

УДК 536.46

ОБЗОР ДОСТИЖЕНИЙ В ОБЛАСТИ БЕЗОПАСНОГО СИНТЕЗА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

D. M. Badgujar¹, M. B. Talawar², B. E. Зарко³, P. P. Mahulikar¹¹Университет Северной Махараштры, 425001 Джалгаон, Индия, mahulikarpp@rediffmail.com²Лаборатория исследования высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
zarko@kinetics.nsc.ru

В настоящее время существует большой интерес к созданию новых энергетических материалов с максимально возможным запасом энергии. Синтез таких материалов проводится на различных стадиях пилотных производств во всем мире. Однако реализация синтеза сопряжена с наличием опасных производственных процессов. В обзоре обсуждаются относительно безопасные и экологичные подходы и методы, такие как микроволновая технология и применение ионных жидкостей, для синтеза высокоэнергетических материалов с повышенными техническими характеристиками, которые могут применяться во взрывчатых веществах и ракетных топливах. Обсуждается использование пентаоксида азота в качестве эффективного нитрующего агента для синтеза энергетических материалов.

Ключевые слова: экологические методы, энергетические материалы, зеленая химия, ионные жидкости, микроволновое излучение, пентаоксид азота.

DOI 10.15372/FGV20190301

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы — это класс веществ с высоким содержанием запасенной химической энергии [1]. Такие вещества обеспечивают внезапное, почти мгновенное выделение тепла и повышение давления, сопровождаемые громким звуком, при воздействии достаточно мощного удара, скачка давления или температуры. Примером служат нитросоединения, обладающие перспективными энергетическими свойствами [2]. Нитросоединения широко используются в качестве ракетных топлив, связующих, пластификаторов, мощных взрывчатых веществ, окислителей или пироставов [3]. В зависимости от входящих в их состав нитрогрупп, они делятся на три категории, а именно: нитроэфиры, содержащие группы O—NO₂, C-нитросоединения, в которых нитрогруппа присоединена непосредственно к углероду (C—NO₂), и нитраминах, в кото-

рых нитрогруппа привязана к азоту (N—NO₂).

В настоящее время синтез перспективных взрывчатых веществ применяется в различных пилотных производствах во всем мире. Однако его реализация затруднена наличием опасных производственных процессов.

Последние годы ознаменовались успехами в производстве энергетических материалов с повышенными техническими характеристиками, получаемых на основе новых экологичных способов синтеза и технологий [4, 5]. В данной работе обсуждены достижения в области применения микроволновой технологии, а также технологии с использованием ионных жидкостей. Кроме того, рассмотрены вопросы применения пентаоксида азота в качестве экологически чистого (приемлемого) нитрующего агента для синтеза энергетических материалов с повышенным выходом целевого продукта.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Использование микроволнового излучения в органическом синтезе становится все более популярным. Это многообещающая технология для создания новых веществ различного применения. Начиная с пионерских исследований

© Badgujar D. M.¹, Talawar M. B.², Зарко В. Е., P. P. Mahulikar¹, 2019.

¹School of Chemical Sciences, North Maharashtra University, Jalgaon, 425001 India. ²High Energy Materials Research Laboratory, Pune, 411021 India.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект ОФИ № 16-29-01029).

1986 г. [6] к настоящему времени опубликовано более 3 000 работ на эту тему, включая монографии и обзоры [7, 8]. Информация по новым соединениям, синтезированным с применением микроволнового нагрева, может быть получена за более короткое время, чем при работе классическими тепловыми методами. К другим преимуществам можно отнести возможность проведения реакций при высоком давлении и температуре, превышающей температуру кипения растворителя, а также возможность получения соединений, труднодоступных при использовании других методов.

В настоящее время химические превращения инициируются одним из двух путей: классическим нагревом или микроволновым ускоренным нагреванием. При первом способе реагенты медленно активируются внешним источником тепла. Тепло поступает в вещество, проходя сначала через стенки сосуда, чтобы достигнуть системы реагент — растворитель. При втором способе микроволны непосредственно взаимодействуют с молекулами реагирующей смеси. При этом если используются апротонные полярные растворители, интенсивно поглощающие микроволны, энергия поступает к реагентам от растворителя, и суммарный эффект маскируется поглощением излучения в растворителе. Если применяются неполярные растворители (тетрахлорид углерода, алканы, бензол и др.), не поглощающие микроволны, микроволновый эффект наблюдается непосредственно. Наиболее максимально этот эффект проявляется в реакциях без растворителя, когда абсорбция излучения определяется только природой исходных соединений. В итоге происходит быстрый нагрев вещества, которое или обладает дипольной структурой, или имеет ионную проводимость — два фундаментальных механизма передачи энергии от микроволнового источника к нагреваемому веществу. Скорость реакции определяется уравнением Аррениуса $k = A \exp(-E/RT)$, где T — абсолютная температура, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная. В традиционно термически нагреваемых средах эта температура соответствует объемной температуре (T_V). Микроволновое излучение непосредственно активирует молекулы с дипольной или ионной структурой. Так как энергия передается за время порядка наносекунды (10^{-9} с), молекулы не способны полностью релаксировать ($\approx 10^{-5}$ с). Это приводит к состоянию

неравновесия и к появлению локальной высокой температуры (T_i) молекул (горячие пятна), которая является функцией длины и мощности микроволнового излучения [9]. Локальную неравновесную температуру не удастся измерить непосредственно, но она намного выше, чем измеряемая объемная T_V ($T_i > T_V$). При этом чем больше интенсивность микроволнового излучения, тем выше температура T_i . Ранее понятие локальной температуры использовалось для того, чтобы объяснить реакции, протекающие при относительно низких объемных температурах в условиях нагрева микроволновым излучением [10]. Известно также, что при действии ультразвука температуры могут быть чрезвычайно высокими, что многократно увеличивает темп химических реакций [11]. В конечном счете именно локальная температура T_i , а не объемная T_V определяет скорость микроволновых реакций. На основе многочисленных экспериментальных данных установлено, что увеличенные микроволнами скорости химических реакций могут быть в десятки и сотни раз выше, чем при обычных методах нагрева. В последние годы предприняты специальные усилия, чтобы ускорить избранные химические реакции и упростить процедуру синтеза, используя микроволновую технику [12–18]. Микроволновая техника может помочь реализовать новый экономически выгодный путь синтеза взрывчатых веществ и поэтому имеет широкие перспективы в производстве различных боеприпасов.

За несколько прошедших десятилетий достигнуты значительные успехи в области органической химии. Новые синтетические реактивы и методы, а также новые аналитические методы сделали органический синтез более динамичным и эффективным, чем когда-либо прежде. Однако практика проведения лабораторных реакций изменилась мало. В частности, когда требуется проводить нагрев, основным оборудованием остаются масляные ванны и тепловые рубашки. Эти традиционные методы нагрева медленные и иногда приводят к перегреву и разложению начального вещества и конечного продукта. Синтез с применением микроволновой техники дает многочисленные преимущества, такие как повышение выхода целевого продукта наряду с его высокой чистотой, сокращение времени реакции, экологически мягкий процесс и низкая стоимость изготовления.

