих спиртов к дегидратации при действии концентрированной серной кислоты с образованием диангидроструктур. Так, взаимодействие сорбита проходит в соответствии со схемой:



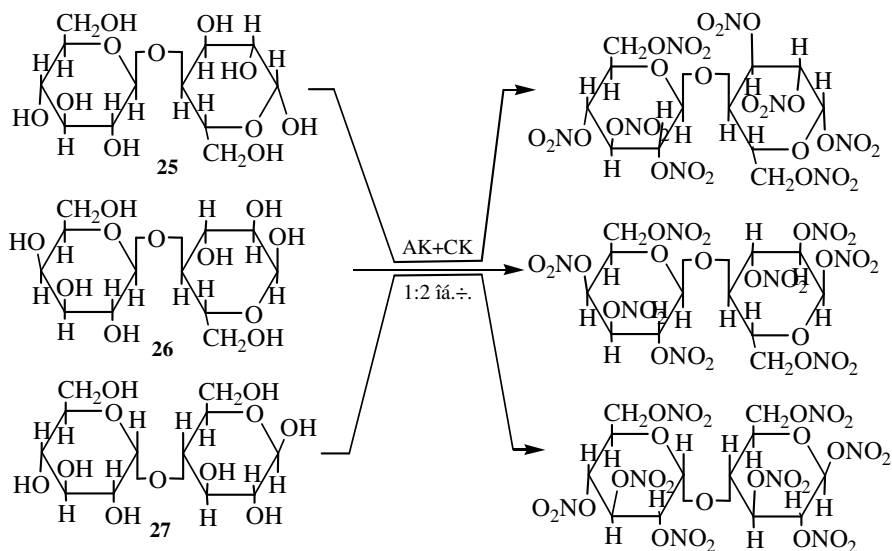
При первоначальной обработке сорбита концентрированной АК концевые (первичные) гидроксильные группы этерифицируются до соответствующих нитроксипроизводных и блокируют реакцию дегидратирования при дальнейшей обработке серной кислотой, препятствуя образованию ангидридосоединений.

Интересно остановиться на поведении при этерификации соединений, имеющих глюкопиранозидный цикл. Так, при этерификации  $\alpha$ -метил-D-глюкопиранозид (23) или  $\beta$ -метил-D-глюкопиранозид (24) преимущественно используется смесь дымящей  $HNO_3$  с укусным ангидридом.



Выход соответствующих нитратов составляет 95-99%. Применение серно-азотной кислотной смеси также приводит к образованию указанных продуктов с незначительной разницей по выходу. Глюкопиранозидный цикл остается устойчивым и в димерных соединениях при этерификации соответствующих спиртов концентрированными серно-азотными кислотными смесями (даже с применением 25% олеума).

Так,  $\beta$ -циклобиаза (25),  $\alpha$ -лактоза (26) и  $\beta$ -мальтоза (27) превращаются в соответствующие октанитратные производные почти с количественным выходом. Реакции проводятся при низких температурах (0-2°C):

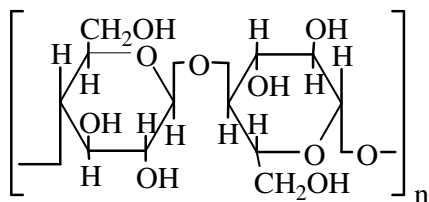


Для получения октанитроэфиров рассмотренных веществ используются также смеси концентрированной азотной кислоты с уксусным ангидридом. Выход нитратов достигает 90% и более. Каких-либо обоснований и доводов в пользу выбора того или иного нитрующего средства не приводится. Таким образом, анализируя приведенный фактический материал по этерификации спиртов различного строения до соответствующих нитратов нельзя сделать какие-либо строгие выводы по подбору средств нитрования. С успехом используются и одна азотная кислота, и

серно-азотная кислотная смесь, и смесь азотной кислоты с уксусным ангидридом и уксусной кислотой, а также этериификация с предварительным сульфатированием. По-видимому, следует признать, что реакция образования нитроэфиров, являясь быстрой реакцией, проходит практически в момент смешивания реагентов. Скорость смешивания регламентируется только температурой, которая, как правило, не должна превышать 15-20°C. Выход нитроэфиров при применении различных нитрующих средств обычно достигает 90% и более.

В заключение раздела следует остановиться на реакции получения нитроэфиров полимерных соединений. И в первую очередь, на нитратах целлюлозы, которые вот уже более ста лет используются как основной энергетический и структурный компонент бездымных пироксилиновых порохов.

Исходным соединением при получении нитроцеллюлозы является хлопковая или древесная целлюлоза, в молекуле которой в полимерную цепочку через кислородные мостики связаны гликопиранозидные циклы:



Полимерный характер целлюлозы вносит по сравнению с мономерными соединениями целую гамму особенностей при проведении реакции этериификации.

В отличие от мономерных спиртов этериификация целлюлозы проходит в гетерогенных условиях. При этом на контакт с нитрующим средством оказывает значительное влияние смачиваемость целлюлозы и создание условий, обеспечивающих хорошую диффузию нитрующего агента в глубь нитруемого полимерного материала. В связи с этим при получении нитратов целлюлозы необходимо создавать условия, при которых модуль

нитрования (отношение нитрующей смеси к нитруемому веществу) достигает высоких значений (иногда до 30-100).

Каждый элементарный цикл целлюлозы содержит три гидроксильных группы, одна из которых является первичной и две – вторичными.

В общем виде элементарный состав исходного и конечного соединений при реакции этерификации можно представить реакцией:



где  $x = 1, 2, 3$ .

Как и в линейных многоосновных спиртах, в целлюлозе этерификация начинается с первичной гидроксильной группы.

Специальными исследованиями было показано, что вторичные группы хоть и этерифицируются после первичной, однако по реакционной способности они незначительно отличаются от первичной. В зависимости от условий реакции (нитрующее средство, температура, время) возможна полная (до тринитрата) и частичная этерификация. Степень этерификации целлюлозы характеризуется содержанием азота в молекуле.

Так, тринитрат целлюлозы имеет 14,14%, динитрат 11,11% и мононитрат 6,77% азота. В качестве нитрующих средств при получении нитратов могут быть использованы различные вещества: азотная кислота, смеси азотной кислоты с серной кислотой, с уксусным ангидридом и уксусной кислотой, с различными водоотнимающими агентами ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ) и др.

При нитровании азотной кислотой может быть получена нитроцеллюлоза любой степени этерификации от 7 до 14% азота в зависимости от концентрации применяемой  $\text{HNO}_3$  (от 75 до 100%). Однако получаемый продукт имеет плохие физические свойства из-за интенсивно протекающих процессов желатинизации, ороговения, растворения и окисления.

Более перспективным является применение различных смесей азотной кислоты. Например, смесь  $\text{HNO}_3$  с уксусной кислотой является мягким этерифицирующим средством,

которое позволяет избежать недостатков, присущих реакции при использовании одной азотной кислоты. Правда, реакция нитрования в уксусной кислоте идет медленнее и для получения нитроцеллюлозы с 14% N требуется продолжительность 4,5 ч. при 30°C. Лучшие условия проведения реакции создаются при использовании в качестве нитрующего средства смеси HNO<sub>3</sub>:УА:УК в соотношении 50:25:25. В этом случае получается тринитрат целлюлозы с теоретическим содержанием азота 14,14%N.

Азотная кислота с добавлением 20-40% водоотнимающего средства P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> позволяет получить практически чистый тринитрат целлюлозы (14,12% N).

Однако наиболее широкое применение при получении нитратов целлюлозы находят серно-азотные кислотные смеси. Варьируя состав кислотной смеси можно получить нитроцеллюлозу с различным содержанием азота.

В табл. 2.2 приведены составы кислотных смесей, обеспечивающие получение НЦ с определенным содержанием азота в молекуле.

**Таблица 2.2** - Состав кислотной смеси при получении НЦ определенной степени прониитрованности

Содержание N% в НЦ	Состав кислотной смеси		
	АК	СК	H <sub>2</sub> O
8-12	25-35	47-55	17-20
12-12,5	23-25	59-62	15-16
13-13,5	25-26	63-69	9-11

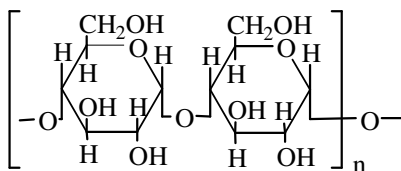
В промышленности изготавливают различные виды нитроцеллюлозы, отличающиеся степенью этерификации, растворимостью и областью применения. Сведения об этих данных приведены в табл. 2.3. Температура реакции 25-35°C, модуль 30-40, время 12-18 мин.

**Таблица 2.3** - Характеристика различных видов НЦ, выпускаемых промышленностью

Наименование продукта	Содержание, %N	Растворимость*, %	Применение
Пироксилин №1	13-13,5	2-10	Пироксилиновые пороха (в смеси №1 и №2)
Пироксилин №2	12,1-12,5	90-98	
Пироколлоидный	12,5-12,7	98-100	Пироколлоидный порошок
Колоксилин пороховой	11,8-12,1	98-100	Баллиститный порошок
Коллоксилин лаковый	11,0-11,2	98-100	Растворитель для лаков и красок

\* - количество НЦ в процентах растворяющееся при комнатной температуре в течение 3 ч. в смеси 1 об.части этанола и 2 об.частей этилового эфира.

Близкими к целлюлозе по структуре полимерными соединениями является крахмал:



Из крахмала могут быть получены продукты различной степени этерификации (от мононитрата до тринитрата) в зависимости от условий реакции. Крахмал выдерживает действие различных нитрующих средств: азотной кислоты, смесей АК с различными добавками (СК, УА, УК и др.).

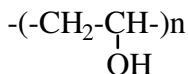
В табл. 2.4 приведены результаты этерификации крахмала различными нитрующими средствами.

**Таблица 2.4** - Этерификация крахмала

Нитрующее средство (НС)	Соотношение компонентов НС	Температура реакции, °С	Время реакции, ч.	Содержание азота в нитропродукте, %	Выход нитропродукта, %
97% АК	–	0-10	24	13,3	90
97%АК+97%СК	1:2	0-10	24	13,3	93
100%АК+УА+ССl <sub>4</sub>	2:1:3	10-15	–	13,9	100
100%АК+УА+СНCl <sub>3</sub>	2:1:3	10-15	–	14,1	85
АК+Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub>	1:4	10-15	24	13,1	90
Н <sub>2</sub> О <sub>5</sub> +СНCl <sub>3</sub>	–	16-18	0,5-1	14,0	–



Интересно остановиться еще на одном полимерном соединении – поливинилового спирте:



Нитраты поливинилового спирта привлекли внимание как потенциальные связующие вещества с повышенной энергетикой для твердого ракетного топлива. При полной этерификации поливинилового спирта получается продукт с содержанием азота 15,73%. Этерификацию поливинилового спирта можно проводить различными реагентами. С выходом 85-90% нитрат поливинилового спирта с содержанием азота 14-14,9% получается при взаимодействии ПВС с 95% азотной кислотой (при минус 10-15°C, выдержке 1 ч.), со смесью АК+УА (1:1, температура минус 5-10°C, время реакции 1 ч.), смесью АК+УА+ССl<sub>4</sub> (при 0°C) и АК+СК (при 45-50°C).

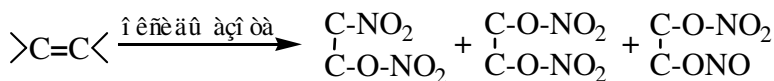
При этерификации ПВС 100%-ной АК взятой в количестве 30-35 мас.ч. при температуре минус 5-10°C в течение 3 ч., с выходом 95% получается нитроэфир с содержанием 15,7% N.

### **2.3.2. Иные пути получения нитратов**

Рассмотренный в предыдущем разделе путь прямого введения NO<sub>2</sub>-группы в гидроксильные соединения является основным и всеохватывающим методом синтеза нитратов спиртов. Приведенные в этом разделе методы получения не отличаются большим разнообразием и не являются универсальными по отношению к различным группам спиртов. В основном они находят применение в синтезах моно- и динитратов и представляют интерес для препаративных целей или теоретических исследований.

В книге I ХЭС в разделе 4.3.2 были рассмотрены реакции взаимодействия олефинов с оксидами азота. В зависимости от характера радикальных и ионных частиц, образующихся при

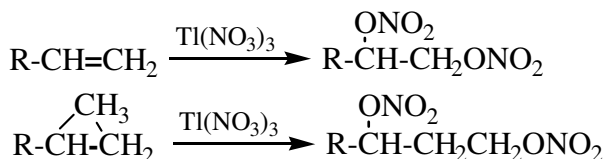
диссоциации оксидов азота, получают разнообразные продукты присоединения и в том числе нитраты спиртов:



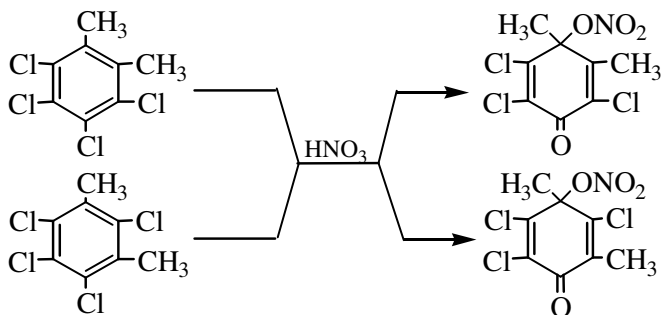
По двойной связи алкена присоединяется азотная кислота, образуя нитрат:



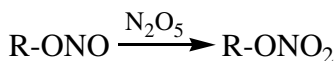
При окислении алкенов и циклопропанов нитратом таллия в пентане при 20°C наблюдается образование 1,2- и 1,3-динитратов:



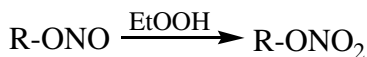
При нитровании тетрахлор-*o*-ксилола и тетрахлор-*m*-ксилола азотной кислотой наблюдается образование нитратов гидроксициклогексадиенона:



Нитраты спиртов получают при действии ангидрида азотной кислоты на нитриты спиртов:



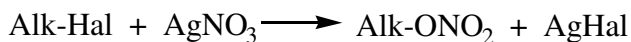
Подобное окисление проходит при действии на нитриты спиртов этилгидропероксида:



Кстати, окисление при использовании в качестве окислителя перекиси водорода не идет. Реакция завершается гидролизом нитрита.

Наиболее общими, имеющими богатый экспериментальный материал, являются реакции получения нитратов спиртов, в которых в качестве исходных соединений используются различные алкилгалогениды.

Замена галогена на нитратную группу проходит при действии на них нитрата серебра:



Реакция может быть проведена в гетерогенных условиях, при которых мелкоизмельченный нитрат серебра взаимодействует с раствором алкилгалогенида в инертном растворителе. Более благоприятные условия взаимодействия создаются в ацетонитриле, обеспечивающем гомогенность реакции.

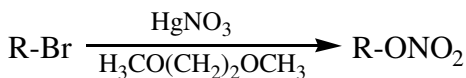
При получении первичных и вторичных нитратов лучшие результаты получаются при использовании алкилбромидов и алкилийодидов. Нитраты третичных спиртов и нитраты спиртов бензильного и аллильного типа с хорошим выходом получаются и при использовании соответствующих хлоридов.

Алкилнитраты можно получить в мягких условиях при реакции алкоксихлорформиатов с нитратом серебра в пиридине. В качестве промежуточного продукта образуется смешанный ангидрид, который разлагается при комнатной температуре:

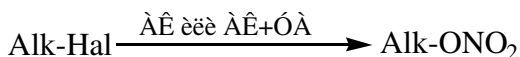


Хорошие результаты по синтезу нитратов аллильного, бензильного типа, а также первичных и вторичных алкильных

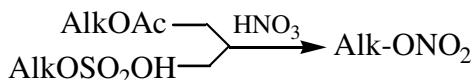
спиртов получают взаимодействием бромидов с нитратом ртути(II) в 1,2-диметоксиэтаноле:



Алкилбромиды и алкилыодиды при обработке 38%-ной азотной кислотой или смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида образуют соответствующие нитраты спиртов:



Этот метод представляет собой реакцию переэтерификации алкилгалогенов, являющихся по сути эфирами спиртов и галогенпроизводных кислот. Аналогично протекают реакции переэтерификации сложных эфиров спиртов и различных органических и минеральных кислот при действии азотной кислоты:

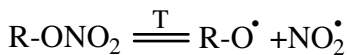


## 2.4. Химические свойства нитратов спиртов

Характеристическая группа нитратов спиртов  $\equiv\text{C-O-NO}_2$  вносит значительные особенности в поведение соединений этого класса по сравнению с С- и N-нитропроизводными.

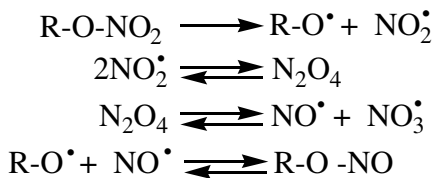
*Термолиз нитратов спиртов.* Связь O-NO<sub>2</sub> характеризуется меньшей прочностью по сравнению с С-NO<sub>2</sub> и N-NO<sub>2</sub> связями. Если для С- и N- нитросоединений прочность связи выражается величинами 230-250 и 170-230 кДж/моль соответственно, то для нитроэфиров она равна 145-190 кДж/моль.

При термовоздействии на нитраты спиртов первоначальной стадией разложения является гомолитический разрыв O-NO<sub>2</sub> связи:



Образовавшаяся радикалоподобная частица  $\text{NO}_2^\bullet$  далее превращается в кислые продукты, оказывающие ускоряющее действие на процесс распада по самоускоряющемуся гидролитически-каталитическому механизму. Наличие кислых примесей (кислот, сульфозэфиров), остающихся в нитроэфирах при их получении, оказывает сильное дестабилизирующее действие, делая переработку и хранение такого продукта опасным. В связи с этим при производстве нитроэфиров предъявляются жесткие требования к очистке и стабилизации продукта, а в изделия, в которых применяются нитраты спиртов как компоненты (пороха, ТВТ), вводятся стабилизаторы, связывающие выделяющиеся при хранении кислые продукты разложения.

Интересно отметить способность нитратов спиртов превращаться в нитриты с выходом до 75% при осторожном нагревании (выше  $150^\circ\text{C}$ ). По-видимому, сначала происходит гомолитический распад нитроэфира, а затем взаимодействие алкоксильного радикала с радикалом оксида азота:

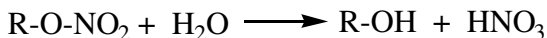


*Восстановление нитроэфиров.* Восстановление нитратов спиртов различными химическими восстановителями (цинком и уксусной кислотой, алюмогидридом лития, хлоридом железа(II), гидразином и др.), а также электролитическим восстановлением и каталитическим гидрированием приводит к получению спиртов и аммиака:



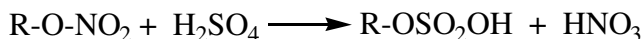
Реакция восстановления проходит легко и с хорошим, а иногда и с количественным выходом.

*Реакции нитратов спиртов с кислотами.* В водных средах присутствие кислот приводит к гидролизу нитроэфиров:

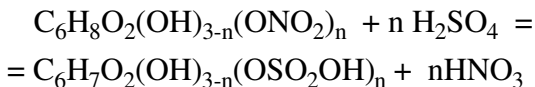


(о дестабилизирующем действии кислых примесей на нитраты спиртов было сказано ранее).

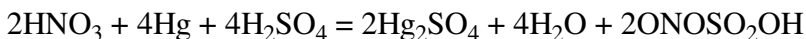
В концентрированных кислотах проходит реакция переэтерификации. Так, при действии серной кислоты образуются сульфэфиры:



Причем реакция переэтерификации проходит настолько полно, что она была положена в основу количественного определения нитратных групп в нитрокиспиртах. Например, нитраты целлюлозы взаимодействуют с 97% СК по уравнению



Образовавшаяся АК в растворе серной кислоты в присутствии ртути реагирует по схеме



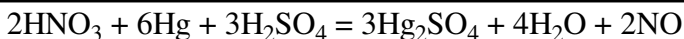
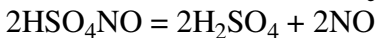
í èððí çè èñáðí àÿ

èè ñèí òà



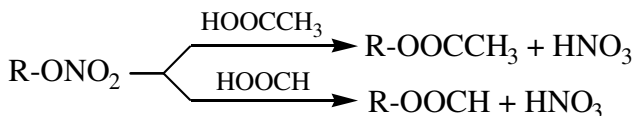
ñóëüð í í èððí í í ààÿ

èè ñèí òà

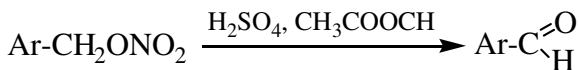


По объему газообразного оксида азота, определяемому в специальных приборах (нитрометрах), находят количество азота в нитратах спиртов.

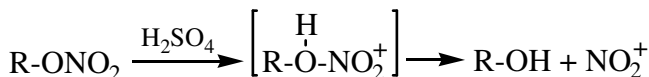
Алкилнитраты подвергаются переэтерификации не только при действии серной кислоты, но и при действии других минеральных и органических кислот. Например, при кипячении с уксусной кислотой, содержащей каталитическое количество серной кислоты, алкилнитраты превращаются в ацетаты, а при кипячении с муравьиной кислотой – в формиаты:



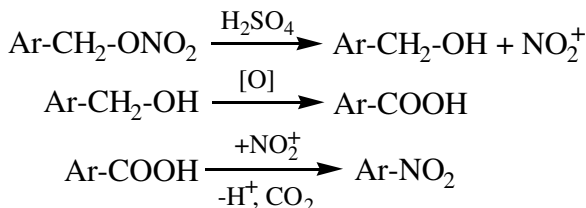
При действии уксусной и серной кислот на нитраты бензиловых спиртов образуются альдегиды



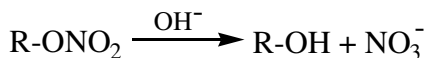
Помимо реакции переэтерификации в концентрированной серной кислоте наблюдается разложение нитратов спиртов до спиртов и иона нитрония  $\text{NO}_2^+$



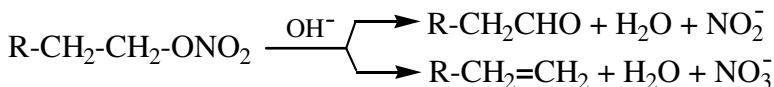
При взаимодействии концентрированной СК с бензиловыми спиртами происходит образование ароматического нитросоединения, по-видимому, по схеме:



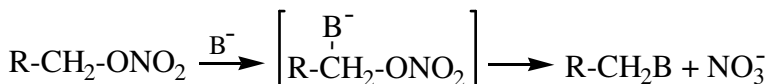
*Реакции нитратов спиртов с щелочами.* Разбавленные растворы щелочей в воде вызывают гидролиз нитратов спиртов:



В концентрированных щелочах в зависимости от условий, природы нитроэфира и щелочного агента реакция может протекать с образованием иных продуктов. Например, конечным продуктом взаимодействия может быть альдегид или олефин:



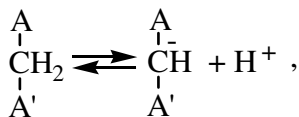
Однако основная доля превращения нитратов спиртов под воздействием щелочей приходится на реакцию гидролиза, которая представляет собой нуклеофильное замещение



В качестве нуклеофилов ( $\text{B}^-$ ) могут быть использованы  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  в растворе диметилсульфоксида. Первичные, вторичные и третичные амины также вступают во взаимодействие, но реакция проходит с небольшой скоростью.

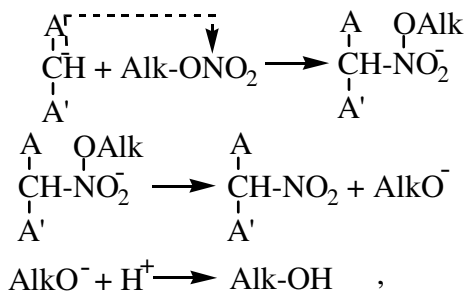
*Нитроэфиры как нитрующие агенты.* В предыдущем разделе рассмотрена реакция взаимодействия нитратов спиртов с различными нуклеофильными реагентами, в которой атака нуклеофила идет по углеродному атому нитроэфира.

Однако нуклеофильной атаке может подвергаться не только углеродный атом, но и атом азота нитроэфира. Если в качестве нуклеофила выступает карбанион, легко образующийся при депротонировании соединений с активированными метиленовыми группами:



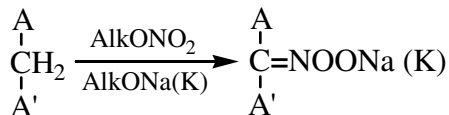


то результатом реакции карбаниона с нитроэфиром будет образование нитросоединения:



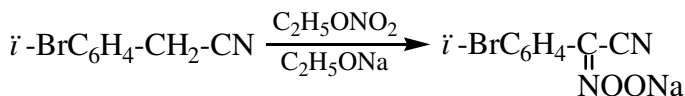
где А и А' – активирующие группы, такие как карбонильная, карбоксильная, производные карбоксильной группы (амиды, эфиры, нитрилы), нитро, сульфатная, сульфонатная, арильная и другие.

Описанную реакцию можно рассматривать, как реакцию нитрования, нитрующим агентом в которой выступает алкилнитрат, а реакции нитрования подвергается соединение с активированной метиленовой группой. Реакция проводится в щелочной среде, обычно создаваемой алкоголятами щелочных металлов. В связи с этим реакция получила название реакции щелочного нитрования соединений с активированной метиленовой группой алкилнитратами. В общем виде она выражается уравнением:

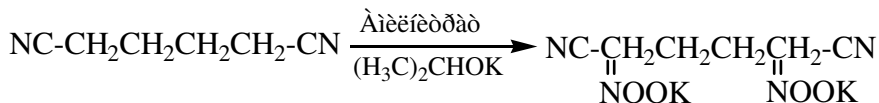


Действием кислот из образовавшихся нитронатов выделяется нитросоединение.

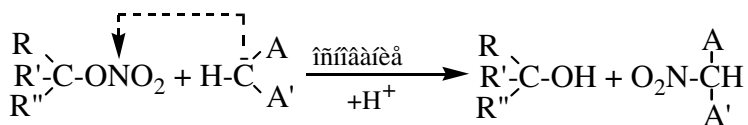
Щелочное нитрование алкилнитратами находит широкое применение при синтезе различных функциональных нитроалканов. Например, с выходом 85-90% образуется натриевая соль *n*-бромфенилнитроацетонитрила при действии этилнитрата на *n*-бромфенилацетонитрил:



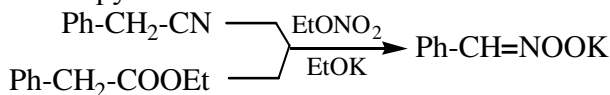
При наличии двух активных метиленовых групп реакция затрагивает обе группы. Так, с адипонитрилом взаимодействие происходит по схеме:



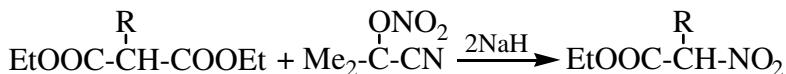
В реакции нитрования соединений с активированными метиленовыми группами в качестве нитрующего агента с успехом применяются нитраты третичных продуктов, так как отсутствие водорода у углеродного атома с нитратной группой исключает возможность атаки по углероду.



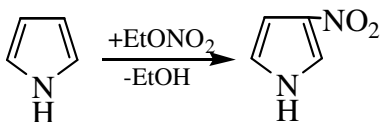
При щелочном нитровании арилацетонитрила или эфиров арил-уксусной кислоты происходит реакция с заменой функциональных групп.



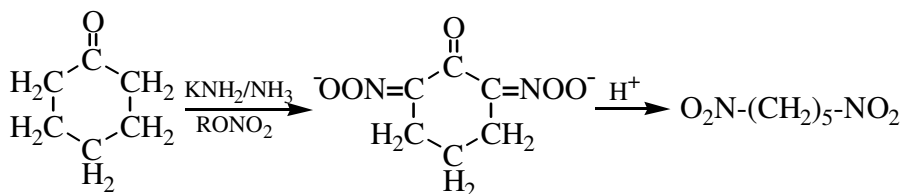
Подобная картина наблюдается и при нитровании нитратом ацетонциангидрина в присутствии гидроксида натрия эфиров малоновой кислоты:



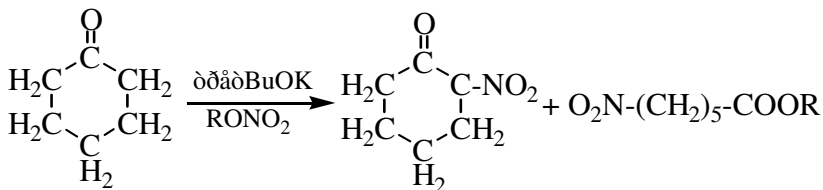
В щелочной среде нитратами спиртов нитруются некоторые гетероциклические соединения, например, пиррол:



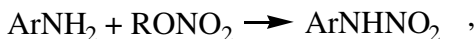
Общим методом получения  $\alpha, \omega$ -динитропарафинов является щелочное нитрование циклокетонов алкилнитратами, в которых соседние к кетогруппе метилены являются активными. Так, 3-метилбутилнитрат в сочетании с трет-бутилатом калия в тетра-гидрофуране при минус  $50^\circ\text{C}$  или с амидом калия в жидком аммиаке нитрует циклогексанон до  $\alpha, \omega$ -динитропентанона с раскрытием цикла с выходом 90%:



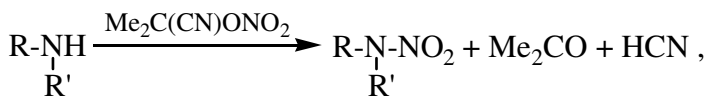
При подборе условий реакции можно получить мононитропроизводные циклогексанона и продукт его расщепления:



В качестве соединений, выполняющих роль нуклеофильных реагентов и способных в результате нитроваться нитратами спиртов, выступают ароматические и алифатические амины. Например, анилин легко превращается в фенилнитрамин:

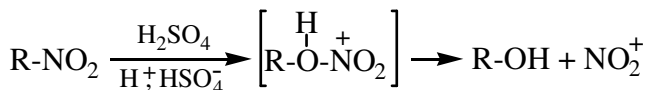


а нитрат ацетонциангидрина  $\text{Me}_2\text{C}(\text{CN})\text{ONO}_2$  является удобным реагентом для нитрования первичных и вторичных алкиламинов:

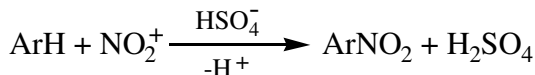


где R=Alk, R'=Alk или H.

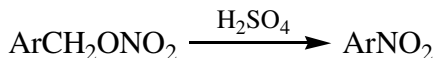
Нитраты спиртов проявляют нитрующие свойства также и в сильноокислых средах. В этом случае первоначально происходит разложение нитратов спиртов до спиртов и иона нитрония  $\text{NO}_2^+$ :



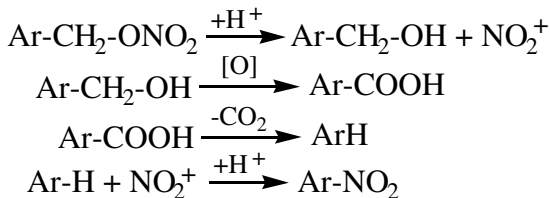
Образовавшийся нитроний катион выступает как нитрующий агент по отношению к активным ароматическим соединениям, приводя к получению соответствующих нитроариллов:



Нитраты бензиловых спиртов в серной кислоте подвергаются самонитрованию:



Реакция проходит по механизму, рассмотренному ранее (с образованием  $\text{NO}_2^+$ ). Далее бензиловый спирт окисляется до арилкарбоновой кислоты, которая декарбоксилируется, а образовавшийся арил взаимодействует с  $\text{NO}_2^+$  до нитроарила:



## 2.5. Применение нитратов спиртов

Низшие алкилнитраты (метил, этилнитрат) использовались в качестве растворителей для красок и лаков. Однако высокая опасность промышленного получения привела к полному отказу от их применения. Нитраты глицерина, пентаэритрита и сорбита нашли применение как эффективные лекарственные препараты. И до настоящего времени они являются незаменимыми препаратами при лечении острых и хронических сердечно-сосудистых заболеваний, о чем подробно сказано в разделе 2.2.

В данном учебном пособии к нитратам спиртов основное внимание проявляется как к взрывчатым веществам и компонентам порохов и твердых ракетных топлив. С этим уклоном и будет рассматриваться дальнейший материал. Большая роль в истории развития взрывчатых материалов принадлежит нитроглицерину и нитратам целлюлозы.

Первым представителем нитратов спиртов, получившим широкое использование как взрывчатый материал, были нитраты целлюлозы (нитроцеллюлоза, НЦ). Синтезирована нитроцеллюлоза А. Брокконо (1832 г.), Пелозо (1838 г.) и названа пироксилином (ПКС). В 1884 г. французским ученым Вьелем был разработан принцип изготовления бездымного пороха из НЦ (пироксилиновый порох), в котором нитраты целлюлозы использовались как энергетические и структурные компоненты.

Известно, что ПКС №1, являющийся наиболее энергонасыщенным из всех изготавливаемых в промышленности видов нитроцеллюлозы, плохо растворим в смеси этилового спирта и этилового эфира, тогда как ПКС №2 характеризуется почти стопроцентной растворимостью. Гениальным решением Вьеля при создании принципа получения бездымного пороха было использование смеси ПКС №1 и №2. при этом происходит растворение ПКС №2, а в полученном растворе набухает ПКС

№1 с образованием гелеобразного продукта, который при механической обработке (например, прессование) превращается в гомогенизированную пороховую массу. Эти разработки легли в основу производства порохов на летучем растворителе.

До настоящего времени пироксилиновые пороха составляют значительную часть бездымных порохов и нитроцеллюлоза в них выполняет такие же функции, какие были предписаны ей при первоначальной разработке бездымных пироксилиновых порохов.

Пироксилин с 1875 г. применяется также в качестве бризантного ВВ для снаряжения мин и артиллерийских боеприпасов.

Вторым представителем нитратов спиртов, который сыграл в истории развития взрывчатых материалов не менее важную роль, чем нитроцеллюлоза, является тринитрат глицерина (НГ).

Тринитрат глицерина был получен в 1846 г. итальянским ученым Собреро нитрованием глицерина. Внедрение НГ встретило серьезное сопротивление из-за большой опасности при получении и эксплуатации, вызванной высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Однако высокая мощность НГ, ранее не достигаемая ни одним взрывчатым веществом, привлекла внимание несмотря ни на какие отрицательные моменты в его свойствах.

Настойчиво проводились работы по освоению производства НГ и методам его безопасного применения.

В России академиком Н.Н. Зининым и военным инженером В.Ф. Петрушевским были проведены глубокие исследования свойств, наработано большое количество нитроглицерина (три тонны НГ были получены практически в лабораторных условиях), разработаны малочувствительные составы, которые прошли испытания в надземных и подводных условиях, при добыче полезных ископаемых. Однако эти работы не получили поддержки военного ведомства России.

Основной вклад в разработку и внедрение НГ был внесен шведским инженером Альфредом Нобелем. Разработанные им взрывчатые составы (гурдинамит, гремучий студень) со свойствами, обеспечивающими возможность сравнительно безопасной эксплуатации, позволили создать на основе НГ промышленные ВВ – динамиты, которые длительное время практически монопольно применялись во всех странах мира.

Позднее динамиты были потеснены более безопасными и дешевыми промышленными ВВ на основе аммиачной селитры. Однако и до настоящего времени НГ находят применение в ряде рецептур промышленных ВВ как пластификатор.

Не меньшую роль сыграл нитроглицерин и в пороходелии. Нитроглицерин является хорошим пластификатором НЦ. Используя это свойство, А. Нобель в 1888 г. разработал бездымный порох на труднорастушем растворителе – нитроглицерине. Порох получил название «баллиститный». В состав пороха вводилось до 60% НГ, что обеспечивало более высокую энергетику по сравнению с пироксилиновыми порохами.

Баллиститные пороха широко применяются как артиллерийские и минометные в современном оружии, а баллиститные твердые ракетные топлива – в ракетных носителях малого калибра.

В качестве бризантного ВВ из класса О-нитросоединений применяется тетранитрат пентаэритрита, который за счет специфических свойств (малого критического диаметра, высокой восприимчивости к детонации и высокой мощности) является незаменимым веществом при изготовлении средств инициирования (КД, дополнительных детонаторов, детонирующих шнуров и др.).

Свойства некоторых представителей класса О-нитросоединений приведены в табл. 2.5.

**Таблица 2.5 - Свойства О-нитропроизводных спиртов**

Название вещества/ Формула вещества	T <sub>пл</sub> , T <sub>кип</sub> мм.рт.ст.)	ρ, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>в</sub> , ккал/кг	Д, м/с	Другие свойства, применение
1	2	3	4	5	6
Метилнитрат H <sub>3</sub> CONO <sub>2</sub>	65,2 (760) 5 (50)	–	1640	6400 (при d=8мм)	Фугасность 585 (НГ 560 мл). Хорошо рас- творяет ДНЦ, не растворяет ТНЦ
Этилнитрат H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	89 (760)	1,11	852	–	Легко подвергается окислению. Чувствитель- ность на уровне НГ
Нитрат 2-нитроэтанола O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	74 (1)	1,446	–	как у НГ	Малочувствителен к удару и трению. Не разлагается при хране- нии (20°C) в течение двух лет.
Пропилнитрат H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	110 (760)	1,054	549	–	
Нитрат 2,2,2-тринитроэтанола (O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	77 (3)	1,65	–	6900	Рекомендован в качес- тве компонента ТРТ
Динитрат метиленгликоля O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	75-77 (20)	1,5	–	–	Пластифицирует НЦ. Легко омыляется. Чув- ствителен. Разлагается при комнатной тем-ре.
Динитрат этиленгликоля O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	199-200 (760) 70 (2)	1,489	1580	–	Хорошо пластифици- рует НЦ
Динитратпропандиола-1,3 O <sub>2</sub> NO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	180 (10)	1,395	1140	–	Выдерживает нагрев при 75°C 25 дней.
Динитрат диэтиленгликоля ONO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NQ CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	129-130 (4) -11,4	1,379	955	–	Пластифицирует НЦ лучше чем НГ. Приме- няется как пластифици- катор в порохах и взрывчатых составах
Динитрат бутин-2-диола-1,4 O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	оранж. масло не застывает при -15°C	1,408	–	–	Чувствительность к удару как у гремучей ртути, поэтому не имеет практического значения
Динитрат 2-нитропропан- диола-1,3 NO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	70,0	–	–	–	При 75°C разлагается через 4 ч.
Нитроглицерин (тринитрат пропантриола-1,2,3) ONO <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	125 (2) 2,8° (лаб форма) 13,5 (стаб. форма)	1593	1478	7700	Хорошо пластифици- рует НЦ. Применяется в порохах как трудно- летучий растворитель



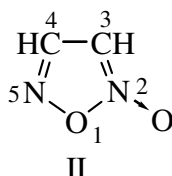
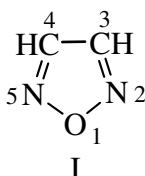
Продолжение табл. 2.5

1	2	3	4	5	6
Тринитрат нитроизобутилглицерина $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	$T_{\text{затв}} -3,5$	1.626	1600	-	Пластифицирует НЦ. Скорость горения в 3-4 раза меньше НГ. Стойкость не ниже НГ. Рекомендован как пластификатор НЦ
Тетранитрат эритрита $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NOCH}_2-\text{CHONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{NOCH}_2-\text{CHONO}_2 \end{array}$	61	-	1414	-	Гидролизруется быстрее НГ. Предложен как компонент пороха
Тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{NOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	141-142	1,77	1400	8350	Имеет высокую чувст- вительность, высокую мощность, малый $d_{кр}$ , малый минимальный заряд
Гексанитрат сорбита $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NO} \quad \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \quad \text{O}_2\text{NO} \end{array}$	55,5	1,58	1500	7230	По чувствительности и стойкости равен НГ. Рекомендован как ВВ. В порохах не при- меняется
Гексанитрат маннита $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \quad \text{O}_2\text{NO} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{ONO}_2 \quad \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	112-113	1,6	1454	-	Предложен как вторич- ный заряд в КД
Гексанитрат инозита $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \\   \quad   \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \\   \quad   \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	120	-	-	-	Пластифицирует НЦ. Более чувствителен к удару по сравнению с НГ. Легко взрывается при зажигании
Тетранитрат $\alpha$ -метил-Д- глюкопиранозида $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	48,5-50	1,68	-	7560	Потеря в массе за 20 ч. при 100°C 3%
Тетранитрат $\beta$ -метил-Д- глюкопиранозида $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \quad   \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	118-119	1,695	-	-	Сравнительно мало чувствителен к удару. Потеря массы за 20 ч. при 100°C 5%

1	2	3	4	5	6
Пентанитрат 2,2,5,5-тетра- метилол-цикло-пентанола-1 $\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{ONO}_2 \end{array}$	92	1,62 (макс. плотн. пресс)	1030	7800	Стойкость ниже ТЭНа. Бризантность по Касту 5,2 (ТЭН 5,8)
Деканитрат-2,2,3,3,5,5,6,6- октаметилол-циклогексан- диола-1,4 $\begin{array}{c} \text{ONO}_2 \\ \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{ONO}_2 \end{array}$	-	-	-	-	Рекомендован как БВВ. Не разлагается при длительном хра- нении при 50°C
Октанитрат мальтозы $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	163-164	1,62	1025	-	-
Тринитрат целлюлозы $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \quad \text{H} \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array} \right]_n$	-	1,65- 1,68	1065	6800 (при 13% влаге и $\rho=1,3$ )	Применяется в порохах в пластифицированном виде
Нитрокрахмал $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \quad \text{H} \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{O}_2\text{NO} \quad \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \end{array} \right]_n$	-	1,78	-	6200 (при $\rho=0,9$ для продук- та с N 13,4%)	Рекомендован как БВВ

### 3. Фуроксаны и фурозаны

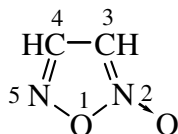
В последние годы в работах по поиску новых энергоемких соединений широкое развитие получила химия производных 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов, I) и N-оксидов 1,2,5-оксадиазолов (фуроксанов, 2-оксо-1,2,5-оксадиазолов, II)



Соединения этих классов привлекли внимание тем, что обладают выгодными термохимическими свойствами (отрицательные энергии образования), повышенной мощностью, удовлетворительной термической стойкостью и в сочетании с эксплозифорными группами (нитро-, нитрато-, нитраминными) производные оксадиазольных гетероциклов могли привести к получению взрывчатых веществ с повышенными энергетическими характеристиками. К настоящему времени в результате интенсивных поисковых работ синтезирован большой ряд энергоемких соединений с фуразановыми и фуроксановыми фрагментами в молекуле, изучены их взрывчатые свойства и химическое поведение. В ряде случаев прогнозируемые результаты получили подтверждение и среди синтезированных соединений есть взрывчатые вещества с высокими мощностными показателями. Помимо проявления свойств как энергоемких соединений, фуразаны и фуроксаны зарекомендовали себя как вещества с высокой биологической активностью и развитие химии оксадиазолов в этом направлении, вероятно, представляет не меньший интерес и перспективу в сравнении с первым направлением. Однако в последующем материале основное внимание будет уделено химии оксадиазолов, представляющих интерес для области энергоемких соединений.

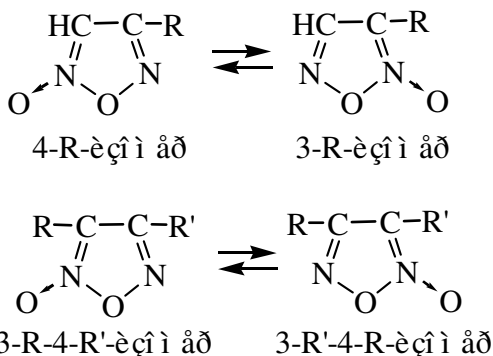
### 3.1. Фуроксаны

Фуроксаны представляют собой N-оксиды 1,2,5-окса-диазолов



Молекула фуроксана содержит четыре гетероатома, два из которых являются активными кислородами, и проявляют себя как окислители, по отношению к углеродному и водородным атомам. Наличие N-оксидного кислорода вносит определенное своеобразие в химические свойства фуроксанов. С одной стороны фуроксаны являются соединениями устойчивыми к термическим и химическим воздействиям. С другой – фуроксановые соединения способны к реакциям изомеризации и раскрытию цикла, что резко отличает их от ранее рассмотренных гетероциклических соединений (ХЭС, кн.1, гл.4).

Изомерия фуроксанового соединения проявляется при наличии одного или двух отличающихся заместителей и выражается равновесными уравнениями:

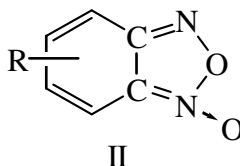
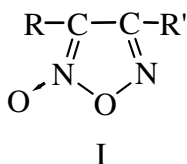


Фуроксановый цикл плоский. В цикле фуроксана имеется три пары связывающих  $\pi$ -электронов, что обеспечивает образование делокализованного секстета Хюккеля, лежащего в

основе определения ароматичности. Согласно этим критериям (геометрический параметр и электронное распределение) можно говорить об ароматическом характере фуроксановой системы.

Сильное электроотрицательное действие атомов кислорода и азота приводит к значительному стягиванию электронного облака и возникновению на углеродных атомах цикла положительных зарядов, что исключает возможность прямого введения электрофильных реагентов (нитрогруппы, например). Основными приемами синтеза нитропроизводных становятся косвенные методы или циклизация таких соединений, которые уже содержат нитрогруппу.

При рассмотрении методов синтеза и их химических свойств фуроксановые соединения целесообразно разделить на две группы: неконденсированные или линейные фуроксановые производные, имеющие заместители у углеродных атомов фуроксанового цикла (I) и конденсированные соединения, в которых фуроксановый цикл имеет общую C-C мостиковую группу с приключенной функцией (II, чаще всего это – бензофуроксаны).



Необходимость такого разделения связано с проявлением этими структурами специфических свойств, обобщить которые едиными правилами и закономерностями не всегда представляется возможным.

### 3.1.1. Неконденсированные (линейные) фуроксаны

#### 3.1.1.1. Методы получения линейных фуроксанов

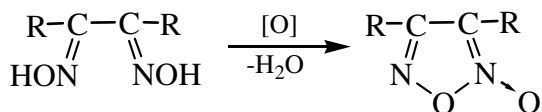
В природе фуроксан не встречается и получается только синтетическим путем. Фуроксаны формально представляют

собой N-окиси фуразанов и потому вполне логично было бы предположить, что они могут получаться окислением фуразанов (аналогично получению N-окисидов азолов и азинов, см.ХЭС, кн.1, гл.4).

Однако к настоящему времени известен один пример превращения фуразана в фуроксан окислением кислородом в растворе триэтиламина. Из всех разнообразных способов получения в настоящем учебном пособии остановимся на более типичных из них:

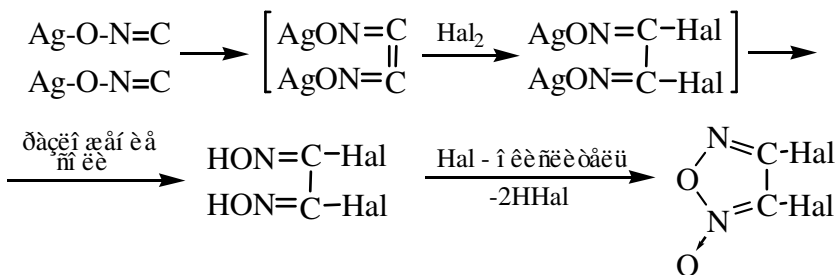
- синтез фуроксанов из солей гремучей кислоты;
- окисление глиоксимов;
- димеризация окисей нитрилов;
- синтез иными методами.

В большинстве рассматриваемых далее методов общим признаком является то, что, независимо от характера исходного соединения, предшественником фуроксана является вицинальный диоксим (оксим глиоксаля, глиоксим), который на конечной стадии синтеза подвергается циклизации под воздействием окислителей с образованием фуроксанового цикла:



### 3.1.1.1.1. Получение фуроксанов из солей гремучей кислоты

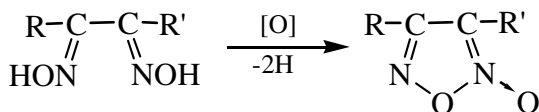
Наиболее ранним методом получения галогенпроизводных фуроксана было взаимодействие серебряной или ртутной соли гремучей кислоты в присутствии галогенов (Cl, Br, J), в спиртовой среде, протекающее, по-видимому с первоначальным образованием С-С связи за счет высокоактивных двухвалентных углеродных атомов гремучей кислоты, имеющих неподеленные пары электронов. Далее идет взаимодействие с галогеном по двойной связи и последующая циклизация под действием галогена как окислителя:



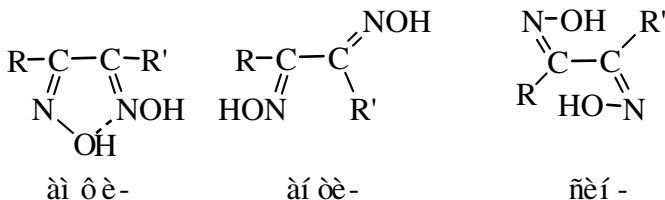
Однако этот путь синтеза имеет ограниченное применение, во-первых, из-за невозможности получения фуруксанов с иными (кроме галогенов) заместителями и, во-вторых, работа с солями гремучей кислоты, являющимися крайне чувствительными иницирующими взрывчатыми веществами, вряд ли может быть рекомендована даже для лабораторного синтеза фуруксанов.

### 3.1.1.1.2. Синтез фуруксанов окислением глиоксимов

Реакция образования фуруксанового цикла происходит за счет окисления глиоксима по схеме:



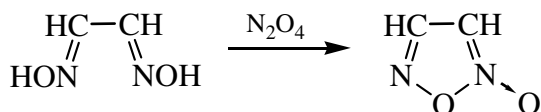
Глиоксимы существуют в трех структурных конфигурациях:



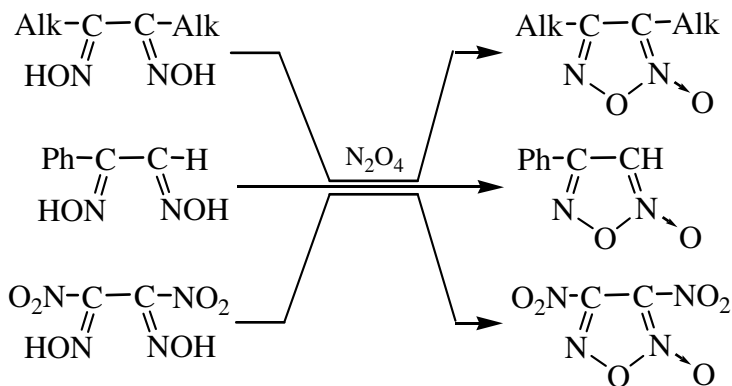
Наиболее благоприятной для окисления до фуруксана является амфи-конфигурация. В качестве заместителей R и R<sup>1</sup> могут быть в различных сочетаниях водород, алкил и их функциональные производные, свободные и замещенные арил и

гетерил радикалы, галоген, циан, ацил, окси-, алкокси, карбокси, нитро, амины и другие группы. В зависимости от характера заместителей используются различные окислители: азотная кислота, оксиды азота, галогены, феррацианид калия, гипохлорит натрия и др. Окислители обычно подбираются опытным путем.

Окислением глиоксима тетраоксидом азота впервые был получен незамещенный фуруксан, представляющий собой бесцветную жидкость с  $T_{пл.} = 13^{\circ}\text{C}$  и  $T_{кип} = 40^{\circ}\text{C}$ :

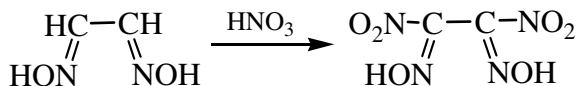


Тetraоксид азота дает хорошие результаты при окислении различных замещенных глиоксима, например:

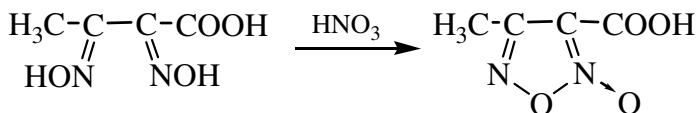


Диалкил фуруксаны являются жидкостями, обладающими хорошими пластифицирующими свойствами в составах смешанного ТРТ. Последнее из приведенных соединений, 3,4-динитрофуруксан, представляет собой жидкость с резким запахом медленно разлагающуюся при  $20^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  может храниться длительное время. Исходное соединение для динитрофуруксана, динитроглиоксим получается нитрованием глиоксима 25%-ной азотной кислотой в среде диэтилового эфира:

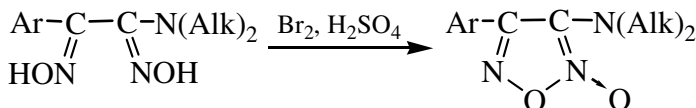




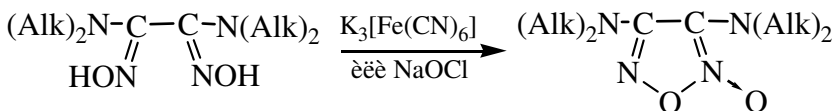
В качестве окислителя, когда требуются более жесткие условия, находит применение азотная кислота. В частности она используется для получения фуроксанкарбоновых кислот:



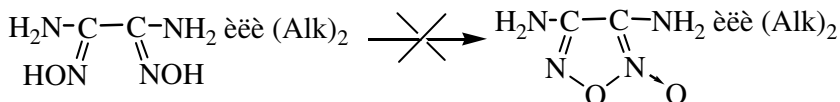
При циклизации аминопроизводных глиоксима используется как окислитель бром в среде серной кислоты или соляной кислоты:



Диаминоглиоксими с третичными аминогруппами легко удается превратить в соответствующие производные фуроксана также при окислении гипохлоритом натрия или ферроцианидом калия:

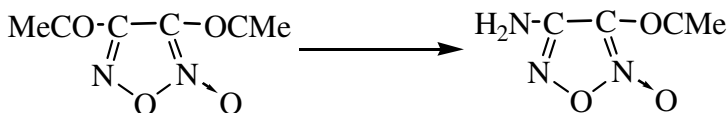


Такие окислители, как  $\text{N}_2\text{O}_4, \text{HNO}_3, \text{Cl}$  не окисляют аминозамещенные глиоксими. Следует отметить, что ни одним из рассмотренных окислителей не удастся превратить глиоксим с одной или двумя первичными аминными группами в соответствующие фуроксаны:

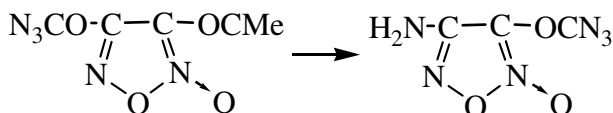


Причину этого находят в том, что глиоксимы имеют устойчивую анти-конфигурацию не способную к образованию цикла.

Моноаминофуроксаны с первичной аминогруппой удалось синтезировать по реакции Шмидта из 3,4-диацетилфуроксана:



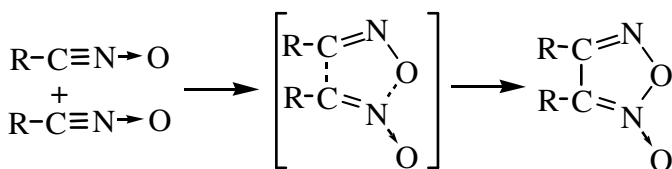
и путем перегруппировки бисазидокарбонилфуроксана по Курциусу:



Подробнее этот материал и, особенно, реакции по аминогруппе будут рассмотрены в разделе химических свойств фуроксанов.

### 3.1.1.1.3. Синтез фуроксанов из N-оксидов нитрилов

Общая схема получения фуроксанов из оксидов нитрилов может быть представлена следующим образом:

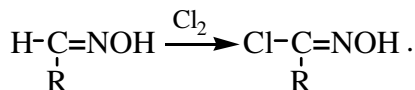


Предложенный механизм получил экспериментальное подтверждение. Показано, что реакционная способность оксидов нитрилов зависит от строения радикалов R. При R=COOH, Hal, NO<sub>2</sub>, CN, H оксиды нестабильны и не существуют длительное время даже в растворах. Поэтому оксиды нитрилов с указанными радикалами готовят смешиванием

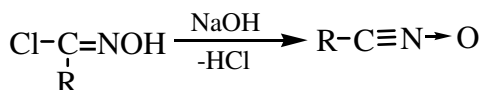
эквивалентных количеств исходных веществ при 0°С и без выделения образовавшихся оксидов димеризуют их при нагревании реакционного раствора. Оксиды бензонитрилов отличаются высокой устойчивостью.

Метод синтеза из оксидов нитрилов представляет интерес в связи с доступностью исходных веществ. Если в методе получения фуруксанов из глиоксимов исходным соединением является дефицитный вицинальный диальдегид (глиоксаль), и его производные, то в рассматриваемом методе в качестве исходных используются широко распространенные альдегиды, из которых при взаимодействии с гидроксиламином получают альдоксим.

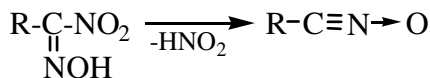
Алифатические и ароматические альдоксими хлорируются в эфире, хлороформе или концентрированной соляной кислоте:



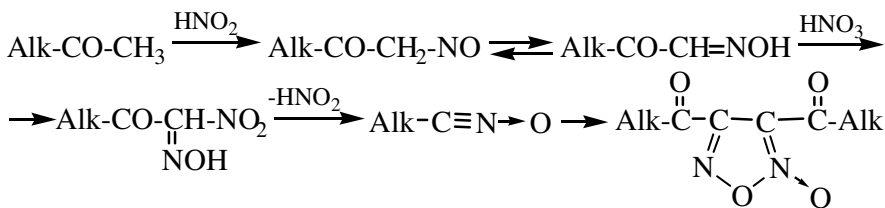
И далее при обработке щелочью хлоральдоксим превращается в соответствующий оксид нитрила:



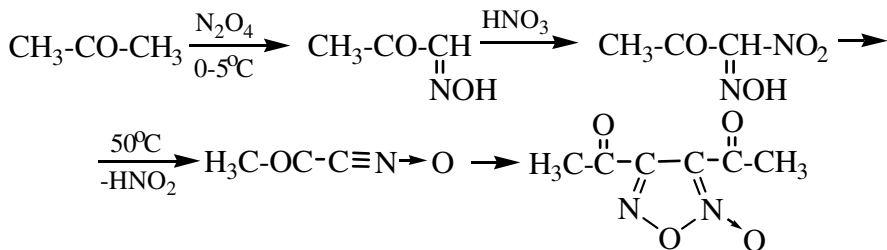
В большей степени при получении оксидов нитрилов используются нитроловые кислоты, которые, отщепляя азотистую кислоту, переходят в N-оксиды нитрилов:



При получении нитроловых кислот в качестве исходных соединений находят применение кетоны, которые превращаются в конечном итоге в 3,4-ацилпроизводные фуруксана по схеме

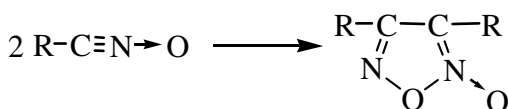


Этим методом из ацетона с количественным выходом получается 3,4-диацетилфуроксан:

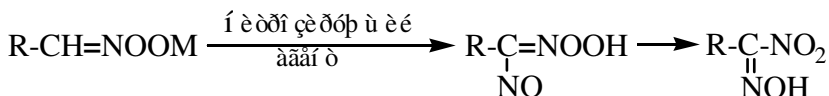


Описанный метод, основанный на использовании метилалкил- и метиларилкетонров, стал основным при получении симметрично замещенных диацилфуроксанов.

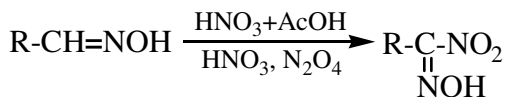
Диацилфуроксаны представляют большой интерес как исходные соединения в разнообразных реакциях превращения функциональных групп и далее димеризуются до фуроксанов:



Исходным реагентом для синтеза нитроловых кислот могут служить также первичные нитроалканы в виде солей (нитронатов), которые подвергаются нитрозированию ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) и далее превращаются, согласно приведенному уравнению, в  $\acute{a}$ -нитрозонитроловую кислоту, которая изомеризуется в нитроловую кислоту:



Находит применение также метод получения нитроловых кислот нитрованием альдоксимов:

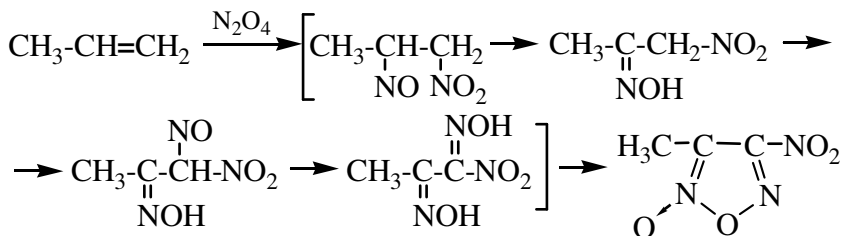


В связи с тем что нитроловые кислоты малостабильны, при синтезе фуроксанов предпочитают не выделять их, а вести реакцию так, чтобы они расходовались на дальнейшие превращения по ходу реакции.

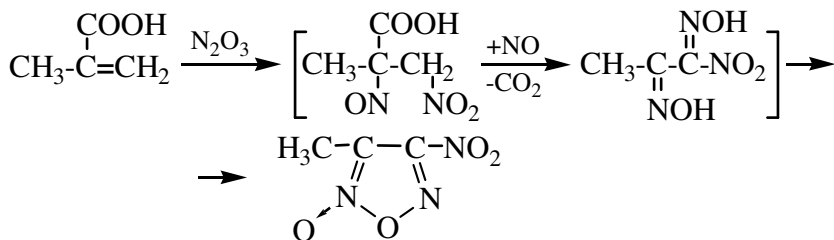
### 3.1.1.1.4. Другие методы синтеза фуроксановых соединений

Фуроксановые соединения могут быть получены при нитровании олефиновых углеводородов.

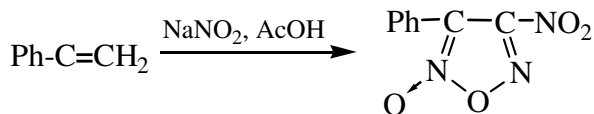
Так, при пропускании пропилена через эфирный раствор тетраоксида азота при 0°C образуется 3-метил-4-нитрофуроксан:



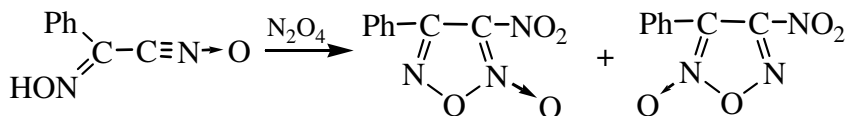
Аналогично протекает реакция при замене нитрозирующего реагента N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или нитрит натрия в кислой среде. Например, метакриловая кислота при этом реагирует по схеме



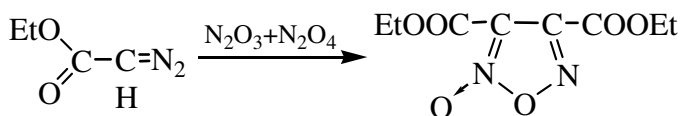
По аналогичной схеме стирол превращается в 3-фенил-4-нитрофуроксан:



Фенилнитрофуроксан в виде смеси двух изомеров в соотношении 1:1 был получен при обработке  $\text{N}_2\text{O}_4$  в среде хлористого метилена  $\alpha$  – оксиминофенилацетонитрилоксида. Предполагается, что реакция протекает через присоединение двух радикалов  $\text{NO}_2$  к нитроксидной группе:



Интересно указать еще на один метод получения фуроксана, исходным соединением в котором выступает диазосоединение. Виландом было показано, что из диазоуксусного эфира с выходом до 90% под действием оксидов азота образуется диэтиловый эфир фуроксандикарбоновой кислоты:



### 3.1.1.2. Химические свойства производных линейных фуроксанов

Химия фуроксановых соединений изобилует различными превращениями, подробно рассмотреть которые в учебном пособии не представляется возможным, да и, по-видимому, нет в этом большой необходимости.

Химические превращения фуроксанов будут проанализированы с позиций раскрытия общих свойств фуроксанов и

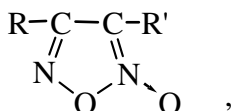
знакомства с реакциями, приводящими к получению потенциальных энергоемких соединений.

