

УДК 547.549

ББК Г237

Ш26

Шарнин Г.П.

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

ISBN 978-5-7882-1200-5

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

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

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

Табл. 37 Ил. 3 Библиогр. : 46 назв.

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

Рецензенты:

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

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

ISBN 978-5-7882-1200-5

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

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2011

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	
C–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. О–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 термолизом 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 диазосоединений.....	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. Фотолиз и термолиз азидов.....	219
4.1.3 Азиды как энергоемкие соединения.....	222
4.2. Диазосоединения.....	225
4.2.1. Пути получения солей диазония.....	228
4.2.1.1. Синтез нитратов арилдиазония.....	229
4.2.1.2. Синтез перхлоратов арилдиазосоединений.....	230
4.2.2. Химические свойства диазосоединений.....	232
4.2.2.1. Реакции замещения диазогруппы.....	232
4.2.2.2. Присоединение диазосоединений по двойной связи.....	233
4.2.2.3. Реакции сочетания диазосоединений.....	234
4.2.3. Диазосоединения 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 фуроксанового и фуразанового ряда.....	321
Заключение.....	327
Приложение.....	335
Список литературы.....	368