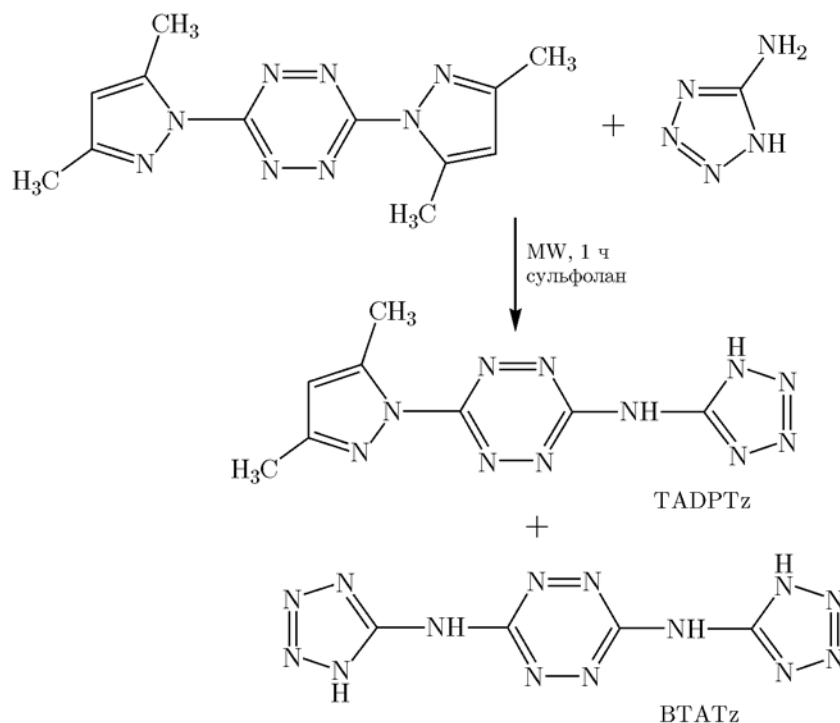


Рис. 1. Синтез BTATz с использованием микроволнового излучения [23]

1.1. Синтез бис-тетразолиламинотетразина

Существенная особенность [3,6-бис(1H-1,2,3,4-тетразол-5-иламино)-1,2,4,5-тетразина (BTATz) — низкая чувствительность к воздействию удара и трения. Это вещество быстро разлагается без пламени и производит азот как главный продукт реакции. Высококонцентрированный азот, полученный из BTATz, служит для замещения кислорода и, таким образом, гасит пламя. BTATz горит со скоростью 0.56 см/с при давлении 1 атм и 7.5 см/с при 191 атм (показатель степени в зависимости скорости горения от давления 0.49). Он может также использоваться в качестве газогенерирующего компонента в автомобильных подушках безопасности.

Синтез тетразолиламинотетразина описан в работах Национальной лаборатории Лос-Аламоса, США [19–21]. Механизм термораспада и горения BTATz представлен в работе [22]. Основными проблемами, связанными с синтезом BTATz, являются длительное время (18 ч) и высокая температура (135 °C) реакции. В работе [23] сообщается, что синтез BTATz (рис. 1) и его предшественников с использованием микроволновой техники позволяет сократить время реакции с 18 до 1 ч и получить при этом

относительно высокий выход продукции.

1.2. Синтез диаминофуразана

Известно, что замещенные фуразаны обладают повышенной энергией и при определенных условиях могут обеспечить быстрое энерговыделение [24]. Диаминофуразан (DAF) служит важным промежуточным звеном в синтезе высокоплотных жидких и твердых энергетических материалов, окислителей и термически стабильных высокоэнергетических материалов. Впервые DAF был синтезирован в 1968 г. [25]. DAF может быть получен путем конденсации гидросиламина с набором реактивов, включая диоксиамид [26], цианогены [27], глиоксаль [28] и глиоксим [29], что ведет к образованию диаминоглиоксима (DAG) с последующей циклизацией до DAF обработкой в водной среде при 180 °C в камере высокого давления. В работе [30] сообщалось о синтезе при использовании микроволновой техники ряда высокоэнергетических материалов, например DAF (рис. 2), который является предшественником для получения диаминоазоксифуразана (DAAF, малочувствительный энергетический материал).

Использование микроволнового излучения

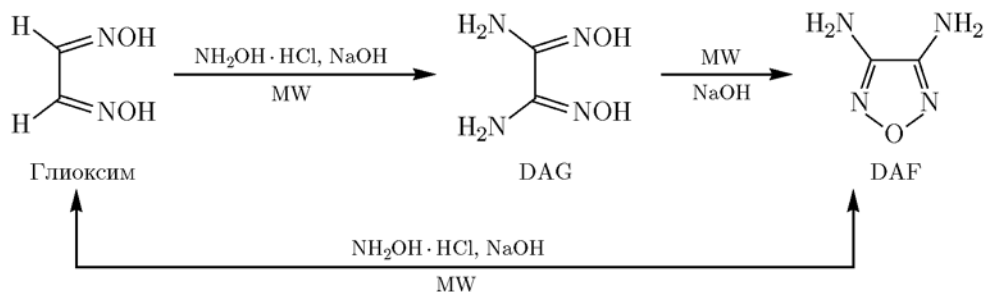


Рис. 2. Синтез DAF с использованием микроволнового излучения [30]

для синтеза DAG существенно уменьшает время реакции с удовлетворительным выходом продукта. Преобразование DAG в DAF [31] происходит под воздействием микроволн, а не при нагреве традиционным способом, который подразумевает использование высокого давления и температуры.

1.3. Синтез мощных взрывчатых веществ

Микроволновое излучение сравнительно редко применяется при изготовлении взрывчатых веществ из-за опасности обращения с этими веществами. Информация о таком синтезе сравнительно скудная [32, 33]. Синтез высокоэнергетических взрывчатых веществ, таких как 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он (NTO), бис-(2,2-динитропропил)нитрамил (BDNPN) и 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), с использованием микроволнового излучения мощностью 210 Вт (рис. 3–5) описан в [34]. Достигнуто существенное сокращение времени синтеза по сравнению с временем реакции при термическом нагреве: в случае NTO — с 120 до 10 мин, BDPN — с 180 до 15 мин, в случае CL-20 — с 240 до 5 мин. При этом выход BDPN и CL-20 повысился на 5 и 4 % соответственно по сравнению с традиционным термическим нагревом, но в случае с NTO понизился на 11 %.