При необходимости более глубокого ознакомления с химией фуроксанов мы отсылаем читателя к монографии Хмельницкого Л.И., Новикова С.С., Годовиковой Т.И. «Химия фуроксанов», М. Наука, т.1, 1981, т.2, 1983.

Химические превращения фуроксанов можно разделить на два типа: реакции с раскрытием фуроксанового цикла и реакции по функциональным группам, которые являются заместителями в фуроксановом цикле.

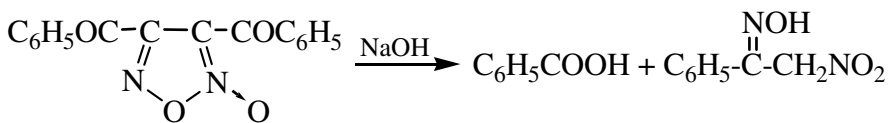
### 3.1.1.2.1. Взаимодействие со щелочами

Фуроксановые соединения имеют общую формулу:

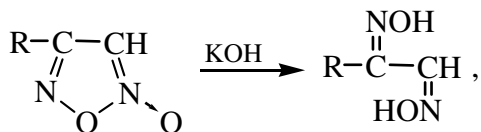


где R и R' = H, Hal, Alk, Ar, гетероарил, Ac, NH<sub>2</sub> и замещенные амины, карбонил, NO<sub>2</sub> и др. характеризуются малой стойкостью к щелочам. Действие щелочей вызывает раскрытие фуроксанового цикла.

Так, дибензоилфуроксан при действии разбавленной щелочи реагирует с образованием бензойной и бензоилметазоновой кислот:



Моноаминозамещенные фуроксаны в щелочных растворах раскрываются с образованием соответствующих глиоксимов:

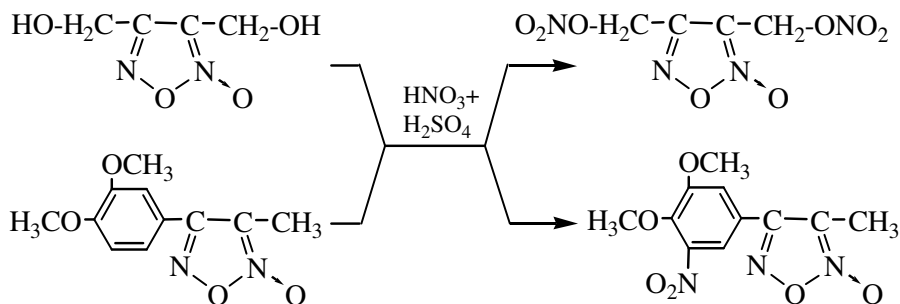


где R=ароматический или алифатический радикал.

### 3.1.1.2.2. Действие кислот на фуроксаны

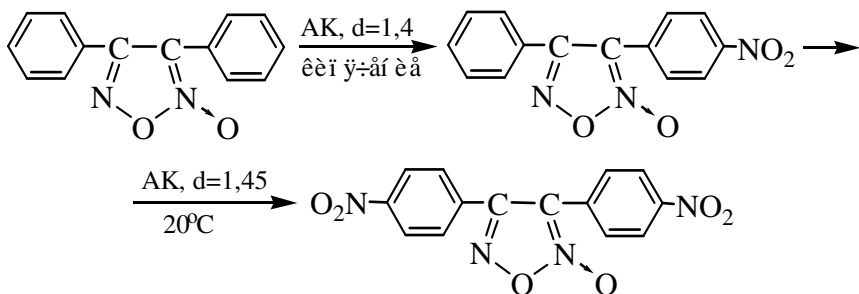
Фуроксаны проявляют довольно высокую стойкость к минеральным кислотам. Так, фуроксан и дибромфуроксан индифферентны к азотной кислоте, к ее смесям с серной и уксусной кислотами.

Фуроксаны с реакционноспособными к электрофильному замещению фрагментами реагируют с серно-азотной кислотной смесью обычным образом. Например, диметилолфуроксан и 3,4-диметоксифенилметилфуроксан образуют соответствующие нитропроизводные:

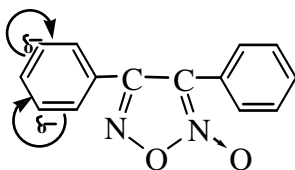


Дифенилфуроксан при нитровании дает моно- и динитрофенилпроизводные с нитрогруппой в пара-положении ароматического ядра:





Вторая нитрогруппа в ядро вступает в орто-положение к фуроксановому заместителю. Эти результаты показывают, что фуроксановый фрагмент направляет нитроний-катион в орто- и пара-положения, проявляя свойства ориентанта I рода. Однако если рассматривать картину электронных смещений для стационарного состояния молекулы фенилфуроксана, то ориентация должна быть в мета-положение:



Результаты эксперимента дают иную ориентацию при нитровании. Наблюдаемая на практике ориентация в орто- и пара-положения обязана в данном случае динамическому электромерному эффекту. Наблюдается полная аналогия с ориентацией в полифенильных соединениях, рассмотренной в ХЭС, кн.1,гл.2. Нитрование дифенилфуроксана с целью получения дипикрилфуроксана в более жестких условиях (концентрированная  $\text{HNO}_3$ , серно-азотные смеси, высокая температура) привело к деструкции фуроксанового цикла и образованию 2,4,6-тринитробензойной кислоты.

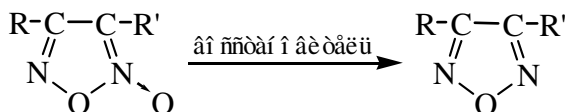
Без разрушения фуроксанового кольца выдерживают действие горячей концентрированной соляной кислоты фенил- и дифенилфуроксаны.

### 3.1.1.2.3. Восстановление фуруксанов

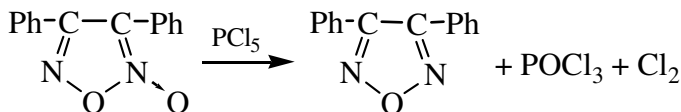
Реакция восстановления фуруксанов следует разделить на реакции восстановления непосредственно фуруксанового кольца и реакции восстановления функциональных групп, которые могут проходить с сохранением или с раскрытием фуруксанового цикла.

*Восстановление фуруксанов до фуразанов.*

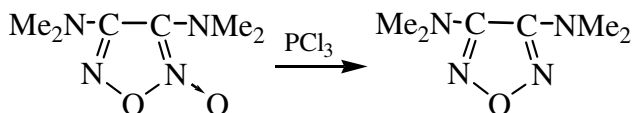
При действии таких восстановителей как соединения фосфора ( $\text{PCl}_5, \text{PCl}_3$ , органические фосфины -  $\text{Alk}_3\text{P}$ ,  $\text{Ar}_3\text{P}$ , фосфиты -  $(\text{AlkO})_3\text{P}$ ), хлористое олово -  $\text{SnCl}_2$ , цинк в уксусной кислоте и др. происходит реакция превращения фуруксана в фуразан:



Например, дифенилфуруксан при использовании эквимолярных количеств реагентов восстанавливает фуруксановый цикл в фуразановый при проведении реакции при 100-120°C:



В более мягких условиях наблюдается восстановление 3,4-бис-(диметиламино)-фуруксана треххлористым фосфором:

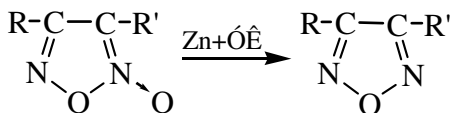


Широко используются для восстановления дизамещенных с одинаковым или различными заместителями триалкилфосфиты  $(\text{MeO})_3\text{P}$  и  $(\text{EtO})_3\text{P}$ . Триалкилфосфит в реакцию берется в

большом избытке, смесь нагревается до 110-150°C, выход фуразана достигает 90-95%.

В более мягких температурных условиях (20-45°C) проходит восстановление хлористым оловом с концентрированной соляной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты.

Также гладко проходит восстановление при использовании цинка в уксусной кислоте. Этот восстановитель дает хорошие результаты при восстановлении amino- и aminoпроизводных фуроксана:



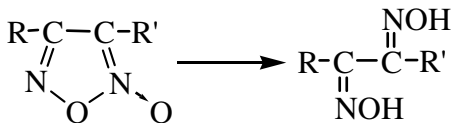
R=Ar, R' =NH<sub>2</sub>, в диоксане 17 час при 20°C;

R=Me, R' =CONHPh, в спирте 40 мин при 20°C;

R=Ph, R' =CONHPh, в спирте 1 час при 20 °C.

*Действие восстановителей, приводящее к разрыву фуроксанового цикла.*

Реакция восстановления с разрывом цикла приводит к получению соответствующего замещенного глиоксима:



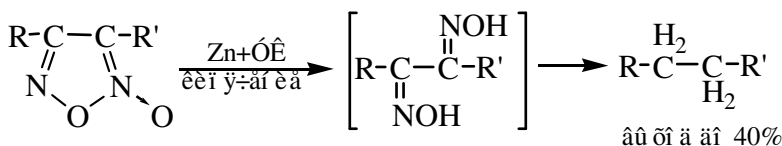
Указанный результат (в ряде случаев с 100% выходом) получается при применении цинка в уксусной кислоте. В отличие от рассмотренной в предыдущем параграфе реакции восстановления цинком в уксусной кислоте, приводящей к получению фуразана, в данном случае значительно изменены условия синтеза. В частности, требуется строгое соблюдение соотношения реагентов: уксусная кислота берется в ограниченном количестве – 2 моля на фуроксановое кольцо.

Раствор ледяной уксусной кислоты в спирте добавляют к фуроксану малыми порциями при слабом нагревании. Цинк

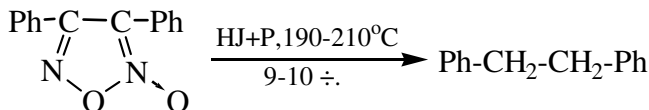
берется в 5-7 кратном избытке. Таким методом были получены глиоксимы с различными заместителями: Me-Ph, Me-COPh, Me-CH<sub>2</sub>Ph, Ph-Ph, Ph-различные замещенные арилы.

Интересно, что амины и амиды фуроксанового ряда не восстанавливаются с разрывом цикла.

При использовании большого избытка цинка в уксусной кислоте фуроксановое кольцо подвергается более глубокому восстановлению – до диметиленовой цепочки. При этом необходимо более сильное нагревание, чем при восстановлении до диоксимов. По-видимому, реакция восстановления протекает через промежуточное образование глиоксимов:

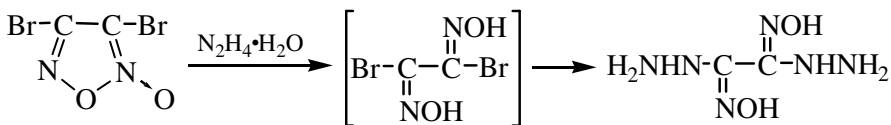


Подобный результат получается при восстановлении дифенилфуоксана концентрированной йодистоводородной кислотой и красным фосфором:

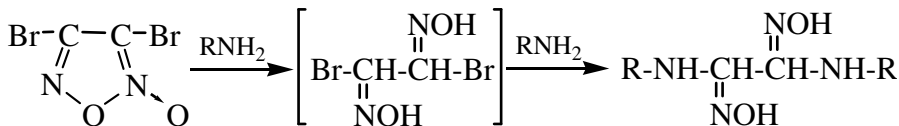


При меньшей температуре реакция останавливается на стадии образования фуразана.

При наличии сильных электроотрицательных заместителей – брома и хлора, восстановление проходит очень легко и в качестве восстановителей могут использоваться такие мягкие восстановители как гидразин, амины и аммиак. Так, дибромфуоксан реагирует с гидразингидратом в очень мягких условиях (охлаждение льдом, в растворе метанола, 15 час.). При этом конечным продуктом является глиоксим, в котором бром замещен на гидразинную группу:



Подобным образом протекает реакция и с аминами:



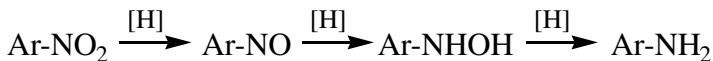
При R=Ph реакция проводится в кипящем спирте 1,5 часа, при R=H в запаянной ампуле в спирте при 60-100°C.

При работе с дихлорфуроксаном реакция идет в более мягких условиях (в кипящем эфире) за счет более высокой реакционной способности хлора (большая электроотрицательность хлора по сравнению с бромом).

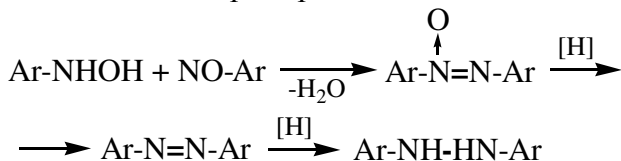
*Восстановление функциональных групп в дизамещенных фуроксанах.*

К этому типу превращений относятся реакции восстановления различных функциональных групп, которые в принципе широко изучены на примерах разнообразных химических соединений с реакционноспособными группами. Это реакции восстановления альдегидов, кетонов, оксимов, карбоновых кислот, нитрилов, нитросоединений и целого ряда других веществ.

Мы остановимся на восстановлении нитрогруппы в производных фуроксана как на наиболее близкой реакции к синтезу энергоемких соединений. При рассмотрении восстановления ароматических нитросоединений (ХЭС, кн.1, гл.2) было показано, что реакция завершается образованием амина, проходя через продукты неполного восстановления в соответствии со схемой:



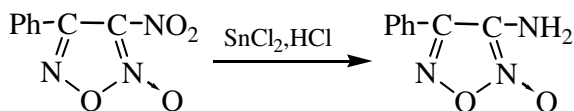
Кроме того, образовавшиеся промежуточные соединения обладают высокой реакционной способностью и вступают в реакции конденсации, например:



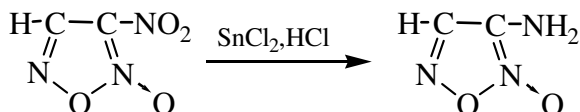
Таким образом, при восстановлении ариламинов образуется целая гамма продуктов, доля каждого из которых зависит от условий реакции.

Фуроксановые соединения, обладая определенной ароматичностью, при восстановлении нитропроизводных ведут себя аналогично карбоциклическим ароматическим соединениям.

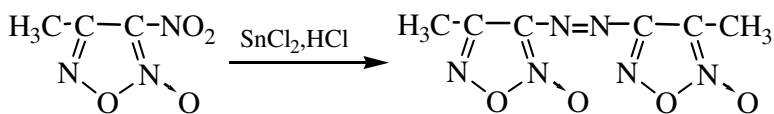
Но кроме этого реакция осложняется еще тем, что при восстановлении, как это показано в предыдущих разделах, возможны превращения, затрагивающие фуроксанный цикл. Однако для ряда нитрофуроксанов проведена реакция химического восстановления. Так, фенилнитрофуроксан восстанавливается хлористым оловом до аминопроизводного. Реакция проводится при нагревании 4,6 молей  $\text{SnCl}_2$  на моль исходного нитропродукта в концентрированной соляной кислоте:



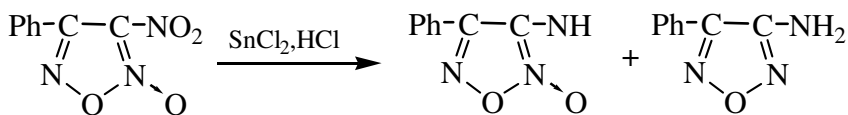
При использовании указанного восстановителя нитрофуроксан превращается в аминифуроксан:



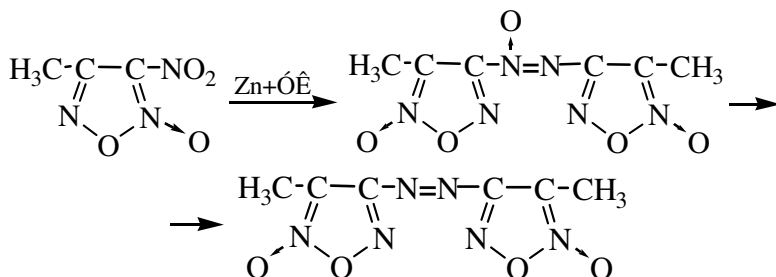
Метилнитрофуроксан в этих условиях образует азометилфуроксан:



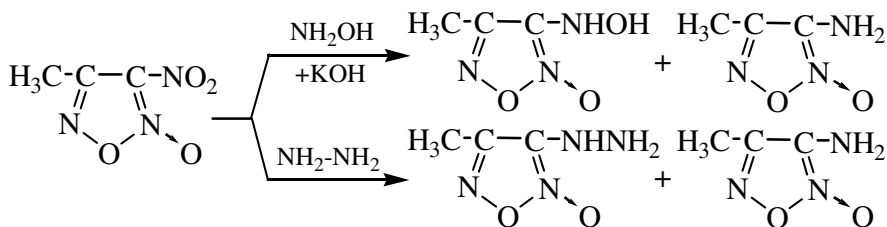
При действии цинка в среде уксусной кислоты на фенолфуроксан наблюдается одновременное восстановление нитрогруппы и фуроксанового ядра:



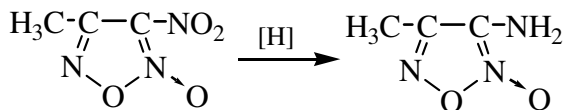
Цинк в среде уксусной кислоты восстанавливает метилнитрофуроксан с образованием азоксифуроксана, который далее восстанавливается до азометилфуроксана:



В щелочной среде при действии гидросиламина метилнитрофуроксан проходит превращение с образованием гидросиламинного производного фуроксана и аминифуроксана. Подобный результат получается и при использовании в качестве восстановителя гидразина:



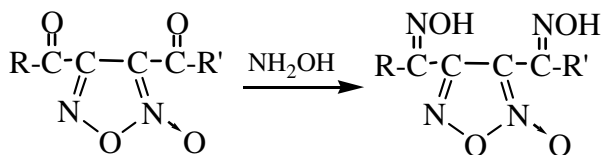
В литературе описано также каталитическое восстановление метилнитрофуроксана в среде уксусной кислоты при давлении 100 атм.:



#### 3.1.1.2.4. Реакции превращения и замещения функциональных групп

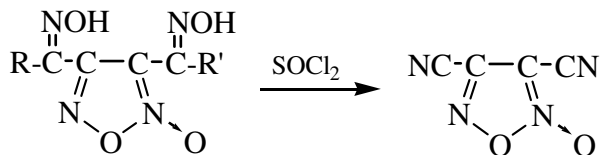
Функциональные группы в молекуле фуруксана обладают химическими свойствами, присущими этим группам и в молекуле других органических соединений.

Это реакции нитрования арилзамещенных фуруксанов (см. раздел 4.1.1.2.2.), образование альд- и кетоксимов при взаимодействии соответствующих карбонилсодержащих фуруксанов с гидросиламином:



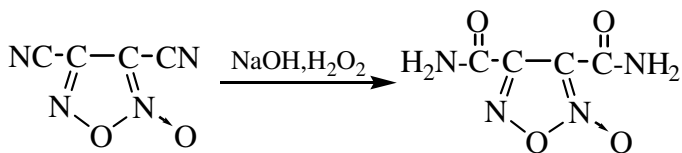
R и R' = H, Alk, Ar и др.

Реакции превращения оксимов в нитрилы:

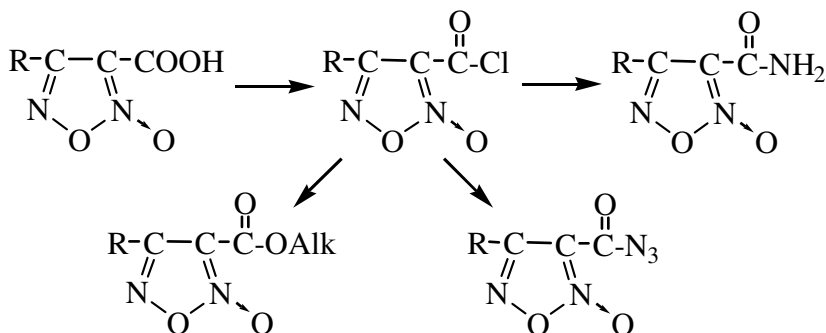


и превращения цианфуруксанов в амиды фуруксанкарбоновых кислот:

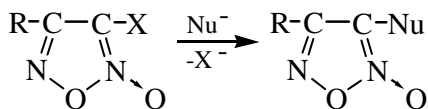




Широко изучены реакции фуросанкарбоновых кислот с образованием хлорангидридов, эфиров, амидов, азидов и др.:

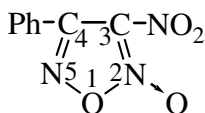


а также реакции замещения галогенов, нитрогрупп на различные нуклеофилы:

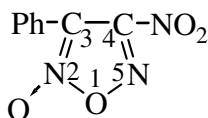


X = Hal, NO<sub>2</sub> и др.; Nu = NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, AlkNH<sup>-</sup>, Alk<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, AlkO<sup>-</sup>, AlkS<sup>-</sup> и др.

Интерес представляет более подробное рассмотрение реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в фуросановом ядре. В предыдущем материале не было уделено достаточного внимания вопросам изомерии замещенных фуросанов, так как это не оказывало значительного влияния на исход рассматриваемых превращений. При нуклеофильном замещении направление реакции зависит от строения фуросана. Ранее отмечали, что фуросан существует в двух изомерных формах. Применительно к фенолнитрофуросану это будут структуры:

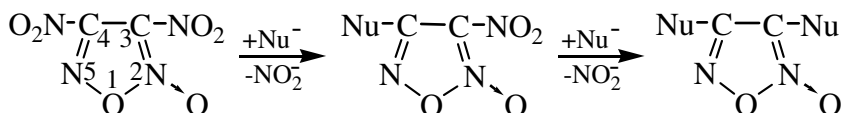


3-í è ððî -4-ô áí è è  
ô ððî è ñáí

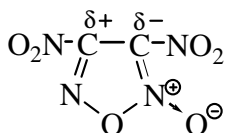


4-í è ððî -3-ô áí è è  
ô ððî è ñáí

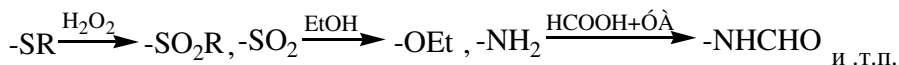
Оказалось, что нуклеофильному замещению легче подвергается нитрогруппа в положении 4. При проведении реакции с 3,4-динитрофуроксаном наблюдается первоначальное замещение на нуклеофил нитрогруппы, стоящей в 4-положении, а нитрогруппа в 3-положении замещается во вторую очередь только при более жестких условиях реакции:



Объясняется это тем, что, как показали квантово-химические расчеты, углерод в положении 4 несет положительный заряд, способствующий атаке нуклеофила, а углерод в положении 3 – отрицательный заряд, препятствующий атаке



В фуроксановых производных кроме нуклеофильного замещения известен ряд других превращений, затрагивающих функциональные группы:

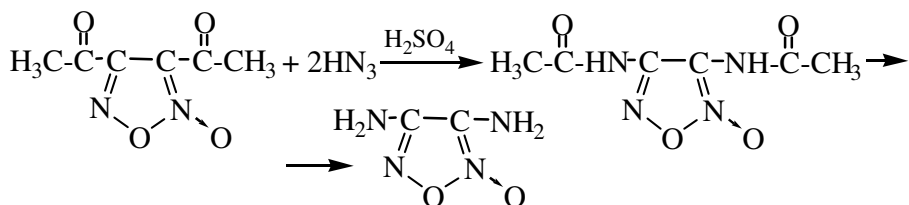


Однако нас в большей степени интересуют химические реакции, в результате которых могут быть получены продукты, потенциально способные выступать как исходные соединения в синтезах энергоемких веществ. К таким соединениям следует

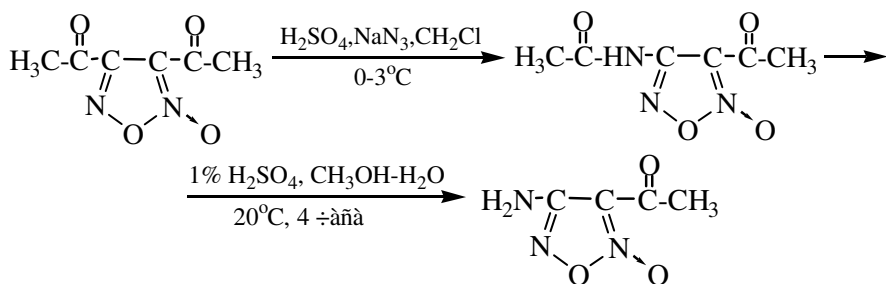
относить различные амины и аминопроизводные, а также нитрофуроксаны в сочетании с другим функциональным заместителем в ядре, обладающем высокой реакционной способностью.

В предыдущих разделах уже были рассмотрены некоторые вопросы получения таких соединений и в, в частности, получение аминифуроксанов. Наибольший интерес для последующих синтезов представлял 3,4-диаминофуроксан.

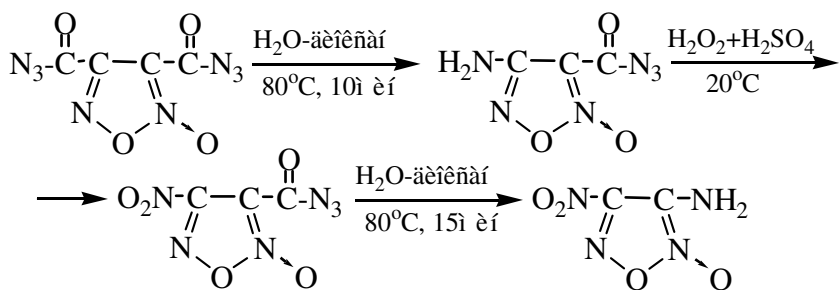
Синтез его предполагалось осуществить по реакции Шмидта, используя в качестве исходного соединения 3,4-ди-ацетилфуроксан, превратив его в диаминофуроксан:



В результате реакции получить диаминопроизводное не удалось, образуется продукт превращения, затрагивающий только один заместитель:



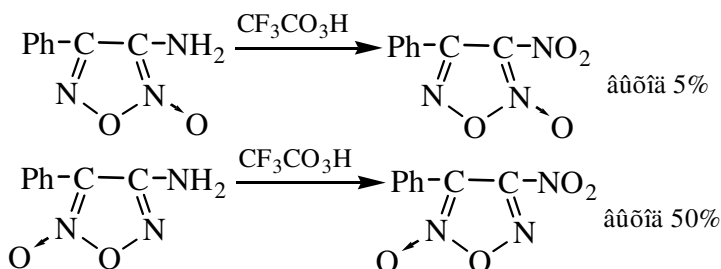
Подобная картина наблюдается и при проведении синтеза по перегруппировке Курциуса, заключающейся в превращении азидо карбоновой кислоты в амин. Исходным соединением в данном случае служил 3,4-диазидокарбонилфуроксан:



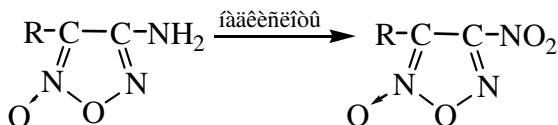
Образовавшийся при нагревании исходного соединения 3-азидокарбонил-4-аминофуруксан легко переходит при окислении пероксидом водорода в 3-азидокарбонил-4-нитрофуруксан, в котором по перегруппировке Курциуса из азиδοкарбонильной группы образуется аминогруппа, превращаясь в конечный продукт: 3-амино-4-нитрофуруксан.

Получить диаминофуруксан так и не удалось. Причину этого исследователи усматривают в малой стабильности диаминопроизводного.

Моноаминопроизводные фуруксана нашли широкое применение в синтезах потенциальных энергоемких веществ. Реакции превращения по аминным группам проводятся только с 4-аминоизомером. 3-Аминоизомер во многие реакции не вступает или образует искомый продукт с незначительным выходом. Это хорошо иллюстрируется результатами окисления 3- и 4-аминофуруксанов трифторуксусной кислотой:



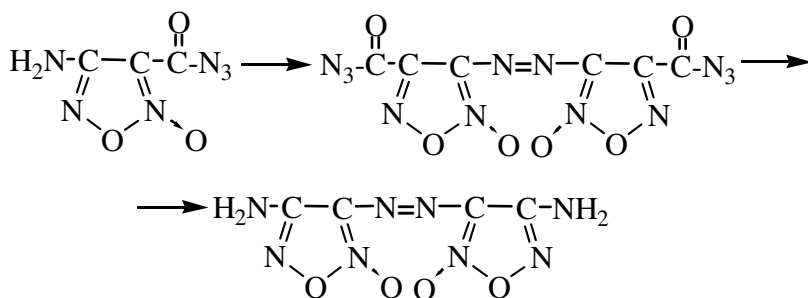
Подобным путем из 4-амино-3-R-фуруксанов получают различные нитропроизводные с R=MeCO, MeNHCO, N<sub>3</sub>CO, NH<sub>2</sub>CO, EtO<sub>2</sub>C и др.:



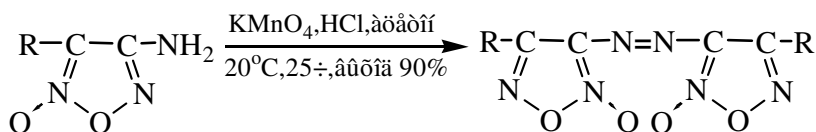
Одним из перспективных направлений создания энергоемких соединений является синтез дифуруксановых производных с различными мостиками между ядрами. Этот путь синтеза был изучен для азофуруксана.

В реакции используются 3-азидокарбонил-4-аминофуруксан, который при обработке его при 20°C в течение 2,5 ч перманганатом калия в присутствии соляной кислоты в водноацетонном растворе превращается в бис(азидокарбонил)-дiazофуруксан.

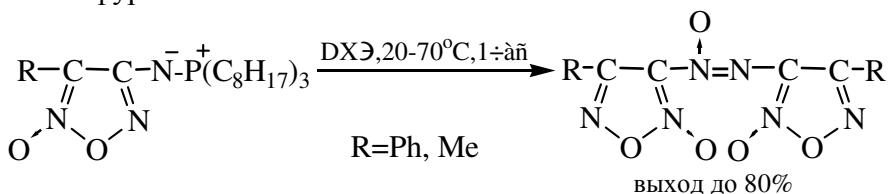
Соединение с азидокарбонильными группами переводится в соответствующий амин по реакции:



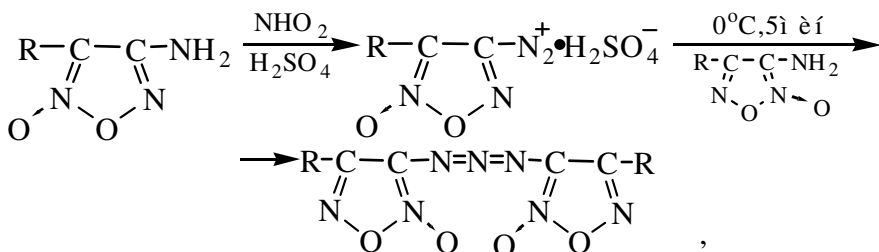
Этим же путем проводится получение других производных 4,4-азофуруксанов.



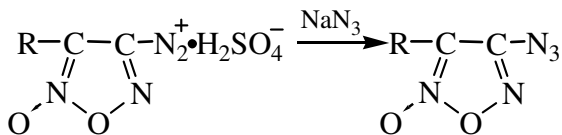
Если в качестве исходного соединения используется фосфиниминофуроксан, а окислителем является мета-хлорнадбензойная кислота, то продуктом реакции является азоксифуроксан:



Из 4-аминофуроксанов в среде серной кислоты при нитрозировании получают соответствующие диазонийсульфаты, которые вступают в реакцию конденсации с аминифуразаном с образованием соответствующего триазена:



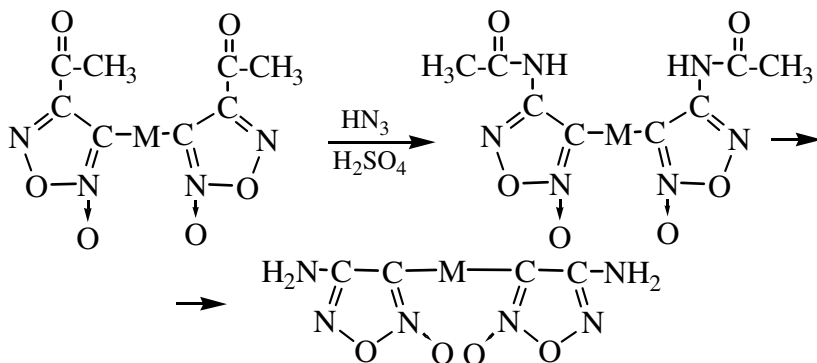
а при проведении последней стадии с азидом натрия при 0-20°C в течение 1 ч. продуктом реакции с выходом до 66% является 4-азидофуроксан:



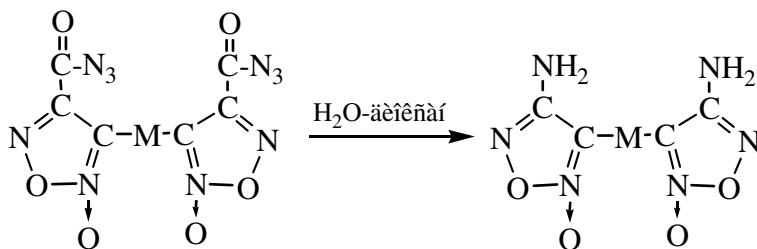
Рассмотренные химические реакции фуроксанов позволяют подойти к синтезу нитропроизводных дифуроксановых соединений с непосредственно С-С связью между ядрами или в виде азо-, азокси-, триазеновых и других мостиков. Возможно

образование макромолекул с тремя и четырьмя фуруксановыми циклами в цепочке.

Синтез фуруксановых мостиковых соединений может быть осуществлен по схеме, в которой в качестве исходного соединения используется фуруксановое соединение. Концевые радикалы в нем представляют собой функциональные группы, способные превращаться в аминогруппы. Такие, например, как ацетильные, которые по реакции Шмидта превращаются в диаминопроизводное:

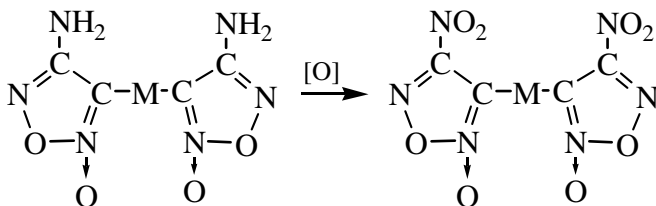


или изокарбонильные, которые по перегруппировке Курциуса превращаются в соответствующий диамин:



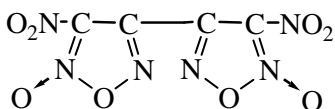
Ранее было показано, что 4-аминофуруксан с хорошим выходом (50-60%) окисляется до соответствующего 4-нитрофуруксана при использовании таких окислителей, как трифторуксусная кислота  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ , другие надкислоты, кислоты Каро (надсерная кислота) при умеренных температурах (20-40°C).

Подобным образом могут быть синтезированы и дифуроксановые динитросоединения из соответствующих диаминов:

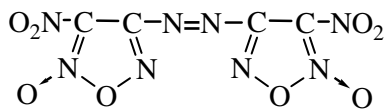


M = непосредственная связь С-С фуруксановых ядер, - N=N-, -N(O)=N-, -N≡N=N- и др.

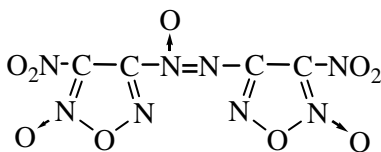
К настоящему времени синтезирован или находится в разработке целый ряд дифуроксановых производных, часть из которых представляют определенный интерес как ВВ повышенной мощности:



4,4'-Динитрофуруксанил  
 $\rho=1,96 \text{ г/см}^3$ ,  $D=9,66 \text{ км/с}$ ,  
 $\Delta H_f^\circ=89,1 \text{ ккал/моль}$



4,4'-Динитроазофуруксан  
 $T_{пл}=102^\circ\text{C}$  (с разл.),  $\rho=1,946 \text{ г/см}^3$ ,  
 $D_{1,88}=9,45 \text{ км/с}$ ,  $\Delta H_f^\circ=159,6 \text{ ккал/моль}$

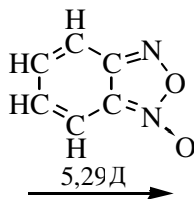


4,4'-Динитроазоксифуруксан  
 $\rho=1,96 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{мин}=8,98 \text{ км/с}$ ,  
 $\Delta H_f^\circ=83,0 \text{ ккал/моль}$



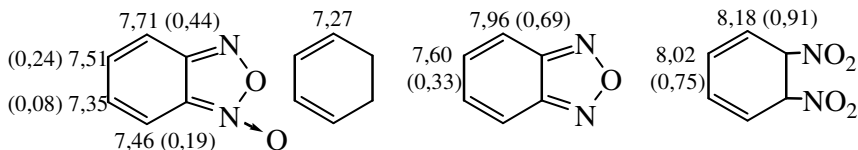
### 3.1.2. Бензофуроксаны

Бензофуроксаны являются бициклическими соединениями, в которых бензольное кольцо сконденсировано с фуроксановым циклом:



Фуроксановое кольцо, содержащее электроотрицательные атомы (азот и кислород), вызывают перераспределение электронной плотности, сдвигая ее в сторону фуроксанового цикла, что подтверждается дипольным моментом, равным 5,29D.

Изучение ПМР-спектра бензофуроксана позволило построить молекулярную диаграмму, на которой обозначены химические сдвиги протонов, выраженные в  $\sigma$ -шкале (чем больше сдвиг, тем меньше электронная плотность), а в скобках показана разность между величинами сдвигов по сравнению с бензолом:



Эти результаты свидетельствуют о снижении электронной плотности в бензольной части молекулы, что должно привести к ослаблению реакционной способности бензольного ядра в реакциях электрофильного замещения.

Сравнение молекулярных диаграмм протонных сдвигов фуразана и ортонитробензолов с фуроксаном показывают, что фуразановый цикл и две нитрогруппы оказывают более сильное влияние на снижение электронной плотности и соответственно должны вызывать большую дезактивацию в электрофильных реакциях.

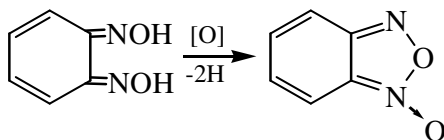
### 3.1.2.1. Методы синтеза бензофуроксанов

Формирование фуоксанового цикла в бензофуоксанах может быть осуществлено по реакциям, которые были рассмотрены для неконденсированных (линейных) фуоксанов, например, окислением вицинальных диоксимов (ортохинондиоксимов).

Но целый ряд методов свойственен только бензофуоксанам. Это синтез из ортонитроаминов, ортонитроазидов и др.

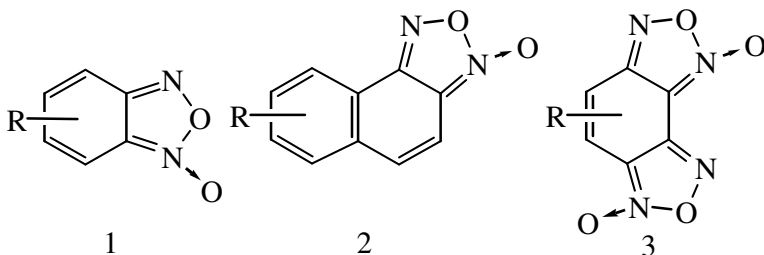
#### 3.1.2.1.1. Синтез бензофуоксанов окислением виц-диоксимов

В принципе, эта реакция аналогична реакции окисления глиоксимов, которая нашла широкое применение при получении линейных фуоксанов.



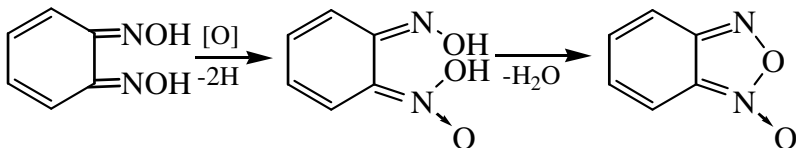
В качестве окислителей используются те же химические реактивы, что и ранее рассмотренные для получения 4,5-замещенных фуоксанов.

Ароматические виц-диоксимы с умеренным выходом окисляются ферроцианидом калия  $[K_3Fe(CN)_6]$ . Этим путем получают бензофуоксаны (1), нафтофуоксаны (2), бензодифуоксан (3) и ряд соединений аналогичного строения:



R=H, Alk, Ar – функциональные группы.

Механизм образования фуроксанового цикла из виц.-диоксимов можно представить первоначальным окислением одной оксимной группы до аци-нитрогруппы и дальнейшей дегидратацией образовавшегося промежуточного соединения:

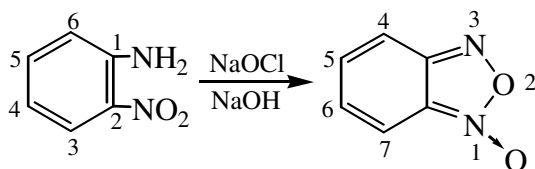


Возможно применение в качестве окислителей гипогалогенитов ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{NaOBr}$ ), галогенов, перекиси водорода, тетраацетата свинца, оксидов азота и азотной кислоты. Однако последние два окислителя кроме основной реакции образования фуроксанового цикла реагируют по ароматическому фрагменту, образуя соответствующее нитропроизводное.

Метод получения конденсированных фуроксанов из виц.-диоксимов не нашел широкого применения из-за малой доступности исходных соединений и недостаточно высоких выходов конечного продукта реакции.

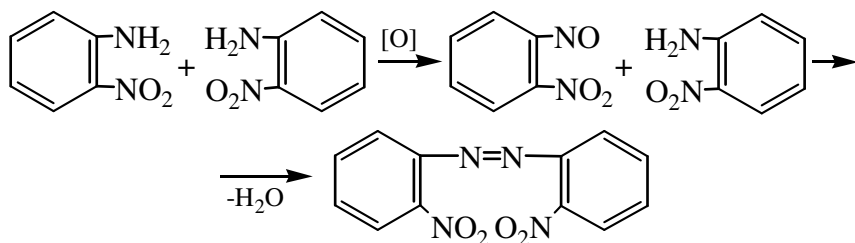
### 3.1.2.1.2. Синтез бензофуроксанов окислением ароматических ортонитроаминов гипохлоритами

При действии гипохлоритов щелочных металлов на ортонитроамины в щелочной среде происходит образование фуроксанового цикла:



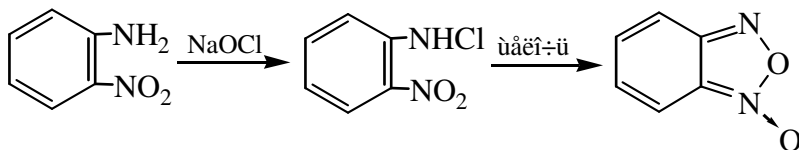
В реакцию циклизации вступают также ацилированные нитроанилины. Этот метод нашел широкое применение для синтеза различных бензофуроксанов.

Реакция идет только в щелочной среде. В нейтральной среде наблюдается образование азосоединения:

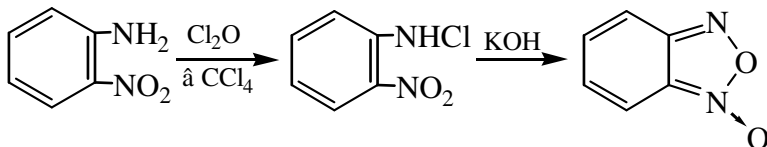


Для объяснения механизма образования фуруксанового цикла рассматриваются два варианта превращений.

В соответствии с первым вариантом исходный о-нитроанилин превращается в N-хлорпроизводное, которое при действии щелочи переходит в бензофуруксан:

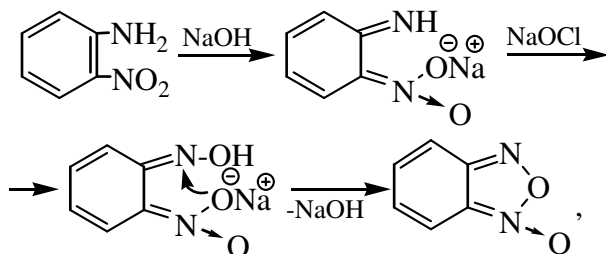


Предложенный путь превращения подтверждается количественным превращением синтезированного и выделенного N-хлорпроизводного в бензофуруксан, а также получением бензофуруксана с первоначальным хлорированием ортонитроанилина до N-хлорпроизводного с дальнейшим превращением его в бензофуруксан действием гидроокиси калия (с выходом до 98%):



Бензофуруксаны количественно образуются по этому методу и при следующих заместителях в ортонитроанилине: 3,4- или 5-хлор, 4,6-дихлор, 6-метил, 4-нитро-.

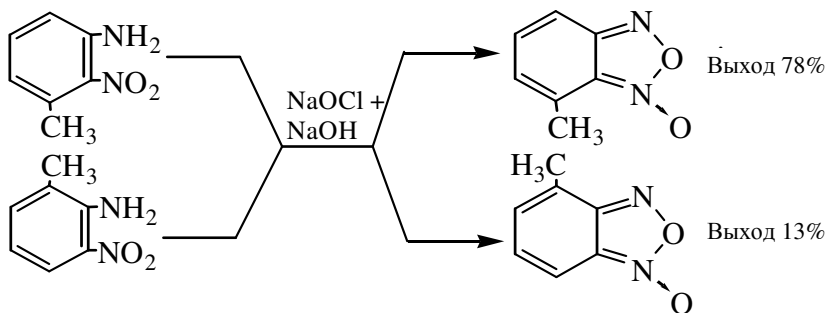
Второй вариант объяснения образования фуруксанового цикла сводится к превращениям, выраженным схемой



в соответствии с которой при действии щелочи на орто-нитроанилин по нитрогруппе образуется соль, а аминогруппа переходит в иминогруппу. Далее гипохлорит окисляет иминную группу и из образовавшегося соединения в результате удаления NaOH формируется фуруксановый цикл.

Реакция образования фуруксанового цикла из ортонитроанилина идет и при наличии различных заместителей в бензольном ядре. Характер и положение заместителей оказывают различное влияние на исход реакции.

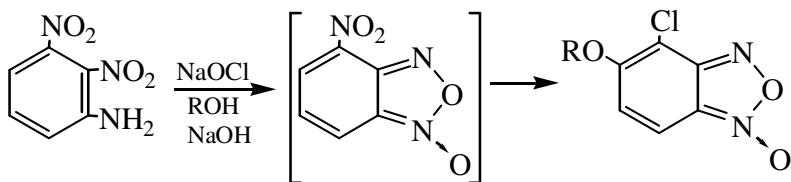
Заместитель в ортоположении к аминной группе затрудняет реакцию. Например, аминонитротолуол с различным расположением метильного заместителя в одних и тех же условиях приводит к образованию бензофуруксана со значительно различающимися выходами:



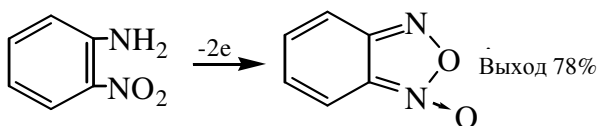
При наличии в ортоположении в аминной группе атома брома образование фуруксанового цикла не идет – происходит

осмоление, тогда как при заместителях хлор-, бром-, иод-, метокси-, этокси-, метил- в параположении к аминогруппе реакция проходит гладко и с высокими выходами бензофуроксановых производных. Заместители в параположении к аминной группе, такие как гидроксил, нитрогруппа, амино-, ацетиламино-, приводят к тому, что при окислении гипохлоритом происходит полное разложение.

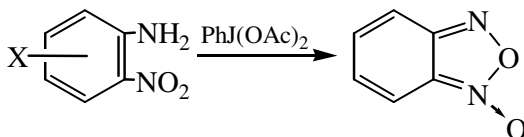
Особое влияние на ход реакции оказывает нитрогруппа в положении 3. При проведении реакции в большом количестве спирта в щелочной среде при температуре 50°C на первой стадии происходит образование фуроксанового производного, которое, не выделяясь из реакционной массы, сразу же превращается в 4-хлор-5-алкоксибензофуроксан:



При электролизе на графитовом электроде в присутствии иодистого калия о-нитроанилин может циклизироваться до бензофуроксана:

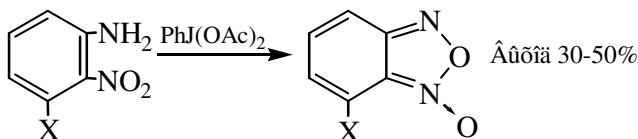


В качестве окислителя может применяться и фенилиодозоацетат:



В этой реакции образование бензофуроксанов протекает с количественным выходом почти 90-95%.

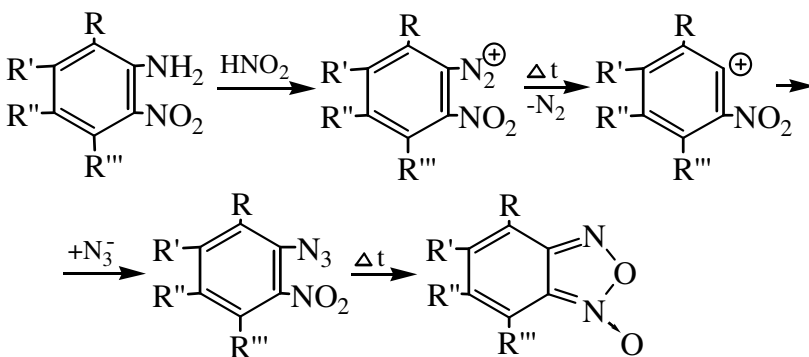
Окисление этим реагентом при наличии заместителей в положении 4 или 5 о-нитроанилина независимо от их электронного характера протекает очень гладко. В положениях же 3 и 6, т.е. рядом с амино- и нитрогруппами, участвующими в замыкании фуросанового кольца, заместители неблагоприятно влияют на ход реакции:



X=Me, MeO, Cl; PhI(OAc)<sub>2</sub> (1,1 моля), в бензоле, 20-30°C, 2-6 суток.

Главный общий недостаток окисления фенилиодозоацетатом – большая длительность процесса, измеряемая при невысоких температурах обычно сутками.

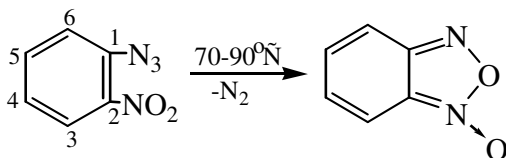
Основным способом получения бензофуросанов, не содержащих электроноакцепторных групп, является реакция диазотирования ортонитроанилинов с последующим превращением диазопроизводного в азидосоединение при действии азидата натрия и его термоллиз:



R, R', R'', R''' в различных сочетаниях H, Alk, OAlk и т.п.

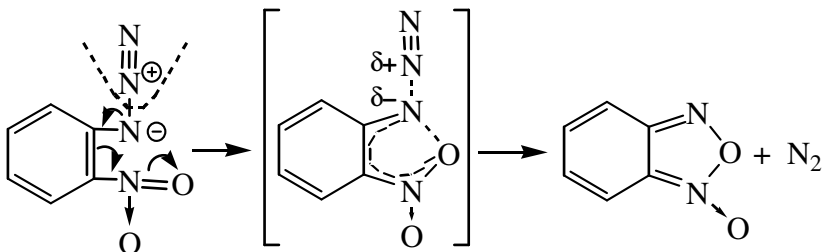
### 3.1.2.1.3. Синтез бензофуроксанов термоллизом ароматических ортонитроазидов

При нагревании ортонитроазидопроизводных бензола отщепляется молекула азота и образуется фуроксанный цикл:



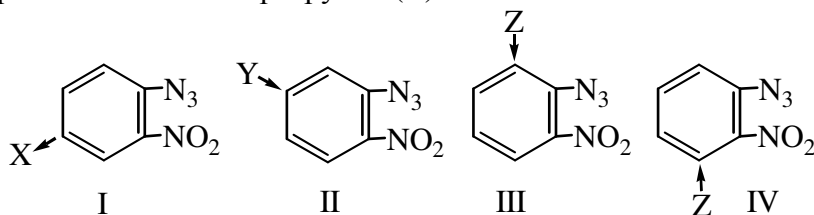
Реакция термоллиза может проводиться без растворителя (в расплаве), однако более безопасные условия создаются при термоциклизации азидонитросоединений в растворах. В качестве растворителей могут быть использованы соединения различной природы: ароматические соединения (бензол, ксилол), алифатические, алициклические спирты, органические кислоты, нитробензол, ДМФА, формамид и др. Причем скорость циклообразования очень незначительно зависит от растворителя: в расплаве и в перечисленных растворителях она отличается не более чем в 2 раза.

Механизм реакции термоллиза азидонитропроизводных бензола представляет собой внутримолекулярную циклизацию, в процессе которой атом кислорода нитрогруппы атакует атом азота азидной группы и по достижении циклического переходного состояния отщепляется молекула азота:





На скорость реакции циклизации оказывает влияние характер и положение заместителя. При наличии в параположении к азидогруппе электроноакцепторного заместителя скорость реакции увеличивается (I). Увеличение скорости наблюдается и при наличии электронодонорного заместителя в параположении к нитрогруппе (II).

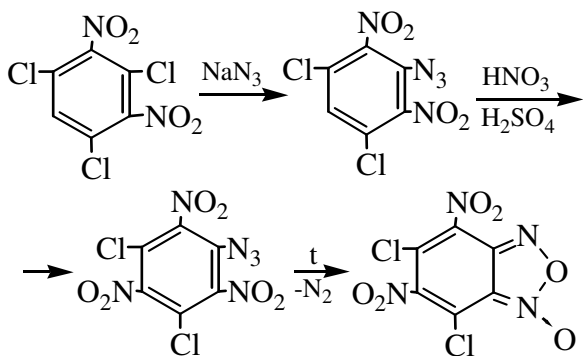


X – электроноакцептор, Y – электронодонор, Z – заместители обоих видов электронного воздействия

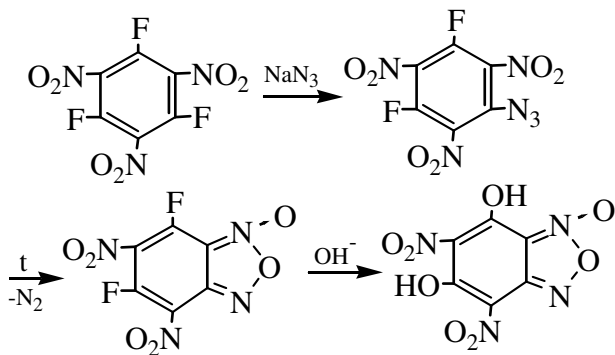
Заместитель в ортоположении к азидогруппе (III) независимо от электронного характера (Me или Cl) оказывает отрицательное влияние из-за стерических факторов, препятствующих протеканию реакции по циклическому механизму. Нитрогруппа в соединении III ( $Z=NO_2$ ) тормозит реакцию, но в меньшей степени, чем Me и Cl. Свое тормозящее стерическое воздействие нитрогруппа частично компенсирует сильным электроноакцепторным действием на азидную группу, благоприятствующим протеканию реакции. Заместитель Z в соединении IV любого электронного характера не оказывает существенного влияния на скорость циклизации.

Метод получения из ортоазидонитробензолов является наиболее универсальным из всех известных, так как позволяет синтезировать бензофуроксаны с несколькими различными по характеру заместителями. При этом реакция легче протекает при электроноакцепторном заместителе в параположении к азидогруппе и при электронодонорном – в параположении к нитрогруппе.

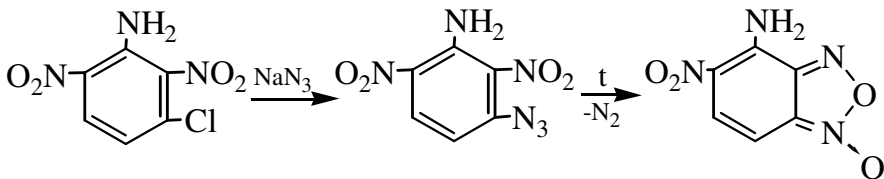
Этим путем синтезированы труднополучаемые иными методами моногалоген, нитрогалоген, дигалоген, галогендинитро-, дигалогеннитро-, дигалогендинитропроизводные и целый ряд других полизамещенных бензофуроксанов, например:



Большой интерес представляют amino- и оксипроизводные бензофуруксана, как предшественники таких важных взрывчатых веществ как 5-амино-4,6-динитробензофуруксан и 5-окси-4,6-динитробензофуруксан. Как показали исследования amino- и оксиденитофуруксаны оказались малостабильными соединениями, в связи с чем получение их было затруднительно.



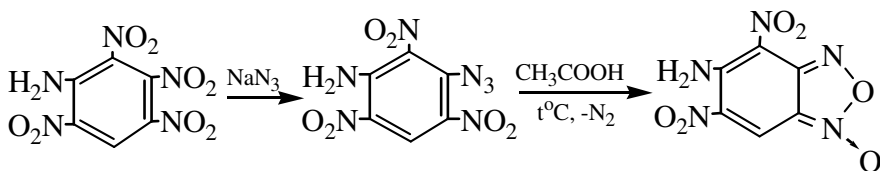
Введенные в ядро электроноакцепторные заместители (например, нитрогруппа) способствует стабилизации молекулы. Это позволило синтезировать aminoпроизводные по схеме:



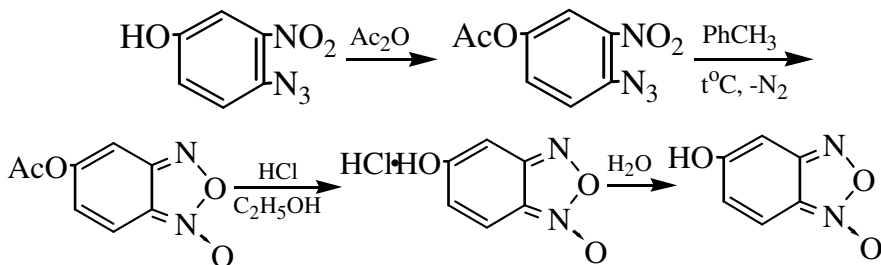
В ряду аминитробензофуроксанов синтезированы соединения, которые имеют практическое значение как термостойкие ВВ повышенной мощности. Например, из 3-азидо-2,4,6-тринитроанилина в уксусной кислоте при нагревании образуется 5-амино-4,6-динитробензофуроксан (амидин), представляющий ВВ с термостойкостью 230°C.



Позднее был предложен способ получения 5-амино-4,6-динитробензофуроксана из тетранитроанилина по схеме:



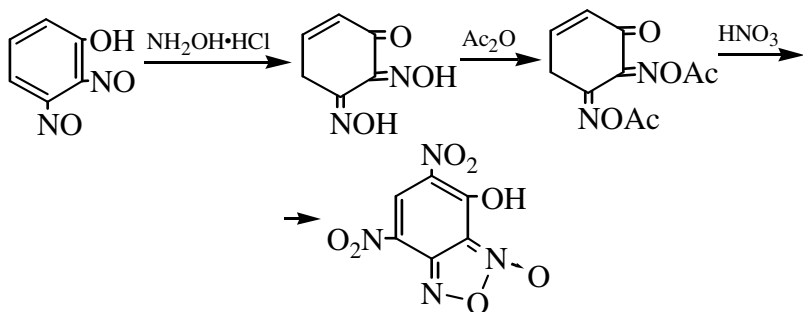
Синтез оксибензофуроксанов из-за их малой стабильности сильно затруднен. 5-Оксибензофуроксан был получен и выделен в виде солянокислой соли, которая представляла собой кристаллы красного цвета. После осторожного встряхивания с водой был выделен свободный оксибензофуроксан:



5-Оксибензофуроксан представляет собой желтый порошок с  $T_{пл}=140^{\circ}\text{C}$ , который на воздухе быстро разлагается. Спектро-

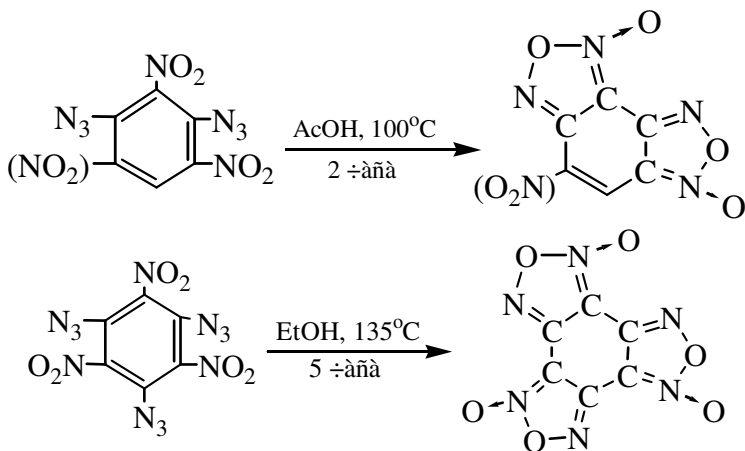
фотометрическим методом были определены для него  $pK_a=6,75$  и  $pK_b = 0,9$ .

7-Окси-4,6-динитробензофуроксан был синтезирован по схеме, в которой фуроксановый цикл образуется в результате окисления вицидиоксима:



Наличие двух нитрогрупп в структуре бензофуроксана привело к стабилизации молекулы. Металлические соли динитробензофуроксана представляют интерес как высокочувствительные взрывчатые вещества и рекомендованы для средств инициирования.

В азидонитропроизводных бензола при соответствующем расположении заместителей можно замыкать два и три фуроксановых кольца в молекуле:

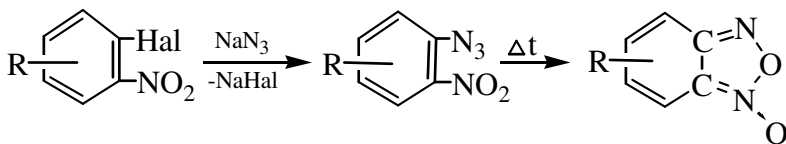


Полученные нитробензодифуроксан и бензотрифуроксан представляют интерес как энергоемкие соединения.

Реакции циклизации идут легко, с хорошими выходами.

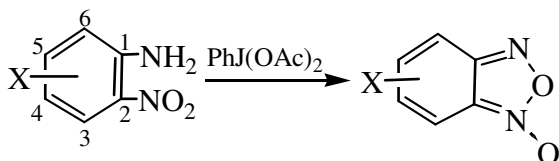
Метод получения бензофуроксанов из ортоазидобензолов и их производных с заместителями в бензольном кольце изучен наиболее полно, дает хорошие результаты и сегодня является основным при синтезе конденсированных фуроксановых производных. Этим путем легко получают конденсированные фуроксаны с гетероциклическим кольцом с различными полиядерными соединениями. Неприятным моментом получения бензофуроксанов из ортоазидонитропроизводных бензола является необходимость использования азидонитросоединений, которые в большинстве своем характеризуются высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Например, 1,3,5-триазидо-2,4,6-тринитробензол имеет чувствительность и свойства инициирующего взрывчатого вещества.

Однако в ряде случаев удастся обойти этот неприятный момент, проводя реакцию получением азидонитросоединения из ортогалогеннитробензолов без выделения азидонитропроизводного из реакционной среды, подвергая далее образовавшийся азидонитропродукт циклизации в реакционной массе до фуроксана:



### 3.1.2.1.4. Другие методы получения бензофуроксанов

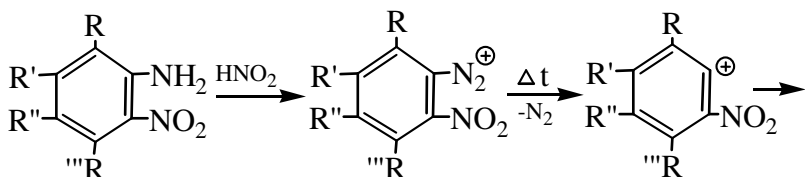
К этим методам можно отнести реакцию окисления орто-нитроаминобензолов фенилидозоацетатом [PhI(OAc)<sub>2</sub>]:

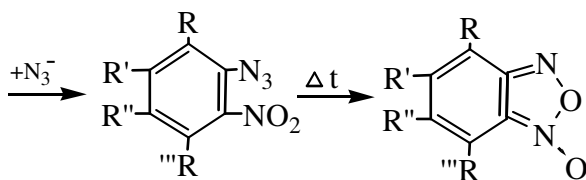


Реакция проводится в бензоле при температуре 20-40°C и количестве окислителя 1,2 – 3 моля в течение 1-2 суток. Выход зависит от положения и характера заместителя. Различные заместители (Me, Cl, NO<sub>2</sub> и др.) в положениях 4 и 5 независимо от их электронного характера, не оказывают отрицательного влияния на течение реакции. Выход бензофуроксана составляет 90-95%. Исключением является 4-метоксигруппа, которая полностью подавляет реакцию.