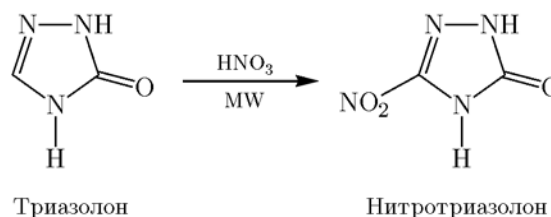


Рис. 3. Синтез нитротриазолон (NTO) с использованием микроволнового излучения [34]

1.4. Синтез метилнитраминобензола

Нитрамины традиционно служат источником высокоэнергетических материалов. Они находят самое широкое использование в качестве взрывчатых веществ и компонентов ракетных топлив [35]. В работе [36] описан синтез с использованием микроволнового излучения нитраминов, таких как [1-(2-нитроксиэтилнитрамино)-2,4,6-тринитробензол] (рис. 6, 3a), [1,3-бис(2-нитроксиэтилнитрамино)-2,4,6-тринитробензол] (3b) и [1,3,5-трис(2-нитроксиэтилнитрамино)-2,4,6-тринитробензол] (3c). Они были получены нитрованием [1-(2-гидроксиэтиламино)-2,4,6-тринитробензола] (рис. 6, 2a), [1,3-бис(2-гидроксиэтиламино)-2,4,6-тринитробензола] (2b) и [1,3,5-трис(2-гидроксиэтиламино)-2,4,6-тринитробензола] (2c) с использованием адсорбированного на

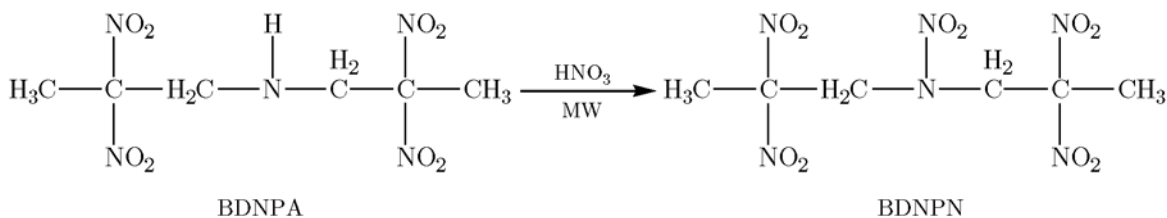


Рис. 4. Синтез бис-(2,2-динитропропил)нитрамина (BDNPN) с использованием микроволнового излучения [34]

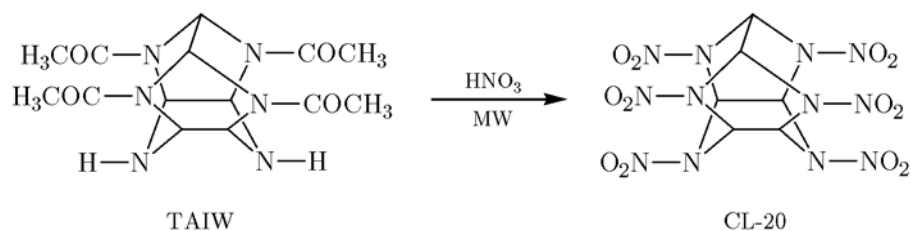


Рис. 5. Синтез CL-20 с использованием микроволнового излучения [34]

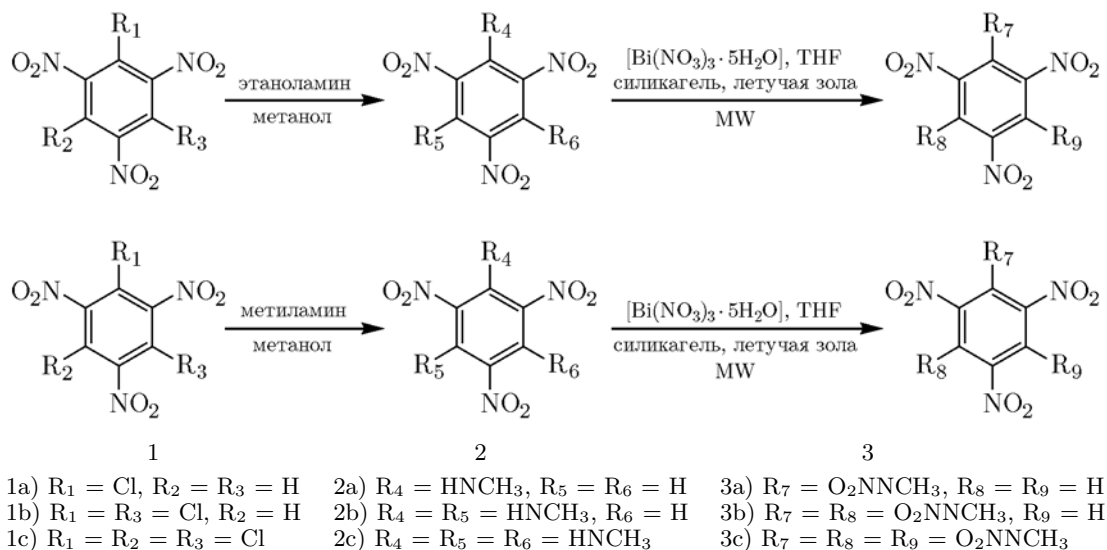


Рис. 6. Синтез метилнитраминобензолов с использованием микроволнового излучения [36]

силикагеле пентагидрата нитрата висмута $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ и тетрагидрофурана (TNF).

1.5. Синтез 2,4-динитроимидазола

Синтез 2,4-динитроимидазола (2,4-DNI) путем термической перегруппировки 1,4-динитроимидазола (1,4-DNI) при микроволновом нагреве описан в [37]. 2,4-DNI — термостойкий ($T_{\text{пл}} = 265 \div 268 \text{ }^\circ\text{C}$) и малочувствительный к механическим воздействиям (105 см для груза 2.5 кг) энергетический материал, уступающий по мощности на 10 ÷ 15 % гексогену (скорость детонации 8 130 ÷ 7 950 м/с при плотности 1.76 г/см³). Изучено влияние микроволнового излучения, времени реакции, типа растворителя и концентрации 1,4-динитроимидазола на получение 2,4-DNI. В этом исследовании СВЧ-мощность составляла 375 Вт, время нагрева 10 мин, в качестве растворителя использовался хлорбензол (рис. 7). Это обеспечило 95%-й выход 2,4-DNI. С увеличением мощности облучения время реакции сокращалось, но выход 2,4-DNI снижался. При термическом на-

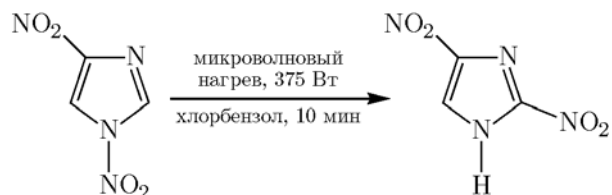


Рис. 7. Синтез 2,4-динитроимидазола с использованием микроволнового излучения [37]

греве время реакции составляло от единиц до десятков часов.

1.6. Изомеризация N-нитропиразолов

Нитропиразолы используются в качестве терапевтических комплексов, красителей, азотсодержащих твердых топлив, энергетических материалов и промежуточных звеньев в нанохимии. Нитрование пиразола азотной кислотой либо смесью азотной кислоты и трифторуксусного ангидрида приводит к замене в 4-й позиции кольца [38, 39]. В работе [40] N-нитропиразолы были перегруппирована-

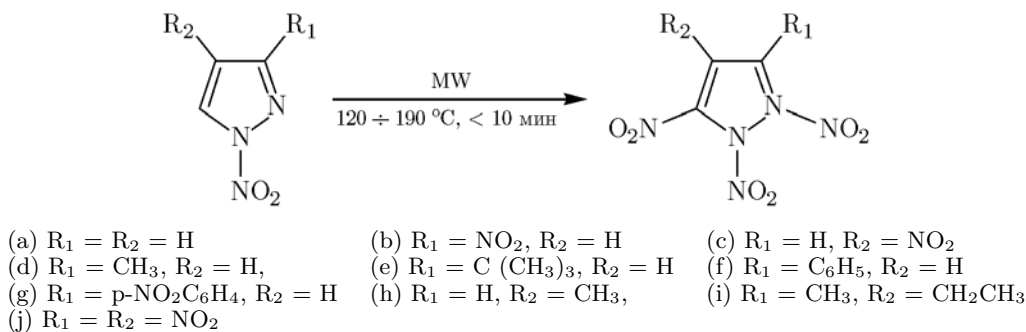


Рис. 8. Изомеризация N-нитропиразолов с использованием микроволнового излучения [41]

ны в хлорбензоле, нитробензоле, анизоле, ксилоле, мезитиле, N-метилформамиде, пропиленгликоле или бензонитриле при температуре $120 \div 190^\circ C$ в течение $3 \div 7$ ч в соответствующие 3,5-динитропиразолы. В работе [41] описана безрастворная изомеризация производных N-нитропиразола в микроволновой печи мощностью 400 Вт (рис. 8). Достигнуто существенное сокращение времени синтеза с выходом целевого продукта $45 \div 98\%$.

2. ЭКОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Традиционные методы получения сложных органических соединений, таких как фармацевтические препараты, химические вещества для защиты растений, энергетические материалы и некоторые другие соединения, приводят к образованию большого количества отходов во время синтеза целевых продуктов. Новые химические процессы необходимо организовывать таким образом, чтобы все атомы начальных компонентов были включены в конечный продукт (принцип экономии атомов), а растворители и катализаторы, применяемые в процессе, использовались бы неоднократно [42–44].

В качестве многообещающего альтернативного средства для замены обычных органических растворителей в настоящее время рассматриваются ионные жидкости [45], т. е. жидкости, содержащие только ионы. В широком смысле под это определение подпадают соли с температурой плавления ниже $100^\circ C$, находящиеся в жидком состоянии до температуры порядка $400^\circ C$. Уникальные свойства ионных жидкостей определяются их необычной структурой на молекулярном уровне. В каче-

стве катиона в них обычно фигурирует большая асимметричная молекула с положительно заряженным гетероатомом (азот, сера, фосфор, алкиламмоний, N-алкилпиридиний, тиазолий и др.), а в качестве аниона — неорганические или органические частицы: Cl^- , Br^- , BF_4^- , ацетат $CH_3CO_2^-$, дицианамид $N(CN)_2^-$ и др. Эти соединения стали общепринятыми в современной «зеленой» химии вследствие наличия полезных физико-химических свойств (слабая воспламеняемость, низкое давление пара, способность восстановления и т. д.) и способности улучшать экологические характеристики технологических процессов [45]. Несмешиваемость ионных жидкостей с водой и большинством органических растворителей позволяет создавать двухфазные системы, которые находят применение в различных областях химии и технологии. Ионные жидкости служат прекрасной средой для различных каталитических преобразований. Их можно рассматривать в качестве катализаторов химических реакций [46, 47]. Ионные жидкости схожи по структуре с катализаторами межфазного переноса, которые когда-то обеспечили «прорыв» в методологии и технологии органического синтеза [48].

В присутствии ионных жидкостей химические превращения и селективность нитрования ароматических соединений довольно часто демонстрируют значительное улучшение характеристик процессов [49]. Это определяет их актуальность в решении вопросов повышения безопасности и экологичности производства энергетических материалов, разработки технологий без использования потенциально опасных и токсичных веществ, таких как гидразин, металлы, галиды и перхлораты, а также в решении проблем, связанных с безопасным хранением и обработкой находящихся в твердом состоянии энергетических материалов. Ис-

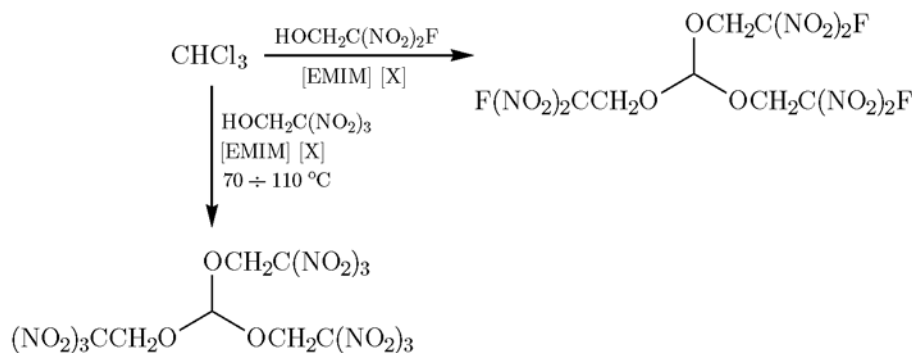


Рис. 9. Синтез 2-R-2,2-динитроэтанол-ортоэфиров с использованием ионных жидкостей комнатной температуры [54]

пользование солей в качестве энергетических материалов, конечно, прием не новый [50]. В то же время многие используемые молекулярные энергетические материалы могут превращаться в ионные соединения, открывая, таким образом, новые возможности для модификации и дальнейшего развития ионных жидкостей [51]. В настоящем обзоре исследованы возможности использования ионной жидкости для осуществления более безопасного и экологичного синтеза энергетических материалов.

2.1. Синтез 2-R-2,2-динитроэтанол-ортоэфиров

Ионные жидкости комнатной температуры, как, например, соли этилметилимидазола, служат подходящей реакционной средой для многих химических процессов [52]. Они широкодоступны, огнестойки, годны для повторного использования и имеют низкое давление паров, что позволяет эффективно восстанавливать органические вещества. Энергетические материалы 2,2,2-тринитроэтил и 2-фтор-2,2-динитроэтил используются в качестве компонентов взрывчатых веществ в составах ракетных топлив и в газогенерирующих композициях [53]. В работе [54] описан синтез 2-R-2,2-динитроэтанол-ортоэфиров с использованием ионных жидкостей комнатной температуры (рис. 9, 10, EMIM — этилметилимидазол).

2.2. Синтез гексогена, катализируемый кислотными ионными жидкостями Брэнстеда

Обычным процессом получения гексогена (RDX) является прямой нитролиз гексаметилентетрамина (HAT) с концентрированной азотной кислотой (HNO₃) (процесс Вулвича)

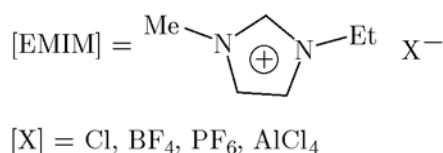


Рис. 10. Структура ионной жидкости комнатной температуры

или со смесью концентрированной азотной кислоты и нитрата аммония в среде ангидрида уксусной кислоты (процесс Бахмана). Эти методы требуют большого избытка азотной кислоты и приводят к образованию побочных продуктов окисления. В работе [55] сообщается о синтезе RDX, катализируемом кислотными ионными жидкостями Брэнстеда с повышенным выходом продукта (рис. 11). При использовании ионной жидкости [(CH₂)₄SO₃HPyr]⁺NO₃⁻ в молярном отношении 3 % к HAT в присутствии азотной кислоты выход RDX повысился на 10.5 % по сравнению с синтезом в отсутствие ионной жидкости.