Заместители в 3 и 6 положениях неблагоприятно влияют на ход реакции. Особенно сильное отрицательное влияние оказывают заместители, стоящие рядом с аминной группой. Если заместитель в этом случае представляет -NMe<sub>2</sub>, то продуктом реакции является только азидосоединение.

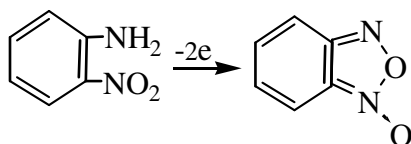
Основным способом получения бензофуроксанов, не содержащих электроноакцепторных групп, является реакция диазотирования ортонитроанилинов с последующим превращением диазопроизводного в азидосоединение при действии азидата натрия (реакция Зандмейера) и далее термолит азидонитробензола до фуроксана:



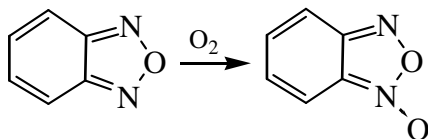


R, R', R'', R''' в различных сочетаниях H, Alk, Oalk и т.п.

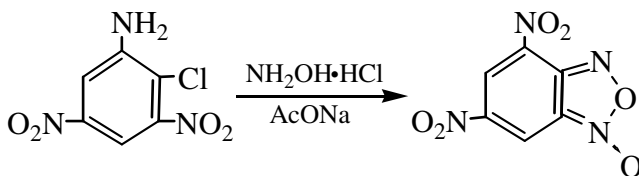
Образование фуросанового цикла наблюдается также при электролизе нитроанилина на графитовом электроде в присутствии иодистого калия:



В литературе описан результат работы по окислению фуразана. Оказалось, что с незначительным выходом при пропускании через раствор бензофуразана в триэтиламине кислорода при комнатной температуре образуется бензофуросан:



Динитробензофуросан получается при взаимодействии пикрилхлорида с соляно-кислым гидроксиламином и ацетатом натрия в спиртовом растворе при слабом нагревании:



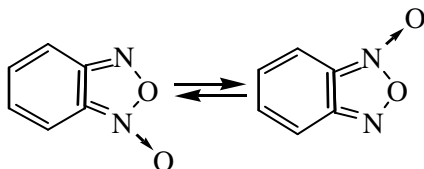
### 3.1.2.2. Химические свойства бензофуроксанов

Молекула бензофуроксана состоит из двух сконденсированных циклов – бензольного и фуроксанового (1,3-диаза-2-оксазольного). Реакции химического превращения могут проходить по любому из этих циклов. Так, фуроксановый фрагмент способен реагировать с сохранением цикла (реакции таутомеризации, восстановления) и с раскрытием его (реакции окисления, термолиза и др.).

Ароматическое ядро молекулы вступает в присущие этому ряду соединений реакции: электрофильное замещение, активированное нуклеофильное замещение, различные реакции превращения функциональных групп.

#### 3.1.2.2.1. Таутомерия бензофуроксанов.

Бензофуроксан находится в виде равновесной системы двух изомерных форм:



(Быстро протекающая реакция изомеризации называется также реакцией таутомеризации).

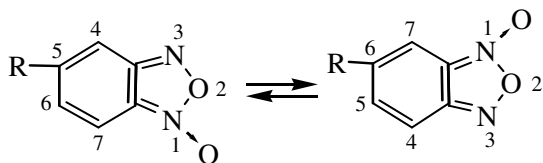
На основании ЯМР-спектров было показано, что при низких температурах ( $-45^{\circ}\text{C}$ ) в спектре наблюдаются оба изомера, тогда как при повышенных температурах фиксируется спектр одного изомера. Считается, что один из изомеров обладает малой устойчивостью и существует только при пониженных температурах.

При наличии заместителей в бензольном ядре образуются изомеры, которые отличаются друг от друга физико-химическими свойствами ( $T_{\text{пл}}$ , оптические свойства, плотности и др.).

Характер заместителя определяет равновесное состояние системы. Например, при расположении заместителя в поло-



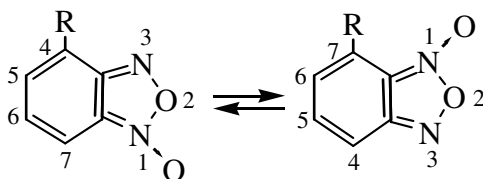
жении 5 и 6 равновесие сдвигается в случае электронодонорного характера заместителя в сторону 5-изомера, а при электроноакцепторном заместителе – в сторону 6-изомера:



R=Me, MeO, AcO  
Содержание изомера 50-70%

R=COOH, COOEt, NO<sub>2</sub>  
Содержание изомера 70%

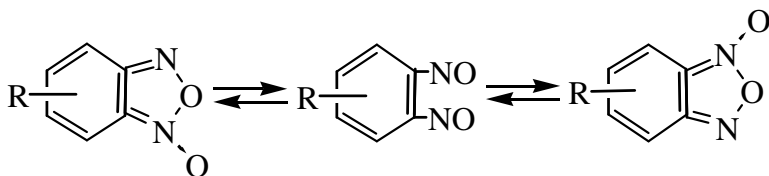
Равновесие при наличии заместителя в 4 или 7 положениях (рядом с фуроксановым циклом) определяется стерическим влиянием заместителя. Независимо от его электронного характера, содержание изомера, в котором заместитель занимает соседнее к N-оксидному фрагменту положение, всегда ниже.



R=Me, соотношение А:Б=75:25

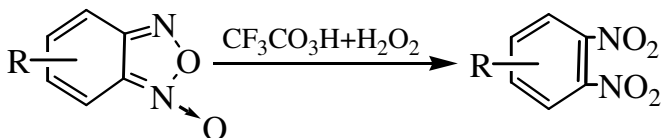
R=NO<sub>2</sub>, соотношение А:Б=100:0

Механизм реакции таутомеризации имеет характер прямого размыкания фуроксанового цикла с образованием промежуточного соединения – ортодинитрозопроизводного, которое быстро (время существования его составляет 10<sup>-4</sup>с) вступает в реакцию прямой циклизации:

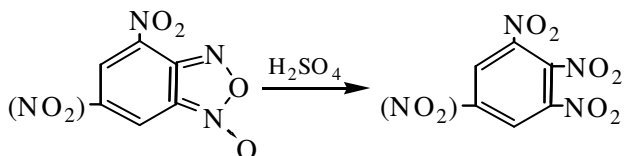


### 3.1.2.2.2. Действие окислителей на бензофуроксаны

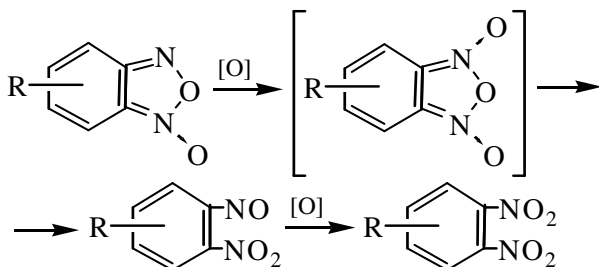
Бензофуроксаны устойчивы по отношению к окислителям. Только сильные окислители приводят к разрыву фуроксанового цикла. Так, трифторнадуксунная кислота (смесь 90%  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) при кипячении в течении 45 мин приводит к образованию с небольшим выходом (15-20%) ортодинитро-соединения:



4-Нитро- и 4,6-динитробензофуроксан не окисляются трифторнадуксунной кислотой, но при замене ее надсерной кислотой (кислотой Каро, образующейся при взаимодействии 90%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 98-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) с хорошим выходом (80-90%) превращаются при 25°C в соответствующие нитросоединения:

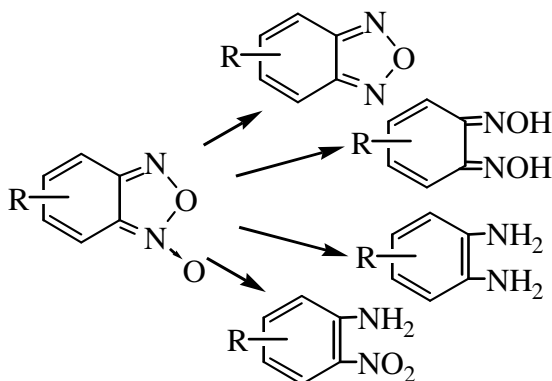


По-видимому, реакция окисления идет через образование ди-N-оксидов:



### 3.1.2.2.3. Реакция восстановления бензофуроксанов

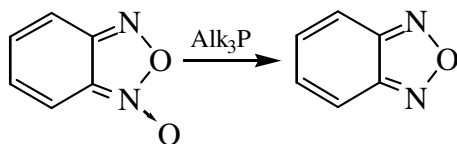
Это широко распространенная реакция, в результате которой в зависимости от условий и характера восстановителя, происходит превращение фуроксанового цикла в фуразановый, восстановление до двух оксимных или аминных групп, до аминной и нитрогруппы:



*Восстановление без раскрытия оксадиазольного цикла.*

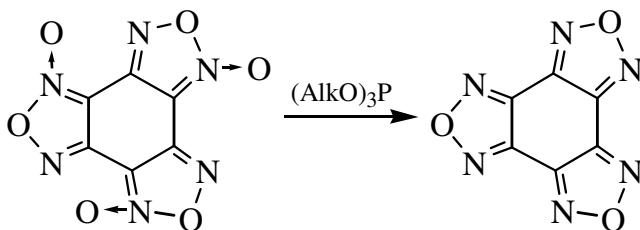
При действии некоторых восстановителей происходит реакция удаления N-оксидного кислорода и превращение бензофуроксана в бензофуразан.

Наиболее активными восстановителями в этой реакции являются алкильные фосфины,  $\text{Alk}_3\text{P}$ . Так, бензофуроксан при кипячении в спирте с выходом до 90-95% ( в зависимости от строения алкила в фосфине) восстанавливается по реакции:



Замещенные в бензольное ядро бензофуроксаны как с электродонорными, так и электроакцепторными заместителями (Me, OMe, Br, 2Br, Cl-MeO,  $\text{NO}_2$ ) восстанавливаются с выходом 70-90% при кипячении в ксилоле.

Широко используются в этой реакции как восстановители алкилфосфиты,  $(\text{AlkO})_3\text{P}$ . При кипячении в спирте в течение 0,5-3 час бензофуруксан и его производные с заместителями в бензольном ядре ( $\text{Me}, \text{EtOOC}, \text{Cl}, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ ) превращаются в соответствующие бензофуразаны с выходом 70-90%. С помощью триалкилфосфита кипячением в бензоле удается гладко провести восстановление бензотрифуроксана в бензотрифуразан:

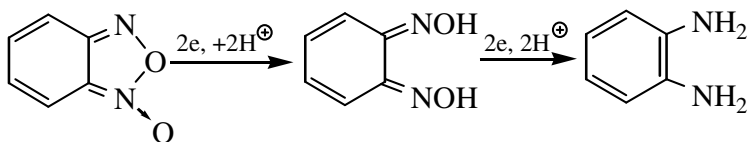


В реакции восстановления бензофуруксанов до бензофуразанов находят применение гидросиламин, гидразингидрат, фенилгидразин, вторичные амины и ряд других соединений.

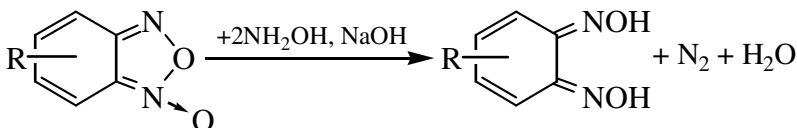
*Восстановление с раскрытием 2-окса-1,3-диазольного цикла.*

Фуруксановый цикл при восстановлении при определенных условиях раскрывается, превращаясь в азотсодержащие функциональные группы.

Так, при электрохимическом восстановлении бензофуруксан реагирует по схеме:

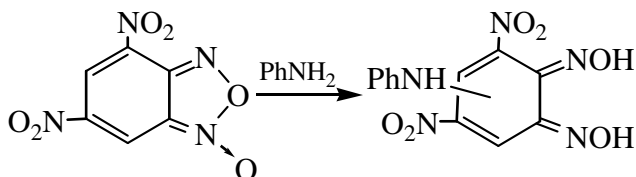


Гидросиламин в щелочной среде превращает бензофуруксан в орто-диоксимное производное:

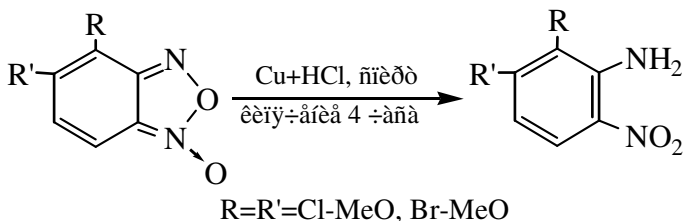


В этой реакции в водно-спиртово-щелочной среде при слабом нагревании легко восстанавливаются бензофуроксаны с различными заместителями в бензольном ядре (Alk, OAlk, Hal и др.)

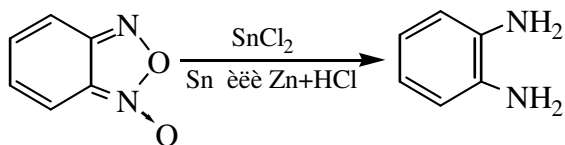
Восстанавливающее действие с хорошим результатом продуктов проявляют амины. Например, бензофуроксаны с сильными электроноакцепторными группами в ароматическом ядре (NO<sub>2</sub>) при действии анилина уже при слабом нагревании раскрывают. Одновременно в ароматическое ядро внедряется фениламинная группа:



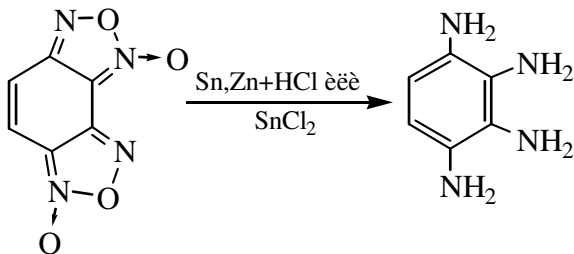
При использовании восстановителей, оказывающих восстанавливающее действие за счет выделяющегося атомарного водорода в процессе синтеза (Cu + HCl) наблюдается размыкание бензофуроксанового цикла с образованием amino- и нитрогрупп с выходом до 80%:



Действие олова и цинка в концентрированной соляной кислоте или хлорного олова заканчивается раскрытием цикла и образованием аминных групп:



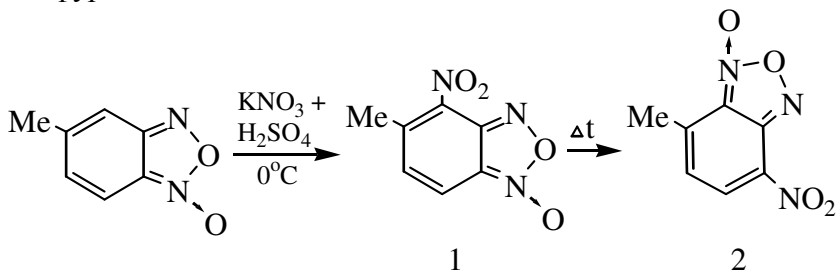
а бензодифуроксан переходит в тетрааминобензол:



### 3.1.2.2.4. Перегруппировка Боултона-Катрицкого

В 1962 году Боултон и Катрицкий открыли перегруппировку нитробензофуроксанов, заключающуюся в перераспределении валентных связей между фуроксановым кольцом и соседней нитрогруппой таким образом, что одна сторона фуроксанового кольца «объединяется» с нитрогруппой в новое фуроксановое кольцо, а другая сторона превращается в новую нитрогруппу.

Перегруппировка была обнаружена при нитровании 5-метилбензофуроксана:



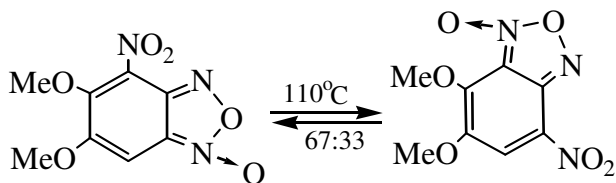
Первичный продукт нитрования плавится при 98-100°C только при быстром нагревании, затем затвердевает и снова плавится уже лишь при 160-165°C. Аналогичная картина наблюдалась и при нитровании 5-хлорбензофуроксана (перегруппировка проходила при 100°C в течении 1 часа в растворе 1,1,2-трихлорэтана). 5-Бром-4-нитробензофуроксан перегруппировывается при 120°C в течении 10 мин с выходом 60 %.

Электронодонорные 5-заместители облегчают перегруппировку. При наличии 5-метоксигруппы первичный продукт нитрования перегруппировывается в структуру типа 2 уже при 33°C. Если в положении 5 находится оксигруппа (в щелочной среде), то перегруппировка происходит при 20°C. При наличии 5-ацетил-аминогруппы, первичный продукт нитрования претерпевает перегруппировку уже в процессе нитрования при – 5°C. Однако, если в 5-м положении 4-нитробензофуроксана находится фтор, то перегруппировку вызвать не удастся.

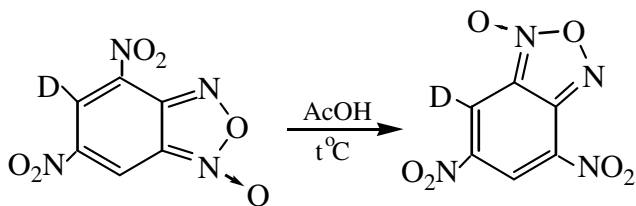
Без 5-заместителя перегруппировка не протекает. 4,6-Динитробензофуроксан не перегруппировывается так же при растворении его в щелочи и последующим выделением подкислением.

Одна из причин стимулирующего действия 5-заместителя заключается в стерическом влиянии на нитрогруппу, которая выходит из плоскости бензольного кольца, теряя энергию сопряжения с ним. После перегруппировки новая нитрогруппа имеет возможность принять копланарное расположение и восстановить энергетические потери некопланарной нитрогруппы.

Влияние заместителя бывает сложным. Если рядом с 5-метоксигруппой ввести еще одну метоксигруппу, то перегруппировка затрудняется – не только потребуется повысить температуру нагревания, но и сам процесс пройдет только на треть:

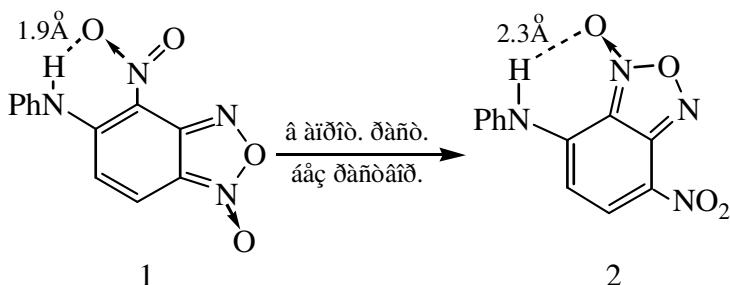


Немаловажную роль играет природа растворителя. Так, 4,6-динитробензофуоксан, меченный дейтерием, перегруппировывается при перекристаллизации из уксусной кислоты:



Хотя при нагревании в других растворителях (диоксане, ацетонитриле, диметилсульфоксиде до 104-105°C), а также без растворителя (в расплаве до 180°C) перегруппировка не наблюдается.

Роль растворителя особенно четко проявляется в обратной перегруппировки Боултона-Катрицкого:



Если 1 нагреть или даже просто выдерживать при комнатной температуре в апротонных растворителях, то происходит перегруппировка в 2. Известно, что апротонные растворители акцептируют протон с образованием водородной связи. В данном случае под их влиянием рвется внутримолекулярная водородная связь, которая стабилизировала изомер 1, и остается лишь дестабилизирующее влияние заместителя, вызывающее прямую перегруппировку Боултона-Катрицкого.

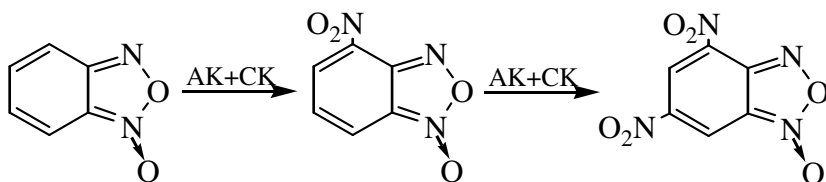
При замене фениламиногруппы в соединении 2 на другие монозамещенные аминогруппы вещество не изменяется. При наличии второй нитрогруппы обратная перегруппировка облегчается. Кроме того, присутствие аминогруппы необязательно. Ее роль может выполнять окси- и азидная группа.



### 3.1.2.2.5. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре бензофуроксанов

Учитывая, нитропроизводные бензофуроксанов являются предшественниками синтеза энергоемких соединений, уделим основное внимание в этом разделе реакции электрофильного нитрования.

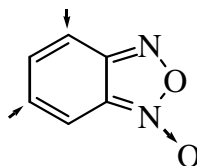
Бензофуроксан легко нитруется до динитропроизводного серно-азотной кислотной смесью, приготовленной из 98%-ной азотной и серной кислоты. Азотной кислоты берется 5-7 молей на моль исходного вещества. Начальная стадия реакции проводится при охлаждении водой. Завершается выдержкой 5 мин. при температуре 40°C. Первая нитрогруппа вступает в положение 4, вторая – в положение 6.



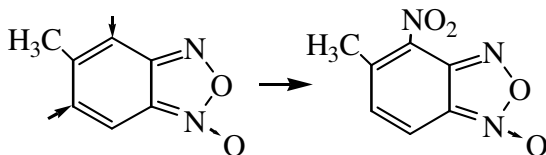
Первоначальное нитрование по положению 4 было доказано специальными опытами с получением моонитропроизводного при использовании теоретического количества азотной кислоты.

Нитрование до динитропроизводного проходит также при использовании в качестве нитрующего средства комплекса  $\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_4$  (14 молей). Реакция проводится кипячением в нитрометане в течение шестнадцати часов.

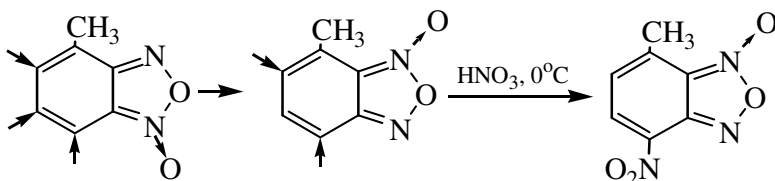
Фуроксановый цикл проявляет мета-ориентацию по отношению к N-оксидному фрагменту, направляя электрофильный реагент в 4 или 6 положения (мета-ориентант аналогично нитрогруппе)



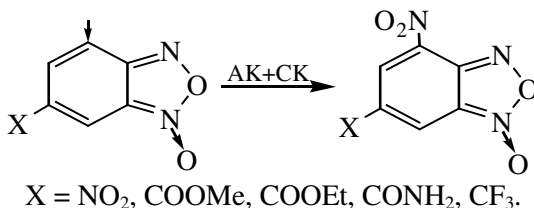
Заместители в ароматическом блоке бензофуроксана оказывают такое же влияние на ориентацию, как и в бензольных производных (ХЭС кн.1, гл.2). Так, нитрование 5-метилбензофуроксана смесью  $\text{KNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проходит мягко при температуре  $0^\circ\text{C}$  с хорошим выходом 4-нитро-5-метилбензофуроксана:



Такая же ориентация наблюдается при нитровании 5-хлорпроизводного. В том случае, когда заместитель находится в положении не совпадающем с ориентацией фуроксанового цикла происходит перемещение N-оксидной группы с созданием совпадающей ориентации заместителя и цикла. Например, 4-хлор- или 4-метилбензофуроксан при нитровании подвергается переходу N-оксигруппы по схеме:



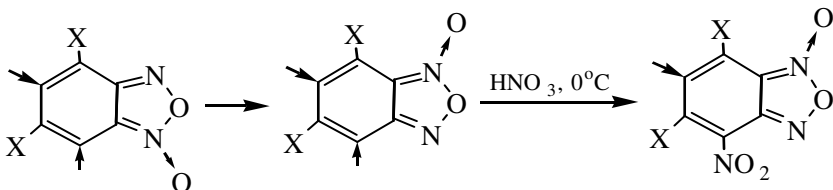
При совпадающем влиянии заместителя и гетероцикла происходит свойственная данной паре ориентация:



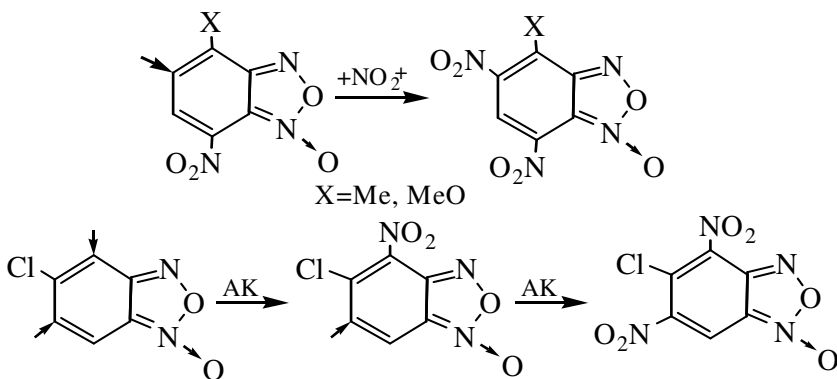
Реакция с выходом 65-85% проходит за 15-60 мин при температуре  $5-15^\circ\text{C}$  при 1,5-кратном количестве  $\text{HNO}_3$  от теории.

Нитрование соединений с такими электроноакцепторными заместителями как  $C\equiv N$ ,  $CH(O)$  приводит к осмолению.

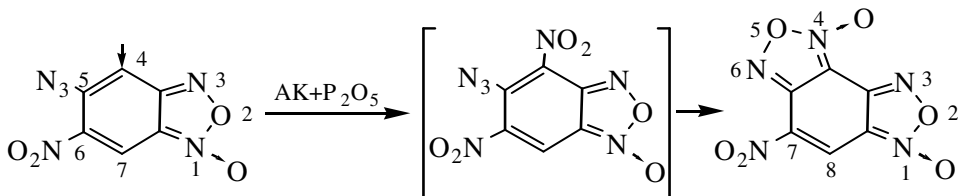
Два орто-ориентанта в положениях 4 и 6 направляют нитрогруппу в 7-положение, при этом N-оксидный фрагмент перемещается в гетероцикле:



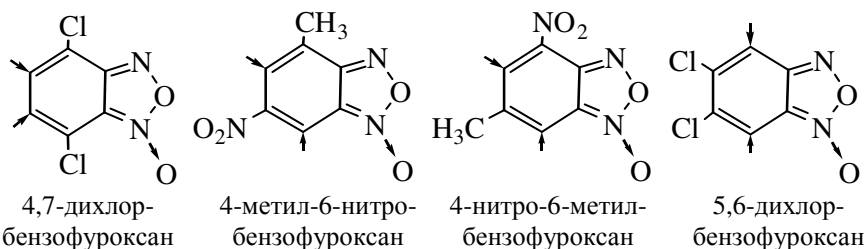
Ориентанты разного рода при совпадающей ориентации направляют нитрогруппу в местоположения, определяемые общей ориентацией:



Получением 7-нитробензодифуроксана (10%) завершается реакция нитрования 5-азидо-6-нитробензодифуроксана азотной кислотой в присутствии оксида фосфора при  $20^\circ\text{C}$  в течение 5 мин.:



В ряд соединений с двумя не совпадающими по ориентации заместителями не удастся ввести нитрогруппу. К ним относятся три первых:

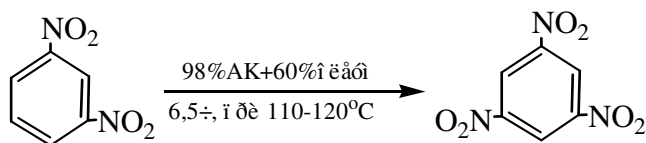


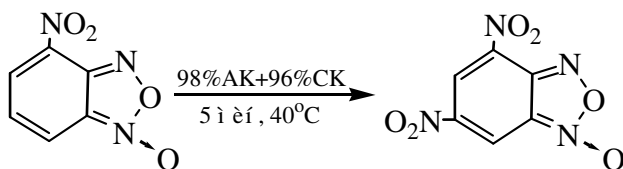
тогда как 5,6-дихлорбензофуросан легко нитруется до 4-нитропроизводного.

Характер поведения дизамещенных бензофуросанов не совсем адекватен поведению подобных соединений бензольного ряда, в которых при несовпадающей ориентации довольно легко проходит внедрение нитрогруппы в положение, активируемое электродонорным заместителем первого рода.

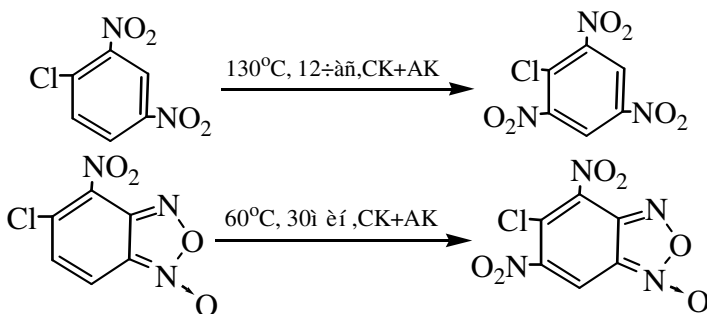
Целый ряд вопросов возникает при сравнительной оценке реакционной способности бензофуросанов с бензольными производными

Во введении к разделу 3.1.2. были показаны молекулярные диаграммы, в соответствии с которыми фуросановый цикл приводит к снижению электронной плотности на углеродных атомах бензольного блока и это должно привести к снижению реакционной способности при электрофильном замещении. Экспериментальные же исследования дают противоположные результаты: бензофуросаны реагируют значительно легче бензольных аналогов. Достаточно рассмотреть и сравнить условия введения третьей нитрогруппы в м-динитробензол и второй нитрогруппы в 4-нитробензофуросан:



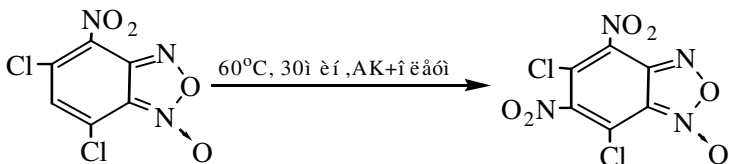


Такая же картина и при нитровании бензофуроксана и нитробензола: фуроксанный цикл, вопреки ожидаемому на основе электронных сдвигов снижению реакционной способности, на практике приводит к активизации бензольного фрагмента в реакции нитрования. Легче по сравнению с бензольными производными проходит нитрование хлорпроизводных бензофуроксана. Так, например, введение третьей нитрогруппы в 2,4-динитрохлорбензол возможно действием смеси 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 90%  $\text{HNO}_3$  при соотношении 6:1 и 12-ти часовой выдержке при  $130^\circ\text{C}$  (с выходом 85%), тогда как получение 5-хлор-4,6-динитробензофуроксана смесью концентрированных серной и азотной кислот (при соотношении 6,6:1 и 3-трехкратном количестве  $\text{HNO}_3$  от теоретически необходимого) при температуре  $60^\circ\text{C}$  и выдержке 30 мин.



5,7-Дигалогенпроизводные бензофуроксана нитруются до мононитропроизводного в условиях, приведенных для 5-хлор-4-нитробензофуроксана. При наличии в бензофуроксане двух заместителей хлора реакция идет труднее. Например, 5,7-дихлорбензофуроксан нитруется до 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуроксана при использовании олеума (17%  $\text{SO}_3$ ) и 5-ти кратного от теории количества  $\text{HNO}_3$ . Время реакции и температура

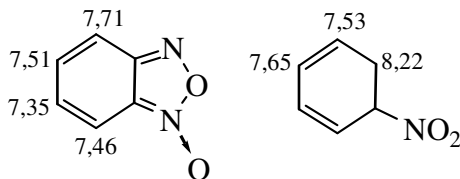
нитрования такие же, как и при нитровании монохлорпроизводного до хлординитробензофуроксана.



Проведенное сравнение реакционной способности бензофуроксанов и соответствующих производных бензола при нитровании показывает, что фуроксанный цикл проявляет значительно меньшую дезактивацию ароматического ядра по сравнению с нитрогруппой.

Для понимания этого явления необходимо вернуться к электронной структуре бензофуроксана. Ранее мы отмечали, что молекула бензофуроксана имеет значительный дипольный момент, равный 5,29D, направленный к фуроксановый блоку. Это вполне согласуется с проявляемым фуроксановым циклом отрицательным индуктивным эффектом, что приводит к снижению электронной плотности на углеродных атомах ароматического ядра и, как следствие, должно привести к потере реакционной способности в электрофильных реакциях.

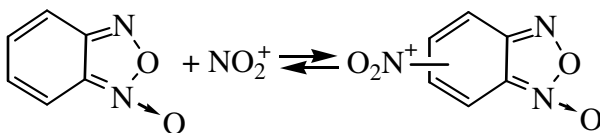
На молекулярных диаграммах, полученных ПМР-спектроскопией, приведены значения протонных сдвигов (выраженные в  $\sigma$ -шкале). При этом, чем больше протонный сдвиг, тем меньше электронная плотность на данном углеродном атоме.



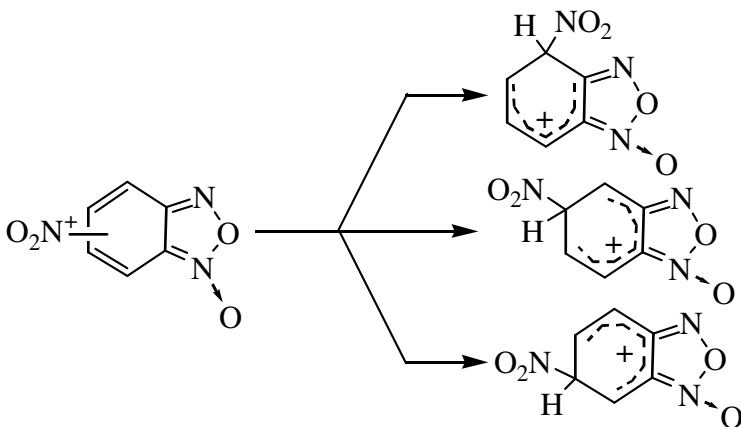
Из молекулярных диаграмм видно, что электронная плотность на реагирующем м-углеродном атоме нитробензола больше, чем на углеродном атоме в положении 4, которое реагирует при нитровании в первую очередь. На основании

этого можно предположить, что нитробензол будет нитроваться легче, чем бензофуроксан. На практике картина противоположная: нитрование бензофуроксана идет значительно легче в сравнении с нитробензолом (реакция протекает быстро, более мягкие температурные условия). Кроме того, первая нитрогруппа внедряется в 4-положение бензофуроксана, электронная плотность на котором меньше в сравнении с положением 6.

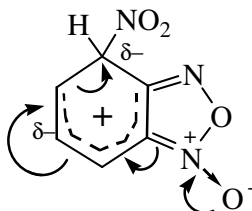
Все рассуждения, которые были изложены выше, относятся к нереагирующей молекуле (к стационарному состоянию). Объяснить наблюдаемое положение можно только при рассмотрении электронных сдвигов в реагирующей молекуле (в динамическом состоянии). При атаке бензофуроксана нитроний-катионом на 1-й стадии образуется  $\pi$ -комплекс.



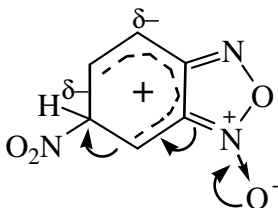
Переход от  $\pi$ -комплекса к  $\sigma$ -комплексу (комплексу Уеланда) может проходить по трем вариантам (по 4, 5 и 6 положениям, положение 7 стерически малодоступно и если и будет образовываться комплекс, то он приведет к переходу N-оксидного кислорода в фуроксановом цикле).



Энергетически наиболее выгодным будет тот вариант, в котором электронная система молекулы будет принимать максимальное участие в стабилизации  $\sigma$ -комплекса. В  $\sigma$ -комплексе по положению 4 за счет электромерного эффекта произойдет смещение электронной плотности молекулы согласно схеме:



При этом вся электронная система молекулы бензофуросана принимает участие в стабилизации 4-  $\sigma$ -комплекса.  $\sigma$ -Комплекс по 5 положению вообще не будет поддерживаться электронной системой молекулы, а в положении 6 электронное облако молекулы будет задействовано только частично.

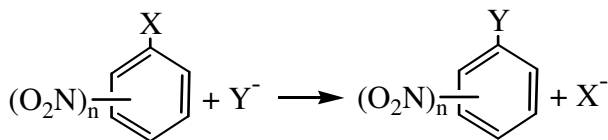


Таким образом, рассмотрев электронные сдвиги в динамическом состоянии (в момент реакции) за счет проявляемого электромерного эффекта может утверждать, что энергетически наиболее выгодным будет  $\sigma$ -комплекс по атому углерода в положении 4. Опыт полностью подтверждает это (кстати, при рассмотрении нитрования фенилбензольных соединений с определяющей ролью электронных смещений в момент реакции).

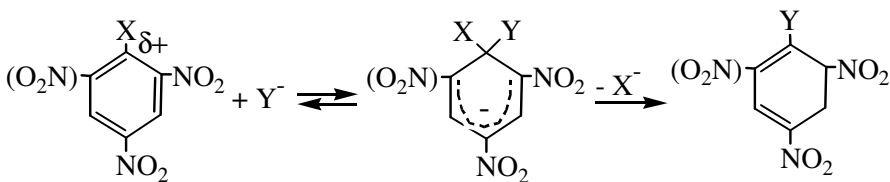


### 3.1.2.2.6. Активированное нуклеофильное замещение в бензофуроксанах

Реакция активированного нуклеофильного замещения, заключающаяся в замене функциональной группы в ароматическом ядре на нуклеофил по схеме

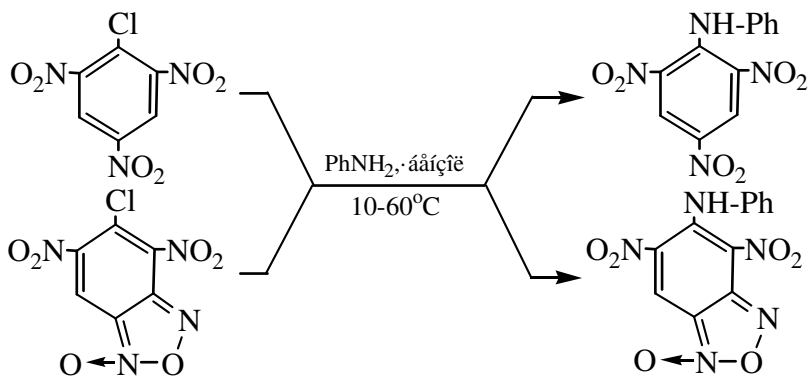


нашла широкое применение при получении различных производных бензола. Активация осуществляется обычно орто- и пара-расположенными к замещаемой группе нитрогруппами, которые за счет сильного электроноакцепторного действия вызывают стягивание электронного облака и возникновению на реагирующем с нуклеофильным реагентом углеродном атоме дробного положительного заряда. Взаимодействие идет с образованием промежуточного комплекса Мейзенгеймера:

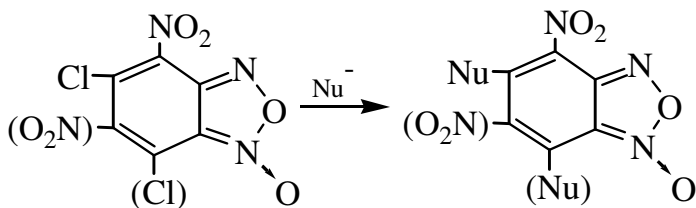


Роль активирующего фрагмента могут выполнять не только нитрогруппы, но и другие заместители, проявляющие электроноакцепторное действие. К таким фрагментам относится и фуроксановый цикл.

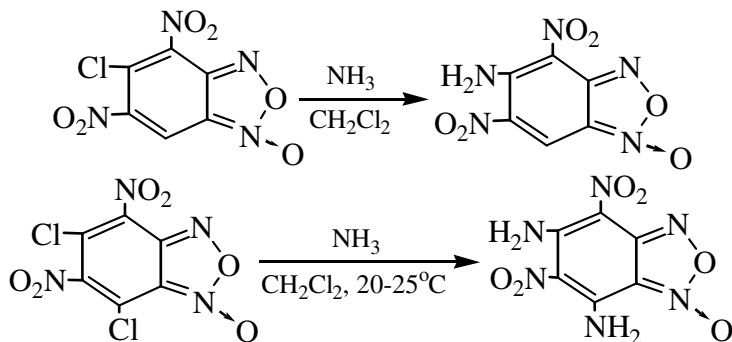
Кинетическое определение скорости реакции замещения хлора на аминофенильную группу в 5-хлор-4,6-динитробензофуроксанине и 2,4,6-тринитрохлорбензоле показало, что соединение с фуроксановым циклом реагирует в сотни раз быстрее пикрилхлорида:



Следовательно, фуросановый цикл оттягивает электроны от реагирующего углеродного атома значительно сильнее, чем нитрогруппа, и оказывает большее активирующее действие. Реакция активированного нуклеофильного замещения в фуросановом ряду обычно используется в синтезах соединений, получение которых связано с определенными трудностями. Например, нитрование amino- и гидроксифуросанов не всегда заканчивается положительным исходом, тогда как хлорпроизводные нитруются гладко и с хорошими выходами. Дальнейшее нуклеофильное замещение хлора позволяет получить amino- и гидроксинитробензофуросаны. Так, хлорнитро-, хлординитро-, дихлординитробензофуросаны с высоким выходом (до 70-80%) в мягких условиях (при температурах от комнатной до кипения) в растворах различных органических соединений (в спиртовой, в водно-спиртовой, в водно-ацетонной среде, ароматических, галогенуглеводородах и др.) реагируют с соответствующими нуклеофилами:

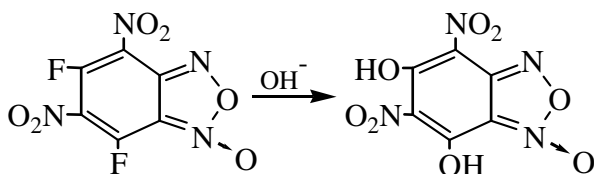


Интересными продуктами этого синтеза являются моно- и диаминодинитробензофуроксаны:

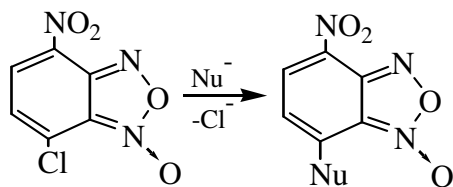


Оба эти соединения, получившие названия амидин и аминок-амидин, представляют интерес как термостойкие взрывчатые вещества. Аминокамидин обладает повышенной мощностью, близкой к гексогену.

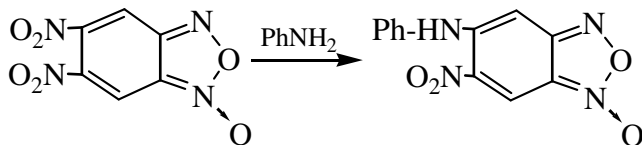
В 5,7-дифтор-4,6-динитробензофуроксана атомы фтора легко замещаются на гидроксильные группы, образуя 5,7-дигидрокси-4,6-динитробензофуроксан, соли которого имеют перспективу использования в качестве регулирующих и активирующих добавок к ракетному топливу, а также как иницирующие ВВ.



Высокое активирующее действие фуроксанового цикла обеспечивает легкое замещение галогена различными нуклеофилами в спирте или в водно-метанольно-ацетоновой смеси:

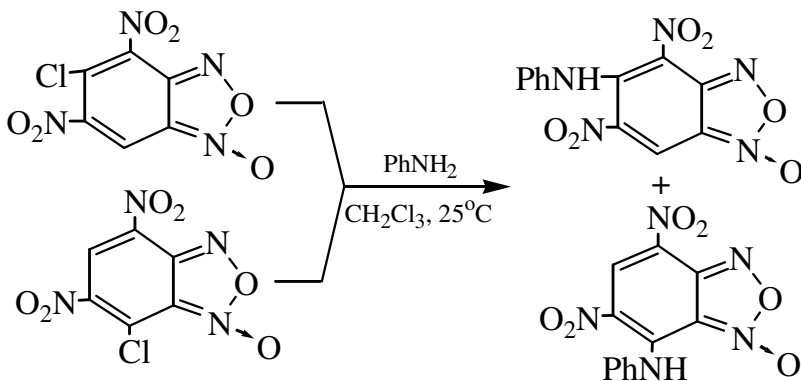


Интересный исход реакции наблюдается при замещении в 5,6-динитро-бензофуроксана. При действии анилина в этом случае замещается только нитрогруппа, стоящая в пара-положении к N-оксидному фрагменту:



Полученный результат дает прямой ответ на то, что N-оксидный фрагмент, аналогично нитрогруппе, оказывает активирующее действие на заместители, расположенные в орто- и пара-положениях ароматического ядра по отношению к N-оксидному фрагменту. Этот вывод подтверждается всем ранее приведенным материалом по активированному нуклеофильному замещению.

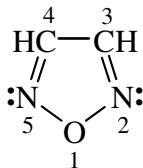
Реакция 5- и 7-хлор-4,6-динитробензофуроксана с анилином в среде хлороформа при 25°C проходит с образованием смеси изомерных фениламинопроизводных:



Кстати, с образованием смеси изомерных продуктов завершается также взаимодействие 5-хлор-4,6-динитробензофуроксана с различными производными анилинами с заместителями о-Ме, о-NO<sub>2</sub>, п-ОМе, о-NO<sub>2</sub> и п-ОМе, N-Ме в ароматическом ядре анилина.

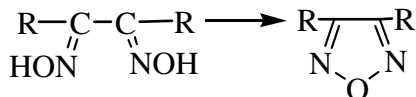
## 3.2. Фуразаны

Фуразаны или 1,2,5-оксидиазолы относятся к пятичленным гетероциклическим соединениям не природного происхождения.



Первые представители фуразанов были синтезированы более ста лет назад. Последующее бурное развитие химии этого класса соединений, особенно в последние 2-3 десятилетия, связано с большим интересом к фуразанам как к потенциальным продуктам медицинского, сельскохозяйственного назначения, а также энергоемким соединениям.

Фуразаны могут рассматриваться как ангидриды виц-диоксимов или глиоксимов, из которых они получают отщеплением воды:



Наличие расположенных по соседству в цикле электроотрицательных атомов обуславливает значительный сдвиг электронов и возникновение дробных положительных зарядов на углеродных атомах фуразана, что исключает или затрудняет проведение реакций электрофильного замещения по этим атомам.

Фуразановый цикл имеет ароматический характер, молекула плоская. Заместители не нарушают плоской структуры цикла.

Фуразаны, как и фуроксаны, бывают неконденсированные (линейные) и конденсированные, представляющие бициклическую структуру, в которой фуразановый цикл имеет общий мостик С-С с бензольным или иными карбо- и гетероциклическими фрагментами.

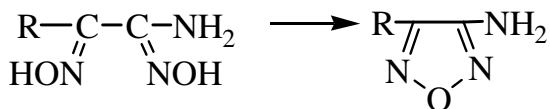
Фуразановые соединения представляют большой интерес и с теоретической точки зрения, и с позиций практического использования в качестве полупродуктов в различных синтезах. Ряд соединений этого класса был предложен в качестве взрывчатых веществ, гербицидов, жидких кристаллов, люминисцентных красителей.

### 3.2.1. Линейные (неконденсированные) фуразаны

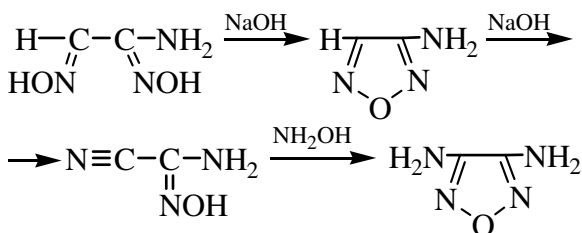
#### 3.2.1.1. Методы получения фуразанов

Большой интерес для проведения дальнейших синтезов с получением фуразановых фрагментов в молекуле имеют аминио- и нитрофуразаны, получения которых мы уделим основное внимание.

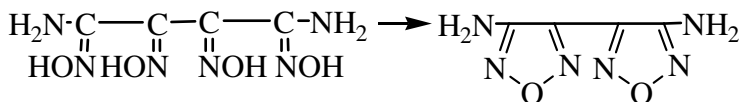
Наиболее распространенным методом получения аминифуразанов является дегидратация аминоглиоксимов кипячением их в 20%-ном водном щелочном растворе или в аммиаке в автоклаве при 175 °С.



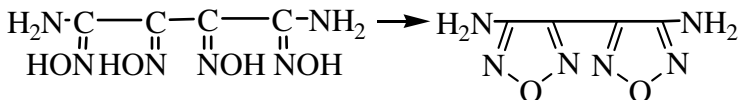
Из аминоглиоксима при взаимодействии со щелочью образуется аминифуразан, который при последующей обработке гидросиламином превращается в 3,4-диаминифуразан:



При дегидратации 1,4-диаминотетраоксима основным продуктом является 4,4'-диамино-3,3'-дифуразанил:



Дегидратации под воздействием горячей 20% щелочи легко подвергаются N,O-диациль-ные производные аминоксимов:



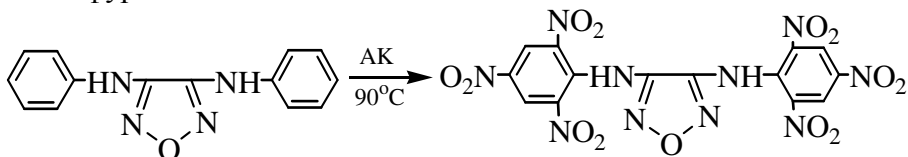
Известен также целый ряд других методов синтеза аминоксимов, которые имеют частный характер и не могут конкурировать с описанными выше общими методами синтеза из глиоксима.

### 3.2.1.2. Химические свойства фуразанов

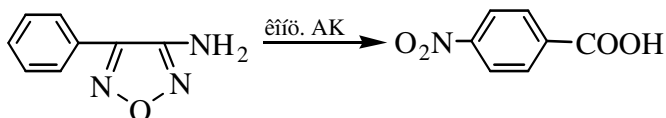
#### 3.2.1.2.1. Действие кислот на аминоксимы

Аминоксимы являются стойкими соединениями по отношению к сильным минеральным кислотам. Например, 3-амино-4-фенилфуразан не изменяется при действии концентрированной соляной и серной кислот.

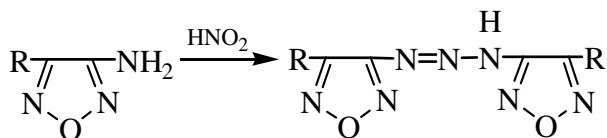
Дианилинофуразан при действии концентрированной азотной кислоты при 90°C нитруется до 3,4-дипикрил-аминоксима:



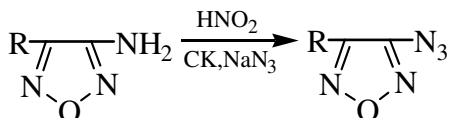
тогда как 3-амино-4-фенилфуразан концентрированной азотной кислотой расщепляется с образованием паранитробензойной кислоты



С азотистой кислотой аминифуразаны образуют диазониевые соли, которые легко вступают в реакции азосочетания:



Через диазониевую соль с азидом натрия (по реакции Зандмейера) получается азидофуразан:

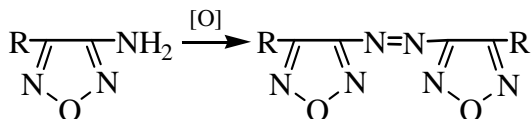


### 3.2.1.2.2. Действие щелочей на аминифуразаны

Аминифуразаны устойчивы к действию щелочей. Об этом свидетельствует образование аминифуразанов из аминоглиоксимов в горячей 20% щелочи или в растворе аммиака при 175°C в автоклаве.

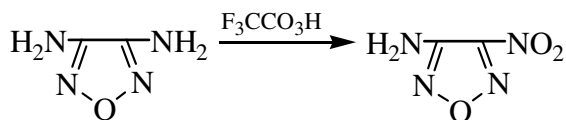
### 3.2.1.2.3. Окисление аминифуразанов

Реакция окисления аминифуразанов является основной в синтезах энергоемких соединений фуразанового ряда. При действии перманганата калия, хромового ангидрида, гипохлорита натрия на моноаминифуразаны происходит окисление с образованием азосоединений:

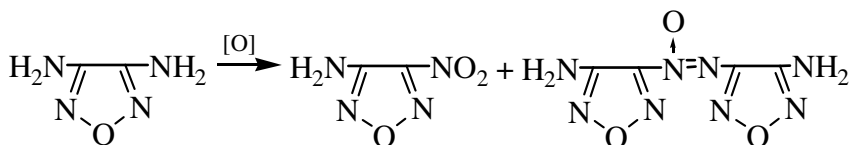


В диаминофуразане при действии трифторнадуксусной кислоты или персульфата аммония в нейтральной среде окисляется только одна аминогруппа:

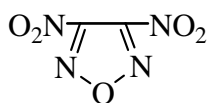




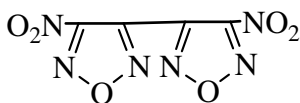
Окисление диаминофуразана 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , волфраматом и персульфатом аммония в кислой среде, кислотой Каро ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , +  $\text{SO}_3$ ), трифторнадуксусной кислотой завершается образованием смеси аминонитрофуразана и 4,4'-диамино-3,3'-азоксифуразана:



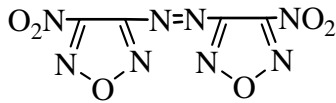
Окисление вышеуказанными окислителями диаминопроизводных, в которых аминогруппы удалены друг от друга и не оказывают дезактивирующего влияния (как это происходит в аминонитрофуразане), завершается образованием соответствующих динитропроизводных. Получение таких результатов стало возможным благодаря установлению оптимального (пониженного) количества серной кислоты и других условий реакции. Это позволило синтезировать большой ряд (более тридцати) полинитрофуразанов на основе соответствующих полиаминофуразанов. Некоторые из них представлены приведенными ниже структурами:



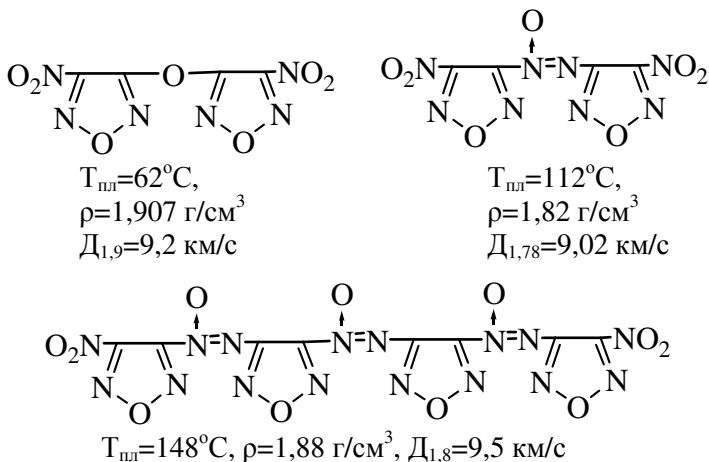
$T_{\text{пл}} = -15^\circ\text{C}$ ,  
 $\rho = 1,62 \text{ г/см}^3$   
 $D_{1,62} = 7,98 \text{ км/с}$



$T_{\text{пл}} = 85^\circ\text{C}$ ,  
 $\rho = 1,85 \text{ г/см}^3$   
 $D_{1,8} = 8,65 \text{ км/с}$

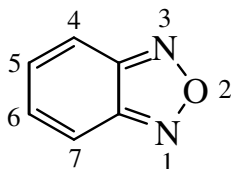


$T_{\text{пл}} = 56^\circ\text{C}$



### 3.2.2. Бензофуразаны

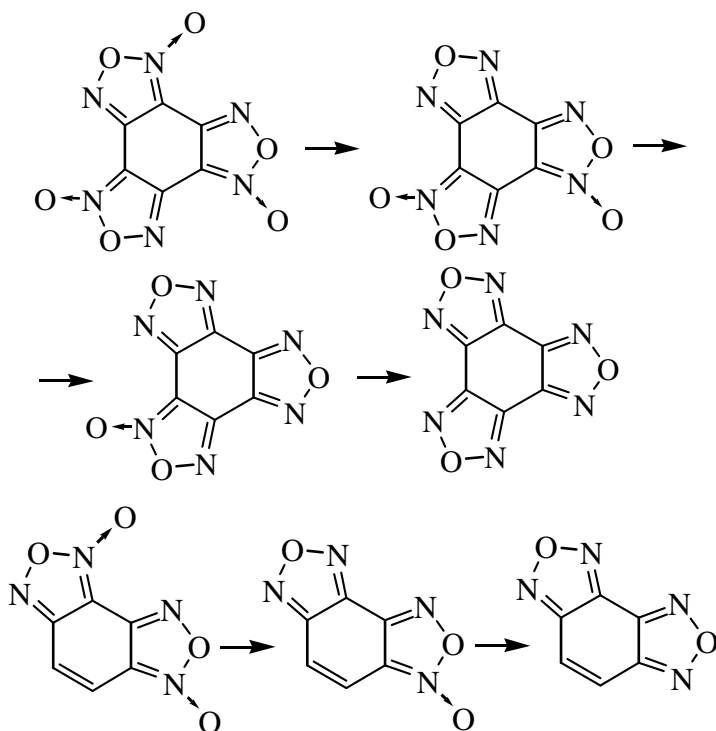
Бензофуразаны являются бициклическими конденсированными структурами, состоящими из бензольного и фуразанового (1,2,5-оксадиазольного) блоков, объединенных общими углерод-углерод мостиком:



В отличие от бензофураксанов бензофуразан не имеет N-оксидной группы и это, казалось бы незначительное структурное изменение, вносит существенные отличия в химическое поведение соединений: фуразановый цикл обладает большей устойчивостью к термовоздействию, имеет большую устойчивость по отношению к окисляющим и восстанавливающим реагентам, менее реакционноспособен в реакциях электрофильного замещения, имеет большую электроноакцепторность по сравнению с фураксановым циклом (но уступает суммарному действию двух нитрогрупп) и ряд других особенностей.

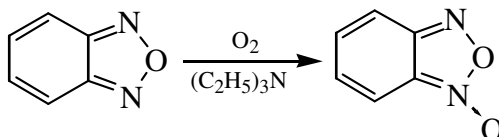
### 3.2.2.1. Методы получения бензофуранов

При анализе химических свойств бензофураноксанов (в разделе 3.1.2.2.3) были подробно рассмотрены методы восстановления бензофураноксанов до бензофуранов. Указанный метод является основным при синтезе бензофуранов. В связи с этим для ознакомления с методом получения бензофуранов мы отсылаем читателя к материалу изложенному в указательном разделе. Здесь считаем целесообразным отметить, что одной из интересных реакций для получения энергоемких соединений является восстановление бензоди- и бензотрифуроксанов до соответствующих фурановых производных:



### 3.2.2.2. Химические свойства бензофуразанов

В отличие от бензофуроксанов бензофуразаны являются стойкими соединениями по отношению к окислительным и восстановительным реагентам. Единственным примером окисления фуразанового цикла до фуроксанового является получение бензофуроксана пропусканием кислорода через раствор бензофуразана в триэтиламине при 20°C:

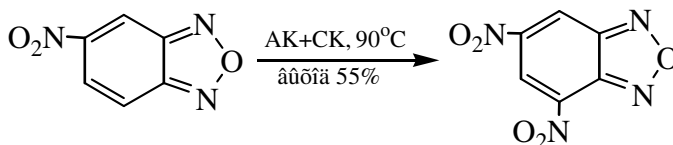


Основные превращения в бензофуразанах протекают по ароматическому циклу и связаны с реакциями электрофильного и нуклеофильного замещения и превращения функциональных групп.

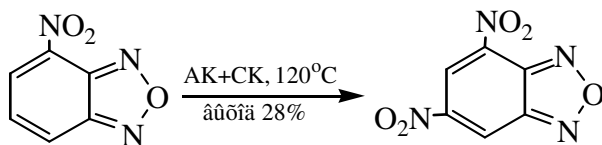
#### 3.2.2.2.1. Электрофильное замещение в бензофуразанах

Бензофуразан нитруется до мононитропроизводного серноазотной кислотной смесью в условиях, аналогичных получению мононитробензола (температура 20-30°C, фактор нитрующей активности 65-75%, избыток HNO<sub>3</sub> от теории 1,5-3%). Следует отметить, что бензофуроксан нитруется значительно легче бензофуразанового аналога.

Более жесткие условия требуются при нитровании до динитробензофуразанов. Например, 5-нитробензофуразан нитруется до 5,7-динитробензофуразана при 90 °C с выходом 55%, тогда как его бензофуроксановый аналог с высоким выходом нитруется при 40 °C:



4-Нитробензофуразан удается пронитровать до 4,6-динитропроизводного в еще более жестких условиях:

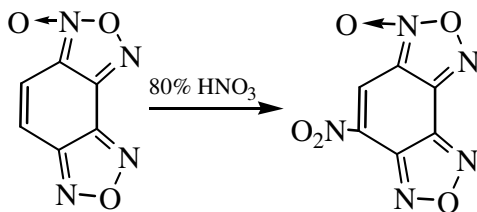


Рассмотренные результаты нитрования свидетельствуют о том, что фуразановый цикл оказывает сильное дезактивирующее влияние на бензольное кольцо. По-видимому, основная причина этого заключается, в значительном индукционном влиянии гетероатомов фуразанового цикла, что приводит к электронному обеднению ароматического ядра.

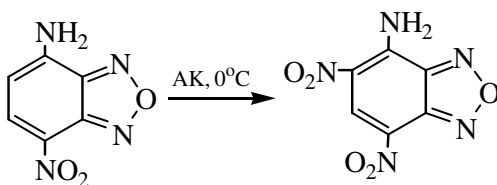
Сравнивая условия введения второй нитрогруппы в нитробензофуразанах с условием получения 1,3,5-тринитробензола необходимо признать, что нитрогруппа проявляет большее дезактивирующее влияние, которое вызвано эффектом сопряжения ароматического ядра с нитрогруппой, сдвиг электронного облака под влиянием которого более глубокий по сравнению с индукционным влиянием фуразанового цикла. Высокая же реакционная способность в бензофуроксановых соединениях, как это было показано в разд. 3.1.2.2.5, обязано динамическому сдвигу легкоподвижного электронного облака N-оксидного фрагмента под влиянием реагирующей частицы. Бензофуразан не обладает такой возможностью в связи с отсутствием N-оксидного фрагмента.

Интересная особенность проявляется при нитровании бензофуразановых соединений: они легко и с более высокими выходами нитруются 80%-ной азотной кислотой и тетраоксидом азота по сравнению с нитрованием крепкими серноазотными нитрующими смесями.