2.3. Синтез октогена через нитролиз DPT, катализируемый кислотными ионными жидкостями

Применение одного из самых мощных военных взрывчатых веществ октогена (HMX) ограничено его высокой стоимостью. Обычные методы синтеза HMX включают в себя нитролиз предшественников: гексаметилентетрамина [56]; 3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазабицикло[3,3,1]нонана (DPT) [57]; 1,3,5,7-тетраацетил-1,3,5,7-тетраазабициклооктана (TAT); 1,5-диацетил-3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазабициклооктана (DADN) и др. Некоторые субстраты, такие как TAT и DADN, могут дать высокий выход HMX, но требуют проведения

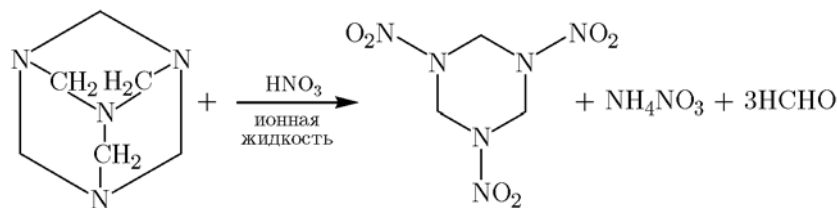


Рис. 11. Синтез RDX в присутствии ионных жидкостей Брэнстеда $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HPy}][\text{X}]$, $\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{CF}_3\text{COO}^-$ (HPy = 1-гептилпиридиний)



Рис. 12. Синтез HMX через нитролиз DPT, катализируемый кислыми ионными жидкостями [58]



Рис. 13. Этерификация 2,2,2-тринитроэтанола ионными жидкостями [62]

трех и более стадий синтеза. Этот подход затратный и недостаточно экологичный. В работе [58] был исследован нитролиз DPT в присутствии ионных жидкостей в качестве катализаторов (рис. 12). Результаты опытов показали, что лучшим катализатором был триэтиламмоний-гидросульфат $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$, $\text{Et}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — выход HMX повысился до 61 % против 45 % без катализаторов. При этом ионная жидкость эффективно восстанавливалась простой дистилляцией и извлекалась после реакции без какой-либо заметной потери каталитической активности, даже после 10-кратной переработки.

2.4. Синтез сложных тринитроэтиловых эфиров

Полинитросоединения представляют значительный интерес как богатые кислородом энергетические материалы для ракетных топлив и взрывчатых составов [59]. Сложные тринитроэтиловые эфиры карбоновых кислот особенно интересны как компоненты газогенерирующих составов [60]. Использовались различные синтетические методики для получения этих сложных эфиров [61]. Низкая реакцион-

ная способность спиртов требует применения сильного конденсирующего агента или производной реакционноспособной карбоновой кислоты, чтобы ускорить реакцию. Этерификация через катализируемую кислотой Льюиса реакцию хлорангидрида карбоновой кислоты при кипячении с обратным холодильником — самая предпочтительная процедура. Во многих цитированных работах выход сложных тринитроэтиловых эфиров оказался зависящим от вида исходного вещества и последовательность, с которой выполнялись реакции, играла значительную роль в их успешном прохождении. В работе [62] сообщается об эффективном (выход продукта свыше 90 % при времени реакции 30 мин) способе этерификации 2,2,2-тринитроэтанола с использованием ионной жидкости $[\text{EMIM}][\text{AlCl}_4]$ и образованием 2,2,2-тринитроэтилбензоата (рис. 13).

2.5. Синтез полинитроалканов в ионных жидкостях

Ионные жидкости ускоряют разнообразные гетеролитические процессы, включая реакции с участием C-N кислот. В частности, реакции Анри и Манниха проходят главным об-

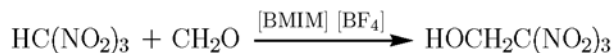


Рис. 14. Синтез TNE в ионных жидкостях [66]

разом в среде ионной жидкости с дополнительными карбонильными соединениями, содержащими нитрильные или алкоксикарбонильные группы в качестве активирующих заместителей [63]. Данные по реакции нитросоединений в ионных жидкостях ограничены: первичные моонитроалканы были вовлечены в реакцию Анри и в трехкомпонентную конденсацию Манниха [64, 65]. В работе [66] описано применение ионной жидкости в качестве реакционной среды и катализатора в синтезе полинитроспиртов (2,2,2-тринитроэтанол (TNE) и 2,2-динитропропан-1,3-диол) и тринитроэтиламинных комплексов на основе реакций Манниха (рис. 14).

При разработке метода получения TNE было исследовано влияние ионной жидкости типа $[\text{BMIM}]\text{BF}_4([\text{PF}_6])$ (где BMIM — 1-бутил-3-метилимидазолий) и $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ на реакцию тринитрометана с параформальдегидом. Найдено, что при использовании $[\text{BMIM}][\text{BF}_4][\text{PF}_6]$ выход TNE составляет $50 \div 80 \%$, а при использовании $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ — $89 \div 94 \%$.

TNE — исходное соединение в синтезе высокоэнергетических материалов, таких как N,N-бис(2,2,2-тринитроэтил)мочевина [67] и N,N-бис(2,2,2-тринитроэтил)этилендинитрамин [68]. Известный метод синтеза TNE включает нагревание эквимольного количества тринитрометана и параформальдегида в CCl_4 при $60 \div 65 \text{ }^\circ\text{C}$ [69].

3. ПЕНТАОКСИД ДИАЗОТА — ЭФФЕКТИВНЫЙ НИТРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СИНТЕЗА

Неселективное действие традиционного нитрующего реагента на основе азотной и серной кислот обусловило интерес к развитию новых экологичных методов нитрования на основе «зеленых» реагентов [70], которые способны нивелировать недостатки синтеза энергетических материалов с использованием традиционного реагента. Одним из них является пентаоксид диазота [71]. Большие перспективы использования N_2O_5 в области синтеза энергетических материалов обусловлены его высокой избирательностью, увеличением выхода и чи-

стоты целевых продуктов. При этом эффективность нитролиза существенно зависит от используемой среды. N_2O_5 оказывается особенно полезным реагентом при нитровании ароматических соединений и получении нитрамин нитролизом их N-ацил-предшественников. Кроме того, N_2O_5 также полезен для избирательного нитрования напряженных кольцевых систем. В работе [72] описана высокая эффективность N_2O_5 в процессе синтеза различных энергетических материалов.