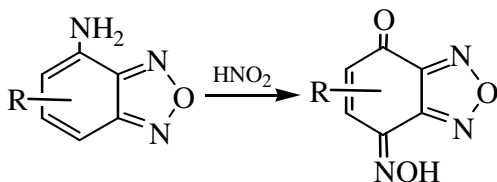
Например, при нитровании бензофуроксанофуразана 80%-ной  $\text{HNO}_3$  выход нитропродукта составляет 65%, тогда как применение крепкой нитрующей смесью приводит к получению нитропродукта не более 15%:



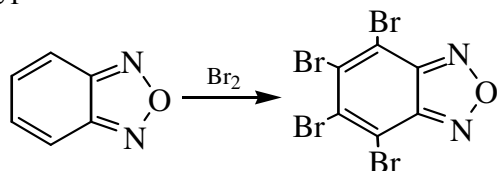
Наличие в ароматическом ядре электронодонорных заместителей ( $\text{NH}_2, \text{OH}, \text{OAlk}$ ) способствует нитрованию в мягких условиях. Так, 4-амино-7-нитробензофуразан нитруется азотной кислотой при  $0^\circ\text{C}$  с выходом 25% до динитропроизводного:



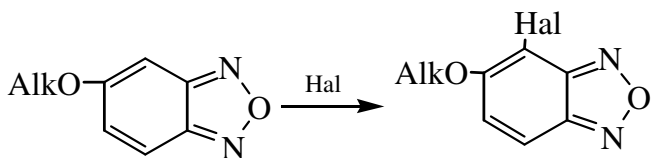
4-Гидроксibenзофуразаны при действии азотистой кислоты подобно фенолам нитрозируются с образованием хиноидных структур:



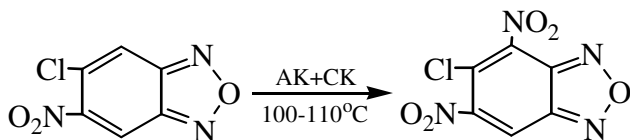
Незамещенный бензофуразан (подобно бензофуросану) легко галогенируется. Так, при действии брома образуется пербромбензофуразан:



а при определенных мягких условиях реакцию можно провести с частичным галогенированием ядра даже при наличии в ядре электронодонорных (активирующих) заместителей:

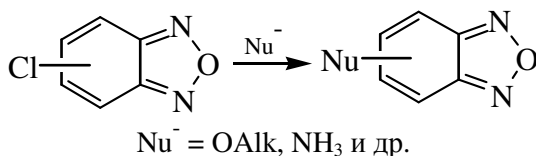


Наличие галогена в 5-положении ароматического ядра затрудняет нитрованием. Так, 5-хлор-6-нитроензофуразан удается пронитровать с выходом 63% до динитропроизводного только при 100-110°C в крепкой серно-азотной смеси:

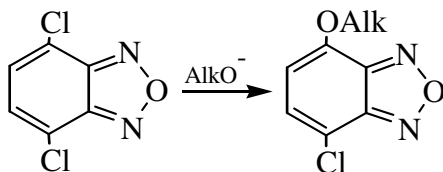


### 3.2.2.2. Реакции нуклеофильного замещения.

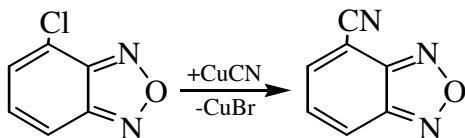
Электроноакцепторное влияние фуразанового цикла в бензофуразанах настолько мощное, что обеспечивает возможность нуклеофильного замещения не активированного нитрогруппой галогена в бензольном кольце:



Реакция протекает при 130°C в запаянной ампуле (хлорбензол в этих условиях не реагирует). Если в бензольном кольце находятся два галогена, то замещению подвергается один из них:



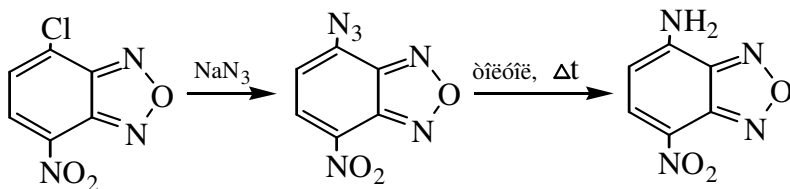
4-Бромбензофуразан с цианидом меди в ДМФА при 140-155°C реагирует с образованием 4-нитрилбензофуразана:



По активности галогенбензофуразаны в реакции с нуклеофилами можно сравнить с ортонитрохлорбензолом.

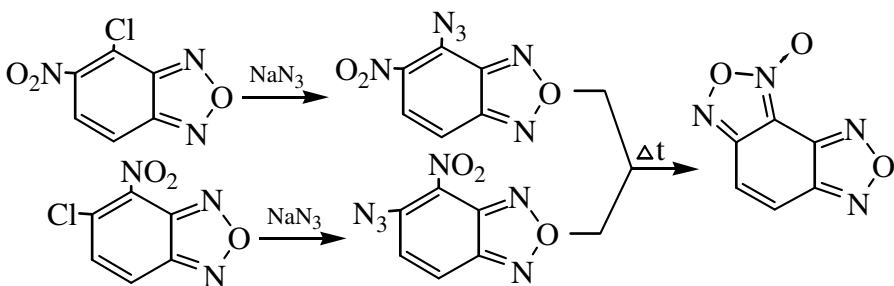
Введение одной нитрогруппы в галогенбензофуразан вызывает повышение реакционной способности галогена на несколько порядков и, например, хлорнитробензофуразан по реакционной способности превосходит не только 2,4-динитрохлорбензол, но и пикрилхлорид. Наибольшая активность галогена проявляется в том случае, когда он находится в положение 5. Замещение галогена в положение 4 более затруднено. Как и в ряду бензола, наиболее активной уходящей группой является фтор ( $F > Cl, Br$ ).

При нуклеофильном замещении хлора в 4-хлор-7-нитробензофуразане при действии азидов натрия образуется 4-азидо-7-нитропроизводное, которое при термолитическом разложении в растворе толуола переходит в 4-амино-7-нитробензофуразан.

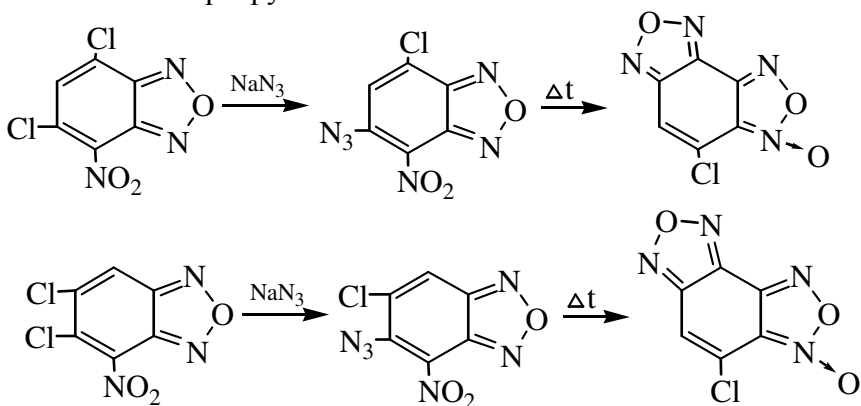


Эта реакция при использовании 4-хлор-5-нитро- или 4-нитро-5-хлорбензофуразана легко дает азидопроизводное, в котором происходит самопроизвольное замыкание нитроазидогрупп до фуросанового цикла с образованием бензофуранофуросана:



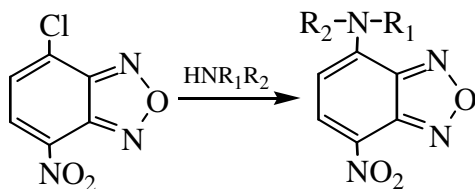


Если в бензольном кольце бензофуразана находятся два галогена и нитрогруппа, то замещение на азидогруппу подвергается только один галоген, находящийся в орто-положении к нитрогруппе:



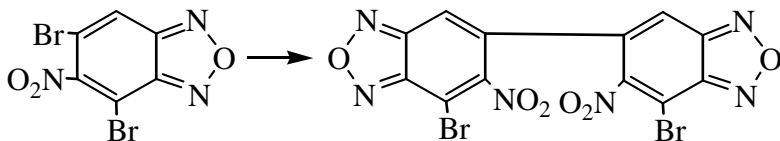
В бензольном ряду обычно на нуклеофил замещается галоген, стоящий в параположении к нитрогруппе.

С галогеннитробензофуразанами практически мгновенно реагируют гидроксилламин, первичные, вторичные алкиламины и другие азотсодержащие высокоосновные нуклеофилы:



Также взаимодействуют 4-хлор-5-нитро-, 4-нитро-5-хлор-бензофуразаны.

Бензофуразаны, имеющие активированный нитрогруппой галоген, способны вступать в реакцию Ульмана. Например, с высоким выходом реагируют бромпроизводные. Менее активны хлорнитробензофуразаны:



### 3.3. Фуроксановые и фуразановые производные как энергоемкие соединения

Фуроксановые и фуразановые соединения представляют собой весьма интересный класс веществ, в котором проявляются суммарное положительное влияние на энергетику трех факторов.

Во-первых, оба цикла являются эксплозифорными группами, несущими в себе определенный запас внутренней энергии (например, вклад фуроксанового цикла в энтальпию образования составляет 31,8 ккал/моль).

Во-вторых, оба цикла содержат активный кислород (фуроксановый цикл как бы состоит из нитро- и нитрозогруппы, а фуразановый – из двух нитрозогрупп)

В-третьих, в энергоемких производных оксадиазолов находятся также эксплозифорные группы (нитро-, азо-, азокси-, диазо-, азидо- и другие) обеспечивающие повышение энергетики молекулы.

Кроме этого положительным является повышенное значение плотности фуроксанов и фуразанов в сравнении с ароматическими аналогами. Так, замена двух ортонитрогрупп ароматического ядра на оксадиазольный цикл повышает плотность на 0,03 – 0,05 г/см<sup>3</sup>.

Вещества рассматриваемого класса имеют повышенную химическую устойчивость (не разлагаются кислотами и щелочами), проявляют довольно высокую стойкость к термовоздействию. Так, бензофуроксановые и бензофуразановые нитропроизводные характеризуются энергией активации реакции термораспада порядка 48-54 ккал/моль, что является близкой величиной к энергии активации реакции термораспада гетероциклических нитроаминов. Целый ряд соединений рассматриваемого класса по мощности находятся на уровне гексогена и октогена.

На основе бензофуразановых соединений созданы термостойкие ВВ повышенной мощности (аминодинитробензофуроксан – амидин- и диаминодинитробензофуроксан –аминоамидин).

Комплекс присущих фуроксанам и фуразанам свойств позволил предложить эти вещества для использования в качестве компонентов мощных взрывчатых составов, смесевых ракетных топлив, топлив для газодинамических лазеров, МГД-генераторов и т.д.

В табл. 3.1. приведены свойства некоторых наиболее интересных как ВВ производных фуроксанов и фуразанов. Из таблицы видно, что целый ряд производных фуроксана и фуразана имеют свойства, подтверждающие сделанный ранее прогноз о мощностных характеристиках соединений этих классов.

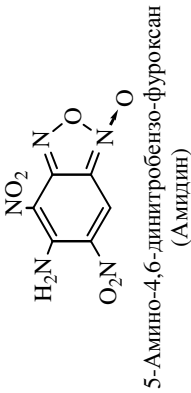
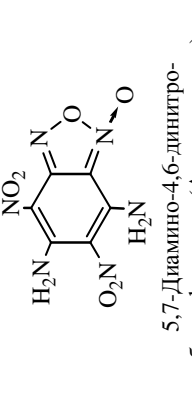
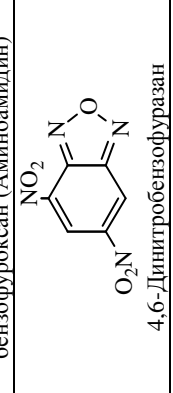
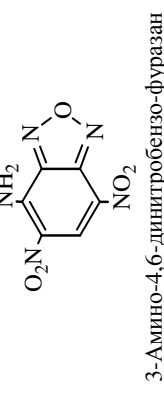
Таблица 3.1.1. – Свойства фуросановых и фуразановых соединений

Формула и название ВВ	Тпл, °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta H_f$ , ккал/кг	Qв, ккал/кг	D км/с при $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Дополнительные сведения
1	2	3	4	5	6	7
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} // \text{C} \equiv \text{NO}_2 \\   \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>4,5-Динитрофуросан</p>	Жлдк.	1,71	62,0	1184 <sub>расч.</sub>	7,84/1,71 8,20 <sub>расч.</sub>	Хранится без разлож. при -15...20°С. При ком. температуре разлагается ТНР=50°С; ТИР=60°С
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} // \text{C} \equiv \text{NO}_2 \\   \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>Динитрофуросанил (С-2)</p>	144- 145	1,96	89,1	1731	9,65/1,96 (расч.) 9,66 (эксп.)	С-92 (Р=2,Н=25см)
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} // \text{C} \equiv \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>Динитроазофуросан (ДНАФ)</p>	102 (с разл.)	1,94	159,6	-	9,7	Высокочувств. к трению и удару
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} // \text{C} \equiv \text{O} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>4,4'-Динитродифуросановый эфир</p>	-	1,9	73,2	-	9,5/1,9	С-100
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} // \text{C} \equiv \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>3(3-Нитрофуразанил)-4-нитрофуросан</p>	-	1,91	91,8	1617	8,31	С-90
$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} // \text{C} \equiv \text{NO}_2 \\   \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ <p>3,4-Динитрофуразан</p>	-15	1,62 (жлдк)	55	1000	7,98(1,62)	

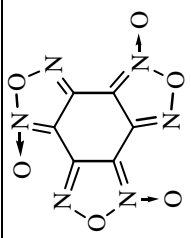
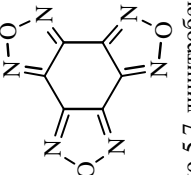
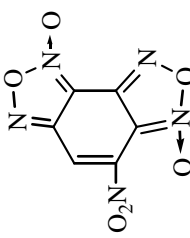
Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7
<p>Динитроазодифуроксан</p>	192	1,94	250,3	1643	9,5(расч.)	C-90
<p>3,3'-Динитродифуразанил</p>	85	1,85	101	1570	8,65/1,8 8,81/1,78 (эксп.)	ТНР=160-170°С возг. С-80
<p>3,3'-Динитродифуразановый эфир</p>	62	1,91	73,5	1507	9,20/1,9	
<p>Динитроазоксифуразан</p>	112	1,82	155	-	9,02/1,78	
<p>4,6-Динитробензофуороксан</p>	174,5	1,79	-	1230	7,6/1,6 8,3/мнк	С-48, Трение при 4000 атм.-0 6000 атм.-100

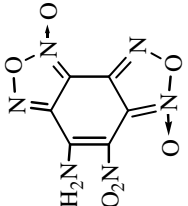
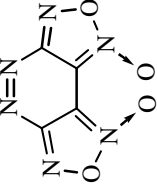
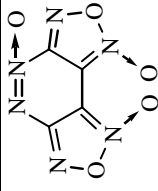
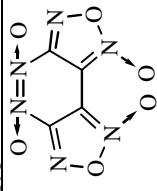
Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7
 <p>5-Амино-4,6-динитробензо-фуроксан (Амидин)</p>	266	1,90	152	1164	8,2	<p>Ткр.=230°С С=92 Трение 4000 атм.-4 6000 атм.-96</p>
 <p>5,7-Диамино-4,6-динитро- бензофуроксан (Аминоамидин)</p>	310	2,02	80,5	1099	8,58	<p>ТВВ, Ткр.=260 С=6-8</p>
 <p>4,6-Динитробензофуразан</p>	131	1,75	-	1067	7,4/1,71	<p>Тнпр.=275</p>
 <p>3-Амино-4,6-динитробензо-фуразан</p>	252	1,86	7,3	1044	7,6/1,75	<p>Ткр.=245°С Цувств.14-18% Н=25см Р=10кг Твпл.=357°С</p>

Продолжение табл. 3.1

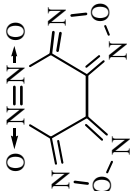
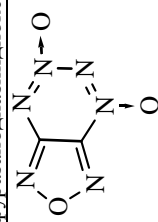
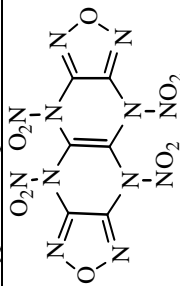
1	2	3	4	5	6	7
 Бензотрифуросан	200	1,93	-	1310	8,3	С=90(5/25) Чувствит. к трению 500 атм.-4 2500атм.-100
 4,6-Диамино-5,7-динитробензофуразан (Адизан)	290	1,89	5,3	988	7,4	С-12 Ткр.=255°С
 Нитробензодифуросан	162.5	1,87	91.7	1370	7,91/1,74 8,50/мнк	24(Р=5кг, Н=25см) Чувствит. к трению 2000 атм.-10 3000 атм.-100 ТНР=232°С

Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7
 Аминонитробензидифуроксан	184,5	1,92	-	1150	7,7/1,6 8,4/мнк	С-100 Чувствит. к трению 500 атм.-0 3000атм.-92
 Дифуроксанодиазин	120	1,90	151	1518	9,22	100 (Р=2кг, Н=25 см) ТННР=104°С
 Дифуроксанодиазиноксид	132	1,93	149,8		9,67	ТНР=126°С ТННР=132°С 50 (2кг, 15 см) С-100
 Дифуроксанодиазинидноксид	-	1,95	151,7	-	9,85	



Окончание табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7
 Дифуразано диазиндиоксид	105	1,82	164	1562	8,97	30(P=2 кг, H=25см) С-80
 Фуразанотетразиндиоксид	-	1,85	-	995	-	Чувствит. на уровне ИВВ
 1,4,5,8-Тетрагидрофуразан-декалин	-	1,98	-	-	9,57	Высокочувствительное ИВВ

Примечание: \* - в колонке «Дополнительные сведения» приводится чувствительность с индексом «С»-чувствительность к удару по стандартной пробе,

H - нижний предел чувствительности,

N<sub>50%</sub> - высота, при которой наблюдается 50% взрывов,

T<sub>кр.</sub>-критическая температура для термостойких ВВ и другие свойства соединений.

## 4. Энергоемкие соединения с бескислородными азотистыми эксплозофорными группами.

Одним из основных условий взрывчатого превращения химических соединений является выделение тепловой энергии (теплоты взрыва  $Q_B$ ), которая далее превращается в механическую, теоретически производя при этом работу:

$$A=k \cdot Q_B,$$

где  $k$  – механический эквивалент тепла. Суммарная тепловая энергия взрыва органического ВВ ( $Q_B$ ) складывается из теплот образования продуктов взрыва  $CO$  (110,6 кДж/моль),  $CO_2$  (393,8 кДж/моль),  $H_2O$  (241,9 кДж/моль), получающихся в результате окисления горючих элементов «активным» кислородом молекулы («активный» кислород – не связанный в молекуле ВВ химическими связями с атомами углерода и водорода) за вычетом теплоты образования ВВ.

Носителем «активного» кислорода в энергоемких соединениях, рассмотренных в книге I «Химии энергоемких соединений» и предыдущих главах этой книги, выступает нитрогруппа ( $-NO_2$ ). Кроме нитрогруппы подобную роль могут выполнять и другие функциональные кислородсодержащие фрагменты: хлораты, перхлораты, перекисные и другие.

Однако накопление внутренней энергии и приобретение взрывчатых свойств соединением может происходить не только за счет введения в молекулу кислородсодержащих групп. Не менее эффективное влияние на энергетические свойства вещества оказывают внедренные в структуру органической молекулы энергонасыщенные (по определению Вант-Гоффа – эксплозофорные) группы, которые или совершенно не содержат кислород, или имеют его в незначительном количестве. По природе такие группы представляют собой напряженные структуры, в которых явно выражены отклонения от нормальных

валентных углов, изменения длин связей, глубокие электронные смещения. При образовании этих групп на преодоление отклонений от нормы затрачивается энергия, которую в виде внутренней энергии вносит в общую энергетику молекулы эксплозифорная группа.

Известны, например, такие трехчленные азотсодержащие структуры, как:



внутренняя энергия которых обязана энергозатратам на их образование. Так, энергия напряжения азиридинового цикла составляет 58,8 кДж/моль, а диазиридинового – 92 кДж/моль. Однако нельзя простым суммированием учесть энергетический вклад эксплозифорной группы в общую энергетику молекулы, так как процесс внедрения сопровождается взаимодействием с электронной структурой вещества, вызывает пространственные взаимодействия и так далее, что приводит к энергетическим изменениям. В определенной степени относительную оценку энергетического вклада различных групп в энергетику молекулы можно провести через косвенный показатель, представляющий предложенную Карашем термохимическую поправку на вводимую функциональную группу.

Физическая суть термохимической (иногда называемую тепловой) поправки может быть рассмотрена на следующем примере. Возьмем в качестве базовой молекулы алифатическое соединение нормального строения. Оно обладает определенной внутренней энергией. Проведем замену одного из водородов молекулы на какую-либо функциональную группу. При этом на определенную величину изменится и внутренняя энергия молекулы. Выразится это через величину выделяющейся тепловой энергии при разложении вещества. Наблюдаемое изменение будет характеризовать вклад группы в общее значение тепловой энергии.

На основании большого экспериментального материала были найдены значения термодинамических поправок для различных функциональных групп, которые затем использовались при расчетах теплот сгорания органических соединений. Предложенный Карашем метод расчета теплот сгорания с использованием термодинамических поправок признан наиболее надежным и используется при расчетах тепловых характеристик веществ.

Ознакомившись с физической сутью термодинамических поправок, проследим влияние их значений на тепловой эффект взрыва для веществ, состоящих из неизменной углеводородной части молекулы и изменяющейся по составу и структуре азотсодержащей группы:  $C_nH_{2n+1}A$  ( $A$  – азотсодержащая группа).

Известно, что теплота взрыва вычисляется по формуле:

$$Q_v = Q_{пв} - Q_{обр.ВВ}$$

Состав продуктов взрыва (ПВ) с определенной степенью достоверности можно считать для выбранной модели молекулы малоизменяющимся, так как углеводородная часть остается неизменной, а азотсодержащая группа будет вносить изменения только в количество образовавшегося азота, что существенно не скажется на тепловом эффекте. Следовательно, основной составляющей, оказывающей влияние на величину  $Q_v$ , будет  $Q_{обр.ВВ}$ . При этом чем меньше  $Q_{обр.ВВ}$ , тем больше  $Q_v$ . (Наиболее выгодным является отрицательное значение теплоты образования ВВ). Теплота образования ВВ, в свою очередь, определяется из зависимости:

$$Q_{обр.ВВ} = Q_{сг.эл} - Q_{сг.ВВ}$$

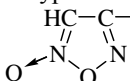
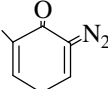
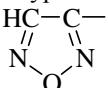
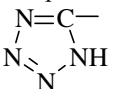
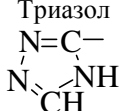
Теплота сгорания элементов мало изменяется при изменении характера азотсодержащих функциональной группы, так как горючие элементы находятся в неизменяемой углеводородной части молекулы, а наличие азота не меняет  $Q_{сг.эл}$ . Следовательно,  $Q_{обр.ВВ}$  будут определяться значением  $Q_{сг.ВВ}$ , которое вычисляется по скорректированной Карапетьянцем формуле Караша:

$$Q_{\text{сг.ВВ}}=26,05(4\text{с} + \text{H}-\text{n})+\sum K_i \xi_i.$$

Первая часть в рассматриваемом случае является неизменной за счёт постоянного состава углеводородного радикала. Таким образом, на величину,  $Q_{\text{сг.ВВ}}$  будет оказывать влияние только термодимическая поправка  $\xi$ , и чем больше её величина, тем больше  $Q_{\text{сг.ВВ}}$  и меньше  $Q_{\text{обр.ВВ}}$ . Отсюда можно сделать вывод, о том, что повышение значения тепловой поправки  $\xi$  ведет к повышению  $Q_{\text{в}}$  и мощности ВВ.

В таблице 4.1 приведены значения термодимических поправок некоторых азотосодержащих групп.

**Таблица 4.1.** Термодимические поправки.

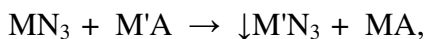
Название и строение группы	Величина поправки		Название и строение группы	Величина поправки	
	ккал/моль	кДж/моль		ккал/моль	кДж/моль
Нитрил —C≡N	13	54,4	Фуросан 	36	150,7
Первичный алифат. амин —NH <sub>2</sub>	13	54,4	Диазофенол 	39	163,2
Гидразин —HN-NH <sub>2</sub>	16,5	69,0	Фуразан 	58	242,8
Оксим —CH=NOH	26	108,8	Тетразол 	64	268
Триазол 	31	129,8	Азогруппа —N=N—	64	268
Изонитрил —N=C=O	33,1	138,5	Азидогруппа —N <sub>3</sub>	70	293

Из приведенных в таблице данных видно, что наибольший интерес по мощностным показателям могут представлять соединения с фуроксановым, фуразановым, диазо-, азо-, тетразольным и азидным фрагментами. Соединения с азидо- и диазо- группами и будут рассмотрены в настоящей главе.

## 4.1. Азиды

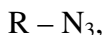
Азидами называются соединения, имеющие в своём составе группу  $N_3$ . Соединением, находящимся в основе класса азидов, является азотисто-водородная кислота  $HN_3$ .

При замене водорода металлом образуются неорганические азиды, которые в истории развития взрывотехники сыграли весьма существенную роль. Так, азиды тяжелых металлов представляют собой инициирующие взрывчатые вещества, широко применяемые при изготовлении средств инициирования детонации. Наибольшее использование средств инициирования получил азид свинца, применяемый со второго десятилетия XX столетия. В качестве термостойких инициирующих веществ нашли применение азид кадмия и азид таллия. Получение азидов тяжелых металлов в основном осуществляется обменной реакцией азиды щелочного металла (они не обладают взрывчатыми свойствами) с солью тяжелого металла:



где  $M$  – катион щелочного металла;  $M'$  – катион тяжелого металла;  $A$  – анион неорганической или органической кислоты.

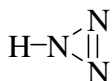
При замене водородного атома в азотисто-водородной кислоте на радикал органического соединения образуются соответствующие органические азиды:



где  $R = \text{Alk, Ar, Ac}$  и другие.

Прежде чем перейти к рассмотрению органических азидов, целесообразно ознакомиться со свойствами азотисто-водородной кислоты.

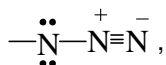
Азотисто-водородная кислота является химическим соединением, в котором процент содержания азота составляет 97,6. Структура азотисто-водородной кислоты длительное время являлась предметом обсуждения. Многие исследователи склонялись к мнению о триазириновой структуре молекулы:



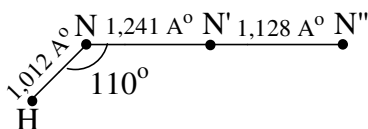
Однако в настоящее время на основании результатов исследований различными физическими методами принято считать, что азидная группа как в ионном ( $\text{N}_3^-$ ), так и в ковалентном состоянии ( $-\text{N}_3$ ) имеет линейное строение и существует в виде стабильной



и в виде реакционной формы



а молекула азотисто-водородной кислоты характеризуется следующими геометрическими показателями:



По химической природе азотисто-водородная кислота проявляет кислые свойства. Она имеет  $\text{pK}_a=4,67$ , вытесняет уксусную кислоту из её солей. По внешнему виду безводная азотисто-водородная кислота представляет собой легкоподвижную прозрачную жидкость с резким удушающим запахом.  $T_{\text{кип}}=37^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{затв}}=-80^\circ\text{C}$ . Смешивается с водой в любых соотношениях. Ядовита, имеет токсичность на уровне синильной кислоты. При попадании внутрь организма вызывает спазм и поражает сердце, легкие и центральную нервную систему.

Азотисто-водородная кислота и азиды являются протоплазменными ядами.

Безводная азотисто-водородная кислота и в жидком, и в паровом состоянии крайне чувствительна к внешним воздействиям и взрывается с чрезвычайной силой.

Теплота образования азотисто-водородной кислоты – 70,9 ккал/моль. Она является мощным взрывчатым веществом с  $Q_v=68,45$  ккал/моль= $1592$  ккал/кг ( $6665$  кДж/кг,  $286,5$  кДж/моль), разлагающимся при взрыве по уравнению



с выделением 1042 л/кг газообразных продуктов.

Скорость детонации безводной азотистоводородной кислоты 8100 м/с, 80%-ного водного раствора – 7300 м/с.

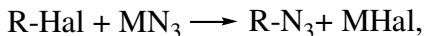
### **4.1.1. Методы получения азидов**

Основными методами получения азидосоединений являются:

- 1) нуклеофильное замещение подвижного атома галогена на азидогруппу;
- 2) синтез азидов из гидразинопроизводных;
- 3) синтез азидов превращением диазосоединений;
- 4) присоединение азотисто-водородной кислоты по активированной двойной связи.

#### **4.1.1.1. Нуклеофильное замещение подвижного атома галогена азидогруппой.**

Метод пригоден для получения алифатических, ароматических соединений и их функциональных производных (нитро-, amino-, нитрило-, гидразино- и других) по реакции



M=щелочной металл; R=Alk, Ar, Ac и другие.

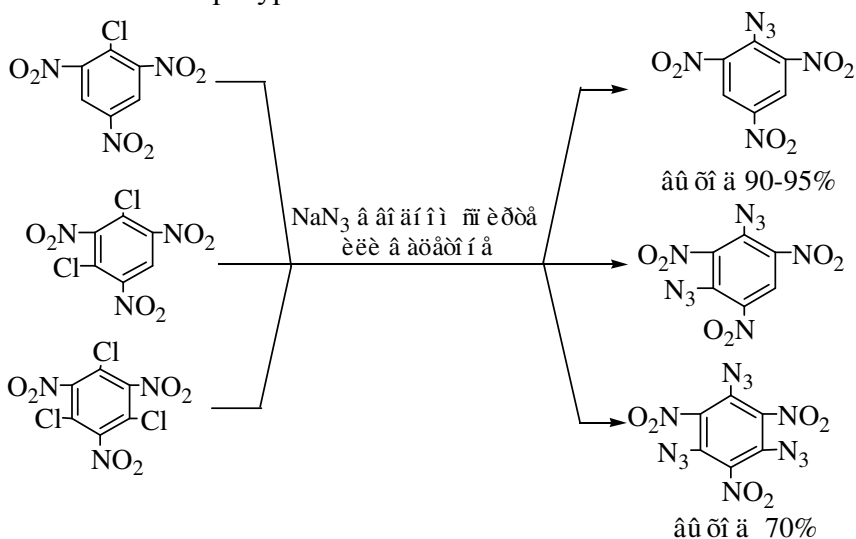


Реакция нуклеофильного замещения обычно проводится в растворах водного спирта или ацетона. Однако реакционная способность нуклеофила (азид-аниона) повышается за счет применения диполярных апротонных растворителей (диметилсульфоксида, диметилформамида).

Из производных азидов практический интерес как потенциальные энергоемкие соединения представляют азиды карбо- и гетероциклических ароматических соединений.

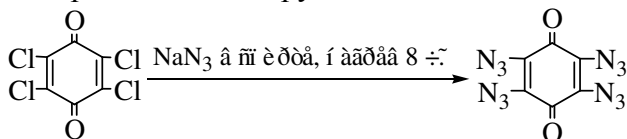
В качестве субстратов в этих реакциях с успехом используются хлорнитропроизводные, в которых под влиянием нитрогрупп хлор приобретает (см. книгу I «ХЭС», гл. 3) высокую реакционную способность и легко замещается на азидную группу по реакции активированного нуклеофильного замещения.

Так, моно-, ди- и трихлор-2,4,6-тринитробензолы реагируют с растворами азидата натрия в водном спирте или ацетоне при комнатной температуре:

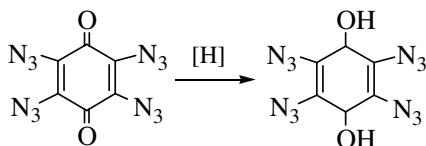


Полученные тринитроазидопроизводные бензола являются стойкими при хранении на воздухе и в воде продуктами. Например, триазидотринитробензол не изменяет своих свойств при трехлетнем хранении под водой. Все они не взаимодействуют с влагой воздуха, не гигроскопичны.

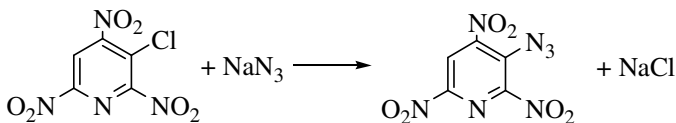
Подобно хлорнитробензолам проходит нуклеофильное замещение в тетрахлорбензохиноне, в котором атомы хлора активированы карбонильными группами:



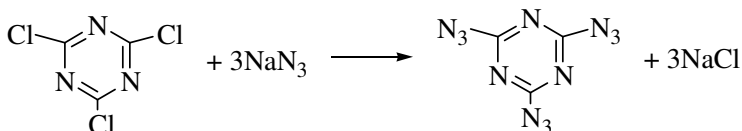
Полученный тетраазид, в отличие от рассмотренных азидотринитробензолов, на воздухе быстро разлагается. При восстановлении мягкими восстановителями превращается в тетраазидгидрохинон:



В реакцию с азидом натрия легко вступают и гетероциклические хлорпроизводные с активированным атомом хлора. Например, 3-хлор-2,4,6-тринитропиридин гладко реагирует в спиртовом растворе с  $\text{NaN}_3$ :

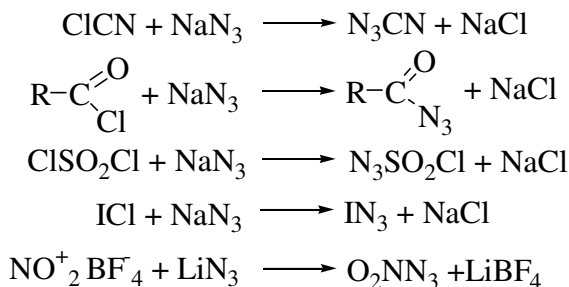


С симм-трихлортриазином (цианурхлоридом) реакция идет в водной среде с выходом 90%, а в водно-ацетоновой – с выходом 95% 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина:



Вещество имеет  $T_{\text{пл}}=91^\circ\text{C}$ . Плавится без разложения, в расплавленном триазиде легко растворяются различные ВВ, образуя не расслаивающуюся при охлаждении смесь.

При наличии в субстрате подвижного атома хлора или иной легко удаляемой группы путем нуклеофильного замещения можно получить нитрильные ацильные, сульфанильные и другие азидопроизводные:

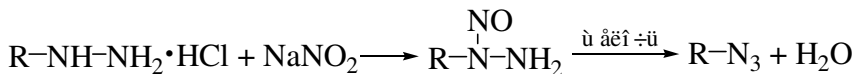


#### 4.1.1.2. Синтез азидов из гидразиновых производных

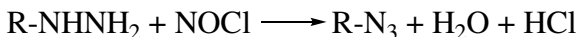
При взаимодействии азотистой кислоты с производными гидразина происходит образование соответствующего азида:



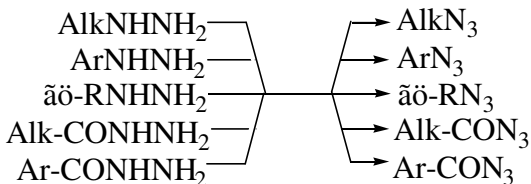
Более удобным является применение в этой реакции солей гидразинового производного и нитрита натрия. Так, обрабатывая солянокислый фенилгидразин нитритом натрия, получаем фенилазид. Реакция проходит через образование промежуточного соединения, представляющего собой нитрозопроизводное, которое при действии разбавленного раствора щелочи переходит в азид:



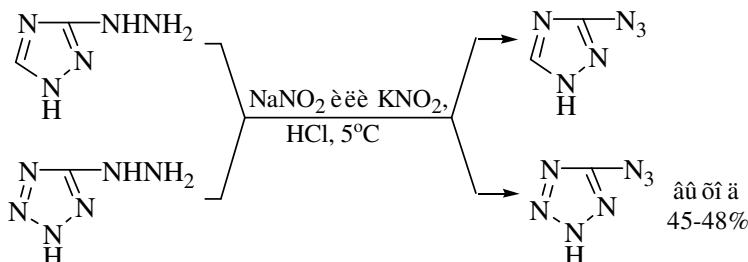
Образование промежуточного соединения удается избежать, если вместо нитрита используется хлористый нитрозил:



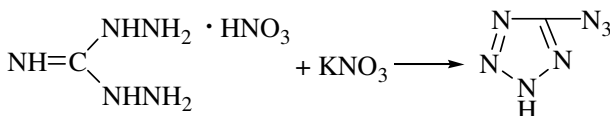
В качестве исходных соединений могут быть использованы гидразиновые производные алифатического, ароматического, гетероциклического характера, а также гидразиды карбоновых кислот.



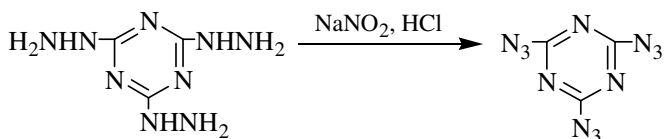
По реакции превращения гидразиногруппы в азидную при действии нитритов натрия и калия были получены азидо-производные три- и тетразолов, представляющие интерес как высокоазотные добавки для ракетных топлив (в азидотетразоле 88,3% азота).



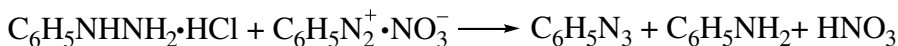
Азидотетразол получается также из азотнокислого диаминогуанидина при действии нитрита калия в уксусной кислоте при выдержке реакционной массы в течение дня при 0°C.



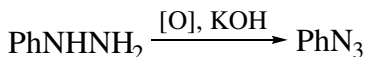
1,3,5-Тригидразидтриазин при обработке нитритом натрия (3 моля) в растворе соляной кислоты с хорошим выходом превращается в 1,3,5-триазидтриазина:



Интересной является реакция взаимодействия арилгидразина с арилдiazоний нитратом или сульфатом. Так, при смешивании в воде хлористоводородного фенилгидразина с азотнокислым диазобензолом происходит взаимодействие с образованием азиды и амина по схеме:

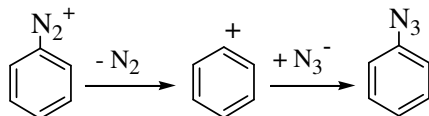


В ряде работ было показано, что азидная группа образуется при мягком окислении гидразинного фрагмента. В качестве окислителей нашли применение окись ртути, йод, а также перекись водорода:

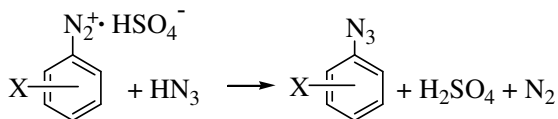


#### 4.1.1.3. Синтез азидов превращением диазосоединений

Один из общих методов получения арил- и гетерилазидов основывается на разложении солей диазония. По сути это реакция Зандмейера, заключающаяся в разложении диазосоединения при нагревании с выделением азота и образованием карбокатиона, который далее вступает в реакцию с анионом, присутствующим в реакционной среде. Если в роли аниона выступает азиданион, то реакция завершается образованием азиды по схеме:

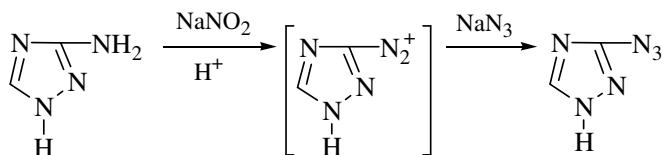


Этим методом в разбавленной серной кислоте при взаимодействии с азидом натрия или азотистоводородной кислотой из замещенных арилдiazосоединений получают соответствующие азиды:



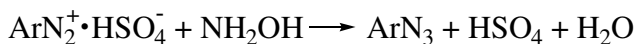
X=NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>OH, Ac, Hal и другие группы.

Через соль диазония был синтезирован 3-азидо-2,4,6-триазол. В качестве исходного в этом случае использовался 3-аминотриазол, который диазотировался, и образовавшееся диазосоединение без выделения из реакционной массы превращалось в азид:



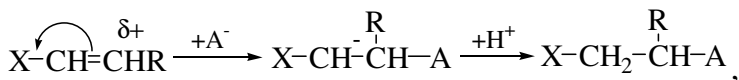
Выделение диазосоединения не проводится в связи с крайней взрывоопасностью гетерилдиазосоединений. Например, 5-диазотетразол, с которым проводятся работы при получении 5-азидотетразола, позволяет работать с водным раствором концентрации не более 2-3%. При концентрации 6-7% соли диазония в воде происходит самопроизвольный взрыв даже при хранении при 0°С.

Образованием азидов завершается реакция взаимодействия солей диазония с гидроксиламином в водной среде в присутствии соды:



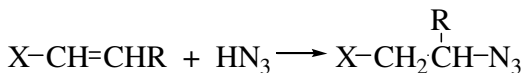
#### 4.1.1.4. Получение азидов из непредельных соединений

Известно, что двойная связь, активированная какой-либо электроноакцепторной группой, подвергается поляризации и приобретает способность присоединять различные реагенты:

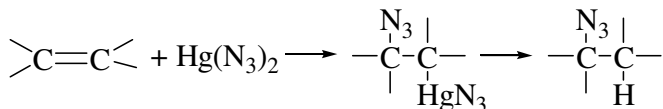


где X – нитрогруппа, карбоксил, карбонил, сульфогруппа и другие; A – нуклеофильные реагенты (анионы кислот, галогены, гидроксил, алкоксил, амины). R=Alk, Ar, гетерил.

При использовании в качестве реагента азотисто-водородной кислоты реакция завершается образованием соответствующего азида:



К реакции присоединения азотистоводородной кислоты по двойной связи с образованием азида можно отнести также реакцию взаимодействия олефинов с азидом ртути, которая описывается уравнением



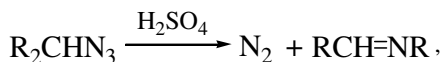
#### 4.1.2. Химические свойства азидов

Азиды являются активными химическими веществами и вступают в разнообразные реакции превращения, связанные с участием азидной группы.

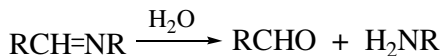
##### 4.1.2.1. Взаимодействие с минеральными кислотами и щелочами

Концентрированная серная кислота вызывает бурное разложение алкилазидов, часто завершающееся взрывом. При обработке алкилазидов в мягких условиях водной серной кислотой

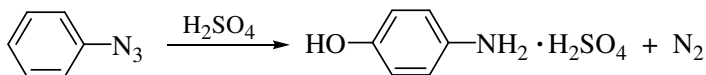
происходит выброс (выделение) азота и образование альдиминов и кетиминов:



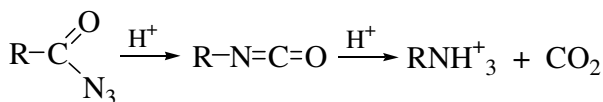
Образовавшийся альдимин при действии воды, которая присутствует в реакционной среде, гидролизуется до соответствующих альдегида и амина:



С ароматическими азидами концентрированная серная кислота (d=1,84) также реагирует с взрывом. При переходе к водной серной кислоте может быть проведена реакция, в результате которой образуется парагидроксианилин:



Ацилазиды при действии кислот перегруппировываются изоцианаты, которые в условиях реакции претерпевают гидролиз и декарбосилирование:

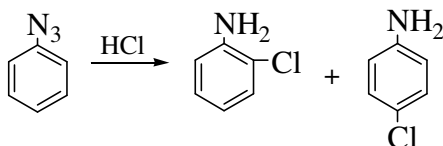


Азотная кислота удельного веса не более 1,4 (67% концентрации) нитрует арилазиды. Причем азидная группа проявляет себя при нитровании как электроноакцепторный заместитель, снижая реакционную способность. Однако по ориентационной способности она относится к заместителям первого рода, направляя электрофильный реагент в орто- и параположения. (Наблюдается картина, аналогичная действию хлора в ароматическом ядре при нитровании: снижается реакционная способность, сохраняется ортопараориентация.)



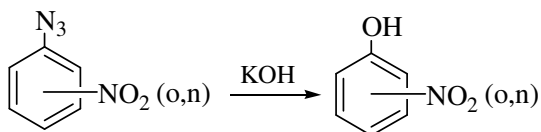
С концентрированной азотной кислотой наблюдается бурная реакция, часто завершающаяся взрывом.

С соляной кислотой арилазиды реагируют с переходом азидной группы в аминную. Одновременно происходит хлорирование ядра. Так, фенилазид в этой реакции образует смесь орто- и параклоранилинов:

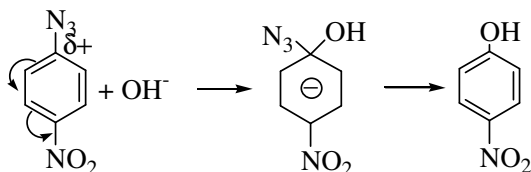


К щелочам азиды проявляют большую устойчивость, нежели к кислотам. Причём алкилазиды наиболее стойки. Даже крепкие щелочные растворы не разрушают многие алкилазиды.

Легче происходит щелочной гидролиз с активированными ароматическими азидами. Так, гидроокись калия легко превращает орто- и паранитрофенилазиды в соответствующие фенолы:

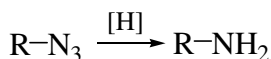


Объясняется большая реакционная способность тем, что нитрогруппа в орто- или параположении взаимодействует с ароматическим ядром по сопряженному механизму, приводя к возникновению дробного положительного заряда на несущем азидогруппу углероде ядра, облегчая тем самым атому нуклеофильного реагента:



### 4.1.2.2. Восстановление азидогруппы

Азидогруппа легко восстанавливается различными восстановителями до аминогруппы:

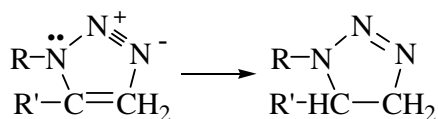


В качестве восстановителей могут использоваться различные химические восстановители кислого (цинк + уксусная кислота, олово + соляная кислота, цинк + серная кислота), щелочного и нейтрального характера (гидрид лития, металлический натрий в спирте, амальгама алюминия во влажном эфире, сульфиды натрия, аммония, хлористый титан, хлористое олово, гидразин и др.) Хорошие результаты получаются и при каталитическом восстановлении на платине и палладию.

### 4.1.2.3. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов

Азиды относятся к семейству 1,3-диполярных реагентов, которые вступают в реакцию с ненасыщенными углеводородами.

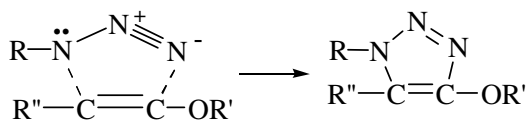
Взаимодействие с олефинами проходит согласно схеме:



где R, R'=Alk, Ar, гетероциклы, функциональные производные указанных радикалов.

В результате реакции образуются с хорошим выходом производное триазиолина.

При использовании углеводорода с тройной связью реакция завершается получением производных триазола:



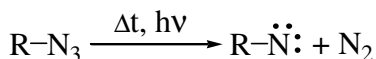
#### 4.1.2.4. Фотолиз и термолиз азидов

При действии на азиды ультрафиолетового облучения или тепла происходят различные внутри- и межмолекулярные превращения азидов вплоть до деструкции молекулы. При комнатной температуре метил-, этилазиды устойчивы.

При быстром нагреве их наблюдается взрывное разложение. При медленном разложении происходит выделение азота, азотистоводородной кислоты, алкиламинов и углеводорода.

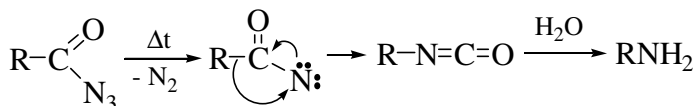
Арилазиды более устойчивы к воздействию тепла по сравнению с алкилазидами. Так, большинство арилазидов начинают интенсивно разлагаться при 150-200°C. Наличие в ортоположении к азидогруппе функциональных заместителей снижает стойкость.

Ацилазиды являются наименее стойкими соединениями. Реакция пиролиза и фотолиза азидов идет с выделением азота:



Образовавшееся после отщепления азота соединение представляет собой нитрен, имеющий весьма высокую реакционную способность и, как правило, подвергающийся быстрому превращению.

Например, азиды карбоновых кислот при термовоздействии превращаются в ацилнитрены, которые перегруппировываются в изоцианат (перегруппировка Курциуса) и далее при воздействии воды – в амин, имеющий в углеводородном радикале на один углерод меньше в сравнении с исходным соединением.

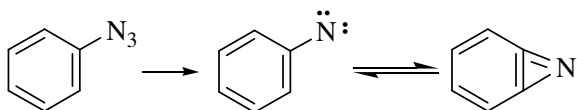


Этот путь превращения с использованием перегруппировки Курциуса находит широкое применение препаративной практике при получении аминов из карбоновых кислот

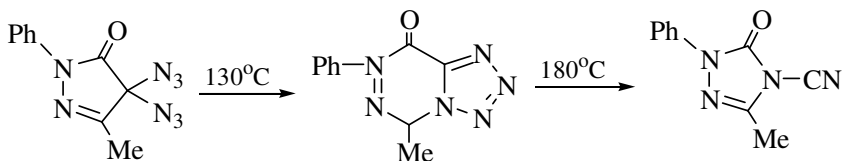
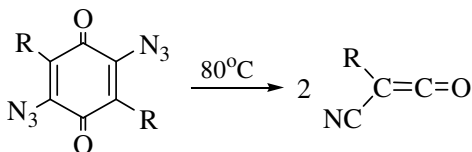
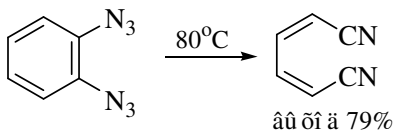
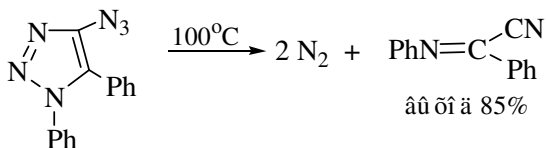


и далее по ранее приведенной схеме.

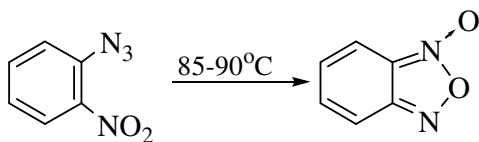
Ароматические азиды при фото- и термовоздействии также отщепляют азот, превращаясь в нитрен, который находится в равновесии с азирином:



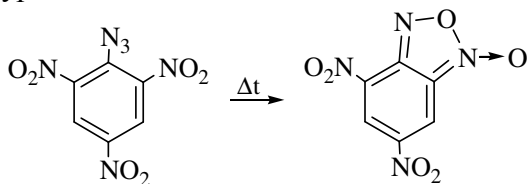
Отщепление молекулы азота от азидной группы иногда вызывает при фотолизе и термоллизе более глубокие превращения, приводящие к деструкции молекулы:



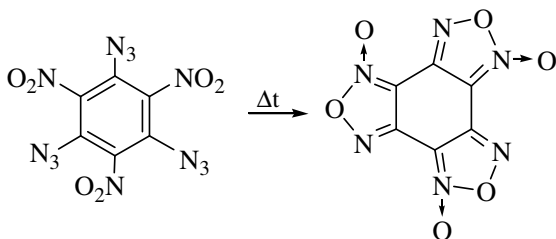
Интересной является реакция термоллиза ортонитроазидо-бензолов. Так, ортофенилазид при нагревании при 85-90°C превращается в бензофуроксан:



Подобным образом реагирует пикрилизид с образованием динитробензофуроксана:

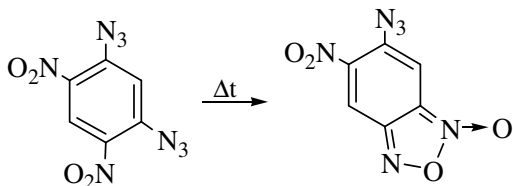


Симметричнонитротриазидобензол превращается в бензотрифуроксан:



При использовании в качестве исходного соединения 1,3-дiazидо-4,6-динитробензола

Реакция циклизации проходит только по одной паре азид – нитрогруппа. Второе кольцо не образуется по причине структурных препятствий:



Реакция термоциклизации ортонитроазидопроизводных бензола является одним из препаративных методов получения бензофуроксанов.

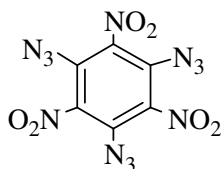
### 4.1.3 Азиды как энергоемкие соединения

В предыдущих разделах рассмотрены алкил-, арил-, гетерил-, ацилазиды. Алкилазиды с малой молекулярной массой и ацилазиды не представляют интереса как потенциальные ВВ из-за высокой чувствительности и низкой стабильности.

Наличие азидной группы в молекуле является признаком взрывчатости соединения, особенно если содержание азидного азота превышает 25%. Азиды являются весьма чувствительными веществами к различным возбуждающим импульсам. Они взрываются при быстром нагревании, при действии некоторых химических веществ (например, сильных минеральных кислот). Особенно опасны азиды с низкой молекулярной массой, которые способны самопроизвольно взрываться при хранении.

Высокая чувствительность к возбуждающему импульсу определила область применения азидов как инициирующих взрывчатых веществ.

В качестве ИВВ из арилазидов прошел тщательное изучение симмтринитротриазидобензол:



Вещество имеет  $T_{пл}=131^{\circ}\text{C}$ , плотность  $\rho=1,80\text{ г/см}^3$ . Устойчиво к гидролизу. После трехлетнего хранения под водой не изменил своих свойств.

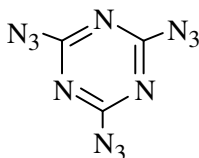
Тринитротриазидобензол имеет отрицательную теплоту образования, равную  $-272\text{ ккал/моль}$ ,  $-810\text{ ккал/кг}$  (ТНБ соответственно  $+5$  и  $+23,5$ ).

Скорость детонации при плотности  $1,72\text{ г/см}^3$  составляет  $8100\text{ м/с}$  (ТЭН при  $\rho=1,62/\text{см}^3$   $8400\text{ м/с}$ ; азид свинца и гремучая ртуть при плотности монокристалла имеют  $D = 5050-5100\text{ м/с}$ ). Сравнение выноса массы свинца из пластины толщиной  $7\text{ мм}$  при подрыве  $1\text{ г}$  ВВ показывает, что мощность триазидо-ТНБ (вынос

3,5г) сравнима с гексогеном и ТЭН (вынос 3,3 и 3,4 соответственно). По чувствительности к механическим воздействиям занимает промежуточное положение между гремучей ртутью и азидом свинца.

Высокие энергетические показатели триазидо-ТНБ определяют высокую иницирующую способность. Иницирующие ВВ органического характера (не содержащие атомы тяжелых металлов) имеют ряд преимуществ перед солевыми ИВВ. Они экологически более безопасны (при взрыве не выделяют ядовитые тяжелые металлы), обладают повышенной иницирующей способностью (скорость детонации приблизительно на 3000 м/с выше штатных ИВВ). Однако самостоятельного значения как ИВВ триазидотринитробензол не получил. По-видимому, одной из причин этого является сложный метод получения.

Другим азидосоединением заслуживающим внимания как иницирующее ВВ является циануртриазид (2,4,6-триазидотриазин):



Плавится без разложения при  $T=94^{\circ}\text{C}$ , имеет плотность  $\rho=1,71 \text{ г/м}^3$

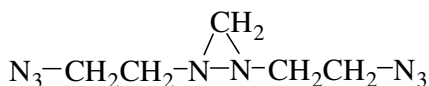
$Q_{\text{обр}} = -219 \text{ ккал/моль} = -1073 \text{ ккал/кг}$  и  $Q_{\text{в}} = 1140 \text{ ккал/кг}$ ,  $234 \text{ ккал/моль}$

При нагревании до  $170-180^{\circ}\text{C}$  взрывается. Чувствительность к удару на уровне штатных ИВВ. По иницирующей способности гораздо сильнее азид свинца и гремучей ртути, что объясняется высокой скоростью детонации, равной  $8000-8100 \text{ м/с}$  при  $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$ .

Как следует из приведенных энергетических данных рассмотренные азидопроизводные, они характеризуются значительными отрицательными теплотами образования. Вещества с такими энергетическими характеристиками, а также с учетом

высокого процента азота в молекуле представляют интерес компоненты ракетного топлива. Произведенные поисковые работы по получению таких соединений привели к синтезу ряда продуктов, рекомендованных как высокоэнергетические азотсодержащие компоненты ракетного топлива.

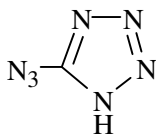
Обращает на себя внимание соединение 1,2-бис(2-азидоэтил)диазиридин:



Вещество имеет низкую теплоту образования (-198 ккал/моль, -1000 ккал/кг) за счет вклада энергии двух азидных фрагментов и одного диазиридинового цикла, а так же характеризуется высоким содержанием азота, достигающим 61,5%. Оно превосходит по энергетическим показателям используемый в ЖРД в качестве горючего несимм-диметилгидразин и, кроме того, не обладает высокой токсичностью, свойственной диметилгидразину.

Азиды три- и тетразола являются соединениями с высоким содержанием азота. В этих структурах энергетические показатели определяются суммарным вкладом азидного фрагмента и азотсодержащего цикла. Одновременно эти соединения имеют и высокое содержание азота, которое в 3-азидо-1,2,4-триазоле составляет 76,4%, в 5-азидотетразоле – 88,3%.

Теплота образования 5-азидотетразола равна -184 ккал/моль (-1657 ккал/кг).



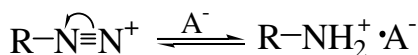
Естественно, сочетание таких характеристик пробудило высокий интерес к этому соединению. Однако наличие кислотной вторичной аминной группы и в азидотриазоле, и в азидотетразоле ограничивает возможности их применения. Избежать этого можно переводом их в солевые или алкил производные по вторичной аминной группе.



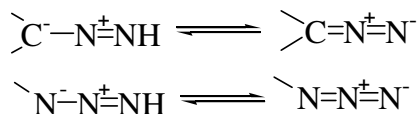
Необходимо отметить, что азидопроизводные высокоазотистых циклических соединений обладают чувствительностью к возбуждающим импульсам на уровне инициирующих взрывчатых веществ и перспектива применения их в качестве компонентов РТ связана со значительными неудобствами.

## 4.2. Диазосоединения

Диазосоединениями называются химические вещества с азотистой группой ( $-\text{N}^+\text{H}_2$ ), которая несет положительный заряд. Наличие положительного заряда на диазогруппе обеспечивает образование солей диазония с анионами кислот:



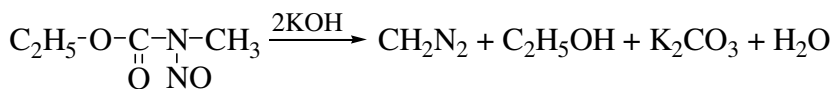
Диазосоединения обладают определенным формальным и химическим сходством с азидами. Во-первых, это выражается в строении этих групп:



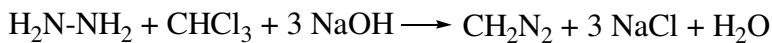
Во-вторых, и та, и другая группы легко выделяют молекулу азота. Причем реакция идет так интенсивно, что сопровождается взрывом. В-третьих, азиды и диазосоединения имеют сходство в спектрах молекул.

Известны алифатические и ароматические диазосоединения.

Простейшим алифатическим диазосоединением является диазометан, получаемый разложением щелочью нитрозометилуретана:



или действием хлороформа и едкого натра на гидразин:



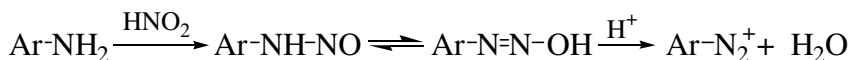
Диазометан является прекрасным метилирующим средством, позволяющим провести метилирование заменой даже такого малоактивного атома, каковым является водород в углеводородной алифатической цепи. Диазометан представляет собой весьма нестабильный, очень ядовитый газ ( $T_{\text{кип}}$  около  $0^\circ\text{C}$ ). Работа с диазометаном возможна только с его низкоконцентрированными растворами.

Аналогично диазометану, диазоалканы с низким молекулярным весом нестабильны и работа с ними представляет большую опасность. Не удалось выделить диазоалканы в виде диазониевых солей

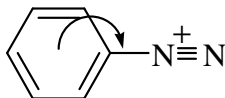


Они спонтанно разлагаются при попытке выделения их из раствора.

Более стабильными по сравнению с алифатическими являются ароматические диазосоединения, которые получают диазотированием первичных ароматических аминов азотистой водородной кислотой:



Установленная различными методами структура диазосоединений представляется формулой:



В ней отражаются свойства диазосоединений:

- троевязанность атомов азота;
- наличие сопряжения между ароматическим ядром и атомом азота;

– расположение положительного заряда на обоих атомах диазогруппы.

Свободные диазосоединения характеризуются малой стойкостью, высокой взрывчатостью, и для снижения этих отрицательных свойств переводятся в соли диазония, которые достаточно стабильны, чтобы использовать их в свободном виде. Соли диазония имеют структуру:



Сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. п.) дают более устойчивые соли, которые можно выделить, хранить и, при определенном соблюдении мер безопасности, проводить работы. Однако всегда следует иметь в виду, что большинство солей весьма взрывоопасны, и работать с ними желательно в растворах, без выделения из реакционной массы.

Наиболее интересными в качестве энергоемких соединений являются нитраты и перхлораты диазония.

На основании рентгеноструктурного анализа солей диазония утверждается, что катион соли представляет собой плоскую структуру с двумя линейно расположенными атомами азота, связанными тройной связью. Анион расположен на одинаковом расстоянии от обоих азотных атомов, что свидетельствует об одинаковых по величине положительных зарядах на атомах азота.

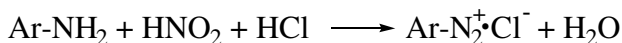
Диазосоединения в химии имеют очень большое значение, так как являются исходными материалами для получения веществ с самыми разнообразными функциями и лежат в основе большого класса азокрасителей.

Кроме того, соли диазосоединений были рекомендованы в свое время как энергоемкие соединения со свойствами инициирующих взрывчатых веществ. Однако по ряду причин они не получили в то время практического применения. В последние годы исследования по применению диазониевых солей как ИВВ, проводимые на новом уровне (главным образом на кафедре ХТОСА КГТУ), позволили найти соединения с приемлемыми для

промышленного получения и применения свойствами, явились основой ряда одобренных промышленностью воспламенительных и детонационных составов и проходят стадию внедрения в производство.

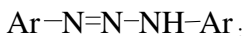
### 4.2.1. Пути получения солей диазония

Основным методом получения солей ароматических диазосоединений является реакция диазотирования, суть которой сводится к обработке в растворе минеральной кислоты первичного ароматического амина азотистой кислотой, образующейся из нитрита щелочного металла при взаимодействии с минеральной кислотой.



При проведении реакции диазотирования необходимо соблюдать следующие условия:

- использовать эквивалентное количество нитрита и амина;
- минеральная кислота должна быть в избытке (не менее 2–2,5 эквивалентов), так как при меньшем количестве кислоты реакция частично идет с образованием диазоаминосоединения:



– в связи с неустойчивостью солей диазония реакцию необходимо проводить при низких температурах (от  $-10^\circ\text{C}$  до комнатной температуры).

Таким путем легко получается из анилина хлористый диазоний, который растворен в реакционной массе.

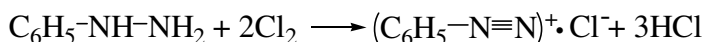
Как правило, стараются для дальнейших превращений использовать соль без ее выделения из раствора.

Ароматические амины с пониженной основностью (нитроанилины) не удастся получить в водных средах (например, в соляной кислоте, представляющей раствор  $\text{HCl}$  в воде максимальной концентрации 40%). Получение солей диазония в

этом случае проводят в концентрированной серной кислоте, а нитрит натрия добавляют в твердом состоянии.

Для получения диазониевых солей в твердом состоянии соль амина суспензируют или растворяют вместе с сильной кислотой в ледяной уксусной кислоте. Затем на холоду прибавляют эфир азотистой кислоты – этил- или амилнитрит. Диазониевая соль осаждается эфиром.

Другим методом получения твердых диазониевых солей является обработка фенилгидразина хлором в спиртовом растворе при  $-80^{\circ}\text{C}$ .

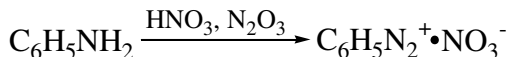


Некоторые диазониевые соли трудно растворяются в воде, и поэтому их можно легко выделить в твердом состоянии. К таким солям относятся перхлораты диазония. При работе с твердыми солями диазония необходимо помнить о их высокой взрывчатости и работы проводить с крайней осторожностью.

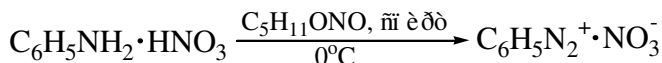
Из диазониевых солей для целей синтеза энергоемких соединений наиболее интересными являются нитраты и перхлораты диазония. В связи с этим кратко остановимся на особенностях получения этих соединений.

#### 4.2.1.1. Синтез нитратов арилдиазония

При получении нитрата фенилдиазония проводится реакция диазотирования анилина, однако методика эксперимента имеет некоторые особенности. Так, одна из методик сводится к пропусканию через раствор анилина в 40% азотной кислоте паров триоксида диазота при нулевой температуре:

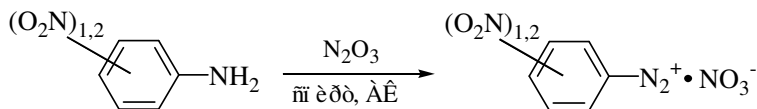


Почти с количественным выходом фенилдиазонитрат получается при взаимодействии в спиртовом растворе азотнокислого анилина с амилнитритом при охлаждении льдом:



Соль легко растворяется в воде, трудно – в спирте, почти нерастворима в эфире, бензоле. Имеет  $Q_v = 687,7$  ккал/моль,  $\rho = 1,37$  г/см<sup>3</sup>. Может храниться при комнатной температуре длительное время без разложения. Обладает очень высокой чувствительностью к механическим воздействиям, что полностью исключает возможность ее применения.

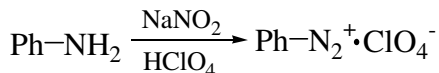
Нитраты 4-нитро- и 2,4-динитрофенилдиазосоединений получают обработкой оксидом азота ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) при температуре 8–12 °С соответственно нитроанилина в растворе спирта с азотной кислотой (плотности 1,3).



4-Нитрофенилдиазоний нитрат выделяется в кристаллическом виде при добавлении в реакционную массу эфира, а 2,4-динитропроизводное самопроизвольно выкристаллизовывается после завершения реакции (40–45 мин).

#### 4.2.1.2. Синтез перхлоратов арилдиазосоединений

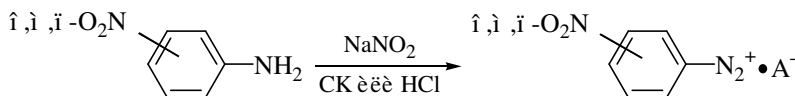
Впервые перхлорат фенилдиазония получен из анилина диазотированием нитритом натрия в 20% хлорной кислоте:



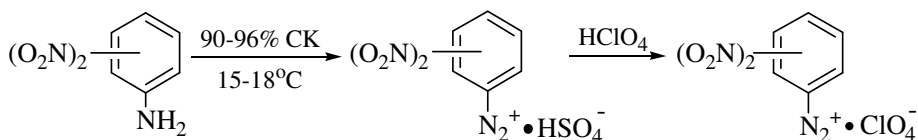
или из солянокислого диазобензола при действии 10%  $\text{HClO}_4$ . За счет малой растворимости перхлоратов диазония в воде происходит высаживание белых кристаллов перхлората фенилдиазония. Это вещество является крайне чувствительным. Оно способно взрываться от удара или трения даже во влажном состоянии. Вообще перхлораты диазосоединений, полученных из анилина, орто- и паранитроанилина в высушенном виде даже при

легком ударе деревянным пестиком взрываются с громадной силой. Более устойчивым является метанитропроизводное.

Общим методом получения перхлоратов орто-, мета-, паранитрофенилдиазония является диазотирование мононитроанилинов нитритом натрия в среде серной кислоты или соляной кислоты с последующим добавлением хлорной кислоты:

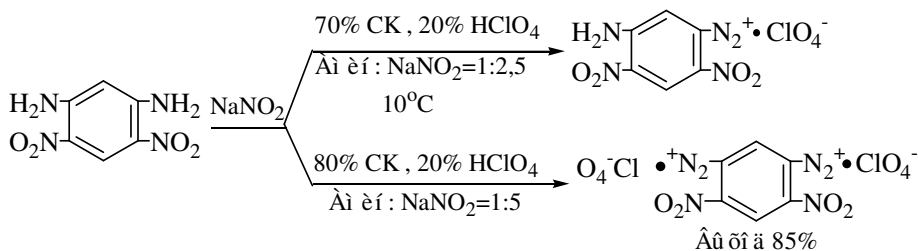


2,4-, 2,6-, 2,5-Динитроанилины в среде соляной кислоты не диазотируются. Диазотирование удается провести в 90–96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 15–18°C. Выход перхлората при этом составляет 80–90%.



2,4,6-Тринитроанилины труднее вступают в реакцию. Положительные результаты получаются при проведении реакции диазотирования в 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при значительном избытке  $\text{NaNO}_2$  и хлорной кислоты.

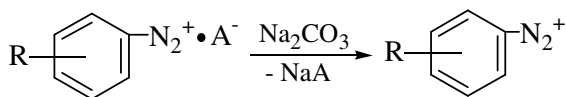
В реакцию диазотирования вступают и ароматические диамины. Так, 1,3-диамино-4,6-динитробензол диазотируется в зависимости от условий по одной или обоим аминным группам:



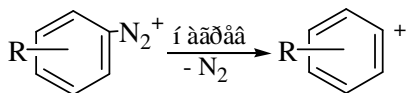




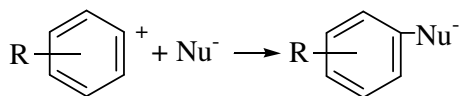
– при обработке кислого раствора соли диазония на холоду карбонатом калия или натрия получается раствор свободного диазосоединения:



– образовавшееся свободное диазосоединение при нагревании выделяет азот и превращается в соответствующий карбкатион:



– при введении в реакцию массу вещества, которое диссоциирует с образованием нуклеофильной частицы  $\text{Nu}^-$ , проходит присоединение нуклеофила к карбкатиону:



В качестве  $\text{Nu}^-$  могут выступать разнообразные анионы:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{NR}_2^-$ ,  $\text{NHR}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  и ряд других частиц.

При отсутствии заместителя в ядре или при наличии электронодонорного заместителя для проведения реакции требуется введение катализатора в виде медной соли галоидоводородной кислоты или медного порошка. Электронно-акцепторные заместители (нитро-, карбокси-, карбонильная группы и им подобные) облегчают протекание реакции, и не требуется применение катализатора.

#### 4.2.2.2. Присоединение диазосоединений по двойной связи

Некоторые соли диазония, в частности хлористый фенилдиазоний, присоединяются по двойной активированной связи. Активация происходит под влиянием  $\alpha$ -расположенных к этиле-

новой связи таких электроноакцепторных групп, как NO<sub>2</sub>, CN, COOR и т. п.:

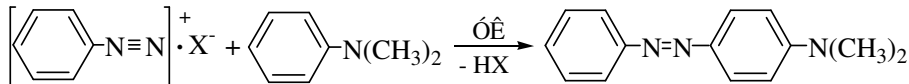
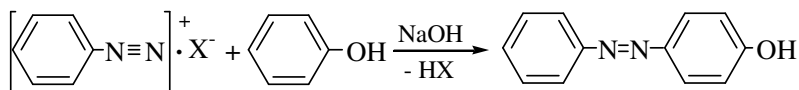


Реакция лучше протекает в присутствии уксусно-кислого натрия.

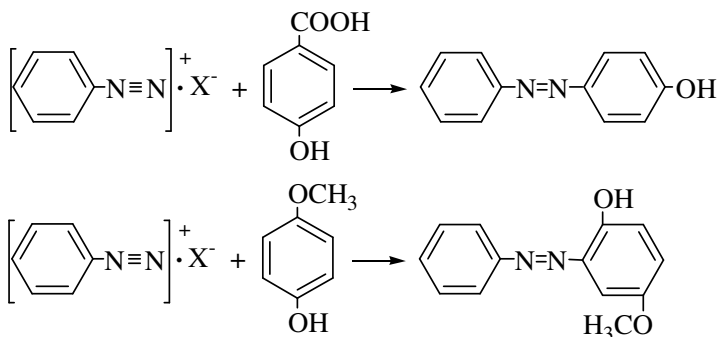
#### 4.2.2.3. Реакции сочетания диазосоединений

Реакции сочетания весьма разнообразны и широко применяются в синтезах азокрасителей. Взаимодействие идет без разрушения диазогруппы.

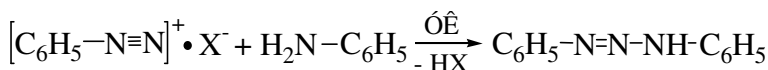
Диазониевые соли реагируют мгновенно в разбавленном водном растворе на холоду (0–5 °С) с фенолами и ароматическими аминами, превращаясь в азосоединения:



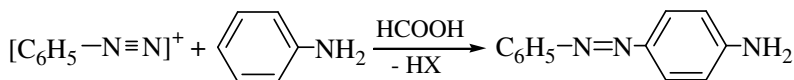
Фенолы и третичные амины сочетаются практически только в пара-положение. Если это положение занято группами COOH или SO<sub>3</sub>H, то эти группы отщепляются. Если оно занято группой H<sub>3</sub>CO, то сочетание проходит по орто-положению:



Некоторые первичные амины, например, анилин, взаимодействуют с диазосоединениями по азоту аминогруппы, образуя диазоаминобензол:



Если реакция анилина с диазониевой солью проводится в более кислой среде, чем уксусно-кислый раствор (например, в муравьиной кислоте), то сочетание происходит в ядре по параположению:



### 4.2.3. Диазосоединения как экологически безопасные инициирующие взрывчатые вещества

В настоящее время в промышленной и любительской охоте, при проведении боевых военных операций, в различных спортивных мероприятиях, в строительстве в год выстреливаются миллиарды патронов, каждый из которых имеет воспламенительный заряд с компонентом в виде инициирующего ВВ. Кроме того, в мире ежедневно проводятся тысячи взрывов ВВ в горнодобывающей промышленности, строительстве, детонационное возбуждение которых также осуществляется с помощью инициирующих ВВ. В

отличие от бризантных, инициирующие ВВ должны обладать способностью возбуждаться от простого импульса (тепла, луча огня, удара, трения, накола и др.) и иметь очень малый период перехода от горения к детонационному разложению с максимальными, присущими данному ИВВ, детонационными параметрами (скорость детонации, давление во фронте детонационной волны, температура взрыва). В практике применения взрывчатых материалов широкое использование нашли три инициирующих ВВ. Это – гремучая ртуть  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ , открытая в 1860 г. Говардом, азид свинца  $\text{PbN}_6$ , полученный Курциусом в 1891 г. и тринитрорезорцинат свинца (ТНРС)  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , применяемый с первого десятилетия XX в.

В последние годы как термостойкие инициирующие ВВ были разработаны и внедрены в производство еще два ИВВ: азид кадмия  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  (каф. ХТОСА Казанского ГТУ) и азид таллия  $\text{TlN}_3$  (каф. ХТОСА Самарского ГТУ).

Кроме указанных находят ограниченное применение вспомогательные инициирующие ВВ (тетразен, гексаметилентрипероксид и др.), которые способствуют повышению восприимчивости к определенным видам возбуждающего импульса.

В табл. 4.2. приведены свойства основных инициирующих ВВ, применяемых в промышленности.

**Таблица 4.2.** Свойства инициирующих взрывчатых веществ.

Взрывчатое вещество	$T_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Д, м/с	Содержание металла, %	Чувств. к лучу огня, см НП–ВП	Предельная стойк., $^\circ\text{C}$	Минимальный заряд, г	
							ТНТ	Тетрил
Азид свинца	320	4,73	5100	71,8	3–17	220	0,09	0,015
Азид кадмия	305	3,2	5570	57,2	5–16	300	0,02	0,005
Азид таллия	405	5,74	3200	65,9	2–10	300	0,35	0,1
ТНРС	275	3,08	5200	58,1	8–24	–	–	–
Гремучая ртуть	170	4,42	5050	70,4	3–10	–	0,36	0,29

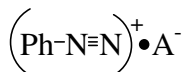
Из таблицы видно, что все применяемые ИВВ содержат большое количество металла. Причем, все металлы характеризуются высокой токсичностью, мутагенностью и канцерогенностью. Если принять во внимание, что только в результате стрельбы из стрелкового оружия в год в окружающую среду выбрасывается 1,5–2,0 тыс. тонн тяжелых металлов при сгорании ИВВ, то становится понятной серьезная обеспокоенность в связи с использованием веществ, наносящих такой непоправимый вред всему живому на планете.

В связи с этим сегодня во всех развитых странах проводятся интенсивные поиски иницирующих ВВ, не имеющих таких пагубных последствий применения. Одной из областей поиска экологически безопасных (или менее опасных) ИВВ явились исследования производных ароматических diazosоединений.

Высокая восприимчивость к различным возбуждающим импульсам и детонационная способность были установлены исследователями уже на первых этапах работы с diazosоединениями. Причем выявлена крайне высокая чувствительность к механическим воздействиям явилась приговором о непригодности их для практического использования.

Новый виток исследований, направленный на установление зависимости строение – свойства, привел к обнадеживающим перспективам практического применения некоторых соединений этого класса в качестве иницирующих ВВ.

Первой задачей исследований было выявление зависимости свойств фенилдиазониевых солей от строения и характера аниона. Diazониевые соли имеют два ионносвязанных фрагмента: органический, несущий положительный заряд, и отрицательно заряженный фрагмент, представляющий анион минеральной кислоты:



Выбрав неизменный по составу и структуре органический фрагмент и изменяя только характер аниона, можно установить его влияние на свойства diaзониевой соли.

В качестве количественной характеристики аниона использовался показатель сродства аниона к протону ( $\Pi$ ), значения которого для различных анионов представлены в табл. 4.3.

**Таблица 4.3.** Величина сродства аниона к протону

Анион	$\text{NO}_3^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{BF}_4^-$	$\text{ClO}_4^-$
Величина $\Pi$ , ккал/моль	365	335	333	323	306	292	281	274

Выявленная зависимость между стойкостью diaзониевой соли и величиной  $\Pi$  показала, что существует отличная обратно пропорциональная корреляция между стойкостью соли, выраженной через энергию активации реакции термораспада, и величиной  $\Pi$ . Таким образом, наибольшую стойкость из приведенного ряда имеет перхлорат diaзония и наименьшую – нитрат. Это и естественно, так как при большем сродстве аниона к протону в большей степени происходит смещение «протонной» части молекулы к аниону, что ведет к ослаблению связи  $\text{Ar}-\text{N}_2$ , с разрыва которой, как это было показано специальными исследованиями, происходит первоначальный акт реакции термораспада.

Влияние характера аниона на чувствительность солей diaзония не имеет явной зависимости, как это наблюдается при термораспаде. В этом нет ничего необычного. Многочисленные исследования связи чувствительность – химическое строение ни в одном случае не привели к установлению строгой математической зависимости. Действительно, если при терморазложении определяющим является химический фактор, то при возбуждении взрыва механическим воздействием на первое место выходят физико-механические свойства вещества, от которых зависит разогрев и формирование пиковых (локальных) точек разогрева. А химический фактор скажется на возникновении, дальнейшем развитии и распространении разложения от пиковых точек по массе.

Установленная зависимость чувствительности солей diaзония к удару выражается следующим рядом:



Следует отметить, что максимальной чувствительностью обладают соли с анионами, имеющими «активный» кислород. По-видимому, этот фактор вносит наибольший вклад в развитие очага взрыва (влияние химического фактора).

На основе полученных результатов по выявлению влияния аниона на свойства арилдиазониевой соли можно сделать вывод о том, что наибольший интерес из рассмотренных солей представляют диазонийперхлораты. Во-первых, они характеризуются наибольшей стойкостью, что немаловажно для соединений диазониевого строения. Во-вторых, перхлорат-анион имеет значительное количество «активного» кислорода, что положительно скажется на мощности соединения. И, в-третьих, перхлоратные соли диазония плохо растворимы в реакционной массе, что облегчает их выделение. В качестве органического фрагмента для дальнейших исследования использовался диазо-фенильный фрагмент без заместителей в ароматическом ядре и с нитрозаместителями. Выполненные квантово-химические расчеты позволили вычислить величину положительного заряда на крайнем атоме азота в диазогруппе. Были получены результаты, приведенные в табл. 4.4.

**Таблица 4.4.** Величина заряда на крайнем атоме азота диазогруппы в производных фенилдиазонийперхлората ( $\delta^+$ ) и значения максимального давления на копре К-44-3, характеризующего чувствительность к трению.

Название вещества	$\delta^+$	Чувств. к трению на К-44-3, МПа
Диазобензолперхлорат	0,079	121
Диазо-4-нитробензолперхлорат	0,084	242
Диазо-2,4-динитробензолперхлорат	0,095	726
Диазо-2,4,6-тринитробензолперхлорат	0,105	2057

Определение чувствительности к трению показало, что между величиной заряда на крайнем азоте ( $\delta^+$ ) и чувствительностью к

трению существует корреляционная зависимость. Подобная корреляционная связь существует и по отношению к чувствительности к удару и температуре вспышки.

Таким образом, с введением нитрогрупп в ядро и с увеличением их числа происходит упрочнение молекул, по-видимому, за счет усиления ионной связи органического и неорганического фрагментов.

Четко доказано, что диазобензолперхлорат без нитрогрупп в ядре представляет собой крайне неустойчивое соединение, тогда как три введенных нитрогруппы в ядро настолько меняют свойства, что 2,4,6-тринитробензолдiazонийперхлорат представляет собой обычное бризантное взрывчатое вещество, потеряв признаки инициирующего ВВ. Этот результат приводит к выводу о том, что диазосоединения в зависимости от строения органического фрагмента могут иметь широкую палитру свойств. В табл. 4.5. приведены свойства некоторых арилдiazонийперхлоратов в сравнении с штатными ВВ.

**Таблица 4.5.** Свойства арилдiazонийперхлоратов

R в дiazонийперхлорате 	T <sub>всп</sub>	Чувств. к грен. К-44-3, предельн. давление, МПа	Чувствит. к удару К-44-1М, Дж		Чувствит. к лучу огня, см	Минимальный заряд, г		
			НП	ВП		НП	ВП	тетрил
–	120	121	1	2	10	24	0,01	0,03
п-O <sub>2</sub> N	168	242	4	8	8	22	0,025	0,004
о-O <sub>2</sub> N	172	242	3	6	7	18	0,025	0,004
м-O <sub>2</sub> N	167	121	2	6	9	24	0,02	0,003
2,4-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	230	726	4	10	5	25	0,03	0,007
2,6-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	176	363	4	10	4	11	0,013	0,01
2,4,6-(O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub>	335	2057	0	0	1	2	–	–
2,4-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> -5-NH <sub>2</sub>	164	605	1	2	4	7	–	–
1,3-бисдiazо-4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	187	726	2	6	6	10	–	–



1,3-бисдиазо-2,4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	286	726	3	8	4	8	–	–
Гремучая ртуть	205	224	4	10	5	24	0,29	0,02
Азид свинца	320	576			3	17	0,01 5	0,02 5

Приведенные данные показывают, что одним из наиболее интересных по комплексу свойств веществом является диазо-2,4-динитробензолперхлорат. Всестороннее изучение его свойств и технологии получения подтвердило практическую ценность этого соединения и показало, что в настоящее время оно является одним из наиболее перспективных. Вещество не имеет в составе тяжелых металлов. Характеризуется иницирующей способностью и свойствами, занимающими промежуточное положение между азидом свинца и гремучей ртутью. Имеет большую мощность по сравнению со штатными ИВВ ( $D=7100$  м/с). Легко получается. На его основе разработаны составы, которые позволяют произвести полную замену гремучей ртути, ТНРСа и исключить их применение в воспламенительных составах.

По-видимому, решение проблемы создания экологически безопасных иницирующих ВВ лежит на пути синтеза азидо- и диазопроизводных, которые к настоящему времени для этих целей изучены недостаточно.

## **5. Современное состояние и перспективы создания энергоемких соединений**

### **5.1. О возможности прогнозирования энергоемких и взрывчатых свойств соединений**

Главу, которая посвящена рассмотрению состояния и перспектив создания энергоемких материалов различных классов химических соединений, авторы посчитали целесообразным предварить изложением кратких сведений о возможностях прогнозирования энергетических и взрывчатых характеристик. Химия, как наука о превращении и создании веществ, достигла такого уровня развития, при котором появилась реальная возможность перейти от интуитивного, скринингового поиска к планируемому синтезу соединений с заданными свойствами. Уровень развития химической науки в области энергоемких соединений позволяет сегодня ответить на два кардинальных вопроса:

1. Каким должен быть дизайн молекулы, чтобы вещество имело определенный комплекс необходимых энергетических и взрывчатых свойств;

2. Как выбрать наиболее рациональные пути и методы синтеза энергоемкого соединения.

Базой для осознанного выбора путей и методов синтеза энергоемких соединений служит накопленный арсенал знаний, основы которого изложены в настоящем учебном пособии «Химия энергоемких соединений», книги 1 и 2. Ответ на вопрос: как подойти к конструированию структуры вещества с заданным комплексом свойств, дает разработанная система прогнозирования свойств, основанная на закономерностях, раскрывающих связь «состав–свойства». Выявление связи

«состав–свойства» базируется как на глубоких теоретических проработках, так и на результатах широкого анализа экспериментального материала, позволяющего в конечном итоге создавать эмпирические математические зависимости, с помощью которых можно рассчитать характеристики энергоемкого соединения, планируемого к синтезу. Знание системы прогнозирования и расчета энергетических и взрывчатых свойств и использование ее в работе при поиске новых энергоемких соединений позволяет значительно повысить результат и избежать выполнения заведомо провальной работы.

Основное назначение взрывчатых веществ заключается в выполнении работы разрушения окружающей среды, уничтожения живой силы и техники противника. При этом работа взрыва проявляется в виде двух воздействий: фугасного и бризантного. Фугасное действие представляет собой общую работу взрыва и характеризует работу ВВ. Бризантное действие представляет собой местное, дробящее действие ВВ. Фугасное и бризантное действие ВВ (работа взрыва) зависят от целого ряда параметров. Задача прогнозирования свойств ВВ и будет сводиться к определению величины этих параметров, исходя из весьма ограниченной информации о соединении в виде состава и строения его молекулы.

### **5.1.1. Основные параметры, характеризующие свойства энергоемкого соединения**

Известно, что химический взрыв представляет собой протекающую с большой скоростью самораспространяющуюся химическую реакцию с выделением тепла и газообразных продуктов. Причем для осуществления взрыва необходимо одновременное выполнение перечисленных ниже условий:

- экзотермичности реакции;
- выделение газообразных продуктов;
- высокой скорости превращения;
- самораспространяющегося характера реакции.

Существует два вида взрыва: горение и детонация. В связи с тем, что в предлагаемом учебном пособии рассматриваются взрывчатые вещества, целесообразно напомнить некоторые понятия и определения, характеризующие явление разложения по детонационному механизму.

Детонационное разложение возможно только при наличии в химическом соединении определенного запаса внутренней энергии.

*Энергия* – это потенциальная способность системы совершать работу. При взрыве энергия выделяется в виде тепла и носит название «теплота взрывчатого превращения» или «теплота взрыва». Отнесенная к одному килограмму или одному молу вещества теплота взрыва называется удельной теплотой взрыва  $Q_v$ . Измеряется энергия в килоджоулях (система СИ) или килокалориях (внесистемная единица  $1 \text{ ккал} = 4,1868 \text{ кДж}$ ).

При детонации взрывчатое вещество совершает определенную работу, выражающуюся в разрушении окружающей среды, перемещении, рыхлении грунта и т.д.

*Работа* – это величина, измеряемая количеством энергии, превратившейся в данном процессе из одной формы в другую. При взрыве, например, тепловая энергия сильно сжатых газообразных продуктов переходит при расширении в механическую, совершая работу. Измеряется работа в килоджоулях (система СИ) и килограмм-сила-метрах (техническая система)  $1 \text{ кДж} = 102 \text{ кгс}\cdot\text{м}$ . Работа взрыва рассчитывается по формуле

$$A = k \cdot Q_v, \quad (5.1)$$

где  $A$  – механическая энергия (работа),  $\text{кгс}\cdot\text{м}$ ;  $k$  – механический эквивалент тепла, равный 427 при пересчете ккал в  $\text{кгс}\cdot\text{м}$  и 102 при пересчете кДж в  $\text{кгс}\cdot\text{м}$ .

*Мощность* – это работа, произведенная в единицу времени:

$$N = \frac{m \cdot Q_E \cdot K}{75 \cdot \tau_E}, \quad (5.2)$$

где  $N$  – мощность, л.с.;  $m$  – масса ВВ, кг;  $Q_v$  – удельная теплота взрыва, кДж/кг; 75 – коэффициент пересчета мощности из кгс.м/с в л.с.;  $\tau_v$  – продолжительность взрыва, с.

*Удельная мощность* – мощность, отнесенная к 1 кг ВВ.

В системе СИ мощность измеряется в киловаттах. В технике часто используется внесистемная единица мощности – лошадиная сила, которая равна 75 кгс.м/с.

$$1 \text{ кВт} = 1 \text{ кДж/с} = 102 \text{ кгс.м/с} = 1,36 \text{ л.с.}$$

*Удельный объем газообразных продуктов взрыва (ПВ)*  $V_0$  – это объем приведенных к нормальным условиям (температура  $0^\circ\text{C}$ , давление атмосферное) выделившихся при взрыве 1 кг или 1 моля ВВ газообразных продуктов.

*Температура взрыва*  $T_v$  – максимальная температура, до которой нагреваются ПВ при взрыве.

*Скорость детонации*  $D$  – скорость распространения фронта реакции разложения ВВ при детонационном механизме взрыва. Скорость детонации бризантных ВВ составляет тысячи метров в секунду (2000 – 10000 м/с) и всегда выше скорости распространения звука в данной среде.

*Бризантность* – местное дробящее действие ВВ при взрыве. Имеет прямую функциональную зависимость от плотности ВВ и квадрата скорости детонации ВВ:

$$B = f(\rho_0 \cdot D^2)$$

*Фугасность* представляет общую работу взрыва и характеризует работоспособность ВВ. Имеет функциональную зависимость от  $Q_v$ ,  $V_0$  и  $T_v$ .

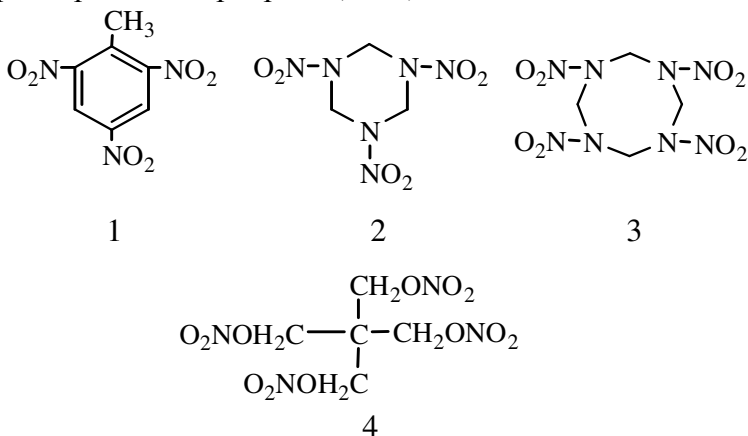
*Кислородный баланс* (КБ) представляет выраженную в процентах разницу между имеющимся и необходимым количеством кислорода для полного окисления углерода и водорода молекулы:

$$\text{КБ} = \frac{(O - 2C - 0,5H)}{M_m} \cdot 100\% \quad (5.3)$$

где  $M_m$  – молекулярная масса ВВ; O, C, H – количество соответствующих атомов в молекуле.

Чувствительность к удару определяется в специальных приборах на копре при массе груза 10 кг и высоте падения 25 см (стандартная проба) и выражается процентом взрывов, вычисленным как минимум из 25 испытаний (ударов).

Штатные индивидуальные бризантные ВВ – взрывчатые вещества, допущенные к применению для снаряжения боеприпасов. К ним относятся 2,4,6 – тринитротолуол (тротил, тол, ТНТ) – 1; цикло-триметилентринитрамин (гексоген, циклонит) – 2; цикло-тетраметилентетранитрамин (октоген) – 3; тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) – 4:



### 5.1.2. Теплота взрыва

Химическая суть взрыва заключается в быстром превращении взрывчатого вещества в газообразные продукты взрыва. При этом выделяется теплота взрывчатого превращения (теплота взрыва  $Q_B$ ). Для того, чтобы вещество при превращении в продукты взрыва обладало способностью выделить тепловую энергию, необходимо чтобы оно содержало эту энергию в виде внутренней химической энергии.

Изменение уровня внутренней химической энергии происходит за счёт выделения или затраты тепла при образовании соединения из элементов. Называется эта энергия теплотой образования  $Q_{обр}$ . Вещества, при образовании которых из

элементов необходима затрата тепла (эндотермические реакции), имеют отрицательную теплоту образования. Если вещества при образовании выделяют тепло (экзотермическая реакция), то теплота их образования положительная.

При термодинамических расчётах часто вместо теплоты образования используется термохимическая характеристика энергетического состояния системы – энтальпия образования  $\Delta H$ . Однако абсолютное значение ни внутренней энергии, ни энтальпии образования невозможно не рассчитать, не измерить. Поэтому в расчётах используется изменение энергетического уровня исходного и конечного состояния системы, выраженное через  $Q_{\text{обр}}$  или  $\Delta H$ , которые равны по величине, но противоположны по знаку:  $Q_{\text{обр}} = - \Delta H$ .

С целью сопоставления термохимических величин в большинстве случаев их сравнивают при так называемых стандартных условиях, под которыми понимают температуру 298 К (25°C) и давление в одну физическую атмосферу. Стандартная энтальпия образования обозначается символом  $\Delta H^0_{f298}$ . Стандартная теплота образования, взятая в термодинамической системе знаков, есть стандартная энтальпия образования с обратным знаком:  $Q_{\text{обр}} = - \Delta H^0_{f298}$ .

Помимо веществ, в которых экзотермичность процесса взрывчатого превращения обязана реакциям окисления углерода и водорода активным кислородом азотсодержащих групп, известен целый ряд азотсодержащих соединений, которые не имеют активного кислорода и тем не менее склонны к взрывчатому превращению. Это соединения, содержащие азидо- ( $N_3$ ), диазо- ( $- N^+ \equiv N$ ), азо- (пятичленный цикл с несколькими атомами азота), диазирино-, диазиридино- и другие азотосодержащие группы.

При образовании таких групп затрачивается определённое количество энергии, которое войдёт как составная доля во внутреннюю энергию молекулы. Затрата энергии вызвана тем, что указанные группы имеют пространственно напряжённую структуру (отклонение от нормальных валентных углов, крат-

ность связей), значительные электронные сдвиги, на преодоление которых при их формировании затрачивается энергия, повышая общий энергетический уровень системы. При взрыве происходит выделение этой энергии, обеспечивающее экзотермичность процесса.

Количественно выделяющаяся при взрыве энергия выражается через величину теплоты взрыва  $Q_v$ , которая может быть найдена экспериментальным или расчётным путём.

Величина теплоты взрыва зависит от условий определения при постоянном объеме  $Q_v$ , или постоянном давлении  $Q_p$ . Эти величины связаны друг с другом зависимостью

$$Q_v = Q_p + (n_2 - n_1) \cdot RT,$$

где  $n_2$  – число молей газообразных продуктов реакции превращения;  $n_1$  – число газообразных молей в исходном веществе (для конденсированных ВМ  $n_1=0$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная, равна 1,987 кал/моль·К или 8,3143 Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура для стандартной температуры 298 К

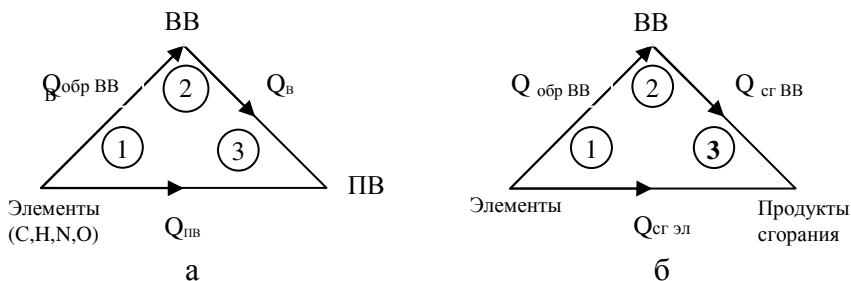
$$Q_p = (Q_v - 0,592 \cdot n) \text{ ккал/моль} = (Q_v - 2,478 \cdot n) \text{ кДж/моль}$$

Например, для тротила  $Q_v = 980,2$  кДж/моль,  $n = 7,5$  и  $Q_p = (980,2 - 2,478 \cdot 7,5) = 961,5$  кДж/моль. Принимая во внимание то, что процесс взрыва практически происходит при постоянном объеме, занимаемом исходным конденсированным ВВ (следовательно и теплота взрыва при этом определяется как  $Q_v$ ), в дальнейшем теплоту взрыва будем обозначать индексом  $Q_v$ , имея при этом ввиду, что  $Q_v = Q_p$ .

В соответствии с законом Гесса тепловой эффект химического превращения системы зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от промежуточных состояний системы.

Для взрывчатого превращения состояние системы с тепловыми эффектами этапов превращения можно выразить графически в виде векторной диаграммы, приведенной на рис.5.1.а.





**Рис. 5.1.** Векторные диаграммы тепловых эффектов.

Тепловые эффекты перехода 1→2→3 и 1→3 в соответствии с законом Гесса равны, т.е.

$$Q_{ПВ} = Q_{обр.ВВ} + Q_{В}$$

отсюда

$$Q_{В} = Q_{ПВ} - Q_{обр.ВВ} . \quad (5.4)$$

Теплота образования ПВ из элементов  $Q_{ПВ}$  определяется как сумма теплот образования каждого из продуктов взрыва:

$$Q_{ПВ} = x \cdot Q_{обр.CO} + y \cdot Q_{обр.CO_2} + z \cdot Q_{обр.H_2O} \quad (5.5)$$

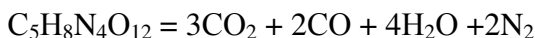
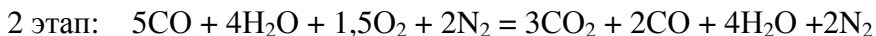
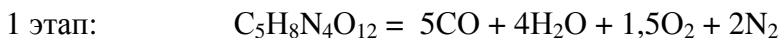
Значения теплот образования  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  известны. Значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  определяются из состава продуктов взрыва, для расчета которого используется приближенный метод, связанный с величиной кислородного баланса.

В основу расчета состава ПВ положен принцип Берглю, гласящий: «из ряда возможных для данной системы химических превращений наиболее вероятным является тот, при котором выделяется наибольшее количество тепла».

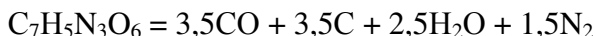
Для соединений с нулевым и положительным КБ горючие атомы молекулы будут окисляться до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Например, для нитроглицерина  $C_3H_5N_3O_9$ , имеющего КБ плюс 3,5%, разложение пройдет по уравнению



Составление уравнения взрывчатого разложения для веществ с отрицательным КБ, но с количеством кислорода, достаточным для полного газообразования, проводится в два этапа. На первом кислород расходуется на окисление углерода до CO, а водород окисляется до H<sub>2</sub>O. На втором оставшийся кислород окисляет часть CO до CO<sub>2</sub>. Например, для ТЭНа, имеющего КБ минус 10%, уравнение взрывчатого превращения будет выглядеть следующим образом:



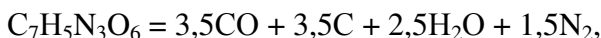
Для веществ с низким КБ, при разложении которых кислорода недостаточно для полного газообразования, на первом этапе кислород окисляет водород до воды, а на втором оставшийся кислород окисляет часть углерода до CO. Часть углерода остается в твердом состоянии. На примере окисления тротила, имеющего КБ минус 74%, разложение будет выражаться следующим образом:



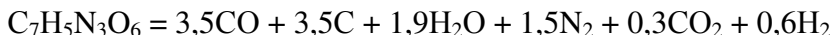
Из полученных уравнений разложения находят значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и определяют теплоту образования ПВ.

Теплота образования ПВ может быть рассчитана и без написания уравнения взрывчатого разложения, что позволит частично исключить те неточности, которые возникают при использовании приближенного уравнения образования продуктов взрыва. То, что эта разница существует, наглядно видно из сравнения приближенного уравнения взрывчатого разложения и

экспериментально найденного состава ПВ. Так, для тротила приближенное уравнение взрывчатого разложения имеет вид



а по экспериментальным данным



В основе предложенного Авакяном метода расчета  $Q_v$  без написания уравнения взрывчатого разложения лежит гипотеза о том, что теплота образования ВВ является однозначной функцией кислородного коэффициента  $A_k$ :

$$Q_{ПВ} = f(A_k),$$

где  $A_k$  представляет собой меру насыщенности молекулы кислородом и определяется по формуле

$$A_k = \frac{O}{2 \cdot C + 0,5 \cdot H} \cdot 100\% \quad (5.6)$$

При каждом значении кислородного коэффициента имеется некоторая максимальная величина суммарной теплоты образования ПВ,  $Q_{ПВmax}$ , представляющая теоретически предельную теплоту образования ПВ при данном  $A_k$ .

При расчете  $Q_{ПВmax}$  предполагается, что сначала весь водород окисляется до воды, а оставшееся количество кислорода расходуется только на образование  $CO_2$  независимо от количества углеродных атомов в молекуле.

Таким образом,  
при  $A_k \geq 100$

$$Q_{ПВmax} = 57,5 \cdot \frac{H}{2} + 94C = 28,75 \cdot H + 94 \cdot C \text{ ккал/моль}$$

при  $A_k \leq 100$

$$Q_{\text{ПВmax}} = 57,5 \cdot \frac{H}{2} + 47 \left( O - \frac{H}{2} \right) = 5,25 \cdot H + 47 \cdot C \text{ ккал/моль}$$

Так как реальные условия взрыва существенно отличаются от предельных, при которых имеет место  $Q_{\text{ПВmax}}$ , действительные значения теплоты образования  $Q_{\text{ПВ}}$  всегда меньше, чем  $Q_{\text{ПВmax}}$ . Эти величины связаны друг с другом зависимостью

$$Q_{\text{ПВ}} = K_A \cdot Q_{\text{ПВmax}}, \quad (5.7)$$

где  $K_A$  – коэффициент реализации. Значение  $K_A$  связано с кислородным коэффициентом  $A_k$  эмпирической зависимостью

$$K_A = 0,32 \cdot A_k^{0,24} \quad (5.8)$$

или находится из табл.5.1.

**Таблица 5.1.** Значения  $K_A \cdot 10^2$  в зависимости от величины кислородного коэффициента

Ак	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ак
10	55,6	56,9	58,1	59,2	60,3	61,3	62,25	63,2	63,0	64,9	10
20	65,7	66,45	67,2	67,9	68,6	69,3	69,9	70,6	71,2	71,8	20
30	72,4	73,0	73,5	74,1	74,6	75,1	75,6	76,1	76,6	77,1	30
40	77,6	78,0	78,6	78,9	79,4	79,8	80,2	80,6	81,0	81,4	40
50	80,8	82,2	82,6	83,0	83,4	83,7	84,1	84,4	84,8	85,1	50
60	85,5	85,8	86,2	86,5	86,8	87,2	87,5	87,8	88,1	88,4	60
70	88,7	89,0	89,3	89,6	89,9	90,2	90,5	90,8	91,0	91,3	70
80	91,6	91,9	92,1	92,4	92,7	92,9	93,2	93,5	93,7	94,0	80
90	94,2	94,5	94,7	95,0	95,2	95,5	95,7	95,9	96,2	96,4	90
100	96,6	96,9	97,1	97,3	97,6	97,8	98,0	98,2	98,4	98,7	100
110	98,9	99,1	99,3	99,5	99,7	99,9	-	-	-	-	110

Зная величину  $K_A$ , определяется по формуле:  
для соединений с  $A_k \geq 100\%$

$$Q_B = K_A(94 \cdot C + 28,75 \cdot H) - Q_{\text{обр.ВВ}}$$

для соединений с  $A_k \leq 100\%$

$$Q_B = K_A(47 \cdot C + 5,25 \cdot H) - Q_{\text{обр.ВВ}}$$

Векторная диаграмма (рис.5.1б) отображает тепловые эффекты образования ВВ  $Q_{\text{обр.ВВ}}$ , сгорания ВВ  $Q_{\text{сг.ВВ}}$  и сгорания элементов  $Q_{\text{сг.эл}}$ .

Из векторной диаграммы следует, что

$$Q_{\text{обр.ВВ}} = Q_{\text{сг.эл}} - Q_{\text{сг.ВВ}} \quad (5.9)$$

Теплота сгорания элементов определяется как суммарная теплота при сгорании входящих в молекулу ВВ атомов углерода и водорода в атмосфере кислорода, т.е. до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$Q_{\text{сг.эл}} = C \cdot Q_{\text{обр. CO}_2} + 0,5H \cdot Q_{\text{обр. H}_2\text{O}}, \quad (5.10)$$

где  $C$  и  $H$  – число атомов углерода и водорода в молекуле ВВ.

Теплота сгорания органических веществ, в том числе и ВВ, рассчитывается по эмпирической формуле, предложенной Карашем и усовершенствованной Карапетьянцем, в основу которой заложены следующие суждения: любое органическое вещество можно рассматривать как нормальный углеводород алифатического ряда, в котором один или несколько атомов водорода замещены атомами других элементов или атомными группировками. Сгорание вещества есть процесс перемещения электронов от атомов углерода и водорода к атомам кислорода. Опытным путем установлено, что при перемещении одного грамм-атом-электрона к кислороду выделяется 26,05 ккал тепла. Если в молекулу углеводорода введен какой-либо заместитель (включая двойную и тройную связь), то электронная структура молекулы деформируется и, следовательно, тепловой эффект перемещения грамм-атом-электрона будет иным. Учет деформирования молекулы производится с помощью соответствующих термодимических поправок, значения которых приведены в табл.5.2.

Таблица 5.2. Термохимические поправки.

Строение фрагментов и групп	Поправка		Строение фрагментов и групп	Поправка	
	ккал/моль	кДж/моль		ккал/моль	кДж/моль
1	2	3	4	5	6
>C=C<	+13	+54,4	Alk-F	-28	-117
-C≡C-	+33,1	+138,5	Ar-SO <sub>3</sub> H	-23,4	-98
-C≡CH	+46,1	+193	Ar-Ar	-6,5	-27,2
-NO <sub>2</sub> (в ароматических и алифатических соединениях)	-13	-54,4	Ar-Alk (связь)	-3,5	-14,6
-NO <sub>2</sub> (вицинальная)	-14	-58,6	Связь конденсированных ароматических ядер	-20	-84
-NO <sub>2</sub> (геминальная)	-10	-41,8			
-C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-11,2	-46,9			
-NO <sub>2</sub> (в тетранитрометане)	0	0	-CH <sub>2</sub> OH	+13	+54,4
-NH <sub>2</sub> (ароматич.)	+6,5	+27,2	>CHON	+6,5	+27,2
-NH <sub>2</sub> (алифатич.)	+13	+54,4	$\begin{array}{c}   \\ -C-ON \\   \end{array}$	+3,5	+14,6
-NH- (ароматич.)	+13	+54,4	-CHO	+13	+54,4
-NH- (алифатич.)	+19,5	+81,6	>C=O	+6,5	+27,2
>N- (ароматич.)	+19,5	+86,6	-COOH (ароматич.)	-13	-54,4
>N- (алифатич.)	+26	+108,8	-COOH (алифатич.)	0	0
>NH-NH<	+16,5	+69,0	-O-	+19,5	+81,6
N <sub>3</sub>	+70	+293	фуразан	+58	+242,8
-NH-NO <sub>2</sub>	+6,5	+27,2	фуроксан	+36	+150,7
$\diagup$ N-NO <sub>2</sub>	+13	+54,4	тетразол	+64	+268
$\diagup$ N-NO	+16,5	+69,0	триазол	+31	+129,8
-C≡N	+13	+54,4	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}$ (ароматич)	+1,9	+7,8
-N=C (изонитрилы)	+33,1	+138,5	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-$ (ароматич.)	+4,8	+20

1	2	3	4	5	6
-CH <sub>2</sub> -NO	+20	+84	-CONH <sub>2</sub>	-3,5	-14,6
-O-NO <sub>2</sub>	0	0	фенолы	+3,5	+14,6
-O-NO	+10	+41,8	-CONHR	+6,5	+27,2
>NH-NH<	+16,5	+69,0	диаофенолы -COOR	+16,5	+69,0
-N=N-	+64	+268	-CH=NOH (оксимы)	+26	+108,8

Формула Карапетьянца для расчета  $Q_{сгВВ}$  представлена следующим уравнением:

$$Q_{сгВВ} = 26,05 \cdot (4C + H - p) + \sum K_i \cdot \zeta_i - q_{пл}, \quad (5.11)$$

где  $C$  и  $H$  – число атомов углерода и водорода в молекуле;  $p$  – число связей  $C-O$  и  $H-O$ ;  $K_i$  – число одинаковых заместителей;  $\zeta_i$  – тепловая поправка;  $q_{пл}$  – скрытая теплота плавления вещества (для твердых органических соединений  $q_{пл} = 0,0135 \cdot T_{пл}$ ).

Рассчитав  $Q_{сгВВ}$ , легко определить  $Q_{обрВВ}$  из зависимости (1.9). Далее из уравнения (1.4) находим  $Q_v$ .

Из приведенных уравнений видно, что четко прослеживается зависимость: чем ниже  $Q_{обрВВ}$  при прочих равных условиях, тем больше  $Q_v$ . Величина  $Q_{обрВВ}$ , в свою очередь, связана с величиной  $Q_{сгВВ}$ : чем больше  $Q_{сгВВ}$ , тем меньше  $Q_{обрВВ}$ . Из табл.5.2 видно, что такие азотосодержащие группы, как азидная, азиридиновая, тетразольная и многие другие, имеют положительные термохимические поправки и снижают  $Q_{обрВВ}$ , приводя к повышению энергетического уровня вещества.

### 5.1.3. Роль газообразных продуктов взрыва

Явление взрыва включает две стадии: стадию превращения тепловой энергии в энергию сильно сжатых газообразных продуктов и стадию расширения сжатых продуктов. В процессе реализации второй стадии энергия сжатых газов переходит в механическую работу, производящую разрушение, если возник-

шие напряжения превосходят предел прочности окружающей среды. Следовательно, газообразные продукты, образовавшиеся при взрыве, являются тем физическим телом, которое обеспечивает выполнение работы.

Объем образовавшихся при взрыве газов примерно в 1000 раз больше объема исходного конденсированного органического ВВ. Учитывая, что процесс взрывчатого превращения проходит практически мгновенно, объем, занимаемый образовавшимися газами в момент взрыва, не превышает исходного ВВ. Это приводит к резкому повышению давления в зоне взрыва. Давление в еще большей степени возрастает за счет нагрева газов, достигающего нескольких тысяч градусов. Суммарное действие этих двух факторов приводит к созданию давлений, достигающих нескольких сотен тысяч атмосфер. Находящиеся под давлением газы расширяются и производят работу взрыва.

Величина работы зависит от значений и пределов изменения объема газообразных продуктов взрыва, температуры и давления взрыва.

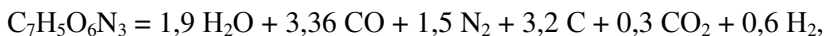
Объем газообразных продуктов взрыва выражается через величину удельного объема газов  $V_0$ , представляющую объем ПВ, выделившихся при взрыве 1 кг или 1 моля ВВ. Для расчета  $V_0$  достаточно знать брутто-формулу  $C_C H_H O_O N_N$ , молекулярную массу ВВ ( $M_m = 12C + H + 16O + 14N$ ) и уравнение взрывчатого разложения.

Из уравнения взрывчатого разложения определяется число молекул газообразных ПВ по формуле

$$n_{пв} = \sum n_f$$

где  $n_{пв}$  – число газообразных ПВ;  $n$  – количество однотипных газообразных молекул в ПВ;  $f$  – индекс отнесения  $n$  к конкретной газообразной молекуле.

Например, для тротила экспериментально найденный состав продуктов взрыва отвечает уравнению





тогда

$$n_{\text{ПВ}} = 1,9n_{\text{H}_2\text{O}} + 3,36n_{\text{CO}} + 1,5n_{\text{N}_2} + 0,3n_{\text{CO}_2} + 0,6n_{\text{H}_2} = 7,66$$

Каждая грамм-молекула образовавшегося газообразного продукта занимает объем 22,4 л. Следовательно, при взрыве 1 грамм-молекулы ВВ образуется объем (22,4·n) л. В пересчете на килограмм массы ВВ удельный объем будет равен

$$V_0 = \frac{n_{iA} \cdot 22,4 \cdot 1000}{\dot{I}_m} \text{ л/кг} \quad (5.12)$$

По приведенному уравнению легко рассчитывается  $V_0$  для любого ВВ. Например, для тротила удельный объем будет

$$V_0 = \frac{7,66 \cdot 22,4 \cdot 1000}{(7 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 6)} = 755 \text{ л/кг}$$

для гексогена

$$V_0 = \frac{(3 + 3 + 3) \cdot 22,4 \cdot 1000}{(3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 14 \cdot 6 + 16 \cdot 6)} = 908 \text{ л/кг}$$

В литературе приводят удельные объемы, найденные на основании экспериментально установленного состава ПВ: для тротила 750, гексогена 890, ТЭНа 790, нитроглицерина 690 л/кг.

Вторым параметром, характеризующим состояние газообразных продуктов в момент взрыва, является температура взрыва  $T_v$ . В основе вычисления  $T_v$  лежит предположение, что взрывчатое превращение является адиабатическим процессом, протекающим при постоянном объеме и, следовательно, выделяющаяся при взрыве теплота расходуется только на нагрев ПВ.

В этом случае

$$Q_v = \overline{C_v} \cdot T_v \quad (5.13)$$

где  $Q_v$  – теплота взрыва при постоянном объеме;  $\overline{C_v}$  – средняя теплоемкость всех продуктов взрыва при постоянном объеме в интервале от 0°С до  $T_v$ .

Учитывая, что теплоемкость зависит от температуры и эта зависимость выражается формулой

$$\overline{C_V} = a + v \cdot T_{\text{в}} \quad (5.14)$$

теплота взрыва будет равна

$$Q_{\text{в}} = (a + v \cdot T_{\text{в}}) \cdot T_{\text{в}}, \quad (5.15)$$

где  $a$  и  $v$  – эмпирические коэффициенты, приведенные в табл.5.3.

После преобразования формулы (5.15) получим

$$T_{\text{в}} = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4 \cdot \hat{a} \cdot Q_{\hat{a}}}}{2 \cdot \hat{a}} \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5.16)$$

**Таблица 5.3.** Значение коэффициентов  $a$  и  $v$

Продукты взрыва	Коэффициенты, Дж/г.моль, градус	
	$a$	$v$
Двухатомные газы	20,1	0,00188
Пары воды	16,7	0,00900
Углекислый газ	37,7	0,00221
Четырехатомные газы	41,9	0,00188
Твердые газы	26,8	–

В качестве примера приведем расчет  $T_{\text{в}}$  для гексогена. При взрыве гексоген разлагается по уравнению



Теплота взрыва гексогена 1274 кДж/моль. Теплоемкость продуктов взрыва рассчитывается

$$3\text{H}_2\text{O} \dots = 3 \cdot (16,7 + 0,009 \cdot T_{\text{в}}) = 50,1 + 0,027 \cdot T_{\text{в}}$$

$$6(\text{CO} + \text{N}_2) \dots = 6 \cdot (20,1 + 0,00188 \cdot T_{\text{в}}) = 120,6 + 0,0113 \cdot T_{\text{в}}$$

$$\text{Суммарная теплоемкость:} = 170,7 + 0,0383 \cdot T_{\text{в}}$$

Следовательно, значение  $a = 170,7$ ;  $v = 0,0383$ . Подставляя значения коэффициентов в формулу (5.16), находим  $T_{\text{в}}$ :

$$T_B = \frac{-170,7 + \sqrt{170,7^2 + 4 \cdot 0,0383 \cdot 1274000}}{2 \cdot 0,0383} = 3898^\circ\text{C} = 4171\text{K}$$

В градусах Кельвина  $T_B = 3954 + 273 = 4227\text{K}$ .

Если расчеты выполнены с учетом экспериментально найденного состава ПВ, то значения  $T_B$  будут для тротила 3500, тетрила 3800, гексогена 4000, нитроглицерина 4000, ТЭНа 4600 градусов Кельвина.

### 5.1.4. Скорость распространения реакции взрывчатого превращения

Скорость распространения фронта реакции в заряде ВВ при детонационном режиме процесса разложения называется скоростью детонации  $D$ .

Характерным свойством ВВ является присущая каждому из них постоянная величина скорости детонации. Скорость детонации с большой точностью определяется экспериментально.

Кроме того, разработан ряд методов расчета  $D$ . Один из них, предложенный Г. Авакяном, сводится к решению эмпирического уравнения, которое позволяет вычислить  $D$  при плотности ВВ  $1,6 \text{ г/см}^3$ .

$$D_{1,6} = 643 \cdot \sqrt{\frac{T_{\hat{a}}}{\mu_{\hat{n}\hat{o}}}}$$

Заменяя  $T_B = \frac{Q_{\hat{a}}}{C_v} + 290$ , получаем

$$D_{1,6} = 643 \cdot \sqrt{\left(\frac{Q_{\hat{a}}}{C_v} + 290\right) \cdot \frac{1}{\mu_{\hat{n}\hat{o}}}} \text{ м/с} \quad (5.17)$$

где  $\mu_{\text{ср}}$  – средняя молекулярная масса ПВ. Вычисляется по уравнению

$$\mu_{\hat{n}\hat{o}} = \frac{M_m - 12 \cdot C'}{n_m}$$

где  $C'$  – количество молей твердого углерода в ПВ.

Для гексогена, например,  $\mu_{cp} = \frac{M_m}{\rho_m} = \frac{222}{9} = 24,6$

$$\text{и } D_{1,6} = 643 \cdot \sqrt{\frac{4171}{24,6}} = 8380 \text{ м/с.}$$

Скорость детонации индивидуальных ВВ находится в прямой зависимости от их плотности. Для ВВ, состоящих из атомов С, Н, N, О для плотностей от 0,5 г/см<sup>3</sup> до максимальной, скорость детонации связана с плотностью уравнением

$$D_{c_1} = D_{c_0} + H \cdot (c_1 - c_0), \quad (5.18)$$

где  $D_{c_1}$  – скорость детонации при плотности  $\rho_1$ ;  $D_{c_0}$  – скорость детонации при плотности ВВ  $\rho_0$ , равной 1,6 г/см<sup>3</sup>;  $H$  – коэффициент, величина которого колеблется в пределах 3-4 тыс в зависимости от состава ВВ.

Высокая скорость превращения обеспечивает ту огромную мощность, которая является характерным итогом взрыва.

В общем виде мощность взрыва описывается уравнением (5.2). В этой формуле  $\tau_v$  – время (продолжительность) взрыва, равное частному от деления длины заряда  $l$  на скорость детонации  $D$ . Заменив  $\tau_v$  на  $l/D$ , получим

$$N = \frac{m \cdot Q_v \cdot K \cdot D}{75 \cdot l}, \text{ л/с.} \quad (5.19)$$

Давление при взрыве в плоскости Чепмена-Жуге вычисляется по эмпирической формуле

$$P = \frac{1}{4} \cdot c_0 \cdot D^2 \text{ МПа,}$$

где  $\rho_0$  – плотность монокристалла вещества, рассчитываемая по формуле

$$\rho_0 = 1,972 - \frac{1}{M_m} (5,285 \cdot C + 8,87 \cdot H - 0,336 \cdot O - 4,244 \cdot N). \quad (5.21)$$

### 5.1.5. Самораспространение взрывчатого разложения

В условиях практического применения конденсированных ВВ основным методом возбуждения детонации является действие взрыва инициатора (капсюля-детонатора, промежуточного детонатора). Действующим началом возбуждения в этом случае является возникшая при взрыве инициатора детонационная волна. Если параметры ее больше критической величины, характерной для возбуждаемого ВВ в данном состоянии (плотность, агрегатное состояние, структура и т.п.), то результатом воздействия будет возбуждение детонации в месте непосредственного контакта заряда ВВ с инициатором. При этом механизм воздействия заряда и детонатора сводится к тому, что слой ВВ, контактирующий с инициатором, подвергается резкому удару, вызывающему скачкообразное повышение давления. Быстрое и сильное сжатие вызывает нагрев ВВ до высокой температуры (1000 – 1200 К), при которой с большой скоростью идет реакция разложения ВВ. Дальнейшая судьба взрыва зависит от способности самораспространения реакции химического разложения по массе ВВ. В том случае, когда тепловой энергии, выделившейся в результате химической реакции контактируемого с инициатором слоя и возникшего давления, достаточно для поддержания параметров детонационной волны, которая сжимает следующий слой ВВ, и картина последующих явлений повторяется, вовлекая в процесс детонационного разложения слой за слоем, создаются условия для самораспространения взрыва.

Затухание реакции взрывчатого разложения может быть обусловлено рядом причин. Например, наличием большого количества инертных примесей в ВВ, перепрессовкой смесевых ВВ и др.

### 5.1.6. Схема прогнозирования свойств ВВ

Основываясь на рассмотренных зависимостях параметров взрывчатого превращения от состава и строения молекулы, можно построить рациональную схему прогнозирования свойств энергоемких соединений.

На рис.5.2 приведена общая схема такого расчета. Базовой информацией для расчета является структурная и брутто-формула вещества.

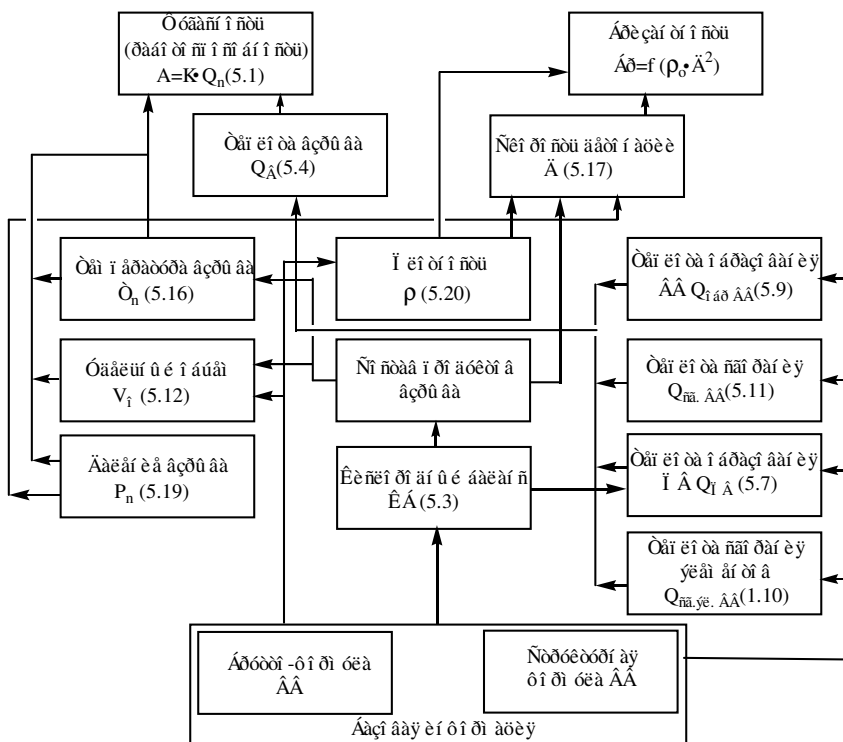


Рис. 5.2. Схема расчета взрывчатых параметров

Далее на основании брутто-формулы по уравнению (5.3) рассчитывается кислородный баланс и с учетом КБ – состав ПВ.

Для определения  $Q_v$  применяется метод расчета, изложенный в разделе 5.1.2.

Исходя из состава и строения молекулы, по формуле (5.10) определяется теплота сгорания элементов  $Q_{ст.эл}$  и по уравнению (5.11) – теплота сгорания ВВ  $Q_{ст.ВВ}$ . Теплота образования ПВ легко рассчитывается на основании данных о составе продуктов взрыва и теплоте образования каждого из составляющих ПВ по формуле (5.5). Вычислив величины  $Q_{ПВ}$  и  $Q_{обр.ВВ}$ , находим по формуле (5.4) один из основных характеристических параметров взрыва – теплоту взрывчатого превращения. Далее по формуле (5.1) вычисляем идеальное значение работоспособности (при полном переходе тепловой энергии в механическую), а по уравнениям (5.12), (5.16) –  $V_0$ ,  $T_v$ , величины которых позволят оценить реальное значение работоспособности.

Оценка бризантности ВВ проводится по величине давления во фронте детонационной волны в плоскости Чепмена–Жуге (5.19), которое зависит от плотности ВВ, вычисляемой по уравнению (5.20) и скорости детонации, рассчитываемой по формуле (5.17).

## **5.2. Краткий обзор развития химии основных энергоемких соединений**

Великим достижением человеческого гения было открытие химических веществ, способных в определенных условиях выделять накопленную (внутреннюю) энергию по взрывному механизму реакции, характеризующемуся громадными скоростями распространения реакции разложения по массе вещества, достигающими нескольких километров в секунду (до 8-10 км/с).

Человек научился использовать энергию взрыва для выполнения различных видов работы при разведке и добыче полезных ископаемых, строительстве, в металлургической промышленности, сельском хозяйстве. Это был самый дешевый вид энергии, не требующий ни механизмов для ее извлечение,

ни коммуникаций для передачи к месту использования. Характерной чертой энергии взрыва является концентрация больших количеств ее в малых объемах. Поэтому не удивительно, что масштабы и области применения этого вида энергии растут год от года. Сегодня в России ежегодно производится около миллиона тонн взрывчатых веществ и 95-98 % их используется для нужд народного хозяйства. Однако одним из весьма важных предназначений ВВ является использование их в оборонной промышленности. С этих позиций мы и постараемся рассмотреть состояние разработок и перспектив развития химии энергоемких соединений.

Где-то в XI веке, а по некоторым данным и в более ранний период, в Китае появился первый энергоемкий материал, представляющий смесь селитры, угля и серы (дымный порох). Он быстро завоевал позиции метательного состава (в примитивных ракетах, стрелах), а в замкнутых объемах нашел применение как разрушающее взрывчатое вещество. Длительное время дымный порох был единственным применяемым взрывчатым материалом. Только в середине 19 в. появились новые энергоемкие соединения, представляющие собой нитраты целлюлозы и глицерина (нитроцеллюлоза, НЦ и нитроглицерин, НГ), которые сыграли заметную роль в развитии взрывчатых материалов.

Так, нитроцеллюлоза позволила создать бездымные пороха, по силе превышающие в 3-4 раза бездымный порох. Почти 50 лет НЦ использовалась также в качестве бризантного ВВ для снаряжения мин и артиллерийских боеприпасов. Однако НЦ имеет ряд свойств, осложняющих ее технологическую переработку как бризантного ВВ. Волокнистая природа вещества, крайне высокая чувствительность сухой НЦ к огневому импульсу, малая плотность прессования и, как следствие, низкая мощность боеприпасов привели к необходимости поиска новых ВВ, лишенных указанных недостатков.



Второе взрывчатое соединение, синтезированное в тот же исторический период, представляет собой тринитрат глицерина, получивший производственное название нитроглицерин. Нитроглицерин, несмотря на хорошую мощность ( $Q_v = 6180$  кДж/кг или  $1480$  ккал/моль,  $D = 7650$  м/с при  $\rho_0 = 1,6$  г/см<sup>3</sup>) не нашел применения для снаряжения боеприпасов из-за жидкого агрегатного состояния, высокой чувствительности к механическим воздействиям, приближающейся к инициирующим ВВ. Роль НГ проявилась в области промышленных ВВ (динамитов), которые длительное время, вплоть до появления аммиачно-селитренных ВВ, явились основными взрывчатыми составами в горнодобывающей промышленности, а также при изготовлении бездымных нитроглицериновых порохов (баллиститов).

Таким образом, к концу 19 столетия в арсенале боевых бризантных ВВ практически было одно вещество – нитроцеллюлоза.

О рождении нового ВВ возвестил в 1887 г. взрыв на одной из фабрик Англии, производящей красители. Почти сто лет в качестве желтого красителя для шерсти и хлопка использовалась пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол), которая, как, оказалось, обладает не только красящими свойствами, но и является сильным взрывчатым веществом. К концу 19 века практически все армии развитых стран перешли на снаряжение боеприпасов пикриновой кислотой, которая получила условные названия мелинит (Россия, Франция), лиддит (Англия), шимоза (Япония).

Пикриновая кислота существенно отличалась от предшественников по мощности и позволила в значительной степени повысить эффективность боеприпасов.

В этот период было открыто (1854 г. А.П. Давыдов в России, 1865 г. А. Нобель в Швеции) и освоено для практического применения явление детонации, позволившее при эксплуатации использовать взрывчатые материалы не в режиме горения

(например, дымный порох, нитроцеллюлоза при проведении взрывных работ инициировались поджиганием), а в режиме детонации, что в десятки раз увеличило эффект применения ВВ.

Вслед за пикриновой кислотой, которая из-за высокой химической активности использовалась незначительный период времени в качестве бризантного ВВ для боеприпасов, на сцену вышел 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил, ТНТ), который вот уже сто лет не уступает первенства по масштабам применения при снаряжении боеприпасов.

Класс карбоциклических ароматических нитропроизводных пополнил арсенал взрывчатых веществ широкой номенклатурой новых соединений. Однако по мощности они мало отличались от тротила.