3.1. Синтез глицидилнитрата

Получил развитие мягкий и высокоэффективный метод синтеза глицидилнитрата селективным нитрованием глицидола с пентаоксидом диазота как нитрующим реагентом. Влияние молярного отношения пентаоксида диазота к глицидолу, температуры и времени реакции нитрования глицидола исследовано в [73] (рис. 15). Показано, что при проведении реакции при температуре $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 мин с молярным отношением пентаоксида диазота к глицидолу 1:1 селективность составила 100 % и выход глицидилнитрата 94 %.

3.2. Синтез динитрата 1,2-пропиленгликоля

Чтобы решить проблему загрязнения окружающей среды при синтезе динитрата 1,2-пропиленгликоля (PGDN) из оксида пропилена (PO) в качестве исходного сырья и смеси азотной и серной кислот в качестве нитрующего реагента, был разработан новый метод получения PGDN нитрованием PO с пентаоксидом диазота как чистым нитрующим реагентом (рис. 16). Эта реакция

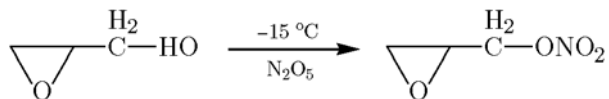
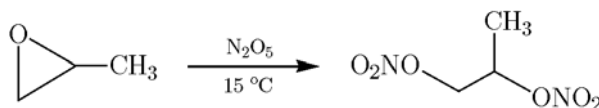
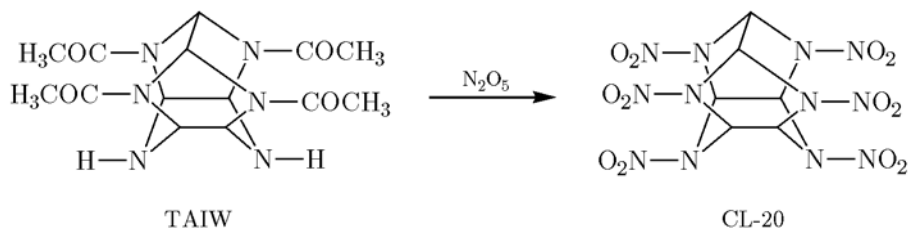
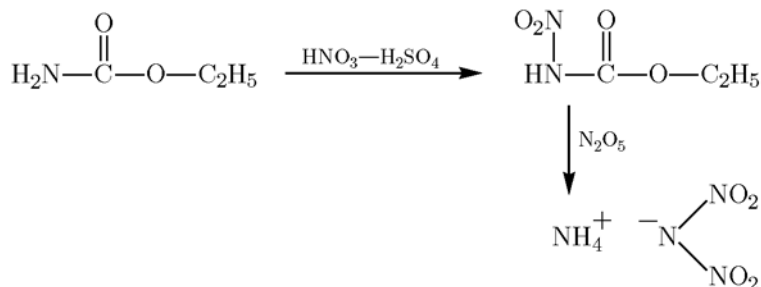
Рис. 15. Синтез глицидилнитрата с использованием N_2O_5 [73]

Рис. 16. Синтез динитрата 1,2-пропиленгликоля [74]

Рис. 17. Синтез CL-20 с использованием N_2O_5 [76]Рис. 18. Синтез динитрамида аммония с использованием N_2O_5 [80]

более экологически чистая, с высокой экономией исходных веществ. Изучено влияние молярного отношения $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{PO}$, температуры реакции и растворителя на выход продукта и селективность PGDN [74]. Установлено, что оптимальные условия проведения реакции следующие: добавление по каплям PO в раствор N_2O_5 /органический растворитель, при этом молярное отношение $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{PO}$ не менее 1.1:1.0, температура реакции 15°C и в качестве растворителя используется дихлорэтан. При этих оптимальных условиях выход PGDN составляет приблизительно 96.3 %, а селективность близка к 100 %.

3.3. Синтез CL-20

CL-20 является полициклическим клеточным нитрамином. В настоящее время это самое мощное неядерное взрывчатое вещество, получаемое в крупном масштабе. Оно термостабильно до 228°C , имеет высокую плотность (2.04 г/см^3) и теплоту образования (+98 ккал/моль), что обеспечивает скорость детонации 9380 м/с. CL-20 дает более чистые продукты горения, чем традиционные нитрамини, и на 14 % превышает мощность HMX [75]. Обычно его получают путем нитрования предшественников азотной и концентрированной серной кислот, и это ведет к загрязнению окружающей среды. Чтобы преодолеть ограничения традиционных методов и

решить вопросы охраны окружающей среды, CL-20 был синтезирован (рис. 17) с использованием 2,6,8,12-тетраацетилгексаазететрацикло[5,5,0,0,3,11,0,5,9]додекана (ТАИВ) в качестве предшественника и пентаоксида диазота в качестве чистого нитрующего реагента [76]. Использование нового нитрующего реагента исключило применение концентрированной серной кислоты. Исследование влияния температуры и времени реакции на выход продукта показало, что при температуре 0°C и времени реакции 1 ч оптимальный выход CL-20 достигает 62 %.

3.4. Синтез динитрамида аммония

Динитрамид аммония (ADN) является относительно новым высокоэффективным твердым окислителем, который сочетает высокую скорость горения с положительным балансом кислорода и чистыми продуктами горения по сравнению с нитратом и перхлоратом аммония [77]. ADN служит заменой перхлората аммония в смесевом топливе [78, 79]. ADN как эффективный окислитель представляет интерес для использования в высокоимпульсных и бездымных составах ракетных топлив. Был разработан метод, согласно которому вначале из этилкарбамата (уретана) синтезируют с использованием смеси HNO_3 и H_2SO_4 этил-N-нитрокарбамат (рис. 18), затем с применением N_2O_5 в качестве нитрующего реагента по-

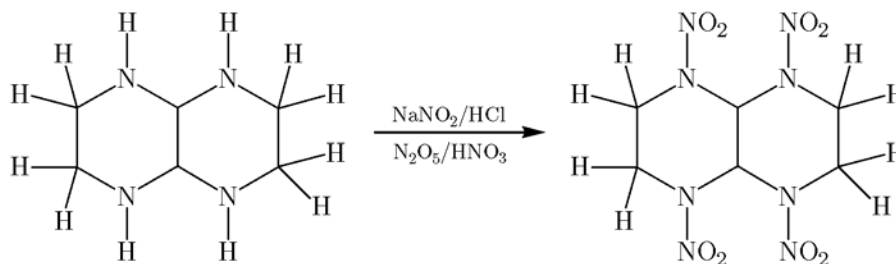


Рис. 19. Синтез 1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазабицикло[4,4,0]декалина с использованием N_2O_5 [81]

лучают ADN [80]. Выход продукта достигает 70 %. Его повторно кристаллизуют, чтобы получить белый гигроскопический порошок с точкой плавления $90 \div 92$ °C.