Для борьбы с высокозащищенной военной техникой и оборонительными сооружениями потребовались новые взрывчатые вещества, значительно превосходящие по мощности ранее известные. Помимо этого появились новые аспекты применения ВВ, также требующие высокоэнергоемких материалов. Так, в ядерных боеприпасах в качестве детонаторов используются устройства с химическими ВВ, в результате взрыва которых осуществляется сближение полукритических масс ядерного детонатора. Причем, чем больше скорости сближения, тем выше эффективность инициирующего действия детонатора и всего ядерного боеприпаса. Интенсивное развитие и широкое внедрение ракетного оружия на твердом топливе, эффективность которого определяется введением в состав ТРТ высокоэнергетических веществ с большим удельным объемом выделяющихся при горении газов, также потребовало создания новых энергоемких материалов.

Начатые еще до Второй мировой войны работы показали, что одним из перспективных направлений является синтез нитраминов. Так, синтезированные соединения этого ряда циклотриметилентринитрамин (1,3,5-тринитро-1,3,5-триаза-цик-

логексан, гексоген) и циклотетраметилентетранитрамин (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан, октоген) представляют собой высокоэнергетические вещества, которые нашли применение и как мощные бризантные ВВ, и как метательные ВВ в детонаторах к ядерным боеприпасам, и как эффективные компоненты, позволившие повысить удельный импульс ТРТ и силу порохов. Работы по синтезу новых мощных ВВ класса нитраминов успешно продолжаются и в настоящее время.

Большое внимание при поиске ВВ с повышенными эксплуатационными свойствами было уделено синтезу полинитроалифатических соединений, нитропроизводных гетероциклического ряда и веществ с иными азотосодержащими эксплозифорными группами.

При проведении направленного синтеза новых энергонасыщенных соединений обычно стремятся получить соединения с высокой теплотой взрывчатого превращения, руководствуясь при этом закономерностями связывающими взрывчатые характеристики с составом и структурой соединения. Известно, что разрушающее действие ВВ определяется давлением во фронте детонационной волны, которое вычисляется по формуле (5.20).

Скорость детонации, в свою очередь, имеет прямую функциональную зависимость от теплоты взрыва. Следовательно, для получения ВВ с высокими детонационными параметрами в первую очередь необходимо стремиться к синтезу высокоплотных с высокой теплотой взрыва веществ.

Состав продуктов взрыва зависит от элементарного состава молекулы взрывчатого вещества. Для химических ВВ максимальное теплообразование ПВ будет при нулевом кислородном балансе, при котором горючие элементы (водород и кислород) будут подвергаться полному окислению, выделяя при этом теплоту, равную суммарной теплоте образования молекул  $H_2O$  ( $Q_{обр.H_2O} = 241,96$  кДж/моль, 3210 ккал/кг) и молекул  $CO_2$  ( $Q_{обр.CO_2}$

= 393,77 кДж/моль = 2137 ккал/кг). Из этого следует, что наиболее перспективным является получение ВВ с высокой теплотой образования ПВ при высоких значениях кислородного баланса и при максимальном содержании водорода, выделяющего при окислении наибольшее количество тепла.

Вторым параметром, влияющим на величину теплоты взрыва, является теплота образования ВВ ( $Q_{\text{обр.ВВ}}$ ). И чем меньше этот параметр, тем будет больше  $Q_{\text{в}}$ . Наиболее благоприятное влияние оказывает отрицательная теплота образования.

Теплота образования зависит от состава и строения молекулы. Например, нитроароматические производные имеют, как правило, положительную теплоту образования. Теплота образования соединений с нитраминным фрагментом имеет сравнительно меньшее значение, а молекулы с напряженными азотсодержащими структурными группами (азиды, диазо, тетразолы и т.п.) обычно характеризуются отрицательными значениями  $Q_{\text{обр}}$ .

Зная  $Q_{\text{в}}$ , легко вычислить скорость детонации.

По составу молекулы проводится расчет плотности ВВ, влияние которой на детонационные параметры были рассмотрены в разделе 5.1.

В настоящее время одним из направлений поиска высокоплотных ВВ является синтез полициклических конденсированных и каркасных структур, которые по расчетным данным могут иметь плотность выше 2 г/см<sup>3</sup>, а скорость детонации около 10 км/с.

В предлагаемой читателю завершающей главе учебного пособия авторы попытались дать оценку современному состоянию работ по созданию новых энергоемких соединений и проследить перспективы развития науки в этом направлении по результатам доступных публикаций, обратив особое внимание на возможность практического использования новых веществ с позиции удовлетворения требований по свойствам, доступности

сырья, возможности промышленного производства, безопасной переработки, эксплуатации и с учетом экономического аспекта.

Следует отметить, что от момента синтеза до принятия постановления о производстве взрывчатого вещества необходимо пройти длинный и сложный путь. Достаточно сказать, что из тысяч синтезированных взрывчатых соединений только единицы доходят до уровня штатного (принятого для использования в боеприпасах) взрывчатого вещества. Так, в списке штатных бризантных ВВ сегодня находятся тротил, тетрил, гексоген, октоген, ТЭН. Кроме этих соединений в какой-то степени находят применение некоторые ВВ (например, симметринитротриаминобензол, гексанитростильбен, гептанитротрифениламин и другие). Однако это эпизодическое, ограниченное рамками опытного производства использования.

### **5.3. Взрывчатые вещества класса нитроароматических соединений**

Период применения нитроцеллюлозы, длившийся около 50 лет, сменился периодом эксплуатации нитропроизводных ароматического ряда.

С 1894 г. в промышленных масштабах стала изготавливаться пикриновая кислота (ПК), которая использовалась для снаряжения артиллерийских боеприпасов. Вещество обладало сравнительно высокими взрывчатыми свойствами ( $Q_v = 1050$  ккал/кг,  $D = 7200$  км/с при  $\rho = 1,6$  г/см<sup>3</sup>, фугасность 310мл). Оно прошло серьезную проверку практикой на полях русско-японской войны 1904 – 1905 г.г. При этом было показано, что это нитроароматическое соединение по эффективности превосходит ранее применяемые для снаряжения боеприпасов взрывчатые вещества, но из-за высокой химической активности, связанной наличием кислой гидроксильной группы в молекуле ПК и приводящей при хранении к образованию высокочувствительных солей (пикратов) при взаимодействии с металлом корпуса

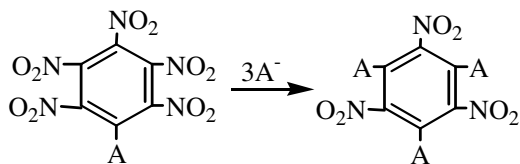
снаряда, от дальнейшей эксплуатации пикриновой кислоты вынуждены были отказаться.

Начались интенсивные поиски ВВ нитроароматического класса. В короткий период были синтезированы и проверены на пригодность в качестве ВВ десятки нитроароматических соединений. Было установлено, что оптимальной структурой, сочетающей высокую химическую стойкость и удовлетворительные взрывчатые свойства, являются тринитропроизводные с симметричным расположением нитрогрупп. Соединения с двумя нитрогруппами являются маломощными взрывчатыми веществами и могут найти применение только как компоненты смесевых ВВ. Нитропроизводные с несимметричным расположением нитрогрупп или с количеством нитрогрупп более трех представляют собой высокорекреационные соединения и не могут применяться как ВВ. Например, в нитропроизводных бензола (табл. 5.4.) при увеличении числа нитрогрупп в ядре наблюдается повышение мощностных параметров.

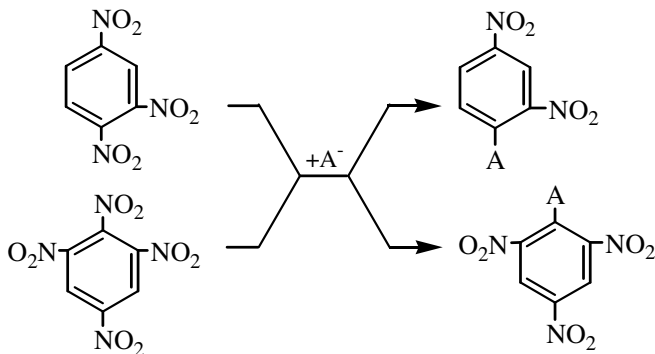
**Таблица 5.4.** Характеристики нитробензолов.

Взрывчатое вещество	КБ, %	$Q_{в}$ , кДж/кг	Д, м/с
Мононитробензол	- 162	Не взрыв.	–
Динитробензол	- 95	3600	6030
Тринитробензол	- 56	4560	7260
Тетранитробензол	- 31	5360	7960
Пентанитробензол	- 13	6280	8690
Гексанитробензол	0	7320	9500

Весьма привлекательным по энергетическим свойствам в этом ряду является гексанитробензол, но три активированные нитрогруппы легко взаимодействуют с любым нуклеофилом, образуя соответствующее функциональное производное тринитробензола, что исключает возможность применения его для практического использования.



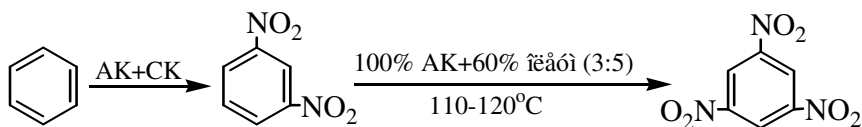
Точно так же ведут себя нитрогруппы в несимметричном тринитробензоле, тетра- и пентанитробензоле. Во всех подобных соединениях легко проходит реакция активированного нуклеофильного замещения.



Простейшим представителем в ряду симм-тринитроароматических соединений является 1,3,5-тринитробензол. Это кристаллическое белого цвета вещество с  $T_{пл} = 123-123,5$  °С. Плотность его  $\rho = 1,688$  г/см<sup>3</sup>. Имеет скорость детонации 7300 м/с при  $\rho = 1,65$  г/см<sup>3</sup>, теплоту взрыва 4600 кДж/кг (1100 ккал/кг). Чувствительность к удару по стандартной пробе 24%. По термической стойкости ТНБ выше всех других тринитроароматических соединений ( $T_{кр} = 280$  °С). Продукт имеет хорошую сырьевую базу.

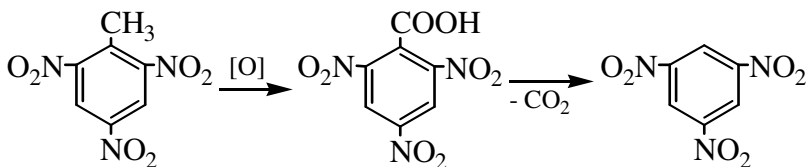
Казалось бы, ТНБ мог с полным основанием претендовать на приоритетное положение в ряду тринитроароматических взрывчатых веществ. Однако ТНБ не получил широкого использования. И основной причиной этого явилось отсутствие доступных технологических методов производства. Разработаны

два технологических метода получения ТНБ. Первый из них заключается в прямом нитровании бензола до ТНБ по схеме



Использование 100%-ной азотной кислоты, 60%-ного олеума, высокий модуль нитрования, высокие температуры реакции делали этот метод малоприменимым для массового производства ТНБ.

Второй метод получения ТНБ основывался на проведении реакции окисления 2,4,6-тринитротолуола (тротила) до тринитробензойной кислоты и декарбоксилирования последней до ТНБ



Этот метод также имеет существенный недостаток, заключающийся в использовании тротила в качестве исходного вещества, незначительно уступающего по взрывчатым характеристикам ТНБ и к тому же представляющему дефицитный продукт в военное время.

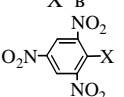
В таблице 5.5 приведены характеристики простейших производных симм-тринитробензола.

Анализ свойств приведенных в табл.5.5 соединений показывает, что отклонения для замещенных тринитробензола от среднего значения по скорости детонации составляют  $\pm 7\%$ , а по теплоте взрыва  $\pm 6,5\%$ , т.е. величины мощностных показателей укладываются в узкие рамки и являются характеристическими для всего класса тринитроароматических соединений. По-видимому, дальнейшее расширение списка представителей замещенных тринитробензола вряд ли приведет к появлению веществ со



значительным превышением этих параметров, если в качестве заместителей не будут использоваться энергонесущие фрагменты как, например, в тетриле.

**Таблица 5.5.** Свойства производных тринитробензола

Заместитель X в NO <sub>2</sub>  NO <sub>2</sub>	Название	КБ, %	T <sub>пл</sub> , °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	Д, м/с (при г/см <sup>3</sup> )	Q <sub>обр</sub> , кДж/моль (ккал/моль)	Q <sub>в</sub> , кДж/кг (ккал/ кг)	Чувств. к удару, %
–	Тринитро-бензол	- 56,3	123-123,5	1,688	7300 (1,65)	20,93 (5,0)	4504 (1076)	24
– OH	ТН-фенол	- 45,4	122,5	1,763	7350 (1,56)	200 (47,8)	4396 (1050)	24-28
– OCH <sub>3</sub>	ТН-анизол	- 62,5	68,4	1,6	7640 (1,6)	139,4 (33,3)	4228 (1010)	выше ТНТ
– OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ТН-фенетол	- 77,6	78,5	1,55	6880 (1,6)	176 (42,2)	–	–
– CH <sub>3</sub>	Тротил	- 74	81	1,663	7000 (1,6)	73,2 (17,5)	4186 (1000)	4-8
– C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ТН-этил-бензол	- 89	37	–	–	102 (24,4)	–	–
1,3–(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ТН-м-ксилол	- 89,6	182	1,69	6890 (1,6)	94,2 (22,5)	3830 (916)	–
– Cl	ТН-хлорбензол	- 45,3	81,6	1,797	6930 (1,68)	- 35 (- 8,4)	–	близка к ТНТ
– NO <sub>2</sub>	Тетранитро-бензол	- 31	129-130	–	7960 (1,6)	–	5360 (1280)	–
– NH <sub>2</sub>	ТН-анилин	- 56	192	1,762	7650 (1,6)	113 (27)	4144 (990)	близка к ТНТ
1,3–(OH) <sub>2</sub>	Стифниновая кислота	- 36	176-180	1,829	–	416 (99,5)	–	выше ПК
–N(NO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	Тетрил	- 47	129,5	1,73	7500 (1,63)	- 19,1 (-4,67)	4815 (1150)	–
– Pic	Гексанитро-дифенил	- 53	238	1,61	7100 (1,6)	- 68,2 (-16,3)	–	–
– O Pic	Гексанитро-дифенил оксид	- 47	278	–	превос- ходит ПК	–	–	–
– S Pic	Гексанитродифенилсульфид	- 46	234	1,72	7100 (1,6)	- 85,4 (- 20,4)	4400 (1050)	–
– NH Pic	Гексил	- 53	214-216	1,653	7145 (1,6)	- 76 (-18,1)	4220 (1007)	–
– SO <sub>2</sub> Pic	Гексанитродифенилсульфоксид	- 39	307-310	1,7	7300 (1,7)	–	4980 (1190)	–

Из всех производных тринитробензола наибольшее внимание привлек метилтринитробензол (2,4,6-тринитротолуол, ТНТ, тол, тротил), который обладает комплексом физико-химических

и взрывчатых характеристик, обеспечивающим ему уникальное положение.

По мощностным характеристикам тротил превосходит ранее применяемую для боеприпасов нитроцеллюлозу, скорость детонации которой  $D = 6000$  м/с при плотности  $1,2$  г/см<sup>3</sup>, достигаемой при обычном заводском прессовании, и является шагом вперед в повышении могущества боеприпасов.

В отличие от пикриновой кислоты, тротил химически инертен и не взаимодействует с металлами корпуса снаряда.

Тротил имеет низкую температуру плавления ( $81^{\circ}\text{C}$ ) и используется для снаряжения в расплавленном состоянии методом заливки, а также образует растворы с другими ВВ. Тротил малочувствителен, термически и химически стоек, получение его осуществляется в промышленных условиях в крупнотоннажном производстве. Все это обеспечило тротилу многолетнее применение (с 1907г. по настоящее время) как ВВ для снаряжения боеприпасов.

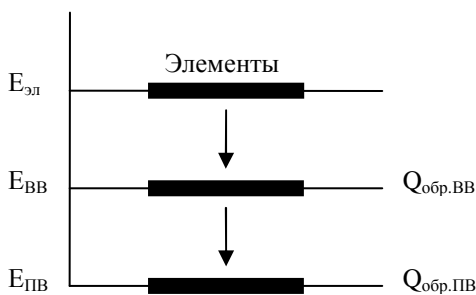
Класс нитроароматических соединений, кроме общего влияния на развитие ВВ, внес неопределимый вклад в развитие химии нитросоединений, явившись базовым материалом при изучении и раскрытии многих закономерностей в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения с объяснением реакционных свойств и механизмов взаимодействия с позиции электронных смещений, пополнил ассортимент громадным количеством новых нитросоединений, которые представили интерес не только как взрывчатые вещества, но и оказались ценным материалом при получении полупродуктов для красителей, лекарственных препаратов, полимерных соединений.

Наиболее значительным событием последнего периода в области энергоемких соединений в ряду нитроароматических производных явилось создание нового класса ВВ – термостойких взрывчатых веществ.

В середине 20 в. возникла проблема проведения прострелочно-взрывных работ при глубинном бурении газо- и нефтескважин, при эксплуатации высокотемпературных скважин в термальных районах. Для нефтедобывающей промышленности, например, необходимо было иметь ВВ, способные выдерживать шестичасовое нагревание при 250-300°С без самопроизвольного взрыва и разложения. Это очень жесткие условия, при которых даже древесина подвергается обугливаю. Сама идея создания таких ВВ первоначально представлялась абсурдной, противоречащей природе термодинамически неустойчивых систем, к каковым относятся ВВ. Анализ различных классов ВВ показал, что из N-, O-, и C- нитросоединений последние характеризуются максимальной величиной энергии разрыва связи (энергия разрыва связи составляет для C-NO<sub>2</sub>-соединений 230-250, для N-NO<sub>2</sub>-соединений – 170–230 и для O-NO<sub>2</sub>-соединений – 145–190 кДж/моль).

Таким образом, в самой природе связи C-NO<sub>2</sub> заложена повышенная стойкость, что давало основание надеяться на получение при определенной структуре молекулы соединений повышенной стойкости. Кроме того, молекулы ароматических нитропроизводных имеют специфические энергетические переходы при образовании ВВ из элементов и разложении ВВ до продуктов взрыва.

На рис 5.3 показано, что при образовании ВВ из элементов происходит выделение энергии и система переходит в более устойчивое состояние. Способность разлагаться по взрывному механизму для этих систем определяется возможностью окисления горючих элементов (С, Н) за счет собственного кислорода молекулы и переходом в более устойчивую систему, представленную продуктами взрыва.



**Рис. 5.3.** Энергетические уровни

Тепловая энергия при этом определяется только экзотермическими реакциями окисления С и Н до  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$ .

Два рассмотренных фактора заложенные в самой природе ароматических нитропроизводных, (повышенная прочность связи  $C-NO_2$  и энергетическое состояние, определяющее термодинамическую устойчивость системы), явились предпосылками создания соединений повышенной стойкости. Кроме того, учитывая хорошо известный факт о дискретном росте скорости терморазложения при переходе из твердого в жидкое агрегатное состояние, напрашивалось решение о необходимости создания веществ с высокой  $T_{пл}$ , которая обеспечивала бы твердое состояние при температуре эксплуатации ВВ. Возможность выполнения этого условия открывалась созданием высокоплавких соединений, представляющих многоядерные нитроароматические производные с изолированными или конденсированными ядрами. Основываясь на указанных трех основных положениях о зависимости стойкости от строения, на базе ароматических нитросоединений создали целый ряд термостойких ВВ с термостойкостью до  $300^\circ C$ . В табл.5.6 приведены характеристики некоторых из них. В качестве критерия термостойкости используется критическая температура  $T_{кр}$ , рассчитываемая на основании кинетических параметров реакции термораспада и представляющая собой температуру, при которой за 6 часов термостатирования разлагается 2% ВВ, и максимальную температуру эксплуатации

в воздушной среде (при разложении более 2% наблюдается переход от мономолекулярного разложения к самоускоряющемуся).

Интересно остановиться на триаминотринитробензольном производном, которое находится в конце табл. 5.6. При введении в тринитробензольный цикл последовательно одной, двух и трех аминогрупп наблюдается повышение  $T_{пл}$  от 123 до 198°C, далее до 289°C и для триаминотринитробензола  $T_{пл}$  выше 360°C с разложением. Это единственный пример высокоплавкого вещества моноядерной структуры. По-видимому, в молекулах аминотринитробензолов происходит внутри- и межмолекулярное взаимодействие с образованием водородных связей, что приводит к формированию ассоциатов, представляющих, по сути, многоядерное соединение с повышенной  $T_{пл}$ .

**Таблица 5.6.** Свойства некоторых термостойких взрывчатых веществ.

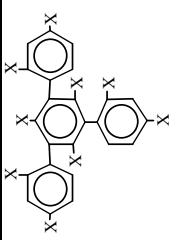
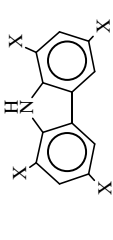
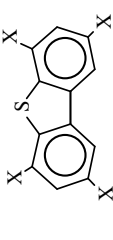
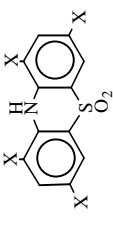
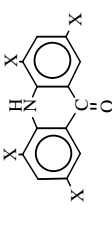
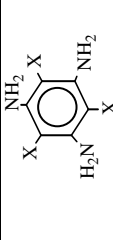
Соединение		Т <sub>шт</sub> , °С	Р <sub>кр3</sub> Г/см <sup>3</sup>	Т <sub>кр</sub> , °С	Q <sub>взр</sub> кДж/кг	Q <sub>кал</sub> /кг	Д, м/с	Чувст- ность к удару, %	Фугас- ность
Формула (X=NO <sub>2</sub> )	Название								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	2,4,6,2',4',6'- Гекса- нитрофенил (ГНДФ)	242	1,74	240	4690/1120	7100/1,6	76	330	
	2,4,6,2',4',6'- Гекса- нитростильбен	320	1,74	230	4560/1090	7200/1,74	-	-	
	2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''- Октанитрометатер- фенил (октанит)	360	1,80	295	4186/1000	6930/1,6	92	-	
	2,2',4,4',6,6'- Гекса- нитродифенилсульфид ГНС	232	1,72	222	3985/958	6990/1,6	60-66	330	
	2,2',4,4',6,6'-Гекса- нитродифениламин (гексил)	249	1,65	220	4320/1035	7100/1,62	36	310	

Продолжение табл. 5.6.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2,2',2'',4,4',4''',6-Гепта- нитротрифениламин (НТФА)	350	1,77	275	4500/1100	7200/1,64	56-60	310
	N-(2,4,6-тринитро- фенил)-1,3,6,8- тетранитрокарбозол (карлин)	358-360	1,77	300	4320/1035	7200/1,61	70	300
	2,6-Бис(пикриламино)- 3,5-динитропиридин (пирин)	355	1,79	300-305	4430/1060	7540/1,65	—	—
	2,4,6-Трипикрил- сим-триазин (трилен)	352	1,87	305	4180/1000	7000/1,6	28	—
	N,N',N''-Трижды-(2,4,6- тринитрофенил)- меламин(В-5)	308	1,71	260	5000/1200	7200/1,65	56	335













Продолжение табл. 5.6.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	1,3,5-Трижды(2,4,6-динитрофенил)-2,4,6-тринитробензол	362-364	-	280	4180/1000	6400/1,55	60	265
	1,3,6,8-Тетранитрокарбазол	294-295	1,785	290	3900/939	6800/1,6	32	270
	1,3,6,8-Тетранитробензотиофен	294	1,825	290	3470/830	6400/1,74	-	-
	1,3,7,9-Тетранитрофенотиазин-5,5-диоксид (термол)	355-356	1,803	300	3700/900	6560/1,64	10	235
	1,3,7,9-Тетранитроакридон	350	1,82	315	-	6870/1,7	4	200
	сим-Тетрааминотринитробензол (ТАТБ)	360	1,94	230	3900/933	7950/1,94	0	-

## 5.4. Энергоемкие азотсодержащие гетероциклические соединения

В ХЭС, кн.1, гл.4 рассмотрены пути получения и химические свойства нитропроизводных гетероциклических соединений азинового и азольного классов. Приведенный материал показал, что они являются весьма разнохарактерными по методам получения, химическим свойствам, взрывчатым и энергетическим параметрам. Зачастую их трудно объединить какими-либо общими закономерностями. Характер гетероциклических соединений претерпевает изменения не только в результате введения различных заместителей в ядро, но и по мере накопления в них атомов азота. Это хорошо прослеживается по изменению энергии образования гетероциклических соединений, приведенных в табл.5.7.

**Таблица 5.7.** Энергии образования гетероциклических соединений.

Вещество		Q <sub>обр</sub> , ккал/моль	Вещество		Q <sub>обр</sub> , ккал/моль
Название	Формула		Название	Формула	
Бензол		- 19,82	Пиррол		- 21,2
Пиридин		- 33,5	Имидазол		- 30
Пиридазин		- 66,53	Пиразол		- 43,3
Пиримидин		- 46,99	Тетразол		- 56,7
Пиразин		- 46,86	Триазин		- 40,2

(Данные табл.5.7 заимствованы из книги Д. Стем, Э. Вестрам, Г. Зинке «Химическая термодинамика органических соединений» Пер. с англ. М. Изд.Мир. 1971 )

Из табл.5.7. видно, что с увеличением числа атомов азота в цикле возрастает внутренняя химическая энергия вещества и при определенном количестве атомов азота эти соединения сами по себе приобретают взрывчатый характер. Например, тетразол является бризантным взрывчатым веществом с теплотой образования  $Q_{\text{обр}} = -56,7$  ккал/моль ( $-821,7$  ккал/кг), скоростью детонации 4770 м/с. В сочетании с введенным в цикл нитро- или иными эксплозофорными группами производные таких азотонасыщенных соединений могут представлять интерес как ВВ с повышенной мощностью.

Ароматические азотсодержащие гетероциклические соединения, как исходные в синтезе энергоемких соединений, привлекли к себе внимание лишь в последние десятилетия. Повидимому основной причиной такого позднего интереса к ним явилась крайне низкая реакционная способность гетероциклических соединений в реакциях электрофильного замещения, не позволяющая синтезировать нитропроизводные гетероциклов аналогичными бензольным производными путями. Однако сегодня в результате разработки новых нитрующих средств и методов введения нитрогрупп в гетероциклическое кольцо прямым нитрованием и косвенными путями, нитропроизводные азинов и азолов стали вполне доступными веществами и хорошо изучены как энергоемкие соединения. Так, в ряду пиридина получены различные тринитропроизводные, которые позволяют провести сравнительную оценку мощностных характеристик пиридиновых и бензольных аналогов и выявить вклад гетероатома в изменение свойств (табл. 5.8).

**Таблица 5.8.** Свойства тринитропроизводных пиридина в сравнении с аналогами бензола

Название вещества	$T_{пл},$ $^{\circ}C$	$\rho_{МНК},$ г/см <sup>3</sup>	$Q_{обр},$ кДж/кг	$Q_{в},$ кДж/кг	Д, м/с при плотности	Чувствительность к удару по стандарт- ной пробе, %
2,4,6-Тринитропиридин	164	1,75	- 34,36	5020	7880/1,64 8000/МНК	40
1,3,5-Тринитробензол	123	1,67	+15,92	4540	7310/1,64 7500/МНК	24
3-Метилнитрамино- 2,4,6-тринитропиридин	118	1,75	—	—	8000/1,67 8200/МНК	76
Тетрил	129,5	1,73	- 19,6	4605	7500/1,63 7800/МНК	60
3-Амино-2,4,6- тринитропиридин	230	1,85	—	4430	8400/1,64 8800/МНК	44
3-Амино-2,4,6- тринитробензол	198	1,76	+54,89	4140	7800/1,64 8100/1,75	32
3-Гидрокси-2,4,6- тринитропиридин	119	1,83	-144,97	4668	7800/1,70 8200/МНК	40
3-Гидрокси-2,4,6- тринитробензол (ПК)	122	1,76	+ 219,9	4020	7350/1,56 7800/МНК	20
1,3-Дигидрокси-2,4,6- тринитропиридин	214	1,91	—	—	7240/1,60 8380/МНК	60
1,3-Дигидрокси-2,4,6- тринитробензол	175,5	1,83	+523,5	—	7000/1,6 7600/МНК	64
3-Азидо-2,4,6- тринитропиридин	98	1,84	- 387,9	5344	8300/1,60 8900/МНК	96
3-Азидо-2,4,6- тринитробензол	96	1,78	—	—	8000/1,60 8600/МНК	100

Из приведенных в табл.5.8. данных видно, что при переходе от тринитробензольных производных к соответствующим тринитропиридинам во всех случаях наблюдается прирост пара-

метров, характеризующих уровень мощности ВВ. Для сравнения в табл.5.9. приведены значения прироста энергетических параметров от нитропроизводных бензола к соответствующим пиридинам при введении очередной нитрогруппы в бензольное кольцо, вычисленные на основе данных табл.5.4.

**Таблица 5.9.** Значения прироста мощностных характеристик при замене метинной группы в ароматическом ядре на атом азота и введении нитрогруппы в тринитробензол

Характер перехода (Б – бензол, П - пиридин)	Прирост величины параметра		
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_v$ , кДж/кг	$D$ , м/с
Тринитро Б → тринитро П	0,08	480	570
Амино ТНБ → amino ТНП	0,09	300	600
ГидроксиТНБ → гидрокси ТНП	0,07	640	500
Тринитро Б → тетранитро Б	—	479	700
Тетранитро Б → пентанитро Б	—	—	730
Пентанитро Б → гексанитро Б	—	—	810

Данные табл.5.9. показывают, что при замене одной метинной группы  $C=CH$  – на атом азота в цикле наблюдается рост скорости детонации в среднем на 500 м/с, что примерно составляет 65–80% от увеличения скорости детонации при введении каждой последующей нитрогруппы в тринитробензол. Рост теплоты взрыва и скорости детонации при введении гетероатома в тринитробензольное ядро ориентировочно составляет 10% и 8%, соответственно. Кроме того, переход от тринитропроизводных бензола к пиридиновым соединением сопровождается ростом плотности монокристалла на 0,06–0,09 г/см<sup>3</sup>, что также положительно скажется на мощностных характеристиках.

Из рассмотренных в табл.5.8. данных видно, что тринитропиридин и его функциональные производные по мощности занимают промежуточное между тротилом и гексогеном положение и рассчитывать на создание более мощных ВВ в ряду мооядерных нитропиридиновых соединений не представляется возможным.

Более перспективным является использование моноядерных функциональных нитропроизводных пиридина в качестве исходных в синтезе полиядерных нитросоединений как термостойких ВВ с повышенной мощностью по сравнению с бензольными аналогами. В табл.5.10. приведены свойства некоторых синтезированных полиядерных соединений, имеющих нитропиридиновые фрагменты.

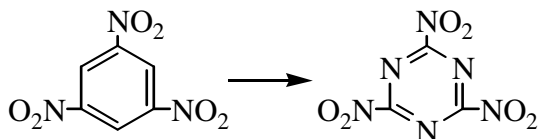
**Таблица 5.10.** Термостойкие ВВ с нитропиридиновыми фрагментами

Взрывчатое вещество		Т <sub>пл</sub> , °С	ρ <sub>мнк</sub> , г/см <sup>3</sup>	Д,м/с, при плотности ρ, г/см <sup>3</sup>	Т <sub>кр</sub> , °С
Формула	название				
	2,6- Бис(пикриламино)- 3,5-динитропиридин (пирин)	355	1,79	7540/1,65	300 -305
	1-Пикрил-2-пикрил- имино-3,5-динитро- пиридин (пикразин)	320	1,77	7500	230
	2,6-Бис(2,4,6-тринитро- пиридиламино) -1,3,5-тринитробензол	232	1,86	7450/1,6	
	2,6-Бис(2,4,6-тринитро- пиридиламино) -3,5- динитропиридин	272	1,88	7520/1,6	240
	3,5-Дипикрил-2,6- динитропиридин	325	1,80	6500/1,7	285

Примечание: Pic = 2,4,6-тринитрофенил;  
Pir = 2,4,6-тринитропиридил.

Приведенные данные в табл.5.10. подтверждают предположение о возможности синтеза термостойких ВВ на основе нитропиридиновых соединений с повышенной мощностью (на уровне мощности тетрила).

Возвращаясь к рассмотрению перспективы создания мощных ВВ в ряду азинов с большим числом атомов азота в цикле нежели в пиридине, попытаемся выявить максимально возможный уровень мощности, который можно достичь при замене в 1,3,5-тринитробензоле трех метинных групп на атомы азота и получить 1,3,5-тринитро-2,4,6-триазин (ТНТА):



Ранее на примере производных пиридина было показано, что при замене одной метинной группы на атом азота в 1,3,5-тринитробензоле прирост скорости детонации составляет 8% и плотности 0,08 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, при замене трех метинных фрагментов в ТНБ можно ожидать повышение скорости детонации на 24%, а плотности на 0,24 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации ТНБ при  $\rho = 1,6$  г/см<sup>3</sup> равна 7260 кг/с. Тогда скорость детонации ТНТА при 1,6 г/см<sup>3</sup> будет

$$D_{\text{ТНТА}} = D_{\text{ТНБ}} \cdot 1,24 = 9000 \text{ м/с.}$$

Плотность ТНТА может быть рассчитана по установленному выше росту плотности, равному 0,24 г/см<sup>3</sup>:

$$\rho_{\text{ТНТА}} = \rho_{\text{ТНБ}} + 0,24 = 1,75 + 0,24 = 1,97 \text{ г/см}^3$$

или по эмпирической формуле:

$$\rho_{\text{мнк ТНТА}} = 1,972 - \frac{1}{M_{\text{АА}}} (5,285 \cdot C + 8,86 \cdot N - 0,336 \cdot O - 4,2 \cdot N)$$

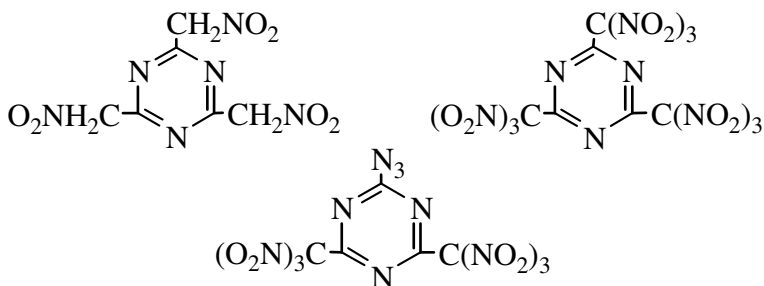
где  $M_{\text{ВВ}}$  – молекулярная масса ТНТА, равная 216; количество атомов для ТНТА  $C=3$ ,  $O=6$ ,  $N=6$ , тогда

$$\rho_{\text{мнкТНТА}} = 2,02 \text{ г/см}^3.$$

Скорость детонации при плотности монокристалла может достичь величины 10 км/с. Кстати, теоретический расчет харак-

теристик для ТНТА, выполненный американскими учеными, дает плотность  $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$  и скорость детонации выше  $9,5 \text{ км/с}$ .

Естественно, вещество с такими характеристиками представляет несомненный интерес. Однако многочисленные попытки синтезировать его не привели к положительным результатам. Производные 1,3,5-триазина как потенциальные мощные ВВ были предметом изучения многих исследователей и завершились синтезом ряда энергоемких соединений, строение которых приведено ниже.



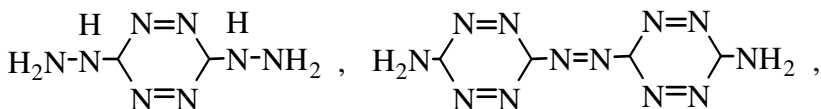
Однако все они обладают малой термической и гидролитической устойчивостью и не представляют практического интереса.

Из производных триазина (табл. 5.6), так же как и в пиридиновом ряду, практический интерес как ТВВ имеют синтезированные полиядерные соединения. В частности, 2,4,6-трипикрил-1,3,5-триазин (трилен) и 2,4,6-трис(пикриламино)-1,3,5-триазин (В-5), представляющие ТВВ с  $T_{кр}$  305 и  $260^\circ\text{C}$ , соответственно, и с мощностью превышающей мощность тротила.

В последнее время как потенциальные мощные ВВ привлекли внимание высокоазотистые производные гетероциклов. Соединения этого типа представляют структуры, обладающие высокой генерирующей способностью газообразных продуктов разложения. Они вызывают большой интерес как компоненты взрывчатых составов, порохов и твердых ракетных топлив. Так, на основе 1,2,4,5-тетразина синтези-

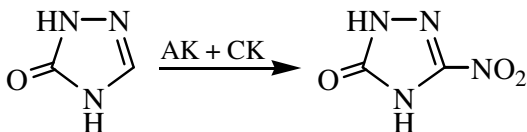


рованы 3,6-дигидразинопороизводные и 3,3'-диаминоазодитетразин

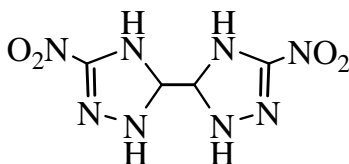


содержащие 76-78% азота и имеющие низкую теплоту образования (азопороизводное имеет  $Q_{\text{обр}} = -246$  ккал/моль).

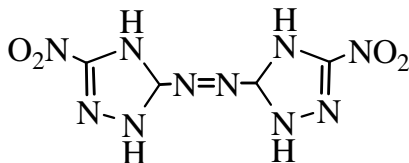
В ряду азолов также получены различные пороизводные с большим содержанием азота и представляющие интерес как энергетические компоненты ВВ, порохов и ТРТ. Так, при нитровании серно-азотной кислотной смесью 1,2,4-триазолона-5 получается 3-нитро-1,2,4-триазолон-5 (НТО)



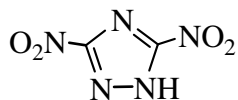
представляющий собой малочувствительное ВВ ( $T_{\text{пл}} = 264-266^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{обр}} = 79,26$  кДж/моль,  $\rho = 1,93$  г/см<sup>3</sup>,  $D_{1,69} = 7,4$  км/с). Из пороизводных триазола заслуживают также внимания бис-3-нитро-1,2,4-триазолил-5 (БНТ)



и 3,3-динитро-5,5-аза-1,2,4-триазол (ДНАТ)


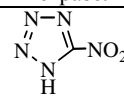
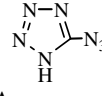
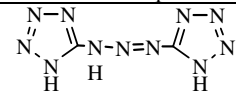
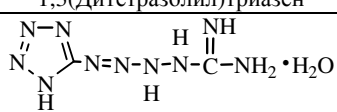
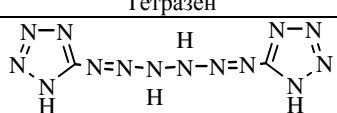


Вещества по мощностным характеристикам не достигают уровня гексогена, но высокое содержание азота (около 50%) вызывает к ним интерес как к энергонасыщенным газообразующим компонентам смесевых взрывчатых материалов. Мощностью на уровне гексогена обладает 3,5-динитро-1,2,4-триазол



Однако наличие вторичной аминной группы в ядре, имеющей сильные кислотные свойства, исключает возможность его использования.

**Таблица 5.11.** Свойства производных тетразола

Формула и название вещества	T <sub>пл</sub> , °C	Содерж. азота, %	Q <sub>обр</sub> , ккал/моль	Q <sub>в</sub> , ккал/кг	Д, км/с
 Тетразол	156	80	-56,7	-	4,87
 5-Нитротетразол	101	61	-62,48	-	8,9/1,75
 5-Азидотетразол	79,6-80	88	-189	-	-
 1,3(Дитетразолил)триазен	-	83	-	-	-
 Тетразен	-	75	70	550	-
 Бис(дiazотетразолил)гидразин	-	85	-	-	-

N-производные динитротриазола лишены указанного выше недостатка, но наличие N-алкильных или N-арильных заместителей приводит к снижению мощности.

Соединениями, имеющими высокие мощностные характеристики и высокое содержание азота являются производные тетразола. Как отмечалось ранее, уже сам по себе тетразол за счет большой внутренней энергии представляют собой бризантное ВВ с высоким содержанием азота (80%). В сочетании с различными функциональными группами тетразол дает высокоазотистые взрывчатые соединения, часть из которых охарактеризованы в табл. 5.11.

Трудно сказать, приобретут ли практический интерес какие-либо представители рассмотренных энергоемких соединений как индивидуальные бризантные взрывчатые вещества.

Во-первых, это связано с тем, что многие из них относятся к весьма опасным веществам из-за высокой чувствительности к механическим воздействиям. Целый ряд соединений три- и тетразольного строения имеют свойства инициирующих ВВ, обладая характерной для ИВВ способностью быстрого перехода горения в детонацию. Один из представителей тетразольного ряда, 1-тетразолил-4-гуанилтетразен моногидрат или тетразен, используется как ИВВ в производстве средств инициирования.

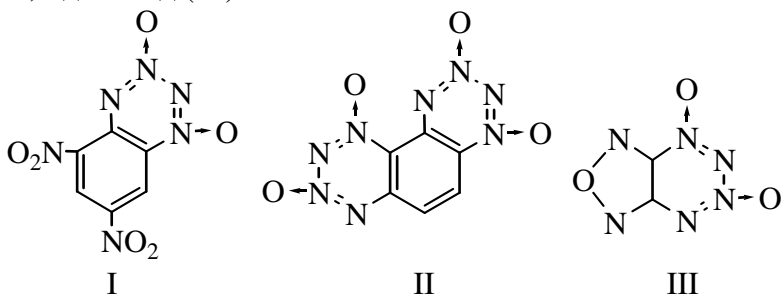
Во-вторых, взрывчатые свойства рассмотренных соединений не отличаются какой-либо уникальностью (мощностью, высокой термостойкостью, низкой чувствительностью и др.), которая позволила бы им выделиться в ряду известных ВВ.

Перспектива применения функциональных энергоемких производных гетероциклических соединений как активных добавок, улучшающих процесс горения, увеличивающих газо-выделение и повышающих, за счет специфических термохимических свойств, энергетический баланс материала весьма четко просматривается в области порохов, пиросоставов, ТРТ, смесевых ВВ, газогенерирующих рецептур.

В настоящее время в области полиазотистых гетероциклических соединений проведены широкие теоретические прора-

ботки, позволившие предложить целый ряд перспективных высокомоощных ВВ.

Обращает на себя внимание новое направление поиска полиазотистых соединений с N-оксидными фрагментами, которое к настоящему времени получило практическое подтверждение синтезами ди-N-оксидов тетразинового ряда. Например, получены динитро-бензо-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (I), бензо-бис-(1,2,3,4-тетразино-1,3-диоксид) (II) и фуроксано-1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксид (III):

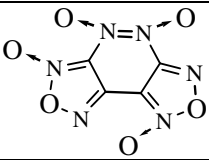
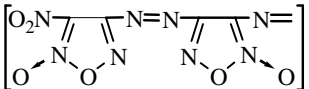
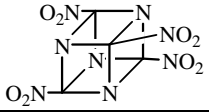
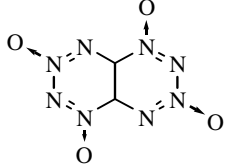
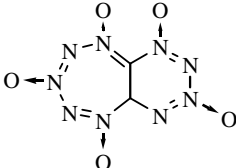
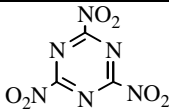
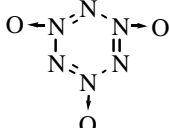


Расчеты показывают, что эти соединения характеризуются высокой энтальпией образования (более 1000 ккал/кг) и скоростью детонации до 10 км/с. Однако вещества обладают высокой чувствительностью, что делает их практическое применение весьма проблематичным.

Исследования в области полиазотистых гетероциклических соединений явились побуждающим фактором возникновения совершенно нового, оригинального направления в создании энергонасыщенных материалов класса гомолитических полиазотистых (гомополиазотистых) веществ. Молекулы этих соединений состоят исключительно из атомов азота. Квантово-химические расчеты показали возможность их существования в виде устойчивых долгоживущих структур, а прогнозирование энергетических свойств привело к ошеломляющим результатам, показавшим экстраординарную способность к выделению таких количеств тепловой энергии, которые значительно превосходят энергоотдачу самых мощных из известных на сегодняшний день ВВ: октанитрокубана и гексанитрогексаазаизовюрцитана

(CL-20). В табл. 5.12. приведены расчетные характеристики некоторых гипотетических полиазотистых структур.

**Таблица 5.12.** Характеристики некоторых гипотетических полиазотистых структур

Вещество		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>обр</sub> , ккал/кг	Д, км/с	Q <sub>в</sub> , ккал/кг
формула	аббревиатура или название				
	Дифурооксанпиридазиндиоксид	2,02	-568	9,5	1660
	Динитробисазофураксан (ДН БАФС)	1,99	-779	9,7	1750
	Тетранитротетраазокубан	2,04	-433	9,8 6	1680
	ОАНТ	2,22	-800	10, 8	1690
	ГАТО	2,26	-758	11, 28	1820
	Симм-тринитротриазин	2,1	-130	9,5	1550
	1,3,5-Триоксидгексазина	2,17	-	10	-

Принимая во внимание тот факт, что гомополиазотистые соединения не имеют в составе ни горючих элементов, ни кислорода и, следовательно, не может быть теплообразования за счет окисления углерода и водорода, как это свойственно обычным органическим ВВ, мы считаем целесообразным остановиться на механизме энерговыделения при распаде гомополиазотистых веществ.

Примеры взрывчатого разложения полиазотистых соединений в ряду гетероциклических производных хорошо известны. Например, 5-азидотетразол ( $\text{CHN}_7$ ) имеет по одному атому водорода и углерода, не имеет кислорода. Однако он взрывается и выделяет при этом значительное количество тепла. Подобная картина выделения энергии при взрыве наблюдается для многих полиазотистых гетероциклических веществ с атомами азота расположенными в структуре молекулы по соседству друг с другом или соединений, в которых находятся такие азотосодержащие группы как азидная ( $-\text{N}_3$ ), диазено ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), диазеноксидная ( $-\text{N}=\text{N}(\geq \text{O})-$ ), диазо ( $-\text{N}_2^+$ ) и т.п., также имеющие соседствующие атомы азота.

Какие же факторы обеспечивают взрывчатый характер подобных азотосодержащих соединений?

Основным общим условием разложения вещества с выделением тепла является наличие накопленной внутренней энергии. Показателем величины накопленной внутренней энергии является термодинамическая устойчивость системы: чем больше внутренняя энергия, тем меньше термодинамическая устойчивость.

Рассмотрим энергетику и термодинамическую устойчивость трех состояний спаренных состояний азота: с одинарной, двойной и тройной связями. Термодинамическая устойчивость их будет характеризоваться количеством энергии, которую необходимо затратить на разрыв азот–азотной связи (энергия диссоциации или разрыва связи). Для спаренных атомов азота энергия разрыва связей характеризуется средними значениями:

$N-N$	160 кДж/моль (14,3 ккал/моль),
$N=N$	418 кДж/моль (99,8 ккал/моль),
$N\equiv N$	954 кДж/моль (227,8 ккал/моль).

Из приведенных величин видно, что наиболее термодинамически устойчивой является тройная связь, разрушить которую можно только при приложении значительного количества энергии. (Кстати, связь  $N\equiv N$  это связь в молекуле азота,  $N_2$ , термодинамическая устойчивость которой хорошо известна химикам).

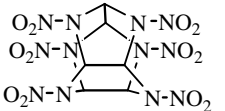
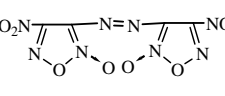

Одинарная связь  $N-N$  представляет наиболее легко разрушаемую связь, то есть представляет термодинамически наименее устойчивую систему из приведенных и, следовательно, имеет высокий запас внутренней энергии. Двойная связь занимает промежуточное положение. При превращении под действием каких-либо сил одинарной и двойной связей в тройную, их внутренняя энергия будет высвобождаться в виде теплоты превращения, а при значительном накоплении внутренней энергии, при котором обеспечивается быстрый самораспространяющийся взрывной характер распада - в виде теплоты взрыва.

Таким образом, выделение тепловой энергии при взрыве гомополиазотистых соединений будет обеспечиваться внутримолекулярными перестройками, приводящими к образованию термодинамически более устойчивых связей. Причем энергии будет выделяться тем больше, чем большее количество одинарных связей в молекуле.

Энергетические расчеты показали, что в молекулах гомополиазотистых соединений запас энергии достигает таких величин, которые позволят создать на их основе экологически безопасное высокоэнергетическое твердое ракетное топливо с энергетическими параметрами, превосходящими криоскопическое жидкое ракетное топливо (стехиометрические количества жидких водорода и кислорода), а также ВВ со значительно превосходящими, по сравнению с органическими ВВ, мощностными характеристиками.

В табл. 5.13. приведены расчетные значения энергетических и взрывчатых характеристик для некоторых полиазотистых соединений (данные заимствованы из статьи М. Б. Талавари, Р. Сиваболане, С. Н. Астана и Х. Сингха “Новые сверхмощные энергетические материалы”, “Физика горения и взрыва” т.41, №3, 2005г., стр 29-44). Для сравнения в этой же таблице приведены характеристики наиболее мощных органических ВВ.

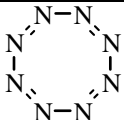
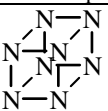
**Таблица 5.13.** Характеристики полиазотистых соединений в сравнении с наиболее мощными органическими взрывчатыми веществами (по данным М. Б. Талавар и др. “Физика горения и взрыва”. 2005 - т.41, №3 – с.29-45)

Вещество		Плотность , г/см <sup>3</sup>	Qобр., ккал/моль	Скорость детонации , км/с	Давление детонации, ГПа
Название	Формула				
1	2	3	4	5	6
Октоген	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{NO}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{NO}_2 \end{array}$	1,9	-17,8	9,1	39,0
Гексанитрогексаазаизо- вюрцитан (CL 20)		2,00	-109,8	9,4	42,0
4,4'- Динитро- 3,3'-диазено- фуроксан (DNAF)		1,91	-159,1	10,0	50,0
Октанитрокубан(ОНС)		2,1	-111,0	10,1	50,0
Тетраазот	N <sub>4</sub>	1,752	-268,7	13,24	77,02
Пентаазот	N <sub>5</sub>	1,85	-350	12,51	73,95
Гексаазот	N <sub>6</sub>	1,974	-345,58	14,04	93,32
Октаазот	N <sub>8</sub>	2,151	-406,69	14,86	108,39
Декаазот	N <sub>10</sub>	2,211	-473,42	12,08	58,05
Додекаазот	N <sub>12</sub>	2,283	-579,82	12,53	64,07
Гекса- конттаазот	N <sub>60</sub>	2,67	-546	17,31	196,0



В сообщении российских исследователей Е. В. Колганова, С. П. Смирнова и А. С. Смирнова “Прогноз уровней мощности и безопасности перспективных ВВ”, опубликованном в сборнике докладов конференции “Энергетические материалы и физика детонации” Саров, 2007. с.38-44. также приведены энергетические характеристики полиазотистых соединений, которые отображены в табл. 5.14. (Кстати, значения плотности и  $Q_v$  на наш взгляд явно занижены. Даже ориентировочный расчет для первого вещества приводит к получению плотности 2,27.)

**Таблица 5.14.** Характеристики полиазотистых соединений

Вещество	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_{обр}$ , ккал/моль	$Q_v$ , ккал/кг	Д, км/с
 Октаазотетраен	1,81	-165	1476	9,95
 Октаазокубан	2,28	-160	1431	9,86
$N_{20}$	1,93	-372	1331	10,19

Отклонение значений характеристик, приведенных в табл. 5.13 и 5.14, вызвано, по-видимому, несовершенством методов расчета для соединений полиазотистого строения. Разрешить это несоответствие удастся только после синтеза веществ и экспериментального определения характеристик.

В настоящее время ведутся широкомасштабные поисковые синтетические работы в области полиазотистых соединений. Американскими и японскими исследователями синтезированы соединения  $N_4$  и  $N_{10}$ . Наиболее перспективным взрывчатым веществом в ряду полиазотистых соединений представляется  $N_{60}$  (гексаконтаазопродукт), который сформирован в шарообразную молекулу (футбольный мяч) аналогично углеродному соединению  $C_{60}$  фуллерену. В полиазотистом аналоге фуллерена

(азафуллере) все атомы азота связаны наиболее энергетически выгодными одинарными связями. При распаде такой молекулы на 30 молекул  $N_2$  ожидается выделение энергии приблизительно 2400 ккал/моль (3750 ккал/кг). Обычные органические ВВ от такого уровня энергосодержания весьма далеки. Кстати, и синтез полиазотистых соединений так же не имеет ничего общего с обычным органическим синтезом. Например, получение соединения  $N_{60}$  предполагается провести путем соединения шести молекул  $N_{10}$  при воздействии сверхвысоких давлений.

Полиазотистые соединения, если их удастся синтезировать в необходимых количествах, могут радикально изменить технологии высокоэнергетических ракетных топлив и взрывчатых веществ. Однако на пути реализации планов создания гомополиазотистых соединений стоит еще много препятствий. Это и вопросы технологического и экономического характера, устойчивости соединений и их совместимости с другими химическими веществами и т.п.

## **5.5. Нитропроизводные алифатических и ациклических соединений**

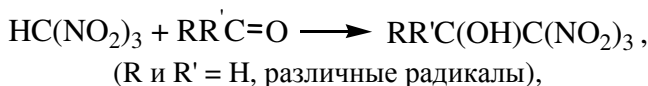
Первым представителем алифатических полинитросоединений явился синтезированный в 1857г. Л. Н. Шишковым тетранитрометан:  $C(NO_2)_4$ ; ТНМ. Тетранитрометан имеет высокий кислородный баланс (+49%), плавится при  $13,9^\circ C$ , термически стоек (в отсутствие органических примесей), является бризантным ВВ с характеристиками:  $Q_{обр} = -8,9$  ккал/моль,  $Q_v = 457$  ккал/кг,  $\rho = 1,638$  г/см<sup>3</sup>,  $D = 6400$  м/с, малочувствителен. На его основе были приготовлены различные взрывчатые составы, которые по мощности превосходили известные химические ВВ, но из-за большой летучести тетранитрометана, его сильного раздражающего слизистую оболочку глаз и дыхательных путей действия и высокой чувствительности не нашли широкого применения как ВВ.

ТНМ из-за высокого кислородного баланса привлекал внимание как окислитель ракетного топлива. На его основе были созданы жидкие ракетные топлива с высоким удельным импульсом в смеси со спиртами, нитроалканами, простыми эфирами гликолей. Однако высокая температура затвердевания (13–14°C) тетранитрометана вызывала эксплуатационные трудности, снять которые можно было добавлением в ТНМ хлортринитрометана,  $\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$ , тетраоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4$  и др. Однако высокая токсичность и лакримационные свойства вынудили отказаться от окислителей на основе ТНМ.

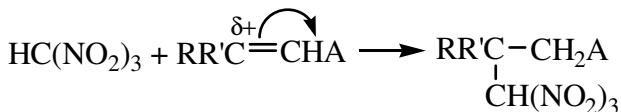
Из ряда полинитроалканов по энергетическим и физическим характеристикам как окислитель для твердого ракетного топлива перспективным представлялся гексанитроэтан  $\text{C}_2(\text{NO}_2)_6$  ( $T_{\text{пл}}=142^\circ\text{C}$ ,  $\text{КБ}=+43\%$ ,  $Q_{\text{обр}}=-20$  ккал/моль,  $D=7580$  м/с, мало чувствителен к механическим воздействиям). При более глубоком изучении свойств гексанитроэтана было выяснено, что вещество термически малостойкое (при нагревании легко отщепляет диоксид азота, превращаясь в высокореакционноспособный тетранитроэтилен) и подвержено полиморфным переходам (даже в составе изделий) со значительным изменением плотности (при температуре ниже  $16^\circ\text{C}$  имеет  $\rho=2,21$  г/см<sup>3</sup>, при температуре  $19^\circ\text{C}$  –  $\rho=1,85$  г/см<sup>3</sup>). Эти свойства не позволили использовать, казалось бы, такой перспективный окислитель в ракетных составах.

Систематические исследования по созданию энергоемких веществ в ряду алифатических полинитросоединений начались в 40-50х годах XX столетия. Основными энергетическими фрагментами, придающими взрывчатый характер соединениям, геминальные ди- и тринитрометильные группы.

В России и за рубежом исследователи шли одними и теми же путями, используя нитроформ (тринитрометан) как активный реагент в различных реакциях. Полинитросоединения получались конденсацией нитроформа с карбонильными соединениями (реакция Анри)

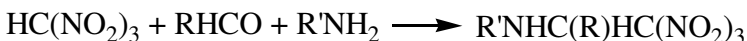


присоединением нитроформа по двойной активированной связи (реакция Михаэля)

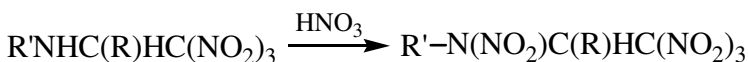


(A – активирующая группа = NO<sub>2</sub>, COOH, CHO и т. п.),

конденсацией нитроформа с альдегидами и аминами (реакция Манниха)



и нитрованием полученного основания Манниха до соответствующего нитрамина:

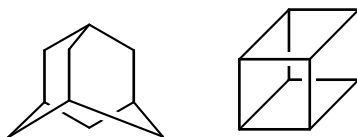


Были получены сотни тринитрометильных производных, часть из которых характеризовалась мощностными параметрами близкими или превосходящими гексоген. Ряд веществ прошли проверку методов получения на опытных установках, на их основе были созданы мощные взрывчатые составы, рекомендованные для снаряжения боеприпасов, однако ни один из них не приобрел статус штатного бризантного взрывчатого вещества. Причин этому несколько. Во-первых, вещества не имели явных преимуществ перед гексогеном и, тем более, перед октогеном, который с начала 70х годов начал производиться в промышленных условиях. Во-вторых, вещества на основе нитроформа не отличались высокой термической и химической устойчивостью и имели высокую чувствительность к механическим воздействиям. И, наконец, для масштабного получения веществ этого ряда необходимо было иметь налаженное производство нитроформа, а это уже само по себе представляло непростую задачу.

Пожалуй, самое ценное во всех этих работах заключалось в том, что они обогатили химию нитроалифатических соединений новыми открытиями, позволившими значительно расширить круг методов и понять многие особенности поведения полинитроалифатических соединений.

После некоторого зстоя в конце XX века к нитроалифатическим соединениям вновь был проявлен интерес, но уже с новых позиций, заключающихся в стремлении создать вещества с высокой плотностью.

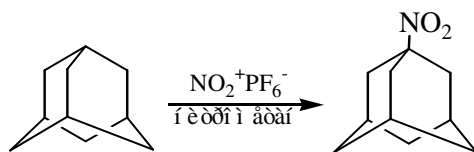
Разработанные к этому периоду расчетные методы прогнозирования энергетических и взрывчатых свойств позволили определить возможность создания взрывчатых веществ плотностью более  $2 \text{ г/см}^3$  и скоростью детонации около  $10 \text{ км/с}$ . Так же перспективы просматривались в области синтеза нитроалканов с вицинальным расположением нитро-групп, (имеют большую стойкость по сравнению с геминальными нитросоединениями) полициклического каркасного строения. Поисковые работы в основном сосредоточились вокруг синтеза нитропроизводных адамантана и кубана:



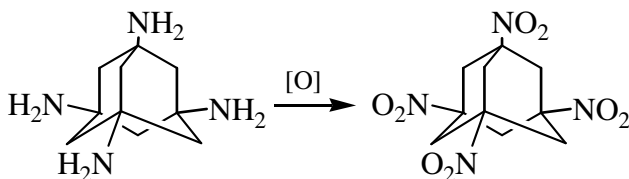
При полном нитровании на основе адамантана ожидалось получение вещества брутто-формулы  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_{10}\text{O}_{20}$  с КБ = -8% и кубана –  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_{16}$  с нулевым КБ.

Изучение нитрования адамантана показало, что в отличие от ранее рассмотренных радикальных методов введения нитро-группы в молекулу алифатического соединения (ХЭС, кн.1, гл.3), в данном случае реакция нитрования проходит в условиях ионного введения нитрогруппы, когда в качестве нитрующих агентов используются различные соли нитрония  $\text{NO}_2^+\cdot\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и др.).

При этом реакция нитрования с выходом 70-80% проходит по узловому (третичному) углеродному атому:



Более глубокому нитрованию с образованием тринитропроизводного с нитрогруппами у третичных углеродных атомов адамантан подвергается при действии смеси азотной и уксусной кислоты при 140-170°C и давлении 40-60 атм. Дальнейшее прямое нитрование адамантана в различных условиях не привлекло к положительным результатам. Получение тетранитроадамантана удалось провести косвенным путем при окислении 1,3,5,7-тетрааминоадамантана перманганатом калия:

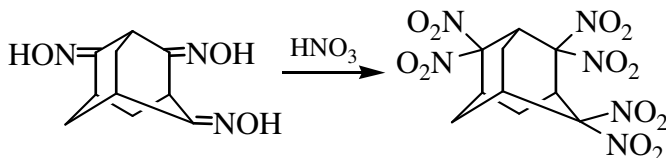


Осуществление синтеза нитросоединений с большим числом нитрогрупп и, тем более, получение структуры с нитрогруппами у всех углеродных атомов, к которой стремились как к конечному результату, пока не реализовано и требует дальнейших поисков путей введения нитрогрупп.

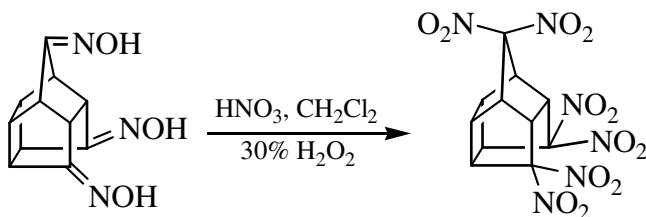
Максимальное количество нитрогрупп, которое удалось к настоящему времени ввести в молекулу адамантана, равняется шести. Правда в качестве нитросодержащих фрагментов в этом соединении выступают гем-динитрометильные группы, получение которых осуществляется через оксимы.

Суть синтеза заключается в последовательных реакциях введения первой оксимной группы в адамантан, нитрование азотной кислотой с образованием гем-нитронитразосоединения, которое далее окисляется до гем-динитросоединения. Далее

вводится следующая оксимная группа и повторяется процесс превращения до гем-динитрогруппы. Затем вводится третья оксимная группа и далее получается 2,2,4,4,6,6-гексанитро-адамantan. Суммарно этот синтез описывается реакцией:



Ввести следующую оксимную группу в адамантан таким путем не удастся. Кстати, используя метод синтеза гем-динитропроизводных из оксимов был получен ряд нитросоединений каркасного строения, например, гексанитропентациклоундекан:



Работы по второй каркасной структуре (кубану) были направлены на получение октанитрокубана, который по расчетным данным должен иметь  $\rho_{\text{мнк}}=2,1 \text{ г/см}^3$  и  $D=9,8 \text{ км/с}$ .

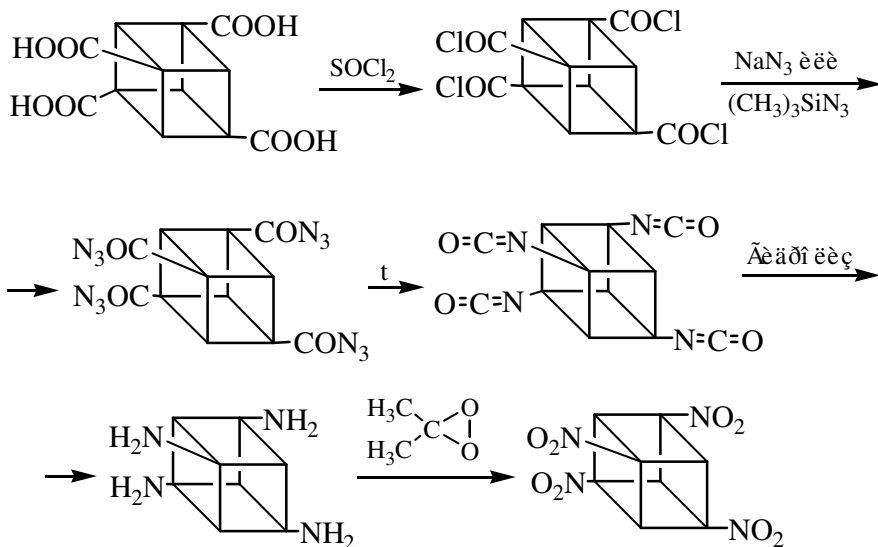
Работа, по получению нитропроизводных кубана оказалась такой же сложной как и в случае с адамантаном. В процессе ее выполнения был сделан ряд открытий, возвещающих новые перспективы в химии нитросоединений.