3.5. Синтез 1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазабицикло[4.4.0]декалина

1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазабицикло[4.4.0]декалин (TNAD) обладает рядом превосходных физических свойств, таких как термостойкость и слабая чувствительность к удару [81]. Энергетическое соединение TNAD содержит два азотсодержащих кольца и может использоваться как компонент взрывчатых веществ и ракетных топлив. Плотность 1.80 г/см³. Чувствительность к удару равна 40 см для груза 2.5 кг. Скорость детонации 7775 м/с при плотности 1.64 г/см³. Это вещество может быть изготовлено из 1,4,5,8-тетраазабицикло[4.4.0]декалина реакцией нитроирования с азотистокислым натрием в соляной кислоте. Затем следует нитролиз с N_2O_5 в кислотной смеси (рис. 19). В [81] было исследовано влияние среды и температуры реакции на выход продукта нитролиза, который в максимуме составил 85 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание новых высокоэнергетических материалов имеет большое практическое значение. В последние годы достигнуты серьезные успехи в их синтезе. В данном обзоре рассмотрены наиболее безопасные и экологичные методы синтеза перспективных энергетических материалов. Традиционные нагревательные методы являются медленными и затратными и могут приводить к перегреву и разложению исходных и конечных веществ. Использование

микроволнового излучения для синтеза энергетических материалов значительно сокращает время реакции при хорошем выходе продукта. Дополнительно в обзоре описано применение ионных жидкостей для синтеза различных перспективных энергетических материалов как часть экологической химии. Ионные жидкости являются восстанавливаемыми катализаторами и служат хорошей альтернативой традиционным молекулярным органическим растворителям или катализаторам благодаря своим полезным свойствам, таким как низкое давление пара, широкий набор типов жидкостей, а также легкость восстановления и повторного использования. Ионные жидкости в качестве реактивов могут быть использованы при каталитической переработке отходов. Ионные жидкости комнатной температуры — перспективная среда для многих химических процессов. Представленный обзор может помочь в выборе направления исследований в области синтеза взрывчатых веществ, а также предоставляет информацию об эффективных применениях метода микроволнового излучения и ионных жидкостей. Обзор содержит сведения о процессах нитрования с использованием N_2O_5 , которые демонстрируют высокую избирательность процесса синтеза и высокий выход целевого продукта. Эта информация полезна для химиков и технологов в области производства энергетических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agrawal J. P. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. — Weinheim, FRG: Wiley-VCH, 2010.
2. Badgujar D. M., Mahulikar P. P. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview // J. Hazard. Mater. — 2008. — V. 151. — P. 289–305.
3. Olah G. A., Malhotra R., Narang S. C. Nitration: Methods and Mechanism, Organic Nitro

- Chemistry Series / H. Fueur (Ed.). — New York: VCH, 1989.
- Zhang Chi, Li Jie, Luo Yun-Jun, Zhai Bin.** Microwave-assisted azidation reaction for rapid synthesis of poly(3,3'-bisazidomethyl oxetane) // *J. Energ. Mater.* — 2016. — V. 34, iss. 2. — P. 197–204.
 - Kshirsagar A., Gite V., Hundiware D., Mahulikar P.** Microwave assisted synthesis and characterization of glycidyl azide polymers containing different initiating diol units // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2015. — V. 12, N 4. — P. 757–767.
 - Gedye R., Smith F., Westaway K., AliBaldisera H. L., Labergeand L., Rousell J.** The use of microwave ovens for rapid organic synthesis // *Tetrahedron Lett.* — 1986. — V. 27. — P. 279–282.
 - Романова Н. Н., Гравис А. Г., Зык Н. В.** Микроволновое облучение в органическом синтезе // *Успехи химии.* — 2005. — Т. 74, № 11. — С. 1059–1105.
 - Oliver K. C., Doris D., Shaun M. S.** Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. — Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.
 - Hayes B. L.** Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light. — Matthews, NC: CEM Publishing, 2002.
 - De Pomerai D. I., Smith B., Dawe A., North K., Smith T., Archer D. B., Duce I. R., Jones D., Candidio E. P. M.** Microwave radiation can alter protein conformation without bulk heating // *FEBS Lett.* — 2003. — V. 543. — P. 93–97.
 - Maynard B. J.** Sonochemistry // *Chemistry. Summer.* — 2000. — P. 17–22. — See also: *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry / A. Muthupandian (Ed.).* — Springer Nature, 2016.
 - Mingos D. M. P., Baghurst D. R.** Tilden lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry // *Chem. Soc. Rev.* — 1991. — V. 20. — P. 1–47.
 - Landry C. S., Lockward J., Barron A. R.** Synthesis of chalcopyrite semiconductors and their solid solutions by microwave irradiation // *Chem. Mater.* — 1995. — V. 7. — P. 699–706.
 - Komarneni S., Pidugu R., Li Q. H., Roy R.** Microwave-hydrothermal processing of metal powders // *J. Mater. Res.* — 1995. — V. 10. — P. 1687–1692.
 - Vaidhyanathar B., Ganguli M., Rao K. J.** Fast solid state synthesis of metal vanadates and chalcogenides using microwave irradiation // *Mater. Res. Bull.* — 1995. — V. 30. — P. 1173–1177.
 - Clark D. E., Ahmad I., Dalton R. C.** Microwave ignition and combustion synthesis of composites // *Mater. Sci. Eng. A.* — 1991. — V. 144. — P. 91–97.
 - Katz J. D.** Microwave sintering of ceramics // *Annu. Rev. Mater. Sci.* — 1992. — V. 22. — P. 153–170.
 - Houmes J. D., Zurloye H. C.** Plasma nitridation of metal oxides // *Chem. Mater.* — 1996. — V. 8. — P. 2551–2553.
 - Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L.** Insensitive high-nitrogen compounds // LA-UR-01-1493. — Los Alamos National Laboratory, 2001.
 - Ballini R., Bosica G., Fiorini D., Palmieri A., Petrini M.** Conjugate additions of nitroalkanes to electron-poor alkenes: Recent results // *Chem. Rev.* — 2005. — V. 105. — P. 933–972.
 - Ballini R., Bosica G., Fiorini D., Palmieri A.** Acyclic α -nitro ketones: a versatile class of α -functionalized ketones in organic synthesis // *Tetrahedron.* — 2005. — V. 61. — P. 8971–8993.
 - Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Rudakov G. F., Sang L. D.** Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATz // *Thermochim. Acta.* — 2012. — V. 535. — P. 48–57. — DOI 10.1016/j.tca.2012.02.014.
 - Saikia A., Sivabalan R., Polke B. G., Gore G. M., Singh A., Rao A. S., Sikder A. K.** Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz): Novel high-nitrogen content insensitive high energy material // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — V. 170. — P. 306–313.
 - Agarwal J. P.** Recent trends in high-energy materials // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1998. — V. 24. — P. 1–30.
 - Coburn M. D.** Picrylamino substituted heterocycles II // *J. Heterocycl. Chem.* — 1968. — V. 5. — P. 83–87.
 - Pearse G. A., Pflaum R. T.** Interaction of metal ions with amidoximes // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1959. — V. 81. — P. 6505–6508.
 - Ungade H. E., Kissinger I. W., Narath A., Barham D. C.** The Structure of Amidoximes. II. Oxamidoxime // *J. Org. Chem.* — 1963. — V. 28. — P. 134–136.
 - Zelenin A. K., Trudell M. L.** A two-step synthesis of diaminofurazan and synthesis of N-monoarylmethyl and N,N'-diarylmethyl derivatives // *J. Heterocycl. Chem.* — 1997. — V. 34. — P. 1057–1060.
 - Gunasekaran A., Jaychandran T., Boyer J. H., Trudell M. L.** A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: Useful precursors for the synthesis of high density energetic materials // *Heterocycl. Chem.* — 1995. — V. 32. — P. 1405.
 - Kusurkar R. S., Goswami S. K., Talawar M. B., Gore G. M., Asthana S. N.** Microwave mediated fast synthesis of diaminoglyoxime and