Не вдаваясь в тонкости синтеза исходных соединений и, в особенности, промежуточных веществ, описанный в литературе путь получения октанитрокубана можно фрагментарно представить следующими этапами.

*Первый этап – получение тетранитрокубана.*

В качестве исходного соединения была использована 5,4,6,8-тетракарбонкубановая кислота, которая при действии

хлористого тионила превращалась в хлорангидрид, который далее при обработке  $\text{NaN}_3$  или  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  образовывал тетраазидтетракарбонкубановой кислоты далее переходящий по перегруппировке Курциуса в соответствующий изоцианат. Гидролиз изоцианата дает 2,4,6,8-тетрааминокубан, который перекисью ацетона окисляется до 2,4,6,8-тетранитрокубана (ТНК).



*Второй этап – получение гептанитрокубана.*

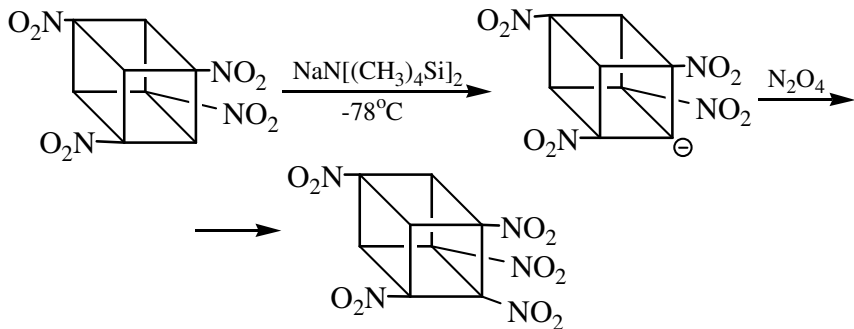
Тетранитрокубан, полученный на первом этапе, представляет собой вещество кислого характера, что давало надежду на более легкий путь получения следующих по насыщенности нитропроизводных кубана по аналогии с нитрованием алифатических соединений с активными метиленовыми группами. Однако нитрование тетраоксидом диазота ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), тетрафторборатом нитрония ( $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ) и пентаоксидом диазота ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) не привело к положительным результатам. Образовывалась смесь, не поддающаяся разделению.

В результате длительных поисков удалось разработать метод введения нитрогруппы, который в принципе сводился к

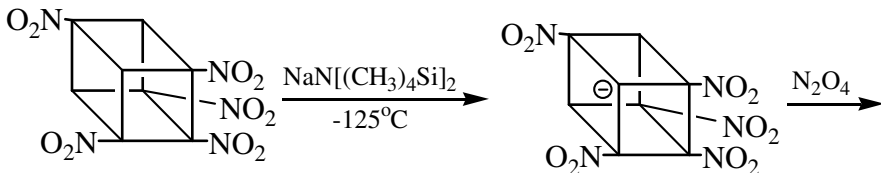


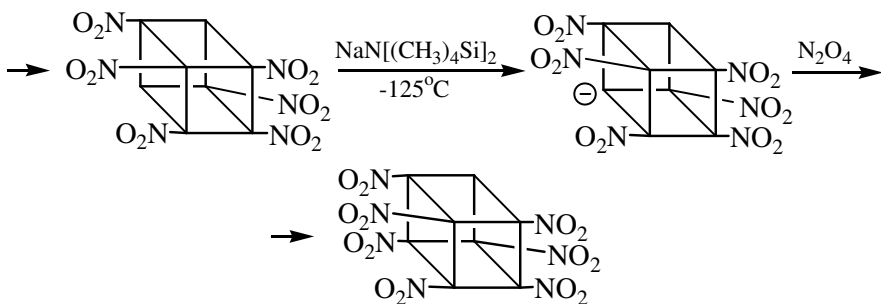
переводу кислой СН – группы при обработке сильными основаниями (например, бис (тетраметилсилил) амидом натрия  $\text{NaN}[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]_2$ ) в карбанион. Далее при обработке тетраоксидом диазота происходило внедрение пятой, шестой и седьмой нитрогрупп.

Методика, по которой удалось провести нитрование, сводилась к следующему. Тетранитрокубан обрабатывали полутора эквивалентами бис(тетраметилсилил) амидом натрия при минус  $78^\circ\text{C}$  в смеси тетрагидрофурана и  $\alpha$ -метилтетрагидрофурана в соотношении 1:1. При этом образовывался моноанион ТНК. Раствор охлаждали до температуры минус  $125$ - $130^\circ\text{C}$ . К получившейся вязкой жидкости добавляли  $\text{N}_2\text{O}_4$  в охлажденном изопентане, а затем азотную кислоту в диэтиловом эфире. В результате образовывался пентанитрокубан в соответствии со схемой



Увеличение концентрации  $\text{NaN}[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]_2$  приводило по написанной выше схеме сначала к образованию гекса-, а затем и гептанитрокубана



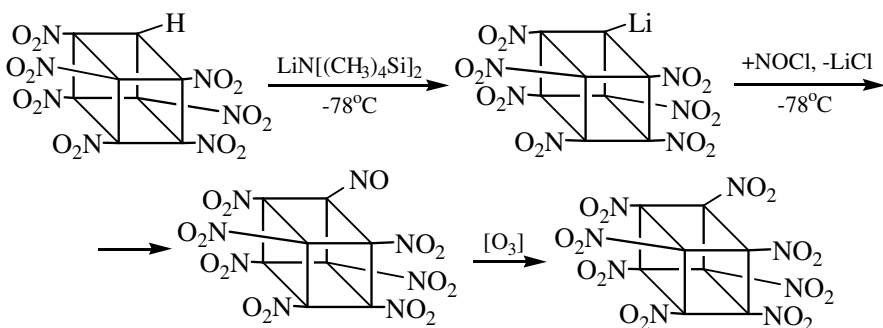


Дальнейшее увеличение концентрации натрий-бис(тетраметилсилил)амида не обеспечивало образования карбаниона и превращения гептаитропроизводного в октанитросоединение.

*Третий этап – получение октанитрокубана.*

Последний этап синтеза октанитрокубана удалось провести при использовании более мощных окислителей – хлористого нитрозила (NOCl) и озона. Гептанитрокубан при действии литий-бис(тетраметилсилил)амида переводился в литиевую соль в среде дихлорметана и к раствору добавлялся избыток NOCl при минус 78°C и далее при этой же температуре проводилась обработка озоном. В результате образуется октанитрокубан с выходом 45-55%.

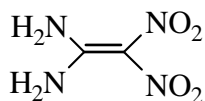
Химические превращения третьего этапа можно представить следующей схемой



Октанитрокубан представляет собой стабильное твердое вещество белого цвета. При атмосферном давлении ОНК

сублимируется без разложения при температуре 200°C. Имеет полиморфные модификации. Плотность модификации синтезированного ОНК равна 1,979 г/см<sup>3</sup>. Это значение ниже расчетного. Поэтому попытки синтезировать более плотные модификации продолжаются. Естественно, требует дальнейшего поиска и методика рационального получения октанитрокубана, так как делать ставку на промышленное его получение описанным методом весьма проблематично.

При рассмотрении перспективных направлений создания ВВ на основе алифатических соединений нельзя обойти вниманием вещество, которое появилось в конце 90<sup>х</sup> годов прошлого столетия в России, а в последствии интенсивно разрабатываемое за рубежом (главным образом в Швеции). Синтезированному соединению придается структура, в которой имеются гем-диамино и гем-динитрогруппы, связанные двойной углерод-углеродной связью:



Соединение, представляющее 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, получило условное название «апрол» и аббревиатуру ДАДНЭ и FOX-7. Вещество рекомендовалось как ВВ с перспективой практического использования

Основными доводами для этого были заявленная малая чувствительность к механическим воздействиям и мощность, не уступающая мощности гексогена и октогена. В результате всестороннего изучения апрола учеными различных стран было выявлено, что это соединение обладает полиморфизмом и имеет, по крайней мере, 3 модификации, переход которых под действием повышенных температур сопровождается изменением объема.

В структуре вещества находятся две малоустойчивые реакционноспособные группировки, =C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и =C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, соседствующие с сильно поляризованной и склонной к различным реакциям двойной углерод–углеродной связью

(полимеризации, присоединения и др.). Действительно, апрол при действии растворов щелочей (КОН, например) почти количественно разлагается с образованием калиевой соли динитрометана. Аминные группы при действии гидразина и алифатических аминов замещаются на соответствующие реагенты. Терморазложение апрола, изученное методом ДТА-ТГА, показало, что при скорости нагревания 5 град/мин заметное разложение начинается около 210°C и заканчивается взрывом. (Кстати,  $T_{всп}$  приводится от 215 до 280°C). При скорости нагревания 1 град/мин на ДТА-диаграмме наблюдаются два экзотермических пика (при 220°C и 270°C). Потеря массы на уровне первого пика (по кривой ТГА) составляет 38% и 45% во втором пике, что свидетельствует о глубоком разложении вещества (по другим данным степень разложения при 210-215°C за 1 час составляет 35%). Повторное испытание на дериватографе термостатированной пробы привело к получению диаграммы, на которой отсутствовал пик при 220°C. После перекристаллизации термостатированного образца на кривой ДТА вновь появляются оба пика, что дало основание сделать заключение о существовании апрола в аморфной и кристаллической форме. (Кстати, аморфное состояние косвенно подтверждается и отсутствием данных о  $T_{пл}$  апрола во многих работах, посвященных изучению свойств). Аморфная форма подвергается разложению при 220°C.

В условиях изотермического разложения в диапазоне температур 185-200°C определены кинетические параметры реакции термораспада:  $E=59,7$  ккал/моль и  $IgB=23$ , что говорит о термической стойкости апрола на уровне гексогена ( $T_{кр}$  апрола 177°C, гексогена – 170°C).

Данные по чувствительности апрола к механическим воздействиям не характеризуются большим единообразием различных источников. Из результатов, доложенных на 35-ой международной конференции в Карлсруэ (2004 г.) чувствительность к удару, выраженная через величину энергии, вызывающей 50% взрыв для апрола, и имеет абсолютное совпадение с данными для

тетрила (23,8 Дж), на 47% выше ТНТ и на 23% ниже гексогена. На 37-ой конференции в Карлсруэ (2006 г.) для апрола были приведены уже иные данные по величине энергии для возбуждения 50% взрывов – 17,3 Дж (октоген – 9,6 Дж). Чувствительность по НП на копре при грузе 2 кг составляет 126-159 см, у гексогена – 38 см.

В табл. 5.15. для сравнения приведены результаты испытания чувствительности апрола и других ВВ по величине нижнего предела чувствительности и 50% возбуждения при ударе и минимального давления прижатия при определении чувствительности к трению.

**Таблица 5.15.** Чувствительность к механическим воздействиям

Взрывчатое вещество	Чувствительность к удару				Чувствительность к трению, кг/см <sup>3</sup>	
	НП, мм, по данным		Н <sub>50</sub> , мм, по данным		по данным	по данным
	1	2	1	2	1	2
Апрол	180	450	120	-	4000	2700
ТНТ	>500	-	>500	-	6000	-
Гексоген	70	70	160	-	2700	1970
Октоген	70	-	85	-	2000	-

Примечание:

1. Е. В. Колганов, С. П. Смирнов, А. С. Смирнов. Прогноз уровней мощности и безопасности перспективных ВВ. Сборник трудов конференц. IX Харитоновские научн. чтения, Саров, 2007, с.38-44.

2. Н. Н. Жбанов, Л. А. Андреевских, В. Н. Герман, Л. В. Фомичева. ВВ апрол, основные свойства. Матер. междунар. НТ и метод. конф. Казань, 2004.

Рассмотренные результаты позволили авторам книги В. Ф. Жилину, В. Л. Збарскому, Н. В. Юдину (“Малочувствительные ВВ” М., РХТУ. 2008, с.102) сделать весьма дипломатичный вывод о том, что чувствительность к удару апрола “лежит в пределах диапазона чувствительности штатных ВВ”, а по чувствительности к трению “по сравнению с тротилом и тетрилом опасен”. По-видимому, будет вполне обосновано говорить о том, что чувствительность апрола к механическим воздействиям ниже гексогена, превосходит тротил и близка к

тетрилу. (Кстати, тетрил из-за высокой чувствительности не применялся для снаряжения боеприпасов.)

По взрывчатым свойствам апрол имеет характеристики, близкие к гексогену.

**Таблица 5.16.** Взрывчатые характеристики апрола (по данным ссылки 1 из примечания к табл. 5.15)

Вещество	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_{обр}$ , ккал/кг	$Q_{в}$ , ккал/кг	Д, км/с при $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	КБ, %	Фугасность в бомбе Траууля, см <sup>3</sup>
Апрол	1,89	216	1164	8,6/1,89	-11	403
Гексоген	1,81	-66,1	1330	8,6/1,7	-22	470
Октоген	1,90	-60,3	1320	9,1/1,89	-22	-
Тротил	1,66	66,4	1000	6,94/1,64	-74	285

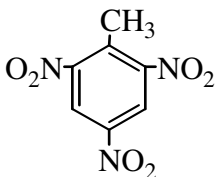
Рассматривая эксплуатационные свойства апрола как ВВ, следует указать на его плохую прессуемость, что в случае практического использования приведет к необходимости добавлять к нему пластификатор. Естественно, это положительно скажется на снижении чувствительности к механическим воздействиям (5% флегматизатора, например, в гексогене снижают чувствительность к удару по стандартной пробе с 80 до 30% и позволяют применять флегматизированный гексоген для снаряжения боеприпасов), но потребует введения дополнительных операций в технологию получения и приведет к снижению взрывчатых свойств. Изучение возможности применения апрола в порохах и ТРТ дает основание сделать заключение о том, что он не снижает энергетические свойства составов.

Что же касается промышленного производства апрола, то вопрос упирается в дороговизну исходных соединений. Технологические вопросы производства, по-видимому, не вызовут непреодолимых трудностей, о чем свидетельствует функционирование опытной установки в Швеции.

## 5.6. Состояние и развитие работ по синтезу энергоемких соединений в области нитраминов

Класс нитраминов явился наиболее результативным в работах по созданию высокоэнергоемких соединений.

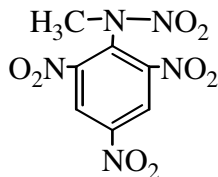
Первым представителем нитраминных соединений, вошедшим в семейство штатных бризантных взрывчатых веществ, был 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (тетрил), отличающийся от тротила наличием нитраминной группы ( $\text{>N-NO}_2$ ), стоящей между метильным и тринитрофенильным фрагментами:



$$\rho = 1,65 \text{ г/см}^3,$$

$$T_{\text{пл}} = 81^\circ\text{C}, Q_{\text{в}} = 1000 \text{ ккал/кг},$$

$$D_{1,6} = 6970 \text{ м/с. Чувств. к удару} = 8-12\%.$$



$$\rho = 1,73 \text{ г/см}^3,$$

$$T_{\text{пл}} = 129,5^\circ\text{C}, Q_{\text{в}} = 1160 \text{ ккал/кг},$$

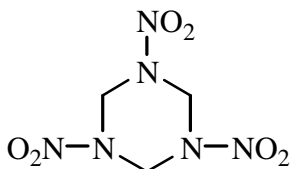
$$D_{1,6} = 7500 \text{ м/с. Чувств. к удару} = 60\%.$$

Из приведенных данных видно, что введение нитраминной группы привело к повышению мощностных показателей по сравнению с тротилом на 10-12%. Одновременно с этим нитраминная группа вызвала повышение чувствительности и снижение термической стойкости. Тетрил, обладает высокой чувствительностью к взрывному импульсу, имеет малый критический диаметр детонации, хорошо прессуется. Комплекс этих свойств определили область использования тетрила: на определенном историческом этапе тетрил был основным взрывчатым веществом, применяемым в средствах инициирования – в капсюлях-детонаторах, детонирующих шнурах. Правда, в настоящее время тетрил полностью вытеснен другими

ВВ (гексоген, ТЭН) и в России не производится в промышленности.

По своей химической природе тетрил относится к смешанному классу. В котором фигурируют нитроароматический и нитроаминный фрагменты. Роль нитроаминного фрагмента, как повышающего мощностные характеристики, убедительно показана при сравнении характеристик тротила и тетрила.

История чисто нитраминных ВВ начинается с гексогена. В 1897 г. Ленце при попытке получить лекарственный препарат из уротропина при обработке его азотной кислотой синтезировал симм-циклотриметилентринитроамин или 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазациклогексан. Через 23 года Герцем было найдено, что полученное Ленце соединение представляет собой мощное взрывчатое вещество, получившее название гексоген:

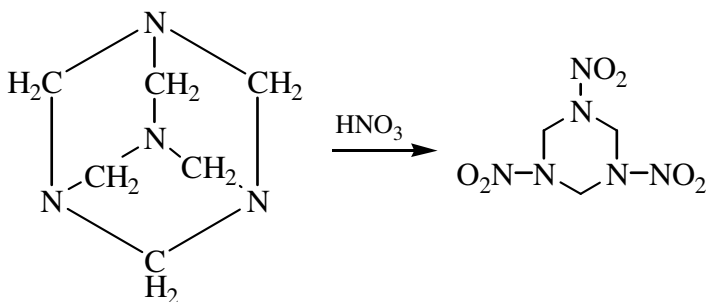


$T_{пл} = 205^{\circ}\text{C}$  (с разложением),  $\rho = 1,816 \text{ г/см}^3$ ,  $Q_v = 1325 \text{ ккал/кг}$ ,  $D_{1,8} = 8850 \text{ м/с}$ . Чувствительность к удару составляет 80% по стандартной пробе. Кинетические параметры реакции термораспада характеризуются энергией активации (в пределах  $213\text{--}299^{\circ}\text{C}$ )  $E = 47,5 \text{ ккал/моль}$  и  $55,5 \text{ ккал/моль}$  (при  $175\text{--}195^{\circ}\text{C}$ ), логарифмом предэкспоненциального множителя  $\lg B = 18,5$  и  $21,2$ , соответственно.

Исходным веществом, используемым при получении гексогена, является гексаметилентетрамин (уротропин), сырьевая база которого неограничена (аммиак, формалин).

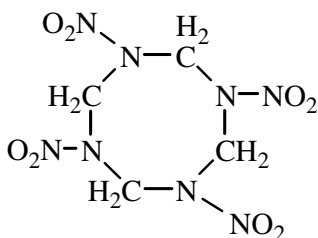
При действии концентрированной азотной кислоты на уротропин происходит реакция нитролиза (образованием нитроаминных групп с одновременным разрывом некоторых C–N связей)





Появление гексогена в арсенале взрывчатых веществ стало прорывным явлением в создании мощных ВВ: гексоген на 30% превосходил по мощности тротил. Производство его было быстро освоено в ряде стран и он нашел широкое применение для снаряжения артиллерийских боеприпасов (в виде различных смесевых составов), а также высокоэнергетическая добавка к порохам и смесевым твердым ракетным топливам.

Неизменным спутником при производстве гексогена является его высший аналог – симм-циклотетраметилентетранитроамин или 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабициклооктан, получивший условное название октоген. В зависимости от условий и метода получения гексогена при нитролизе уротропина образуется определенное количество октогена.

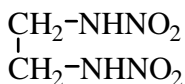


$T_{\text{пл}} = 280^\circ\text{C}$  (с разложением),  $\rho = 1,904 \text{ г/см}^3$ ,  $D_{1,9} = 9100 \text{ м/с}$ ,  $D_{1,73} = 8600 \text{ м/с}$ ,  $Q_{\text{в}} = 1320 \text{ ккал/кг}$ , параметры термораспада в жидком состоянии:  $E = 52,7 \text{ ккал/моль}$ ,  $\lg B = 19,7$ , обладает несколько повышенной чувствительностью к удару в сравнении с гексогеном (90% по стандартной пробе).

Высокие энергетические свойства привлекли внимание к октогену. Были разработаны методы его производства и в начале 70<sup>х</sup> годов прошлого века октоген начал производиться в России в заводских условиях. Октоген приобрел статус штатного бризантного взрывчатого вещества. Сегодня это самое мощное вещество в арсенале штатных ВВ. Октоген нашел широкое применение как компонент мощных составов для боеприпасов, он используется в качестве добавки к высокоэнергетическим порохам, смесевым ТРТ, применяется в детонаторах ядерных боеприпасов. Октоген значительно потеснил позиции гексогена и прочно занял первенствующее положение в ряду высокоэнергоемких веществ.

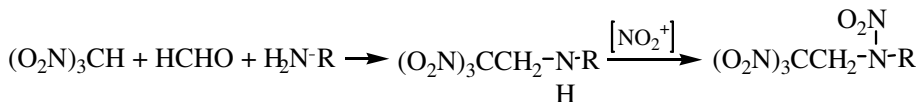
Первичные алифатические нитраминны, как это было отмечено в гл.1, характеризуются высокой химической активностью и низкой термостойкостью, и не представляют интереса, как бризантные взрывчатые вещества. Исключением является этилендинитрамин (ЭДНА):

$T_{пл} = 174,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1,75 \text{ г/см}^3$ ,  $Q = 945 \text{ ккал/кг}$ ,  $D_{1,6} = 7600 \text{ м/с}$ ,



который в период 2й Мировой войны изготавливался в США и использовался для снаряжения средств иницирования. Кроме ЭДНА из соединений с первичной нитраминной группой в качестве энергоемких добавок к порохам и ТРТ интерес представляют нитрогуанидин и нитромочевина.

В 40<sup>е</sup> годы ХХв. начались работы по синтезу взрывчатых веществ с нитраминной группировкой, которые осуществлялись по общей схеме



$\text{R}=\text{Alk}$ ,  $\text{Ac}$ ,  $\text{Heteril}$ ,  $\text{Ar}$  и их функциональные производные.

В реакции были использованы различные классы аминов. Однако из громадной массы синтезированных нитраминов только единицы представляют интерес как высокоэнергоемкие соединения. Круг этих соединений можно ограничить тремя-четырьмя взрывчатыми веществами:

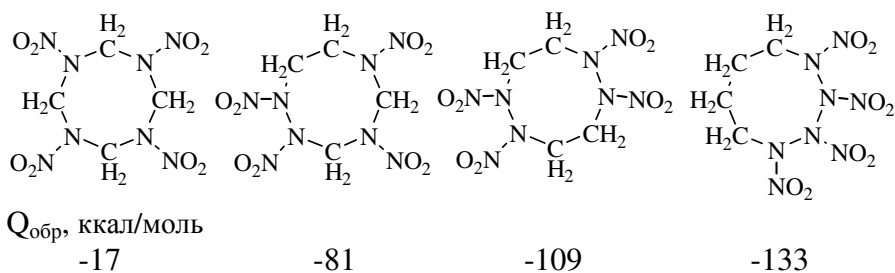
- |  |  |
|--|--|
| 1) Бис(2,2,2-тринитроэтил)-<br>этилендинитрамин<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \end{array}$  | $T_{\text{пл}}=178^\circ\text{C}$ , $Q_{\text{в}}=1670$ ккал/кг,<br>$D_{1,85}=9100$ м/с,<br>чувствительность к удару<br>95%                |
| 2) Бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3-<br>динитрдиаминопропан<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \end{array}$                       | $T_{\text{пл}}=152^\circ\text{C}$ , $Q_{\text{в}}=1500$ ккал/кг,<br>$D_{1,76}=8800$ м/с,<br>чувствительность – 80%                         |
| 3) N,N'-Бис(2,2,2-тринитроэтил)-<br>1,3-динитрдиаминпропан-2-ол<br>нитрат<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \\   \\ \text{CHONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \end{array}$ | $T_{\text{пл}}=178,5^\circ\text{C}$ , $Q_{\text{в}}=1550$ ккал/кг,<br>$D_{1,75}=8900$ м/с,<br>чувствительность – 80%                       |
| 4) Бис(2,2,2-тринитроэтил)нитр-<br>амин<br>$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \\   \\ \text{NNO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3 \end{array}$   | $T_{\text{пл}}=95^\circ\text{C}$ , $\rho=1,92-1,96$ г/см <sup>3</sup> ,<br>$Q_{\text{в}}=1116$ ккал/кг, $D_{1,6}=7480$ м/с,<br>КБ = +16,5% |

По мощностным характеристикам соединения этого класса не уступают гексогену, но в сравнении с последним имеют пониженную стойкость к термовоздействию. Вещества прошли широкие испытания в различных взрывчатых смесях, рекомендовались как эффективные энергетические добавки в пороха и ТРТ, нарабатывались в условиях опытного производства, однако ни одно из веществ этого класса в конечном итоге не нашло

практического применения и не вошло в список штатных взрывчатых веществ.

Новый виток работ по созданию высокоэнергоемких соединений в области нитраминов приходится на последние 20-30 лет. Энергонесущим фрагментом соединений этого класса является нитраминная группа, входящая в цикл ациклических веществ как в гексогене и октогене. Казалось бы, что в молекулах гексогена и октогена исчерпывающе реализован принцип накопления энергии за счет нитраминных групп и ожидать каких-либо неожиданных скачков по энергосодержанию в химических веществах с указанной эксплозиферной группой не было оснований. Однако проведенные глубокие теоретические исследования показали, что кроме состава молекулы на мощностные характеристики оказывает влияние целый ряд факторов. Одним из них, например, является влияние структуры молекулы, когда при одинаковом составе вещества наблюдается уменьшение теплоты образования за счет сближения атомов азота в цикле. (Вопросы влияния на теплоту образования структуры азотосодержащих циклов рассмотрен в разд. 5.4.)

Это убедительно подтверждается значениями теплот образования в ряду изомеров октогена:



Учитывая, что теплота взрыва определяется разностью между теплотой образования продуктов взрыва и теплотой образования ВВ

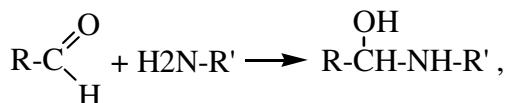
$$Q_v = Q_{пв} - Q_{обр},$$

при более низкой  $Q_{обр}$  соответственно будет большее значение теплоты взрыва. Однако параллельно с указанным повышением  $Q_v$  наблюдается снижение термостойкости и повышение чувствительности к механическим воздействиям.

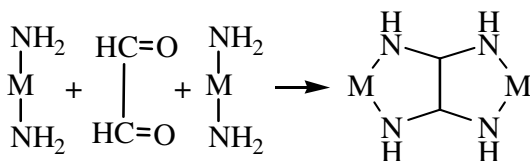
Вторым фактором, влияющим на повышение мощности, выступает плотность вещества: чем выше плотность, тем больше скорость детонации.

Добиться получения веществ с повышенной плотностью, как показали расчеты, можно путем синтеза нитраминных производных на основе полициклических и каркасных полициклических веществ.

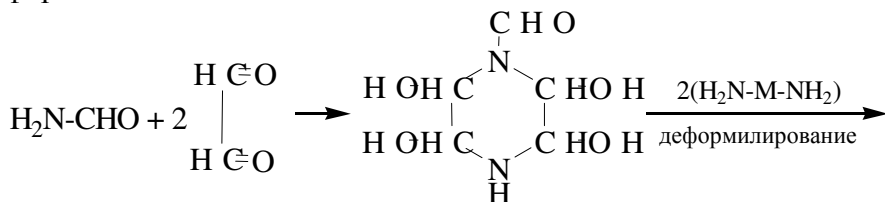
Исходные полициклические соединения получают по реакции альдегидаминной конденсации

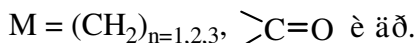
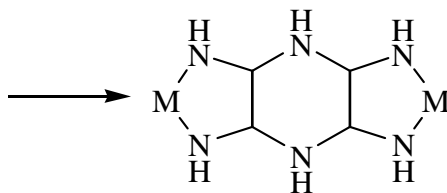


в которой в качестве альдегида используется простейший диальдегид – глиоксаль, а в качестве аминного компонента – различные диамины, в которых аминные группы соединены разнообразными мостиками:



Трициклосоединения получают в два этапа по реакции, в которой на первом этапе взаимодействию подвергаются формамид и глиоксаль:





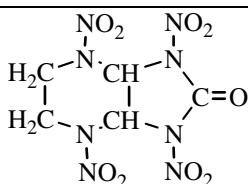
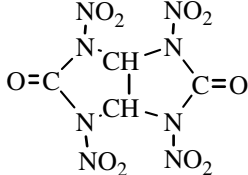
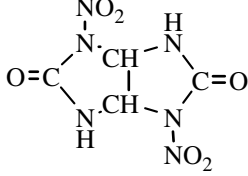
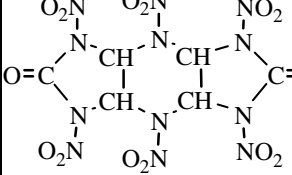
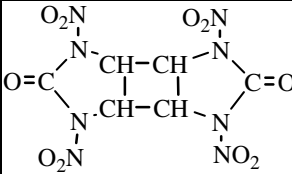
Полученные ди- и трициклические соединения нитруются методами, описанными в гл. 1 методами, до соответствующих нитраминов.

В таблице 5.17. приведены свойства синтезированных нитраминов.

**Таблица 5.17.** Свойства нитраминов, полученных на основе ди- и трициклических соединений

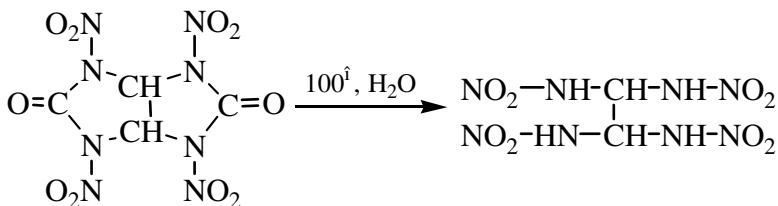
№	Вещество		Свойства и применение N-нитропроизводных
	Формула	Название	
1	2	3	4
1		1,4,5,8-Тетранитро-1,4,5,8-тетрааза[4,4,0]декан, тетранитродекалин	Мощность на уровне гексогена, рекомендован как добавка к порохам
2		2,4,6,8-Тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан, бициклооктан, БЦО	$T_{пл}=250^{\circ}\text{C}$ , $\rho=1,87 \text{ г/см}^3$ , $D=9,0 \text{ км/с}$
3		2,4,6,8-Тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-3-он	Мощность на уровне гексогена

Окончание табл. 5.17

1	2	3	4
4		2,5,7,9-Тетранитро- 2,5,7,9-тетразаби- цикло[4,3,0]нонан-8-он	$\rho=1,975 \text{ г/см}^3$ , разлагается при $270^\circ\text{C}$ . По мощности на уровне гексогена
5		2,4,6,8-Тетранитро- 2,4,6,8-тетразабицикло [3,3,0]октан-3,7-дион, соргуил	КБ=+4,5%, $\rho=2,05 \text{ г/см}^3$ , Д=9,2 км/с. Термически и гидролитически неустойчив
6		2,6-Динитро-2,4,6,8- тетразабицикло[3,3,0] октан-3,7-дион, ДИНГУ, динитрогликольурил	$\rho=1,87 \text{ г/см}^3$ , $D_{\text{МНК}}=8,8$ км/с. Малочувствительное, с КБ=24,6% термостойкое ВВ
7		2,4,6,8,10,12-Гексанитро- 2,4,6,8,10,12-гесааза [7,3,0,0 <sup>3,7</sup> ] додекан-5,11- дион	$\rho=2,0 \text{ г/см}^3$ , $D_{\text{МНК}}=9,3 \text{ км/с}$ . Неустойчив к гидролизу (как все соединения с уреиновой группой) и термовоздействию
8		2,4,7,9-Тетранитро- 2,4,7,9-тетраазатрицикло [5,3,0,0 <sup>6,10</sup> ] декан-3,8-дион	$\rho=1,99 \text{ г/см}^3$ , $D_{\text{МНК}}=8,4$ км/с. Гидролитически неустойчив

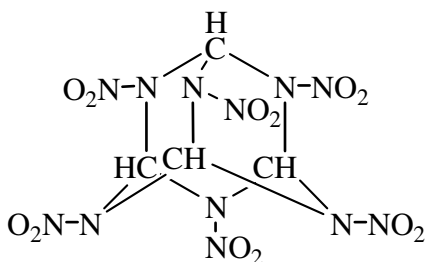
Подводя итоги рассмотрению энергетических свойств взрывчатых веществ полученных на основе би- и трициклопроизводных с азатамами в молекулах, можно сказать, что прорывных результатов синтез взрывчатых веществ в этом направлении не принес. Вещества по мощностным характеристикам находятся на уровне гексогена и октогена. По термической устойчивости уступают им. А соединения, циклы в

которых формировались с применением мочевины (вещества 3-8) подвержены гидролизу: при действии аммиака или кипящей воды разлагаются по уравнению, например:

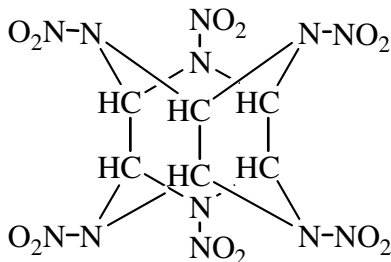


Второе направление создания высокоплотных ВВ заключается в синтезе N-нитраминных производных на основе каркасных полициклических соединений. По прогнозирующим расчетам высоких результатов можно было ожидать при работе с гексаазапроизводными адамантана, вюрцитана и изовюрцитана.

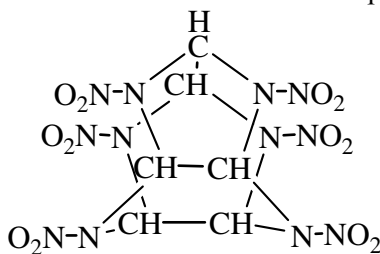
Гексанитропроизводные этих соединений имеют расчетную плотность выше  $2\text{г/см}^3$  и скорость детонации 9,5-10 км/с.



Гексанитрогексаазаадамантан



Гексанитрогексаазавюрцитан



Гексанитрогексаазаизовюрцитан



К настоящему времени удалось осуществить получение только гексанитрогексаазаизовюрцитана, известного в литературе под аббревиатурой ГАВ и CL-20. ГАВ представляет собой наиболее мощное на сегодняшний день химическое взрывчатое вещество. Плотность его  $2,04 \text{ г/см}^3$ , теплота образования минус  $130 \text{ ккал/кг}$  ( $56,9 \text{ ккал/моль}$ ), теплота взрыва  $Q_v = 1400 \text{ ккал/кг}$ ,  $D_{\text{мнк}} = 9460 \text{ м/с}$ , кислородный баланс минус  $10\%$ .

По характеристикам ГАВ имеет определенные преимущества перед октогеном, однако метод получения его, как было показано в гл.1, связан с большими трудностями и реализовать производство ГАВ технологически сложно и экономически невыгодно. Правда, в настоящее время освоено опытное производство гексанитрогексаазаизовюрцитана в США и Франции. Завершая анализ состояния и перспектив в области N-нитросоединений как взрывчатых веществ, следует признать, что наибольшего внимания как перспективное ВВ на сегодняшний день заслуживает освоенный в промышленности и прекрасно зарекомендовавший себя в качестве бризантного взрывчатого вещества, высокоэнергетических добавок к порохам, смесевому твердому ракетному топливу и в ряде других областей 2,4,6,8-тетраазациклооктан, или октоген.

Разработка путей создания новых химических ВВ, которые могут привести к прорывным решениям, по-видимому, должна основываться на нетрадиционных направлениях, таких, например, как синтез полиазотистых соединений, о чем было сказано в разд. 5.4.

## **5.7. Перспективы создания энергоемких соединений фуросанового и фуразанового ряда**

Класс оксадиазольных соединений (1,2,5-оксадиазолфуразан и N-окись 1,2,5-оксадиазолафуросан) как один из перспективных при создании энергоемких соединений находился в центре внимания химиков в последние десятилетия прошлого века. Основанием для этого послужило сочетание ряда термо-

химических свойств соединений данного класса. В частности, оксадиазольный цикл сам по себе представляет эксплозифорную группу, вносящую в общую энергетику молекулы положительный вклад. Соединения характеризуются высокой энтальпией образования. Наличие в оксадиазоле и N-оксиоксадиазоле “активного” кислорода также оказывает положительное влияние на термохимию молекулы за счет участия “активного” кислорода в окислении горючих элементов молекулы. И, наконец, структура и химическое поведение оксадиазолов позволяют легко осуществить введение различных термохимически выгодных эксплозифорных групп, увеличивающих энергетику молекулы.

Прогнозирование свойств соединений фуразанового и фуроксанового строения, проведенное расчетными методами, показало, что на основе оксадиазолов можно ожидать получение веществ с значительными скоростями детонации, высокими плотностями, теплотами взрыва, превышающими таковые для гексогена и октогена. Все эти моменты привлекли внимание исследователей к фуразановым и фуроксановым соединениям, и в конце прошлого века прокатилась волна массового увлечения поиском новых энергоемких соединений в этой области, превратив соединения оксадиазольного класса в один из основных объектов перспективного создания веществ с супермощностными характеристиками.

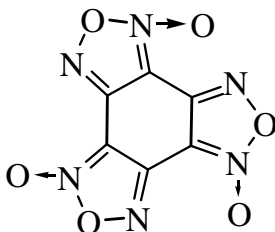
Массовому развитию и проведению синтезов в значительной степени способствовала хорошо разработанная к тому времени химия различных функциональных производных гетероциклических соединений.

В ряде случаев простое перенесение отработанных методов на оксадиазольные соединения приводило к успешному проведению синтеза, например, аминопроизводных, на основе которых осуществлялись хорошо известные реакции окисления до гидроксиламинов, нитро- и нитрозосоединений, оксимов, азоксисоединений, образования диазогруппы и реакции её превращения, синтеза на основе карбоновых кислот с образо-

ванием эфиров, нитрилов, амидов, азидов и превращения этих групп в целый ряд других производных. Новые соединения различного строения с оксадиазольными циклами синтезировались сотнями, и многие из них представляли интерес как энергоемкие вещества.

В табл. 3.1 приведены свойства некоторых производных оксадиазольных соединений, представляющих интерес как энергоемкие соединения. Из таблицы видно, что ряд синтезированных соединений фуроксанового неконденсированного типа (линейные) обладают уникальными свойствами по мощности, характеризующимися величиной скорости детонации, приближающейся или превосходящей предел в 10000 м/с, а по плотности равные 2 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, прогнозы получения соединений с высокой мощностью подтвердились в значительной степени.

Уступающими по мощности являются конденсированные соединения бензофуроксановой структуры. Наиболее насыщенным фуроксановым фрагментом в этом ряду является бензотрифуроксан, представляющий собой циклическое соединение из трех фуроксановых ядер.



Синтезу и изучению свойств этого соединения в свое время было уделено очень большое внимание. На него возлагались большие надежды как на мощное взрывчатое вещество и безводородный энергонасыщенный компонент твердого ракетного топлива. Однако оказалось, что максимальная скорость детонации его при плотности монокристалла составляет 8610 м/с (гексоген при плотности монокристалла имеет  $D = 8850$  м/с), а процесс получения связан с большой опасностью.

В фуразановом ряду некоторые соединения имеют скорость детонации на уровне октогена, и, казалось бы, можно надеяться на появление практически интересных взрывчатых соединений класса фуразанов. К сожалению, мощностные характеристики далеко еще не определяют эксплуатационную пригодность того или иного соединения как взрывчатого вещества. Должна быть как минимум установлена также безопасность производства и технологической переработки вещества (выявлена чувствительность вещества к различным возбуждающим импульсам). Так, например, представляющий определенный интерес по мощности бензотрифуроксан вряд ли может быть рекомендован для применения в связи с опасной технологией производства, в которой неизбежной стадией является получение тринитротриазидобензола, представляющего собой иницилирующее ВВ, со всеми вытекающими из этого последствиями.

Ряд неконденсированных фуроксановых и фуразановых соединений являются интересными по мощностным характеристикам, но имеют такую высокую чувствительность к возбуждающим импульсам, что производство их и переработка, как показали попытки организации опытной наработки, закончившиеся в ряде случаев взрывом, практически невозможно.

Таким образом, вторым определяющим фактором при оценке эксплуатационной пригодности вещества, является чувствительность к возбуждающим импульсам. Прогнозная оценка этого фактора весьма проблематична. До настоящего времени не найдены надежные расчетные методы его определения, и при предсказании чувствительности приходится полагаться на аналогию и интуицию. Сегодня можно уверенно говорить только о строго установленной зависимости, в соответствии с которой при росте энергетики вещества наблюдается неизбежное повышение его чувствительности. Причем это относится не только к соединениям оксадиазольного ряда, а охватывает все классы взрывчатых соединений. Однако в оксадиазольных соединениях повышение чувствительности с ростом мощности проявляется особенно сильно.

Повышение чувствительности с ростом энергетики молекулы вполне естественное явление. Что собой представляет увеличение мощности? В первую очередь это накопление внутренней потенциальной энергии молекулы за счет структурных факторов и состава. Термодинамическая система, обладающая большим запасом внутренней энергии, является менее устойчивой и любое внешнее воздействие способно вывести ее из равновесия. Относительно к взрывчатым веществам: повышение мощности неизбежно снижает устойчивость системы или, иными словами, приводит к повышению чувствительности. При этом необходимо четко представлять, что существуют различные виды возбуждающих импульсов (механические – удар, накол, трение, тепловые, лучевые и др.) на действие которых ВВ реагирует неадекватно, а проявляют к каждому виду воздействия свою индивидуальность, значение которой не может быть увязано с каким-либо показателем строения и состава вещества.

Сегодня общепринятым является представление, что в основе всех видов возбуждения взрыва лежит тепловой механизм, в соответствии с которым первым актом является разогрев ВВ с образованием «горячих» точек, в зоне которых возникают высокие температуры, являющиеся причиной возникновения очагов разложения. На возникновение точечных (пиковых) разогревов оказывают влияние теплофизические и механические свойства ВВ (разогрев за счет адиабатического сжатия газовых включений, внутреннего и внешнего трения, разрушения кристаллов и т.п.). Проявляется многофакторная зависимость чувствительности от свойств вещества, выразить которую через математические уравнения не представляется возможным.

Следующим этапом возникновения взрыва является разложение вещества в «горячих» точках за счет высокой температуры. В этом процессе на первый план выходят химические факторы: чем сильнее энергонагружена молекула, тем больше вероятность возникновения и развития взрыва. В этом случае

также не удастся установить строгую математическую зависимость чувствительности (вероятности развития взрыва) от строения ВВ.

В практической работе с взрывчатыми веществами выработаны методы смягчения негативного влияния механических и теплофизических факторов путем введения в вещество пластифицирующих добавок (флегматизаторов). Например, добавление в гексоген 5-6% парафина снижает чувствительности к удару по стандартной пробе с 80 до 30%, а 4% динитронафталина снижают чувствительность вещества с 90 до 40%. Однако эта операция приводит к определенному снижению мощности ВВ, частичной потере тех качеств, за которые так боролись при создании новых мощных ВВ.

Повлиять на химический фактор, определяющий вероятность возникновения детонации в горячих точках можно путем введения в состав ВВ какого-либо комплексобразующего компонента, который за счет агрегации молекул приводит к повышению термостойкости и, как следствие, к снижению чувствительности. Например, малоосновные амины или непосредственное введение аминогруппы в молекулу, оказывают такое влияние (введение в динитробензофуросан двух аминных групп резко снижает чувствительность). Указанные пути снижения чувствительности не всегда приводят к оптимальным результатам, так как одновременно вызывают снижение мощности ВВ. По-видимому, рассчитывать на получение взрывчатых веществ в ряду оксадиазолов с комплексом уникальных свойств по эксплуатационным характеристикам весьма проблематично. По крайней мере из синтезированных ВВ этого класса сегодня нельзя назвать ни одного соединения, применение которого произвело бы переворот в создании сверхмощных боеприпасов и открыло бы прорывное направление в сравнении с штатными гексогеном и октогеном.

## Заключение

С открытием взрывчатых материалов человек получил новый источник энергии, которому нет равных в природе ни по мощности, концентрации энергии, ни по простоте и разнообразию применения и воздействия, ни по экономическим показателям. В мгновение ока взрывчатое вещество без применения какой-либо техники способно перенести тысячи кубометров грунта, выполнить ювелирную работу по штамповке сложнейших многопрофильных деталей, провести синтез алмазов или органических полимеров, которые невозможно получить иными путями, обеспечить глубинную разведку недр земли и многое другое. Взрыв сегодня находит применение практически во всех областях деятельности человека. Нельзя представить себе горно-рудную, нефтегазодобывающую промышленность, металлургию, строительство и другие отрасли без широкого использования ВВ.

Кроме народнохозяйственной, есть такая сфера деятельности человека, которая совершенно не мыслится без применения энергоемких соединений. Это оборона страны. Сегодня конструкторская мысль достигла таких высот, которые обеспечили вооруженные силы установками ураганного залпового огня, сверхзвуковыми летательными аппаратами, танками, казалось бы, с неуязвимой бронезащитой, ракетами, оснащенными безупречным самонаводящим оборудованием и целым рядом других машин и аппаратов. Но весь этот арсенал военной техники действителен тогда, когда оснащен соответствующими боеприпасами, несущими взрывчатые вещества, в конечном итоге выполняющими работу по разрушению техники и уничтожению живой силы противника. Без взрывчатых веществ вся эта умнейшая техника превращается в мертвый металл, неспособный причинить какой-либо урон противнику. Поэтому одним из определяющих могущество армии факторов был и остается уровень развития взрывчатых материалов.

Химии и технологии взрывчатых веществ всегда уделялось большое внимание. В этой области трудились такие корифеи химической науки, как Д. И. Менделеев, В. В. Морковников, Л. Н. Шишков, И. Н. Зинин, М. И. Коновалов, С. С. Наметкин и др.

В советский период в ИОХ АН СССР была создана мощная школа химиков, возглавившая работы по созданию новых энергоемких соединений класса нитраминов, алифатических полинитропроизводных, фуроксанов, фуразанов (С. С. Новиков, В. А. Тартаковский, Л. И. Хмельницкий и др.). Большой вклад в химию, теорию и технологию ВВ внесли ученые Санкт-Петербургского технологического университета (технология тротила, тетрила, ТЭНа, октогена, синтез ВВ гетероциклического ряда, нитроароматических соединений – С. П. Вуколов, Л. И. Багал, Б. В. Гидаспов, И. В. Целинский и др.), Казанского государственного технологического университета (термостойкие ВВ, нитропроизводные карбо- и гетероциклических много-ядерных соединений, фуразаны и фуроксаны, термостойкие и экологически безопасные инициирующие взрывчатые вещества – И. Е. Мойсак, Г. П. Шарнин, И. Ф. Фаляхов, А. Д. Николаева, И. И. Шапшин), Российского химико-технологического университета (разработка вопросов теории, технологии ВВ, применение новых технологий в синтезе энергоемких соединений – К. К. Андреев, Е. Ю. Орлова, В. Ф. Жилин), Самарского технического университета (инициирующие ВВ, синтез сверхтвердых материалов в зоне взрыва, создание новых энергоемких соединений – В. Т. Косолапов, А. А. Гидаспов, В. В. Калашников) а также различные отраслевые НИИ.

История бризантных органических взрывчатых веществ начинается с О-нитросоединений. Представитель этого класса – нитроцеллюлоза является первым бризантным органическим ВВ широко применяемым для снаряжения различных артиллерийских и инженерных боеприпасов. Почти столетия нитроцеллюлоза сохраняла монопольное положение. Однако малая бризантность (скорость детонации 5-6 км/с), малая плотность, крайне высокая пожароопасность вынудили вести



широкий поиск новых ВВ, не имеющих присущих нитроцеллюлозе недостатков.

Основное развитие получили работы по созданию новых ВВ на базе нитропроизводных карбоциклических ароматических соединений, которые привели к синтезу целого ряда интересных в практическом отношении ВВ. Наибольшую популярность получил 2,4,6-тринитротолуол, который с начала XX века стал применяться для снаряжения боеприпасов. По масштабам производства и разнообразию применения тротил завоевал ведущее положение, которое сохраняется до настоящего времени. Появление ознаменовало прорыв в создании бризантных ВВ, характеризующихся скачком мощности приблизительно в 30% по сравнению с применяемой нитроцеллюлозой.

Очередным прорывным взрывчатым веществом явился представитель класса N-нитросоединений: циклотриметилен-тринитрамин (гексоген), который на 20-25% по мощности превосходил нитроароматические соединения.

Синтез гексогена не был результатом систематического изучения класса N-нитросоединений. Его синтез – это счастливая случайность. Химия соединений класса N-нитросоединений получила развитие в более поздний период.

В период Великой отечественной войны в Германии зародились работы по синтезу полинитроалифатических соединений (главным образом с гем-ди- и гем-тринитрометильными группами), которые в поствоенное время как волна цунами, прокатились по всему миру. За 20-30 лет были синтезированы все мыслимые производные с указанными энергонесущими группами.

Следующим всплеском в активизации синтеза мощных ВВ явились широко проводимые во всех развитых странах исследования в ряду N-нитросоединений, которые с переменным интересом продолжают до настоящего времени. Наиболее ярким результатом этих исследований явилось создание аналога гексогена: циклотетраметилентетрамина (октогена), который по сравнению с гексогеном обладал определенными преимущест-

вами, обеспечившими ему внедрение технологии в промышленность (70-е года XX века) и применение в специальных боеприпасах. Позднее внимание ученых – взрывчатников было обращено на нитросоединения гетероциклического ряда с азотом в цикле (азины, азолы) и с азот-кислород содержащими циклами (фуразаны, фуроксаны). Эти работы обогатили химию органических взрывчатых веществ массой новых соединений с повышенными взрывчатыми характеристиками.

В последний период интерес ученых прикован к нитропроизводным конденсированным полициклических и каркасных соединений, которые в соответствии со сделанными прогнозами обещают привести к созданию взрывчатых веществ с плотностью близкой и выше  $2 \text{ г/см}^3$  и скоростью детонации до  $10 \text{ км/с}$ .

Общим результатом всех перечисленных исследований явились решения в области теории создания энергоемких соединений, раскрытия механизмов многих химических реакций, связанных с синтезом энергоемких органических соединений, разработки новых путей синтеза, открытия оригинальных приемов внедрения нитрогрупп, мощных средств нитрования и синтез тысяч новых взрывчатых веществ.

Изучение свойств синтезированных взрывчатых веществ показало, что рост энергии, как правило, сопровождается повышением чувствительности вещества. Причем повышение чувствительности иногда достигает такого уровня, что не только эксплуатация, но и производство таких веществ становится невозможным. Кроме того, предпринятые громадные усилия по синтезу новых взрывчатых веществ не увенчались созданием таких соединений, которые, как тротил и гексоген в свое время, оказались бы «прорывными» и значительно повлияли на повышение мощности боеприпасов.

Сегодня самым мощным взрывчатым веществом признается гексанитрогексаазаизовюрцитан (ГАВ, CL-20), имеющий при плотности монокристалла  $\rho = 2,05 \text{ г/см}^3$ ,  $D = 9,44 \text{ км/с}$ . октоген имеет  $\rho = 1,97 \text{ г/см}^3$ ,  $D = 9,10 \text{ км/с}$ . Превышение скорости детонации относительно октогена составляет  $3,7\%$ , по давлению

детонации 11%. Причем технология ГАВ несравненно сложнее производства октогена, что вряд ли будет компенсироваться указанным ростом мощности. По-видимому, если ГАВ и найдет применение, то оно не будет массовым, а ограничиться узкоспецифическим пользователем.

Создание новых взрывчатых веществ с повышенными энергетическими параметрами по сравнению с достигнутыми становится с каждым шагом сложнее. Все известные органические взрывчатые вещества и разрабатываемые новые соединения построены из одних и тех же элементов (С, Н, О, N). Выделение тепловой энергии при взрыве обязано окислению водорода и углерода за счет собственного кислорода молекулы.

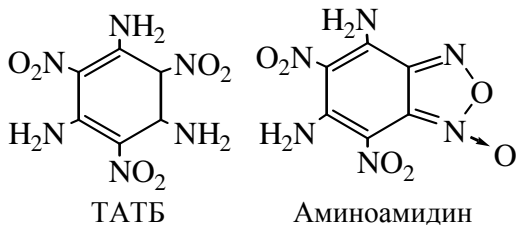
Взрыв 1 кг стехиометрической смеси водорода и кислорода приводит к выделению 3200 ккал/кг. Реакция окисления углерода до диоксида дает 2138 ккал/кг. Это предельные величины тепловыделения при химическом взрыве. Сегодня известны взрывчатые веществ с теплотой взрывчатого разложения 1700-1800 ккал/кг (гексанитробензол  $Q_B = 1748$  ккал/кг, октанитрокубан –  $Q_B = 1738$  ккал/кг). Таким образом, между теплотами взрыва синтезированных соединений и граничными значениями теплот выделяемых при окислении составляющих молекулу взрывчатых веществ элементов теоретически еще существует некоторый разрыв, однако использовать его в синтезированных соединениях за счет манипулирования состава молекул становится все труднее. В определенной степени увеличение теплоты взрыва удастся добиться изменением структуры молекулы, вводя энергетически насыщенные фрагменты в виде гетероциклов, структурно напряженных алициклических или гетероциклических радикалов (циклопропан, циклобутан, азарин, азиридин, диазиридин и др.) или иных эксплозофорных групп. И, несмотря на это, отвоевать каждый добавочный десяток калорий становится все сложнее. По-видимому, развитие синтеза взрывчатых веществ подошло к такому состоянию, при котором создание более мощных ВВ необходимо искать в новых, отличающихся от традиционных

путях конструирования молекул. Одно из таких перспективных направлений было рассмотрено в разделе 5.4., в котором раскрыты энергетические возможности полиазотистых соединений. Вполне вероятно, что решения могут лежать в области создании металло- или каких-либо других элементоорганических соединений, окисление которых будет сопровождаться значительно превосходящим тепловыделением. И, наконец, определенные перспективы выявления взрывчатых веществ со специфическими эксплуатационными характеристиками кроются в переоценке свойств ранее синтезированных веществ.

При валовом синтезе, который обычно сопровождается гонкой по созданию массы новых соединений, не всегда уделяется достаточно внимания тщательному анализу комплекса свойств и всесторонней оценке перспективности применения веществ. Это можно наглядно проиллюстрировать рядом примеров, одним из которых может послужить выбор для эксплуатационных целей малочувствительного взрывчатого вещества. В приведенной ниже таблице показаны свойства некоторых взрывчатых веществ.

Взрывчатое вещество	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_v$ , ккал/кг	$D$ , км/с	УВИ, кбар
Гексоген	1,81	1330	8,60	20,5
Апрол	1,89	1200	8,60	42
ТАТБ	1,94	930	7,95	73
Аминоамидин	2,02	1100	8,58	42
Состав ОД	1,82	1330	8,25	–
ТНТ	1,65	1000	7,05	42,3

Сегодня в качестве чувствительного взрывчатого вещества находит применение ТАТБ (симм-триаминонитробензол). Чувствительность его к механическим воздействиям ниже тротила. Однако вещество характеризуется низкой мощностью и, естественно, применение его малоэффективно.



Рядом с ТАТБ в таблице приведены свойства аминоксамина (диаминодинитробензофуороксана), синтезированного впервые в 1975 г. на кафедре ХТОСА КГТУ. Он имеет по сравнению с ТАТБ несколько повышенную чувствительность (к удару по стандартной пробе 8-12%, УВИ на уровне ТНТ). Однако вещество обладает высокой мощностью (приближается к гексогену) и использование аминоксамина в боеприпасах обеспечивало бы их высокую эффективность.

Нельзя обойти вниманием появившееся новое взрывчатое вещество апрол, которое форменным образом зачаровало ученых-взрывчатников. Это вещество, синтезированное впервые в Санкт-Петербургском технологическом институте, привлекло внимание наших исследователей после появившихся в зарубежной печати сообщений о перспективности его применения. Апрол представлялся как малочувствительное мощное взрывчатое вещество, не имеющее аналогов в арсенале ВВ. То ли под влиянием публикаций, имеющих характер близкий к рекламному, то ли в связи с необычной структурой вещества, состоящего из гем-диамино- и гем-динитрометиленовых фрагментов, апрол произвел завораживающее влияние на исследователей, которые, не щадя сил и не жалея средств, в течение нескольких лет вели всестороннее изучение его свойств. Результаты этих исследований позволяют сделать следующие выводы:

- мощность апрола находится на уровне гексогена;
- вещество имеет несколько кристаллических модификаций, переходящих из одной в другую с ощутимым изменением мощности;

- наиболее вероятно, что апрол существует в виде смеси аморфной и кристаллической форм;
- чувствительность к механическим воздействиям близка к тетрилу;
- плохо прессуется и для повышения прессуемости необходима пластификация;
- апрол малостоек к реагентам основного характера;
- получается из дефицитного сырья.

Приведенные данные заставляют задуматься о более глубоком сравнении апрола с ранее синтезированными веществами, имеющими более доступную сырьевую базу, простую технологию и способные путем определенных технологических приемов (пластификацией, флегматизацией) приобрести необходимые эксплуатационные качества. Например, приведенный в таблице состав ОД (96% вещества «О» и 4% динитронафталина) по мощности близок к гексогену, по чувствительности не отличается от апрола, имеет отработанную технологию, представляет собой плавкую смесь с  $T_{пл} = 84^{\circ}\text{C}$ .

В завершение еще раз следует отметить целесообразность возврата к объективной переоценке наиболее интересных ранее синтезированных и незаслуженно забытых взрывчатых веществ с проведением анализа их свойств ВВ, безопасности производства и переработки, доступности сырья, рациональной технологии в масштабах заводского изготовления и экономической целесообразности производства и применения. По-видимому, возможности создания мощных ВВ органической природы с традиционным элементным составом исчерпаны или близки к этому. Поэтому перспектива создания новых высокомошных взрывчатых веществ просматривается в новых фундаментальных исследованиях, направленных на разработку оригинальных путей синтеза ВВ с нетрадиционной конструкцией молекул, обеспечивающей возможности более высокой энергоотдачи в сравнении с обычными органическими взрывчатыми веществами.

# Приложение

## Свойства энергоемких соединений

Предлагаемое вниманию читателя приложение представляет систематизированный обзор наиболее интересных описанных в доступной литературе энергоемких веществ, ряд из которых нашел практическое применение в практике взрывных работ.

Материал приложения сформирован по классам:

1. С-Нитропроизводные карбоциклических ароматических соединений.

2. С-Нитропроизводные гетероциклических ароматических соединений.

3. Нитропроизводные алифатических и алициклических углеводов.

4. N-Нитропроизводные алифатических моно-, полициклических и каркасных аминов.

5. Энергоемкие соединения с фуроксановыми фрагментами.

6. O-Нитропроизводные спиртов.

7. Гипотетические структуры высокомоощных энергоемких соединений.

Отнесение веществ к классам соединений проводилось по преобладающему количеству основных характеристических эксплозифорных групп (С-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>2</sub>, O-NO<sub>2</sub> и др.).

Например, тетрил – 2,4,6-тринитрофенилметиламин, содержащий три ароматических С-NO<sub>2</sub> группы и одну N-NO<sub>2</sub> группу, отнесен к нитропроизводным ароматического ряда, ДИНА – динитрат диэтанолнитратамина, к O-нитропроизводным. N-тринитроэтилнитраминные соединения имеют преимущественное количество алифатических нитрогрупп, на основании чего включены в класс С-нитропроизводных алифатических соединений.

Сведения о свойствах соединений приведенных в приложении, были взяты из следующих литературных источников:

1. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Изд. 2-е / Е. Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1973.

2. Андреев, К. К. Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. – М.: Оборонгиз, 1960.

3. Авакян, Г. А. Расчет энергетических и взрывчатых характеристик ВВ / Г. А. Авакян. – М.: Изд-во. Военно-инж. Академии, 1964.

4. Авакян, Г. А. Методы расчета характеристик взрывчатых веществ / Г. А. Авакян, Ю. М. Ким, А. А. Мельников. – М.: Изд-во. ЦНИИНТИ, 1980.

5. Хмельницкий, Л. И. Справочник по взрывчатым веществам / Л. И. Хмельницкий. – М.: Изд-во. Военно-инж. Академии, 1962.

6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический справочник / под ред. Акад. Б.Н. Жукова. – М.: Янус –К, 1999.

7. Шарнин, Г. П. Нитропроизводные полиядерных ароматических соединений с неконденсированными ядрами: дис. докт. хим. наук / Г. П. Шарнин. – Казань, 1966.

8. Лобанова, А. Л. Химия энергоемких соединений. Уч. пособие / А. Л. Лобанова, З. В. Орлова. – Бийск.: Изд-во. Алт. ГТУ, 2006.

9. Жилин, В. Ф. Малочувствительные взрывчатые вещества / В. Ф. Жилин, В. Л. Збарский, Н. В. Юдин. – М.: Изд-во РХТУ, 2008.

10. Колганов, Е. В. Прогноз уровней мощности и безопасности перспективных ВВ / Е. В. Колганов, С. П. Смирнов, А. С. Смирнов // Труды НТК «IX Харитоновские научные чтения. Энергетические материалы и физика детонации», Саров.: Изд-во ВНИИЭФ – 2007 – с. 38-44.

11. Талавар, М. Б. Новые сверхмощные энергетические материалы / М. Б. Талавар, Р. Сивабалан, С. Р. Астана,



Х. Сингх // Физика горения и взрыва. – 2005. – т.41 - №3 – с. 29-45.

12. Богданова, Ю. А. Термодинамические параметры детонации фуросанов / Ю. А. Богданова, С. Б. Викторов, С. А. Губин, И. В. Маклашова, В. И. Пепекин // Вестник Каз. гос. технол. универ. – 2007. - №1 – с. 39-45.

13. Серия статей из журнала «Российский химический журнал» – 1997. – Т. ХLI. – вып. 1. – №2 / Высокэнергетические вещества:

- О. А. Лукьянов, Б. В. Тартаковский. Химия динитрамида и его солей, с.5-14.

- М. А. Ищенко, В.Д. Николаев. Химические превращения N-гидроксиметил-N-нитрамино в растворе серной кислоты, с.5-14.

- Е. Л. Голод, И. К. Моисеев, Т. А. Мратхузина. Полинитроацетали, с. 36-43.

- А. Б. Шереметев. Нитро- и нитроаминофуразаны, с. 43-54.

- Н. Н. Махова, Т. И. Годовикова. Амино- и нитрофуросаны, с. 54-72.

- М. С. Певзнер. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения, с. 73-83.

- В. А. Островский, Г. И. Колдобский. Энергоемкие тетразолы, с. 84-98.

- В. А. Русинов, О. Н. Чупахин. Синтез и свойства нитротриазинол, с. 103-115.

В приложении использованы индексы, имеющие следующее смысловое значение:

-  $T_{пл}$  – температура плавления, °С (для некоторых соединений приводится  $T_{затв}$ , для жидких –  $T_{кип}$ ).

-  $\rho$  – плотность монокристалла, г/см<sup>3</sup>.

-  $Q_{обр}$  – теплота образования, ккал/моль.

-  $Q_v$  – теплота взрыва при постоянном объеме при воде пар, ккал/кг.

-  $D$  – скорость детонации, км/с.

Чувствительность к механическим импульсам:

к удару:

-  $C$  – стандартная проба, выражающая в процентах количество взрывов при испытании не менее 25 проб на копре К-44-II (ГОСТ 4545-88) при весе груза 10 кг и высоте падения груза 25 см;

-  $НП$  – нижний предел чувствительности к удару – максимальная высота падения груза (10 или 2 кг) при которой наблюдается 100%-ный отказ взрывов (из 25 определений);

-  $H_{50}$  – высота падения груза, при которой наблюдается 50% взрывов;

к трению:

-  $P$  – минимальное давление ( $НП$ ) прижатия, кг/см<sup>3</sup> на копре К-44-III, при котором наблюдается 100% взрывов.

-  $T_{кр}$  – критическая температура, характеризующая максимальную температуру эксплуатации ВВ в воздушной среде при которой за 6 часов выдержки разлагается 2% ВВ.

-  $\Phi$  – фугасность по расширению свинцовой бомбы (бомбы Трауцла), мл.

-  $B_r$  – бризантность по обжатию свинцового столбика, мм, при взрыве заряда ВВ массой 50 г (проба Гесса).

-  $\hat{A}_{\bar{a}}^{25}$  – то же, но с использованием навески 25 г, мм (для высокобризантных ВВ при навеске 50 г происходит полное разрушение свинцового столбика).

-  $B_k$  – бризантность по обжатию медного крещера, мм (проба Каста).

-  $T_{нр}$  – температура начала разложения.

-  $T_{нир}$  – температура начала интенсивного разложения ВВ.

## **Сокращения и условные названия взрывчатых веществ**

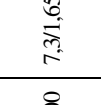
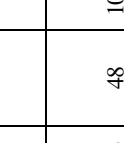
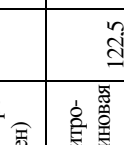
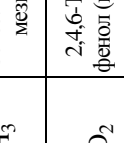
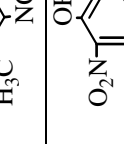
В скобках указаны номера соответствующих соединений в таблице приложения.

1. Амидин – 4-амино-4,6-динитробензофуроксан (5.12).
2. Аминоамидин, CL-14 - 5,7-диамино-4,6-динитробензофуроксан (5.13).
3. Апрол, FOX-7, ДАДНЭ – 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (3.6).
4. Адна – аммониевая соль динитразовой кислоты (4.3).
5. АДП – 3-амино-4,5-динитро-1,2,3-триазол (2.8).
6. Б – бис(2,2,2-тринитроэтил)нитрамин (3.16).
7. БЦО – 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазобицикло-[3,3,6]-октан (4.15).
8. БТФ – бензотрифуроуксан (5.18).
9. В-5 – N,N',N''-трипикрилмеламин (2.23).
10. ГАВ, CL-20 – гексанитрогексаазаизовюрцитан (4.18).
11. Гексоген, циклонит, RDX – 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (4.13).
12. Гептрил – N-(2,4,6-тринитрофенил-N-нитрамино)-триметилметантринитрат
13. ГНДФ – 2,4,6,2',4',6'-гексанитродифенил (1.15).
14. ГНС – 2,4,6,2',4',6'-гексанитростильбен (1.17).
15. Гексил - 2,4,6,2',4',6'-гексанитродифениламин (1.23).
16. ГНДС - 2,4,6,2',4',6'-гексанитродифенилсульфид (1.21).
17. Гетал – дикалиевая соль 2,4,2',4'-тетранитродимидазола (2.4).
18. ДИНГУ – динитрогликольурил (4.16).
19. ДЭГДН – диэтиленгликольдинитрат.
20. Дазин – динитропиперазин (4.11).
21. ДИНА – диэтанолнитрамин динитрат (6.9).
22. Карпин – N-пикрил-2,4,7,9-тетранитрокарбазон (1.20).
23. Ксилил – 2,4,6-тринитро-мета-ксилол (1.3).
24. К - бис(2,2,2-тринитроэтил)формаль (3.10).
25. Медина – метилендинитрамин (4.5).

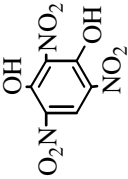
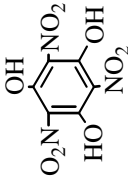
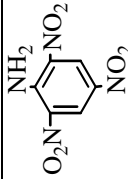
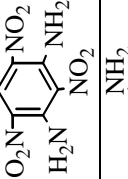
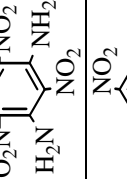
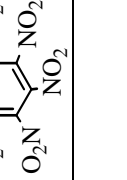
26. Н – бис(2,2,2-тринитроэтил)этилендинитрамин (3.17).
27. НЭНО – динитратдиоксиэтилдинитрооксамида.
28. НГ – тринитратпропантриола-1,2,3 (тринитрат глицерина) (6.11).
29. НЦ – нитрат целлюлозы.
30. Нитроформ – тринитрометан (3.2).
31. НТФА – нитротрифениламин, 2,4,2',4',2'',4'',6''-гепта-нитротрифениламин (1.26).
32. НТО – 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он (2.7).
33. Октанит – 4,6-дипикрил-1,3-динитробензол (1.16).
34. ОНК, ОНС – октанитрокубан (3.5).
35. Октоген, НМХ – 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраза-циклооктан (4.14).
36. О – 2,2,2-тринитроэтиловый эфир  $\gamma,\gamma,\gamma$ -тринитромасляной кислоты (3.13).
37. П – бис(2,2,2-тринитроэтил)1,3-динитрдиаминопропан (3.18).
38. Пентрил – нитрат-2(2',4',6'-тринитрофенилнитрамино)этанола.
39. Пентанит – 1,2,3-тринитро-1,2,3-триазапентан (4.9).
40. Пирин – 2,6-бис(аминопикрил)3,5-динитропиридин (2.18).
41. Пикразин – 1-пикрил-2-иминопикрил-3,5-динитропиридин (2.22).
42. С – гесканитробензол (1.11).
43. Соргуил – 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразабицикло-[3,3,0]-октан-3,7-дион (4.17).
44. Сиксолит – тетранитрат-2,2,6,6-тетраметилолциклогексанола.
45. С-2 – Динитродифуроксанил (5.2).
46. Сигнал – Динитроазофуроксан (5.3).
47. ТАТЬ, ТАТНБ – 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол (1.10).
48. Т – 5,5'-динитро-3,3'-бис(1,2,4-триазоллил) (2.9).
49. Термол – тетранитрофенатазиндиоксид (1.27).
50. Тетрил – 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (1.28).
51. ТНБ – 1,3,5-тринитробензол (1.1).
52. ТНТ, тротил, ТОЛ – 2,4,6-тринитротолуол (1.2).

53. ТНМ – тетранитрометан (3.3).
54. ТНАЗ – 1,3,3-тринитроазетидин (3.7).
55. ТНЭС – 2,2,2-тринитроэтиловый спирт (3.8).
56. ТАТИН – динитроазоксифуразан (5.10).
57. ТЭН – тетранитрат пентаэритрита (6.14).
58. ТНФ, мелинит(фр.), лиддит(англ.), шимоза(япон.) – тринитрофенол, пикриновая кислота (1.5).
59. Тетразен – 4-гуанил-1-тетразолилтетразенмоногидрат (2.11).
60. ФК, ФЕФО – бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль (3.20).
61. ФБ – бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)нитрамин (3.21).
62. ФЮ-3 – 2-фтор-2,2-динитроэтил-3-фтор-3,3-динитропропилнитрамин (3.22).
63. Файволит – пентанитрат-2,2,5,5-тетраметиллол-циклопентанола (6.20).
64. Файвонит - 2,2,5,5-тетракис(гидроксиметил)циклопентанонтетранитрат.
65. ЦП – 2,4-динитро-2,4-дизоциклопентан (4.10).
66. ЭДНА, галеит – этилендинитрдиамин (4.8).
67. ЭТС – 1,3-бис(2,4,6-тринитрофенилмеркапто)-2,4,6-тринитробензол (1.22).

1. С-Нитропроизводные карбоциклических ароматических соединений

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		T <sub>пл</sub> °С	ρ, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>обр</sub> ккал/моль	Q <sub>ср</sub> ккал/кг	D, км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мех. возд.*	Дополнительные сведения
	формула	название							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.1		1,3-Тринитро-бензол (ТНБ)	123,5	1,69	5	1100	7,3/1,65	С=24 НП>500 Р=6500 Н <sub>50</sub> =650	БВВ. Не применяется по технологическим причинам производства. Т <sub>кр</sub> =290°С, Φ=326 мл
1.2		2,4,6-Тринитро-толуол (ТНТ, тротил, тол)	81	1,66	10	1000	7,0/1,6	С=4-8 НП>500 Р=6000 Н <sub>50</sub> >500	Плавок, малочувствительное штатное БВВ. Широко используется в боеприпасах
1.3		2,4,6-Тринитро-мета-ксилол (ксилил)	182- 183	1,604	26,2	970	6,6/1,58	С=35	Б <sub>Г</sub> = 8 (Б <sub>Г</sub> (лп) = 12,7). Использовался как компонент смесевых БВВ
1.4		2,4,6-Тринитро-1,3,5-триметил-бензол (тринитро-мезитилен)	238,2	1,48	24,1	930	6,3/1,6	С=34	Б <sub>Г</sub> = 2
1.5		2,4,6-Тринитро-фенол (пикриновая кислота, мелнит, шимоза)	122,5	1,76	48	1050	7,2/1,65	С=80	Применялось в боеприпасах. Снято с производства из-за способности образовывать высокочувствительные соли с металлами.

Продолжение приложения 1.

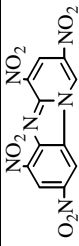
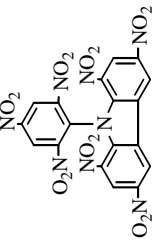
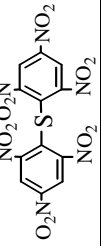
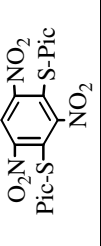
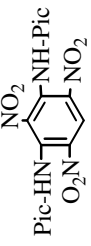
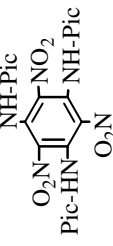
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.6		2,4,6-Тринитро-резорцин (стифниновая кислота)	180	1,80	99	1040	7,6/1,7	НП=200	Используется для получения штатного иницирующего ВВ – ТНРС (свинцовая соль)
1.7		Тринитрофтороглюцин	167	1,81	144,7	920	7/1,6	При грузе 2 кг 44% взрыв. с высоты 0,8 м, 78% - 1 м.	ИВВ с чувствительностью близкой к гремячей ругли. Минимальный заряд на порядок ниже ТНРС.
1.8		2,4,6-Тринитро-анилин (пикрамид)	198	1,7862	13	990	7,0/1,6	C=32	-
1.9		1,3,5-Тринитро-2,6-диаминобензол (тринитромета-фенилендиамин)	289	1,78	12,7	940	7450/1,82	C=0	Б <sub>г</sub> = 16, Ф=350 мл, Т <sub>кр</sub> =240°С
1.10		1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитро-бензол (ТАТБ, ТАТНБ)	разлаг. >3	1,94	36,85	1080	7,6/1,86 7,97/1,94	НП>500 Р=8000 Н <sub>50</sub> =200	Малочувствительное ТВВ с Т <sub>кр</sub> =280°С
1.11		Гексанитробензол (С)	249	2,0	47,5	1690	9,5/1,9	C=100	Имеет высокую реакционную способность реагирует с заменой NO <sub>2</sub> на OH даже при действии влаги воздуха

Продолжение приложения 1.

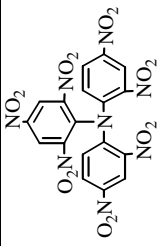
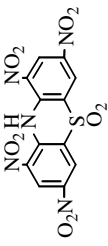
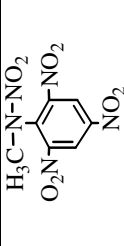
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.12		1,3,5-Тринитро- 2,4,6-триазидо- бензол	131	1,8	-272	1300	8,1/1,7 8,5/1,74	ИВВ между гребучей ртутью и азидом свинца по чувств.	Ингибирующие способности выше азид свинца. Устойчив к гидролизу. Б на уровне гексогена. Ф=430 мл.
1.13		1,3,8-Тринитро- нафталин	223	1,75	-11,8	869	6,6/1,6	C=30	Нитропроизводные нафталина находят применение, как компоненты смесевых ВВ.
1.14		1,4,5-Тринитро- нафталин	149	1,75	-14,6	-	6,5/1,6	C=30	
1.15		2,4,6,2',4',6'-Гекса- нитродифенил (ГНДФ)	238	1,61	-16	1100	7,1/1,6	НП=170	По мощности превосходит ТНБ, но более чувствителен к механическим импульсам
1.16		4,6-Дипикрил-1,3- динитробензол (октанит)	362	1,82	-28	1040	8,6/1,7 6,9/1,6	НП=70 Р=1000 Н <sub>50</sub> =110	Получался на опытной установке по реакции Ульмана. Т <sub>кр</sub> =295°С
1.17	$\text{Pic-NC}\equiv\text{CH-Pic}$	нитrostильбен (ГНС, диникрил- этилен)	319-32-	1,74	-16,3	1090	7,2/1,74	НП>500 Р=2000 Н <sub>50</sub> >500	ТВВ с Т <sub>кр</sub> =230°С
1.18		2,4,7,9-тетранитро- карбазол	298	1,78	-	940	70/1,7	C=32	ТВВ с Т <sub>кр</sub> =290°С



Продолжение приложения 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.19		2,4,7,9-Дибензо- имидазол	342	1,80	-	950	7,2/1,7	C=84	ТВВ с T <sub>кр</sub> =310°C
1.20		N-Пикрил-2,4,7,9- тетраазопикариол (карлин)	360	1,77	-	1035	7,2/1,6	C=70	ТВВ с T <sub>кр</sub> =315°C
1.21		2,4,6,2',4',6'-Гекса- нитродифенилсуль- фид (ГНДС)	324	1,72	-	980	7,1/1,6 6,4/1,5	C=60	ТВВ с T <sub>кр</sub> =220°C, Ф=276 мл, Б <sub>г</sub> = 29,8
1.22		1,3-Бис(2,4,6-три- нитрофенилмеркап- то)-2,4,6-тринитро- бензол (ЭТС)	281	1,78	-	994	6,4/1,5	C=60	ТВВ с T <sub>кр</sub> =255°C, Ф=288 мл
1.23	<b>Pic-NH-Pic</b>	2,4,6,2',4',6'-Гекса- нитродифениламин (гексил)	249 (разл.)	1,65	-4,5	1010	7,1/1,6	На уровне тетраля	Использовался как компонент смесевых ВВ
1.24		N,N'-Дипикрил-1,3- диамино-2,4,6-три- нитробензол	272	1,78	-	1120	7,3/1,62	C=70	ТВВ с T <sub>кр</sub> =230°C
1.25		N,N'-Трипикрил- 1,3,5-триамино- 2,4,6-тринитро- бензол	303	1,88	-	1124	6,8/1,5	C=70	ТВВ с T <sub>кр</sub> =250°C, Ф=330 мл, Б <sub>г</sub> =25,5

Окончание приложения 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.26		2,4,6,2',4',2'',4''-Гептанитрофенил-амин (НТФА)	350	1,77	27	1160	7,4/1,7	НП=70 Р=3000 Н <sub>50</sub> =90	Освоено промышленное производство. ТВВ с Т <sub>кр</sub> =275°С
1.27		1,3,7,9-Тетрагидрофенатриазиндиоксид-5,5 (термол)	368	1,8	-	900	6,56/1,64	С=44	ТВВ с Т <sub>кр</sub> =300°С
1.28		2,4,6-Тринитрофенилметилнитроамин (тетрил)	129- 131	1,73	-4,7	1080	7,4/1,63	С=60	Штатное БВВ, применяется в средствах инициирования. Ф=340 мл

## 2. С-Нитропроизводные гетероциклических ароматических соединений

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		T <sub>пл</sub> °С	ρ <sub>ж</sub> г/см <sup>3</sup>	Q <sub>сгор</sub> Ккал/моль	Q <sub>в</sub> ккал/кг	D <sub>ж</sub> км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мск. возд.*	Дополнительные сведения
	формула	название							
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
2.1		1-Метил-2,3,4-тринитроимидрол	115	1,72	-	110	8,0/1,6	C=48	-
2.2		1-Метил-2,3,4,5-тетранитроимидрол	116-117	1,83	-	1200	8,45/1,74	C=100	БВВ. Имеет сложный метод получения.
2.3		1-Метил-2,3,5-тринитроимидазол	84-86	1,84	-	1200	7,9/1,6	C=40	-
2.4		Дикалиевая соль 2,4,2',4'-тетранитроимидазол (тетал)	335	2,08	-	-	7,65/1,96	C=94	TВВ с T <sub>пл</sub> =260°С
2.5		Аммониевая соль 2,4,5-тринитроимидазола	248	1,83	-	1100	8,3/1,67	-	Рекомендован как наполнитель мощных порохов.
2.6		1-Метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол	97-98	1,78	-9,88	1020	7,7/1,6	C=12	-

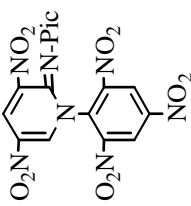
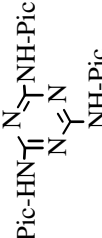
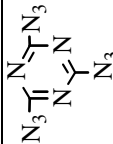
Продолжение приложения 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.7		3-Нитро-1,2,4-триазол-5-он (НТО)	263	1,94	14,3	900	7,9/1,74	НП=120 Р=3000	
2.8		3-Амино-4,5-динитро-1,2,3-триазол (АДП)	195	1,89	-14	1065	8,4/1,89	НП=100 Р=4000	-
2.9		5,5'-Динитро-3,3'-бис-1,2,4-триазолил (I)	267	1,84	-63	980	7,7/1,84	НП=70 Р=3000 H <sub>50</sub> =90	-
2.10		1-Метил-4-нитротриазол	84-85	1,64	-	1250	7,4/1,51	С=80	-
2.11		4-Гуанил-1-тетразолилтетразен моногидрат (тетразен)	Т <sub>всп</sub> 160° (5с)	1,635	-45	550	-	Высокая чувствительность к наколу	Высокочувствительное инициирующее ВВ с высокой чувствительностью к наколу.
2.12		2,4,6-Тринитропиридин	162	1,75	-	1200	8,1/1,75	С=40	-
2.13		2,4,6-Тринитропиридин-N-оксид	196	1,89	-	1350	8,6/1,8	С=80	-

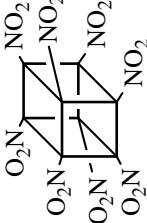

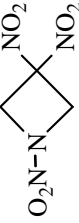
Продолжение приложения 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.14		2-Азидо-4,6-динитропиридин	192	1,77	-	1100	8,3/1,77	C=64	-
2.15		3-Гидрокси-2,4,6-тринитропиридин	119	1,83	-	1100	7,8/1,7	C=75	-
2.16		3-Амино-2,4,6-тринитропиридин	230	1,85	-	1200	8,0/1,64	C=80	-
2.17		2,6-Дипикрил-2,5-динитропиридин	348	1,80	-	-	7,64/1,7	C=90	ТВВ с T <sub>кр</sub> =290°C
2.18		2,6-Бис(аминопикрил)-3,5-динитропиридин (пирин)	355	1,80	-	-	7,54/1,64	C=75	ТВВ с T <sub>кр</sub> =300°C
2.19		5-Нитро-6-азидо-2,3-пиридофуросан	148	1,86	-	1200	8,85/1,86	-	-
2.20		2,6-Бис(азоглицрил)-3,5-динитропиридин	212	1,86	-	1150	7,9/1,7 7,2/1,65	C=85	-
2.21		2,4,6-Трипикрил-1,3,5-триазин	-	-	-	-	-	-	ТВВ с T <sub>кр</sub> =305°C

Окончание приложения 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.22		1-Пикрил-2-имидо-пикрил-3,5-динитропиридин (пикразин)	320	1,77	-	-	7,36/1,64	C=80	ТВВ с $T_{кр}=230^{\circ}\text{C}$ . Имеет малый $d_{кр}=0,28$ мм. Рекомендован для термостойких снарядов.
2.23		$\text{N}_1, \text{N}'_1, \text{N}''_1$ -Трипикрилмеламин (В-5)	304	1,71	-	-	7,2/1,65	C=75	ТВВ с $T_{кр}=250^{\circ}\text{C}$ , $\Phi=335$
2.24		Циануртриазид (симм-триазидо-триазин)	94	1,71	-219	1140	8,1/1,64	На уровне штатных ИВВ	$V_0=600$ , ПВ состоит из $\text{N}_2$ ( $\text{CN}$ ) <sub>2</sub> Рекомендован как ИВВ повышенной мощности

### 3. Нитропроизводные алифатических и алициклических углеводородов

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		T <sub>пл</sub> °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>обр</sub> ккал/моль/ккал/кг	Q <sub>в</sub> ккал/кг	D, км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мех. возд.*	Дополнительные сведения
	Формула	название							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.1	H <sub>3</sub> CNO <sub>2</sub>	Нитрометан	-28,5	1,137	25,2	1105	6,2/1,13	C=0-8	При 100°С разлагается
3.2	HC(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Тринитрометан (нитроформ)	24-25	1,59	-33,9	740	6,5-1,59	-	Сильная кислота образует соли. КБ=+37%
3.3	C(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Тетранитрометан (ТНМ)	Тзав +14	1,64	-12,4	543	6,4/1,64	малочувствитель	Окислитель. КБ=+48,9%. С орг. веществами образует мощные БВВ. (Д=8-9 км/с)
3.4	(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C-C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Гексанитроэтан	142	2,21 (при T<16°) 1,85 (при T>19°)	-20	740	7,6/1,85	-	Окислитель. КБ=42%. Не нашел применения в связи с низкой термостойкостью, высокой летучестью, полиморфизмом.
3.5		Октанитрокубан (ОНК, ОНС)	Субл. при 200	1,98	-103	1760	9,5/1,98	НП=10 Р=2000 Н <sub>50</sub> =20	Мощное БВВ. Получается, по весьма сложному методу
3.6		1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен (ДАДНЭ, АПРОЛ, FOX-7)	-	1,89	32	1100	9,0/1,89 8,3/1,7	НП=120 Р=4000	Рекомендовано как малочувствительное мощное БВ
3.7		1,3,3-Тринитроазетидин (ТНАЗ)	102	1,84	-5,2	1460	8,8/1,84	C=70 НП=70 Р=2000	-

Продолжение приложения 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.8	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	2,2,2-Тринитроэтиловый спирт (2,2,2-тринитроэтанол, ТНЭС)	72-73	1,46	61,7	1174	7,2/1,46	C=0÷4	Имеет высокую гигроскопичность, разлагается щелочами.
3.9	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Нитрат-2,2,2-тринитроэтанола	$T_{\text{кип}}=77/3$	1,65	-	-	6,9/1,65	-	-
3.10	$\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2$	Бис(тринитроэтил)формаль (К)	66,5	1,7	92,5	1480	8,1/1,7	C=72÷80	Используется для получения жидких смесевых БВВ.
3.11	$\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2$	Бис(тринитроэтиловый) эфир угольной кислоты	116	1,82	-	-	8,2/1,8	C=60	-
3.12	$\text{O}=\text{COCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ $\text{O}=\text{COCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Бис(тринитроэтиловый) эфир щавелевой кислоты	112	-	-	1495	8,1/1,6	C=84	Ф=450
3.13	$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2$	Тринитроэтиловый эфир γ,γ'-тринитромасляной кислоты (О)	92	1,84	-115	1390	8,5/1,83	C=25 НП=70 Р=2800	-
3.14	$\text{O}=\text{C}(\text{O}_2\text{N})_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ $\text{O}=\text{C}(\text{O}_2\text{N})_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	Трис(тринитроэтиловый) эфир тринитротриэзиновой кислоты	176	1,78	-	1320	8,4/1,78	C=90	-
3.15	$\text{H}_3\text{CN}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Метилтринитроэтилнитрамин	85,5	1,78	35,8	1620	8,9/1,78	C=60	Ф=560
3.16	$\text{O}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3)_2$	Бис(2,2,2-тринитроэтил)нитрамин (Б)	95,3	1,96	2	1370	8,7/1,85	-	-
3.17	$\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ $\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Бис(2,2,2-тринитроэтил)этилендинитрамин (Н)	178	1,87	-0,9	1670	9,1/1,85	C=96 НП<50 Р=1170	КБ=0, Ф=610



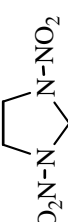
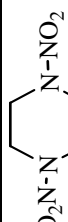
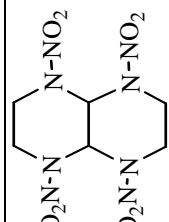
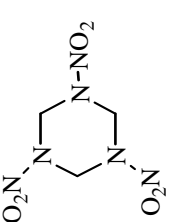
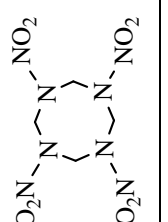
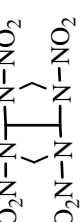
Окончание приложения 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.18	$(\text{O}_2\text{N})_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O}_2\text{N})\text{NH}_2$ $\text{CH}_2$ $\text{CH}_2$ $(\text{O}_2\text{N})_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O}_2\text{N})\text{NH}_2$	Бис(2,2,2-тринитро-этил)-1,3-динитродиаминопропан (П)	152	-	-	1500	8,9/1,75	C=70	Ф=550
3.19	$\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ $\text{CH}_2$ -ONO <sub>2</sub> $\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Бис(2,2,2-тринитро-этил)-1,3-динитродиаминопропанол-нитрат-2	178,5	1,75	29,9	1550	8,9/1,75	C=80	Ф=570, Бк=5,5/1/1,75 (ТЭН 4,09/1,68), V <sub>0</sub> =710 л/кг
3.20	$\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ $\text{H}_2\text{C}$ $\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$	Бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль (ФК, FEFO)	14,5	1,61	177 (92,5)	1210 (1480)	7,5/1,6 8,1/1,6	Груз 2кг, высота падения 25 см, чувств. 52%, НП-92%	Чувствительность на уровне гексогена. Рекомендован как пластификатор для ТРТ и компонент жидких ВВ. Ф=530.
3.21	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ $\text{O}_2\text{N}-\text{N}$ $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$	Бис(2-фтор-2,2-динитроэтил)нитроамин (ФБ)	104	2,04	6,5	1490	9,1/2,0	НП=50 Н <sub>50</sub> =70 Р=850	-
3.22	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$ $\text{O}_2\text{N}-\text{N}$ $\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$	2-Фтор-2,2-динитро-этил-3-фтор-3,3-динитропропилнитрамин (ФЮ-3)	82,5	1,83	96	1310	8,4/1,78	НП=400 Р=3500	-

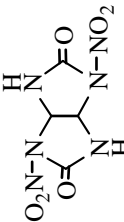
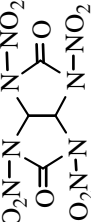
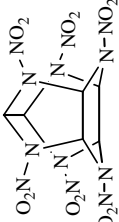
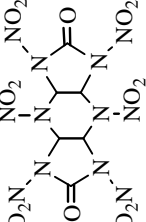
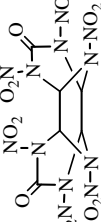
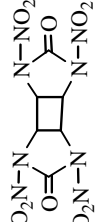
#### 4. Нитропроизводные алифатических, моно-, полициклических и каркасных аминов

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		T <sub>пл</sub> °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>обр</sub> , ккал/моль	Q <sub>вс</sub> , ккал/кг	D, км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мех. возд.*	Дополнительные сведения
	формула	название							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.1	H <sub>2</sub> N-NO <sub>2</sub>	Нитрамид	82	-	-	520	-	-	Малостойкое вещество, образует соли.
4.2	HN(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Динитрамид (динитроазовая кислота, ДНА)	жгдк	-	-	-	-	-	Малостойкое вещество, сильная кислота, образует соли.
4.3	HN <sup>+</sup> ·N <sup>-</sup> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Аммониевая соль динитроазовой кислоты (АДНА)	93-94	1,84	33,7	-	-	S=8090 P=3000	Окислитель, Используется в ТРТ. КВ=±25,8%. T <sub>гир</sub> =135°C.
4.4	H <sub>3</sub> C-N-NO <sub>2</sub>	Метилнитрамин	38	1,24	19	1200	6,08/1,24	-	-
4.5	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{NO}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{NH}_2\text{NO}_2 \end{array}$	Метилдидитри- амин (медина)	105 (разл)	1,74	-	-	7,2/1,65	-	-
4.6	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{NO}_2 \\   \\ \text{NH} \end{array}$	Нитрогуанидин	250 (разл)	1,72	18,5	725	7,1/1,6	S=0	Представляет интерес как компонент ТРТ
4.7	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{NO}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$	Нитромочевина	159 (разл)	1,08	64,5	776	7,2/1,6 4,7/1,0	S=0	Представляет интерес как компонент ТРТ
4.8	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2-\text{NO}_2 \\   \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2-\text{NO}_2 \end{array}$	Этилендинитри- диамин (ЭДНА, галейт)	175- 176	1,75	20	1190	7,4/1,6	S=24±28	Использовался в смесевых ВВ для снаряжения боеприпасов
4.9	$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH} \\   \quad   \\ \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \quad \text{NO}_2 \end{array}$	1,2,3-Тринитро- 1,2,3-триазопентан (пентанит)	-	1,92	9,6	1320	9,2/1,8	НП=100 Р=200	-


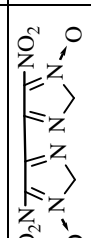
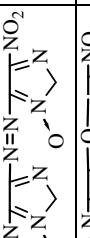
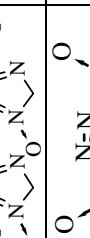
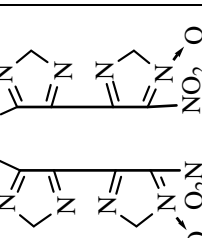
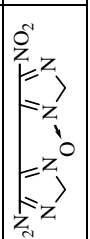
Продолжение приложения 4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.10		2,4-Динитро-2,4- дiazocyclopentан (ЦП)	-	1,71	-0,1	1110	7,6/1,71	НП=100 Р=3000	-
4.11		Динитроперазин (дазин)	216	1,65	12,8	1020	8,4/1,65	НП>500 Н <sub>50</sub> =25 Р=6000	Малочувствительное БВВ с повышенной мощностью
4.12		Тетранитродекалин	230- 238	1,84	-31,6	1200	8,3/1,84	НП=70 Р=2500	-
4.13		Циклотриметил- тринитроамин (1,3,5-тринитро- 1,3,5-триазацикло- гексан, гексоген, циклонит, RDX)	204205	1,82	-22,3	1330	8,2/1,6	С=80 НП=70 Н <sub>50</sub> =160 Р=2700	Штапное БВВ, Ф=470
4.14		Циклооктатмети- лен-тетранитротетр- амин (1,3,5,7-тетра- нитро-1,3,5,7-тетра- азоциклооктан, октоген, HMX)	278 (разл)	1,907	-17,8	1320	9,1/1,9	С=84 НП=70 Н <sub>50</sub> =80 Р=2000	Штапное БВВ. Используется в босприпасах, ТРТ и порохах.
4.15		2,4,6,8-Тетранитро- 2,4,6,8-тетрааза-би- цикло[3,3,0]-октан БЦО	239	1,87	-41,1	1360	8,7/1,77	С=100 НП=50 Р=2500	-

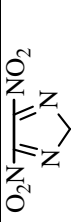
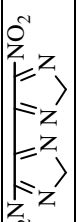
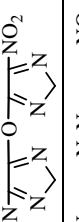
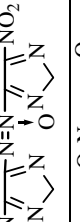
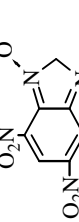
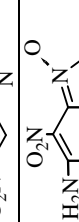
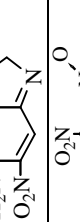
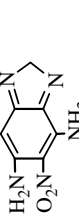
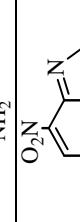
Окончание приложения 4.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.16		Динитроглицерил (ДИНГУ)	250	1,97	42,7	8880	8,8/1,95	C=100 НП=120 P=3000	Обладает лучшими характеристиками, чем ТАПБ. Легче получается. Используется в составах с гексогеном.
4.17		2,4,6,8-Тетранитро-2,4,6,8-тетраазабисцикло[3,3,0]октан-3,7-дион (соргуил)	201	2,03	-6	1330	9,2/2,0	C=100 НП=60 H <sub>50</sub> =70 P=2500	-
4.18		2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0 <sup>11</sup> ]додекан (гексаниротексаза-изоворцидан, ГАВ, CL-20)	250 (разл)	2,04	-56,94	1400	9,4/2	НП=50 P=1000	Имеет 4 полимерных модификации (α,β,γ,ε). Одно из наиболее мощных БВВ
4.19		2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатрицикло[7,3,0,0 <sup>7,11</sup> ]додекан-5,11-дион	-	2,0	-	-	9,3/2	-	Термически и гидролитически нестабилен
4.20		БК-6	-	2,07	8,0	1380	9,8/2	НП=20 P=500	-
4.21		3,5,8,10-Тетранитро-3,5,8,10-тетраазатрицикло-[5,3,0 <sup>6,10</sup> ]-декан	-	1,99	-	-	8,44/1,9	-	T <sub>тир</sub> =216°C

## 5. Энергоемкие соединения с фуразановыми и фуроксановыми фрагментами

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		Т <sub>пл</sub> , °С	ρ, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>обр</sub> , ккал/моль	Q <sub>вс</sub> , ккал/кг	D <sub>в</sub> , км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мех. возд.*	Дополнительные сведения
	Формула	название							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.1		4,5-Динитрофуроксан	жидк.	1,71	-62	1184	7,8/1,7	-	Храниться без разложения при -15~-20°С. При комнатной температуре разлагается. Т <sub>пл</sub> =50°С, Т <sub>пр</sub> =60°С
5.2		Динитрофуроксаннл (С-2)	144-145	1,96	89	1730	9,6/1,96	С=92 НП=50 Р=500	-
5.3		Динитроазофуроксан (сигнал)	102 (разл)	2,0	-159,6	1740	9,7/1,9 10/2	НП=60 Р=500	-
5.4		Динитрофуроксанновый эфир	-	1,9	-73,2	-	9,5/1,9	С=100	-
5.5		Динитроазобис (дифуроксан)	192	1,94	-250	1643	9,5/1,9	С=90	-
5.6		3-(3-Нитрофуразаннл)-4-нитрофуроксан	-	191	-92	1717	8,3/1,9	С=90	-

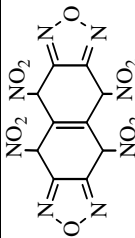
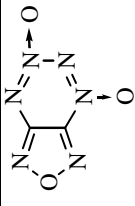
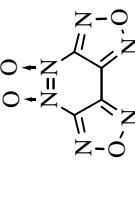

Продолжение приложения 5.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.7		3,4-Динитрофуразан	-15	1,62	-55	1000	7,98/1,62	-	-
5.8		3,3'-Динитродифуразанил	85	1,85	-101	1570	8,8/1,78	C=80	T <sub>гип</sub> =160-170°C (возгоняется)
5.9		3,3'-Динитродифуразановый эфир	62	1,91	-73	1507	9,2/1,9	-	-
5.10		Динитроазоксифуразан (ТАТИН)	112	1,82	-155	1620	9,0/1,78	C=80 НП=50 Р=1700	-
5.11		4,6-Динитробензофуросан	131	1,75	-	1067	7,4/1,7	-	T <sub>гип</sub> =275°C
5.12		5-Амино-4,6-динитробензофуросан (амидин)	266	1,9	-36,79	1164	8,2/1,9	C=92 Р=4000	T <sub>гип</sub> =230°C
5.13		5,7-Диамино-4,6-динитробензофуросан (аминоамидин, СЛ-14)	310	2,02 (1,942)	-20,6	1100	8,6/1,9	C=8 НП=79	TВВ с T <sub>гип</sub> =260°C
5.14		4,6-Динитробензофуразан	131	1,75	-	1067	7,4/1,7	-	T <sub>гип</sub> =275°C
5.15		3-Амино-4,6-динитробензофуразан	252	1,86	-7,3	1040	7,6/1,75	C=14÷18 НП=25 Р=10	TВВ с T <sub>гип</sub> =245°C

Продолжение приложения 5.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.16		3,5-Диамино-2,4-динитробензофуразан	290	1,89	-5,3	988	7,4/1,7	C=12	ТВВ с T <sub>кр</sub> =255°C
5.17		Нитробензодифуроксан	162,5	1,87	-91,7	1370	7,9/1,74 8,5/1,87	Чувст. к удару 24% при H=25см, P=5 кг.	Чувствительность к трению при давлении 3000 – 100% T <sub>тир</sub> =232°C
5.18		Бензотрифуроксан (БТФ)	200	1,93	-138,8	1400	8,6/1,9	C=76 НП=50 P=1000	-
5.19		Дифуроксано-дiazин	120	1,9	-151	1518	9,2/1,9	C=100 (H=25 см P=2 кг)	T <sub>тир</sub> =104°C
5.20		Дифуроксано-дiazиноксид	132	1,93	-149,8	1624	9,67/1,93	-	-

Окончание приложения 5.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5.21		1,4,5,8-Тетранитродифуразанодекалин	-	1,98	-	-	9,57/1,98	Высоко-чувств. ВВ	-
5.22		Фуразанотетразиндиоксид	-	1,85	-995	-	-	Чувств. на уровне ИВВ	-
5.23		Дифуразанодиазиндиоксид	105	1,82	-164	1562	8,97/1,8	30% (при Р=2 кг, Н=25 см) С=80	-
5.24		3,3'-Диазидоазофуросан	-	1,7	-312,8	-	9,1/1,7	-	-



## 6. Нитропроизводные

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		T <sub>квп</sub> °С	ρ, г/см <sup>3</sup>	Q <sub>обр</sub> , ккал/моль	Q <sub>об</sub> , ккал/кг	D <sub>г</sub> , км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мех. возд.*	Дополнительные сведения
	формула	название							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6.1	$H_3C-O-NO_2$	Метилнитрат (азотнокислый эфир метилового спирта)	T <sub>квп</sub> 65,2 (760), 5 (50)	1,2 (при 15°С)	29,4	1640	6,4 при d=8 мм	Более чувств. по сравн. с НГ	Ф=585 мл. (НГ=560). Хорошо растворяет динитрат целлолозы. Не растворяет тринитрат целлолозы. ВГ=24,5 см. (НГ=18,5 см). Малая стойкость.
6.2	$H_3C-H_2C-O-NO_2$	Этилнитрат (азотнокислый эфир этанола)	T <sub>квп</sub> 89(760)	1,11	37,0	852	–	На уровне НГ	–
6.3	$O_2NO-H_2C-H_2C-NO_2$	Нитрат-2-нитро- этилового спирта	T <sub>квп</sub> 74 (1)	1,446	–	–	6,2/1,44	Малочув- ствителен к удару и трению	Не разлагается при хранении при 20°С в течении 20 лет
6.4	$O_2NO-H_2C-C(NO_2)_3$	Нитрат-2,2,2-три- нитроэтанола	T <sub>квп</sub> 77 (3)	1,65	–	–	6,9/1,65	–	Рекомендован как компонент ТРТ
6.5	$O_2NO-H_2C-ONO_2$	Динитрат метилен- гликоля	T <sub>квп</sub> 75-77 (20)	1,5	–	–	–	Весьма чувствит.	Пластифицирует НЦ, легко омыляется. Разлагается при комнатной температуре.
6.6	$O_2NO-H_2C-H_2C-ONO_2$	Динитрат этиленгликоля	T <sub>квп</sub> 80 (2)	1,489	54,8	1580	7,35/1,49	–	Хорошо пластифицирует НЦ. Используется в порохах (как труднолетучий растворитель). ВВ и ТРТ – пластификатор.
6.7	$O_2NO-(H_2C)_3-ONO_2$	Динитрат пропандиола-1,3	T <sub>квп</sub> 180 (10)	1,395	54,8	1140	–	–	Пластифицирует НЦ лучше НГ. Применяется как пластификатор в порохах и ВВ.

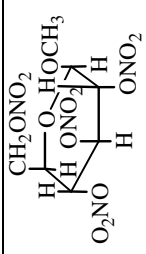
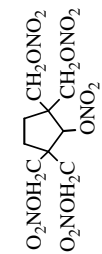
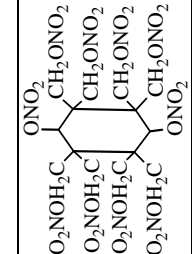
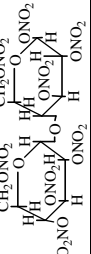
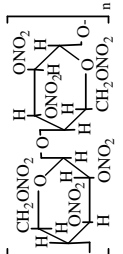
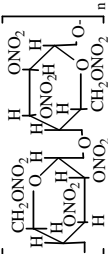
Продолжение приложения б.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6.8	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	Динитрат диэтиленгликоля (нитродигликоль)	Т <sub>кип</sub> 130 (4) Т <sub>затв</sub> -11,4	1,38	97,4	955	6,8/1,3	-	-
6.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	Диэтанолнитрат амин динитрат (ДИНА)	52,5	1,67	68	1300	7,75/1,6	C=36	-
6.10	$\text{O}_2\text{NONH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{ONO}_2$ <sup>3</sup>	Динитрат-бутин-2-диола-1,4	Масло не затв. при -15	1,408	-	-	-	Чувст. к удару как у грему-чей ртуть.	-
6.11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CHONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	Тринитрат глицерина (нитроглицерин, НГ, тринитрат пропантриола-1,2,3)	Т <sub>кип</sub> 125 (2) Т <sub>пл</sub> 2,8 Т <sub>затв</sub> -11,4	1,593	82,3	1478	7,65/1,6	По чувст. приближ. к ИВВ	Широко используется для изготовления пром. ВВ (динамитов). Применяется как труднолетучий растворитель в порохах (баллистидах)
6.12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	Тринитрат 2-нитро-2-метоксипропандиола-1,3 (нитроизобутилглицерин тринитрат)	Т <sub>затв</sub> -3,5	1,626	48,6	1680	7,8/1,6	-	Пластифицирует НЦ. По стойкости выше НГ. Рекомендован как пластификатор порохов и ВВ.
6.13	$\begin{array}{c} \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2 \end{array}$	Тетранитрат эритрита	61	1,8	111,5	1414	7,5/1,6	-	Гидролизуется быстрее НГ. Предложен как компонент порохов.
6.14	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{NONH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	Тетранитрат пентаэритрита (ТЭН, пентрит)	141-142	1,77	120	1400	7,9/1,6 8,6/1,77	C=100	Имеет малый ф <sub>дтв</sub> - высокую восприимчивость к детонации, Используется в средствах инициирования.

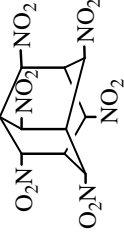
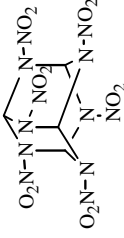
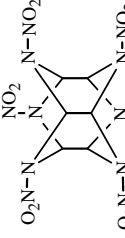
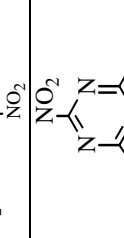
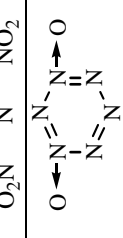
Продолжение приложения б.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6.15	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\    \\  \text{O}_2\text{NOHC} \\    \\  \text{O}_2\text{NOHC} \\    \\  \text{CHONO}_2 \\    \\  \text{O}_2\text{NOHC} \\    \\  \text{CH}_2\text{ONO}_2  \end{array}  $	Гексанитрат сорбита	55,5	1,58	135	1500	7,2/1,5	По чувст. равен НЦ	Рекомендован как ВВ
6.16	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\    \\  \text{CHONO}_2 \\    \\  \text{CHONO}_2 \\    \\  \text{O}_2\text{NOCH} \\    \\  \text{O}_2\text{NOCH} \\    \\  \text{O}_2\text{NOCH}_2  \end{array}  $	Гексанитрат маннита	112-113	1,73	150	1414	8,2/1,73	–	Предложен как вторичный заряд в КД
6.17	$  \begin{array}{c}  \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\    \quad \quad \quad   \\  \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\    \quad \quad \quad   \\  \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{ONO}_2  \end{array}  $	Гексанитрат инозита	120	1,62	–	–	–	По чувст. к удару превосходит НГ. Взрывается от луча огня	Пластифицирует НЦ. Взрывается при зажатии.
6.18	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\    \\  \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{ONO}_2 \quad \text{H} \\    \quad \quad   \\  \text{O}_2\text{NO} \quad \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\    \quad \quad   \\  \text{ONO}_2 \quad \text{ONO}_2  \end{array}  $	Тетранитрат- $\alpha$ -метил-Д-глокопиранозида	48,5-50	1,68	–	–	7,5/1,68	–	Потеря в массе за 20 ч. при 100°C 5%

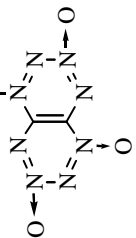
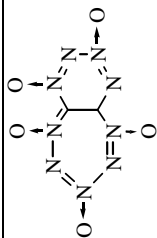
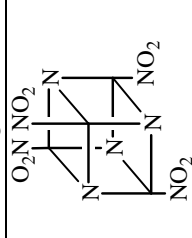
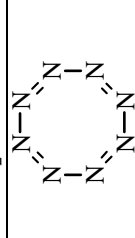
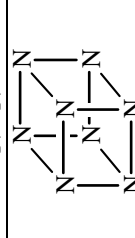
Окончание приложения б.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6.19		Тетранитрат-β-метил-D-глюкопиранозид	118-119	1,695	-	-	-	Сравнительно малочувствителен к удару	Потеря в массе за 20 ч. при 100°C 5%
6.20		Петнанитрат 2,2,5,5-тетраметил-1-циклопентанола-1 (файволит)	92	1,62	134	1230	7,8/1,62 7,36/1,57	-	Стойкость ниже ГЭНа
6.21		Деканитрат 2,2,3,3,5,5,6,6-октаметил-1-циклогександиола-1,4	168	1,64	-	1040	7,2/1,6	-	КБ= -6. Рекомендовано как БВВ. Не разлагается при длительном хранении при 50°C.
6.22		Окτανитрат β-мальтозы	163-164	1,62	-	1025	-	-	-
6.23		Тринитрат целлюлозы	-	1,65-1,68	-	1065	6,8 (при 13% влаж. ρ=1,3)	В сухом виде крайне чувств. к огню	Применяется в порохах в пластифицированном виде.
6.24		Нитрокрахмал	-	1,78	-	-	6,2 (при ρ=0,9 для продукта εN=13,4%)	-	Рекомендован как БВВ.

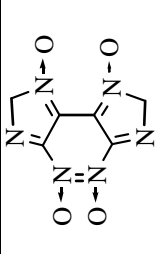
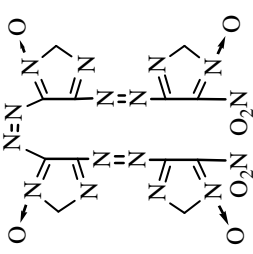

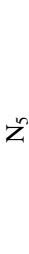



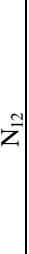

## 7. Теоретические структуры высокомоощных энергетических соединений

№/№ п/п	Энергоемкие соединения		T <sub>вир</sub> °C	ρ <sub>ж</sub> г/см <sup>3</sup>	Q <sub>сгор</sub> ккал/моль	Q <sub>в</sub> ккал/кг	D <sub>ж</sub> км/с (при ρ кг/см <sup>3</sup> )	Чувств-ть к мск. взр.*	Дополнительные сведения
	формула	название							
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
7.1		Деканитро-адамантан	-	>2	-	-	>10	-	К настоящему времени получен 1,3,5,7-тетранитро и 2,2,4,4,8,8-гексанитроадамантаны. Работы по поиску путей синтеза нитроадамантанов продолжаютсся.
7.2		Гексанитрогексаазаадамантан	-	2,1	-	-	9,5	-	Нитрованием 2,8,9-триазаадамантана тетрафторборатом нитрования получено соответствующее N,N',N''-тринитропроизводное
7.3		Гексанитрогексаазавортитан	-	2,1	-	-	9,5	-	
7.4		Симм-тринитро-триазин	-	2,1	-130	1550	9,5	-	-
7.5		11,3,5Триоксид-гексазина	-	2,17	-	-	10	-	-

Продолжение приложения 7.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7.6		Симм-тетраоксид-бициклооктагаз-декаина	-	2,22	-160	-	10,8	-	-
7.7		ГАТО	-	2,26	-150	-	11,28	-	-
7.8		Симм-тетранитро-тетразакубан	-	2,04	-98	1680	9,86	-	-
7.9		Октазацикло-тетраен	-	1,81	-165	1476	9,95	-	-
7.10		Октазакубан	-	2,28	-160	1431	9,86	-	-

Окончание приложения 7.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7.11		Дифуроксанпирин- дазиндиоксид	-	2,02	-118	1660	9,5	-	-
7.12		Динитро-бис- азафурооксан	-	1,99	-398	1750	9,7	-	-
7.13		Тетразолот	-	1,75	-268	-	13,2	-	-
7.14		Пентазолот	-	1,85	-350	-	12,5	-	-
7.15		Гексазолот	-	1,97	-345	-	14,04	-	-
7.16		Октазолот	-	2,15	-406	-	14,86	-	-
7.17		Деказолот	-	2,21	-473	-	12,08	-	-
7.18		Додеказолот	-	2,28	-589	-	12,52	-	-
7.19		Гексаконтазолот	-	2,67	-546	-	17,31	-	-

# Список литературы

## К главе 1

1. Целинский, И. В. Химия и технология взрывчатых веществ класса алифатических и алициклических нитросоединений. Текст лекций / И. В. Целинский. – СПб.: Изд-во Санкт-Петерб. технол. инст-та, 2002.

2. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Изд. 2-е / Е. Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1973.

3. Лукьянов, О. А. Химия динитрамида и его солей / О. А. Лукьянов, В. А. Тартаковский // Рос. хим. журнал – 1997 – Т.XLI. – №2 – с.5-14.

4. Ищенко, М. А. Химические превращения N-гидроксиметил-N-нитраминов в растворе серной кислоты / М. А. Ищенко, В.Д. Николаев // Рос. хим. журнал – 1997 – Т.XLI, №2 – с.5-14.

5. Лобанова, А. А. Химия энергоемких соединений. Учебное пособие / А. А. Лобанова, З. В. Орлова. – Бийск.: Изд-во Алтай. ГТУ, 2006.

6. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический справочник / под ред. Акад. Б.Н. Жукова. – М.: Янус –К, 1999.

## К главе 2

1. Наум, Ф. Нитроглицерин и нитроглицериновые ВВ (динамиты) / Ф. Наум. – М.: Госхимиздат, 1934.

2. Орлова, Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. – Л.: Химия, 1981.

3. Марченко, Г. Н. Кинетика и механизм этерификации целлюлозы азотной кислотой и системами на их основе. Сборник «Физико-химические основы и аппаратурное оформление технологии производства нитроксиминов и порохов». Том 1. Нитраты целлюлозы / Г. Н. Марченко, Л. В. Забелин. – Казань.: Изд-во «ФЭн», 2000.

4. Хмельницкий, Л. И. Справочник по взрывчатым веществам. Учебное пособие. Часть II / Л. И. Хмельницкий. – М.: Изд-во артил. инж. академии, 1961.



5. Закощиков, А. П. Нитроцеллюлоза / А. П. Закощиков. – М.: ГИОП, 1950.

6. Малахов, Р. А. Физико-химические основы процесса нитрации целлюлозы / Р. А. Малахов. – М.: ОНТИ, 1960.

7. Марченко, Г. Н. Производство нитратов целлюлозы, физико-химические основы производства и переработки нитратов целлюлозы / Г. Н. Марченко, Л. В. Забелин. – М.: ЦНИИНТИ, 1988.

### К главе 3

1. Хмельницкий, Л. И. Химия фуруксанов. Строение и синтез. Издание 2-е, перераб. и доп. / Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова. – М.: Наука, 1996.

2. Хмельницкий, Л. И. Химия фуруксанов. Реакции и применение. Изд. 2-е, перераб. и доп. / Л. И. Хмельницкий, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова. – М.: Наука, 1996.

3. Шереметев, А. Б. Нитро- и нитроаминофуразаны / А. Б. Шереметев // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 43-54.

4. Махова, Н. Н. Амино- и нитрофуруксаны / Н. Н. Махова, Т. И. Годовикова // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 54-72.

5. Андрианов, В. Г. Аминофуразаны / В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев // Хим. гетер. соед. – 1984. – №9. – с. 1155-1170.

6. Бойер, Д. М. Гетероциклические соединения. Том 7. Под ред. Р. Эльдерфильда / Д. М. Бойер. – М.: Мир, 1965, с. 357-388.

7. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений, 2-е изд. перераб. перевод с англ. / Дж. Джоуль, К. Миллс. – М.: Мир, 2004.

8. Смирнов, С. П. Прогнозирование свойств высокоэнергетических материалов / С. П. Смирнов, А. С. Смирнов, Е. В. Колганов // «Энергетические конденсированные системы», сб. трудов конференции посвященной 90-летию со дня рождения Б. П. Жукова. – Черноголовка.: ИПФ РАН. – 2002.

### К главе 4

1. Багал, Л. Н. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ / Л. Н. Багал. – М.: Машиностроение, 1975.

2.Общая органическая химия. Том 3. Азотсодержащие соединения / Пер. с нем под ред. Н. К. Кочеткова, Л.В. Бажин-овского – М: Химия, 1982.

3.Бойер, Дж. Г. Успехи химии / Дж. Г. Бойер, Ф. К. Кантер – 1997 - Т. XXVI – Вып. 1 – с.54-95.

4.Лобанова, А. Л. Химия энергоемких соединений. Уч. пособие / А. Л. Лобанова, З. В. Орлова. – Бийск.: Изд-во. Алт. ГТУ, 2006.

#### К главе 5

1.Лукьянов, О. А. Химия динитрамида и его солей / О. А. Лукьянов, Б. В. Тартаковский. // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т.XLI – №2. – с. 5-13.

2.Николаев, В. Д. Ацетали и сложные эфиры полинитро-спиртов / В. Д. Николаев, М. Д. Ищенко // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т.XLI – №2. – с. 14-21.

3.Голод, Е. Л. Полинитроацетали / Е. Л. Голод, И. К. Моисеев, Т. А. Мратгузина // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т.XLI – №2. – с. 36-43.

4.Marchand, A. P. Nitro compounds of polycyclic range / A. P. Marchand // Tetrahedron – 1998. – vol. 44. - №9. – с. 2378-2395.

5.Шереметев, А. Б. Нитро- и нитроаминофуразаны / А. Б. Шереметев // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 43-54.

6. Махова, Н. Н. Амино- и нитрофуроксаны / Н. Н. Махова, Т. И. Годовикова // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 54-72.

7.Певзнер, М. С. Производные 1,2,4-триазола – высоко-энергетические соединения / М. С. Певзнер // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 73-83.

8.Островский, В. А. Энергоемкие тетразолы / В. А. Остров-ский, Г. И. Колдобский // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 84-98.

9.Русинов, В. А. Синтез и свойства нитротриазинов / В. А. Русинов, О.Н. Чупахин // Росс. хим. журнал. – 1997. – Т. XLI – №2. – с. 103-115.

10.Багал, Л. Н. Химия и технология иницирующих взрыв-чатых веществ / Л. Н. Багал – М.: Машиностроение, 1975.

11. Богданова, Ю. А. Термодинамические параметры детонации фуруксанов / Ю. А. Богданова, С. Б. Викторов, С. А. Губин, И. В. Маклашова, В. И. Пепекин // Вестник Каз. гос. технол. универ. – 2007. - №1 – с. 39-45.

12. Гуревич, Л. В. Энергия разрыва химических связей / Л. В. Гуревич. – М.: Наука, 1974.

13. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971.

14. Лебедев, Ю. А. Термохимия нитросоединений / Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Ю. К. Кисбель. – М.: Наука, 1970.

15. Круглякова, Л. А. Структурно-кинетические закономерности и механизм термораспада полифункциональных нитро- и азидосоединений: автореф. дис. на соиск. уч. ст. д.х.н. / Л. А. Круглякова. – Красноярск, 2008.

16. Жилин, В. Ф. Малочувствительные взрывчатые вещества / В. Ф. Жилин, В. Л. Збарский, Н. В. Юдин. – М.: Изд-во РХТУ, 2008.

17. Колганов, Е. В. Прогноз уровней мощности и безопасности перспективных ВВ / Е. В. Колганов, С. П. Смирнов, А. С. Смирнов // Труды НТК «IX Харитоновские научные чтения. Энергетические материалы и физика детонации», Саров.: Изд-во ВНИИЭФ – 2007 – с. 38-44.

18. Талавар, М. Б. Новые сверхмощные энергетические материалы / М. Б. Талавар, Р. Сивабалан, С. Р. Астана, Х. Сингх // Физика горения и взрыва. – 2005. – т.41 - №3 – с. 29-45.

19. Смирнов, С. П. Прогнозирование свойств высокоэнергетических материалов / С. П. Смирнов, А. С. Смирнов, Е. В. Колганов // «Энергетические конденсированные системы», сб. трудов конференции, посвященной 90-летию со дня рождения Б. П. Жукова, Черноголовка.: ИПФ РАН. – 2002.

20. Жбанов, Н. Н. Взрывчатое вещество АПРОЛ, основные свойства / Н. Н. Жбанов, Л. А. Андреевский, В. Н. Герман, Л. Ф. Фомичева // Сб. трудов международной НТК, Казань.: Изд-во КГТУ. – 2004.

# Оглавление

Сокращения.....	3
Предисловие.....	4
Введение.....	5
1. N–Нитросоединения.....	6
1.1. Пути получения нитраминов.....	10
1.1.1. Получение ароматических нитраминов.....	12
1.1.2. Получение первичных алифатических нитраминов	15
1.1.2.1. Нитрамид.....	15
1.1.2.2. Прямое нитрование первичных аминов.....	16
1.1.2.3. Нитрование аминов с предварительной защи-	
той аминогруппы.....	18
1.1.2.4. Получение первичных нитраминов нитрова-	
нием дихлораминов (метод Смарта и Райта)....	23
1.1.2.5. Другие методы получения нитраминов.....	24
1.1.3. Получение вторичных нитраминов.....	25
1.1.3.1. Прямое нитрование вторичных аминов линей-	
ного ряда.....	26
1.1.3.2. Прямое нитрование вторичных аминных групп	
в циклических азауглеводородах.....	28
1.1.3.3. Нитролиз третичных амидов в циклических	
азауглеводородах.....	35
1.1.3.4. Получение вторичных нитраминов нитролизом	
С-N-связи в третичных аминных группах	42
1.1.4. N,N-Динитропроизводные аминов.....	45
1.2. Химические свойства нитраминов.....	49
1.2.1. Реакции с основаниями.....	50
1.2.2. Взаимодействие нитраминов с кислотами.....	52
1.2.3. Взаимодействие нитраминов с формальдегидом.....	54
1.2.4. Реакция аминометилирования первичных нит-	
раминов.....	56
1.2.5. Присоединение нитраминов по активированной	
двойной связи.....	58

1.2.6. Алкилирование нитроаминов.....	60
1.2.6.1. Алкилирование диазоалканами.....	60
1.2.6.2. Алкилирование галоидными алкилами.....	61
1.2.7. Ацилирование нитраминов.....	63
1.2.8. Восстановление нитраминов.....	63
1.2.9. Другие реакции нитраминов.....	64
1.3. N-Нитропроизводные аминов как энергоемкие соединения.....	65
2. O–Нитросоединения.....	70
2.1. Номенклатура, изомерия нитроэфиров.....	72
2.2. Токсичность и лекарственные свойства нитроэфиров.....	77
2.3. Методы получения нитроэфиров.....	79
2.3.1. Синтез нитроэфиров реакцией этерификации спиртов.....	79
2.3.1.1. Механизм и особенности реакции этерификации.....	80
2.3.1.2. Синтез нитроэфиров взаимодействием спиртов с различными нитрующими средствами.....	85
2.3.2. Иные пути получения нитратов.....	97
2.4. Химические свойства нитратов спиртов.....	100
2.5. Применение нитратов спиртов.....	109
3. Фуроксаны и фурозаны.....	115
3.1. Фуроксаны.....	116
3.1.1. Неконденсированные (линейные) фуроксаны.....	117
3.1.1.1. Методы получения линейных фуроксанов.....	117
3.1.1.1.1. Получение фуроксанов из солей гремучей кислоты.....	118
3.1.1.1.2. Синтез фуроксанов окислением глиоксимов.....	119
3.1.1.1.3. Синтез фуроксанов из N-оксидов нитрилов.....	122
3.1.1.1.4. Другие методы синтеза фуроксановых соединений.....	125
3.1.1.2. Химические свойства производных линейных фуроксанов.....	126
3.1.1.2.1. Взаимодействие со щелочами.....	127
3.1.1.2.2. Действие кислот на фуроксаны.....	128
3.1.1.2.3. Восстановление фуроксанов.....	130
3.1.1.2.4. Реакции превращения и замещения функциональных групп.....	136

3.1.2. Бензофуроксаны.....	145
3.1.2.1. Методы синтеза бензофуроксанов.....	146
3.1.2.1.1. Синтез бензофуроксанов окислением виц-диоксимов.....	146
3.1.2.1.2. Синтез бензофуроксанов окислением ароматических ортонитроаминов гипохлоритами	147
3.1.2.1.3. Синтез бензофуроксанов термоллизом ароматических ортонитроазидов.....	152
3.1.2.1.4. Другие методы получения бензофуроксанов.....	158
3.1.2.2. Химические свойства бензофуроксанов.....	160
3.1.2.2.1. Таутомерия бензофуроксанов.....	160
3.1.2.2.2. Действие окислителей на бензофуроксаны.....	162
3.1.2.2.3. Реакция восстановления бензофуроксанов...	163
3.1.2.2.4. Перегруппировка Боултона-Катрицкого.....	166
3.1.2.2.5. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре бензофуроксанов.....	169
3.1.2.2.6. Активированное нуклеофильное замещение в бензофуроксанах.....	177
3.2. Фуразаны.....	181
3.2.1. Линейные (неконденсированные) фуразаны.....	182
3.2.1.1. Методы получения фуразанов.....	182
3.2.1.2. Химические свойства фуразанов.....	183
3.2.1.2.1. Действие кислот на аминифуразаны.....	183
3.2.1.2.2. Действие щелочей на аминифуразаны.....	184
3.2.1.2.3. Окисление аминифуразанов.....	184
3.2.2. Бензофуразаны.....	186
3.2.2.1. Методы получения бензофуразанов.....	187
3.2.2.2. Химические свойства бензофуразанов.....	188
3.2.2.2.1. Электрофильное замещение в бензофуразанах	188
3.2.2.2.2. Реакции нуклеофильного замещения.....	191
3.3. Фуроксановые и фуразановые производные как энергоемкие соединения.....	194
4. Энергоемкие соединения с бескислородными азотистыми эксплозофорными группами.....	202
4.1. Азиды.....	206

4.1.1. Методы получения азидов.....	208
4.1.1.1. Нуклеофильное замещение подвижного атома галогена азидогруппой.....	208
4.1.1.2. Синтез азидов из гидразиновых производных...	211
4.1.1.3. Синтез азидов превращением diaзосоединений.....	213
4.1.1.4. Получение азидов из неопределенных соединений.....	215
4.1.2. Химические свойства азидов.....	215
4.1.2.1. Взаимодействие с минеральными кислотами и щелочами.....	215
4.1.2.2. Восстановление азидогруппы.....	218
4.1.2.3. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов.....	218
4.1.2.4. Фотолит и термолиз азидов.....	219
4.1.3 Азиды как энергоемкие соединения.....	222
4.2. Diazосоединения.....	225
4.2.1. Пути получения солей diaзония.....	228
4.2.1.1. Синтез нитратов арилдиазония.....	229
4.2.1.2. Синтез перхлоратов арилдиазосоединений.....	230
4.2.2. Химические свойства diaзосоединений.....	232
4.2.2.1. Реакции замещения diaзогруппы.....	232
4.2.2.2. Присоединение diaзосоединений по двойной связи.....	233
4.2.2.3. Реакции сочетания diaзосоединений.....	234
4.2.3. Diazосоединения как экологически безопасные инициирующие взрывчатые вещества.....	235
5. Современное состояние и перспективы создания энергоемких соединений.....	242
5.1. О возможности прогнозирования энергоемких и взрывчатых свойств соединений.....	242
5.1.1. Основные параметры, характеризующие свойства энергоемкого соединения.....	243
5.1.2. Теплота взрыва.....	246
5.1.3. Роль газообразных продуктов взрыва.....	256
5.1.4. Скорость распространения реакции взрывчатого превращения.....	260

5.1.5. Самораспространение взрывчатого разложения.....	262
5.1.6. Схема прогнозирования свойств ВВ.....	263
5.2. Краткий обзор развития химии основных энергоемких соединений.....	264
5.3. Взрывчатые вещества класса нитроароматических соединений.....	270
5.4. Энергоемкие азотсодержащие гетероциклические соединения.....	282
5.5. Нитропроизводные алифатических и ациклических соединений.....	298
5.6. Состояние и развитие работ по синтезу энергоемких соединений в области нитраминов	311
5.7. Перспективы создания энергоемких соединений фуросанового и фуразанового ряда.....	321
Заключение.....	327
Приложение.....	335
Список литературы.....	368



УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов,  
Л.М. Юсупова, О.А. Ларионова,  
Р.З. Гильманов*

## ХИМИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Книга 2

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

*Ответственный за выпуск доц. О.А. Ларионова*

Лицензия № 020404 от 6.03.97 г.

Подписано в печать 30.12.11

Бумага офсетная

23,5 уч.-изд.л.

Печать Riso

Тираж 200 экз.

Формат 60×84/16

21,85 усл.печ.л.

Заказ 59 «С» 263

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Офсетная лаборатория Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68