- 3,4-diaminofurazan: key synthons for the synthesis of high energy density materials // *J. Chem. Res.* — 2005. — V. 4, N 1. — P. 245–247.
31. **Talawar M. B., Sivabalan R., Senthil Kumar N., Prabhu G., Ashtana S. N.** Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials // *J. Hazard. Mater.* — 2004. — V. A113. — P. 11–25.
 32. **Pagoria P. F., Lee S., Mitchell A. R. G., Schmidt R. D.** A review of energetic materials synthesis // *Termochim. Acta.* — 2002. — V. 384. — P. 187.
 33. **Marchand A. P., Rajagopal D., Bott S. G., Archibald T. G.** Synthesis of 1,3,3-trinitroazetidone via the oxidative nitrolysis of *N-p*-tosyl-3-azetidone oxime // *J. Org. Chem.* — 1995. — V. 60. — P. 1959–1964.
 34. **Saikia A., Sivabalan R., Gore G. M., Sikder A. K.** Microwave-assisted quick synthesis of some potential high explosives // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2012. — V. 37, N 5. — P. 540–543.
 35. **Urbanski T.** *Chemistry and Technology of Explosives.* — Oxford: Pergamon Press, 1984. — V. 4, ch. 7.
 36. **Badgujar D. M., Talawar M. B., Asthana S. N., Mahulikar P. P.** Microwave assisted facile synthesis of {1/1,3-bis/1,3,5-tris-[(2-nitroxyethyl)nitramino]-2,4,6-trinitrobenzene} using bismuth nitrate pentahydrate as an eco-friendly nitrating agent // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 152. — P. 820–825.
 37. **Liu Hui-Jun, Fan Yue-Qin, Feng F., Meng Shuang-Ming, Guo Yong, Lu Zhen, Cao Duan-Lin.** Synthesis of 2,4-dinitromidazole by microwave heating // *Chin. J. Energ. Mater.* — 2010. — V. 18, N 1. — P. 1–3.
 38. **Zhang Y., Guo Y., Joo Y. H., Parrish D. A., Shreeve J. M.** 3,4,5-Trinitropyrazole-based energetic salts // *Chem. Eur. J.* — 2010. — V. 16. — P. 10778–10784.
 39. **Yin P., He C., M. Shreeve J.** Fused heterocycle-based energetic salts: alliance of pyrazole and 1,2,3-triazole // *J. Mater. Chem. A.* — 2016. — V. 4. — P. 1514–1519.
 40. **Janssen J. W. A. M., Habraken C. L., Louw R.** On the mechanism of the thermal *N*-nitropyrazole rearrangement. Evidence for a [1,5] sigmatropic nitro migration // *J. Org. Chem.* — 1976. — V. 41. — P. 1758–1762.
 41. **Ravi P., Tewari S. P.** Solvent free microwave assisted isomerization of *N*-nitropyrazoles // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2013. — V. 38 — P. 147. — DOI 10.1002/prop.201200135.
 42. **Sheldon R. A.** Atom efficiency and catalysis in organic synthesis // *Pure Appl. Chem.* — 2000. — V. 72. — P. 1233.
 43. **Sheldon R. A.** E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey // *Chem. Commun.* — 2008. — N 29. — P. 3352–3365.
 44. **Sasson Y., Rothenberg G.** *Handbook of green chemistry and technology / J. Clark, D. Macquarrie (Eds).* — Blackwell, Oxford, 2002. — P. 206–257.
 45. **Plechkova N. V., Seddon K. R.** Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* — 2008. — V. 37. — P. 123–150.
 46. **Rantwijk F., Sheldon R. A.** Biocatalysis in ionic liquids // *Chem. Rev.* — 2007. — V. 107. — P. 2757–2785.
 47. **Potdar Mahesh K., Kelso Geoffrey F., Schwarz Lachlan, Zhang Chunfang, Hearn Milton T. W.** Recent developments in chemical synthesis with biocatalysts in ionic liquids // *Molecules.* — 2015. — V. 20. — P. 16788–16816.
 48. **Ranke J., Stolte S., Stormann R., Arning J., Jastorff B.** Design of sustainable chemical products — the example of ionic liquids // *Chem. Rev.* — 2007. — V. 107. — P. 2183–2206.
 49. **Klapotke T. M., Holl G.** The greening of explosives and propellants using high-energy nitrogen chemistry // *Green Chem.* — 2001. — V. 3. — P. G75.
 50. **Darke G. W., Hawkins T. W., Tollison K., Hall L., Vij A., Sobaski S.** Ionic liquids IIIA: Fundamental, progress, challenges and opportunities // *ACS Symp. Ser. 901.* — Washington, DC: Amer. Chem. Soc. — 2005. — P. 259–302.
 51. **Hawkins T. W., Tollison K., Hall L., Vij A.** Experimental and theoretical study of 1,5-diamino-4-*H*-1,2,3,4-tetrazolium perchlorate // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2005. — V. 30. — P. 156–163.
 52. **Ionic Liquids in Synthesis / P. Wasserscheid, T. Welton (Eds).** — Weinheim, FRG: Wiley-VCH, 2003.
 53. **Makhova N. N., Sheremetev A. B., Ovchinnikov I. V., Yudin I. L., Ermakov A. S., Bulatov P. V., Vinogradov D. B., Lempert D. B., Manelis G. B.** New aspects of application of trinitroethanol derivatives for the construction of pyrotechnic gas-generating ingredients // *Proc. 35th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.* — P. 140(1–12).
 54. **Sheremetev A. B., Yudin I. L.** Synthesis of 2-*R*-2,2-dinitroethanol orthoesters in ionic liquids // *Mendeleev Commun.* — 2005. — V. 15, N 5. — P. 204–205. — DOI 10.1070/MC2005v015n05ABEH002157.
 55. **Cheng G., Li X., Qi X., Lu C.** Synthesis of RDX catalyzed by bronsted acidic ionic liquids // *J. Energ. Mater.* — 2010. — V. 28. — P. 35.
 56. **Wright G. F.** *Methods of formation of the nitramine group, its properties and reactions. The chemistry of the nitro and nitroso groups / H. F. Feuer (Ed.).* — New York: Interscience, 1969. — Pt 1, ch. 9.
 57. **Radhakrishnan S., Talawar M. B., Venugopalan S.** Synthesis, characterization and thermolysis studies on 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3,3,1]nonane (DPT): A key precursor in the

- synthesis of most powerful benchmark energetic materials (RDX/HMX) of today // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 152, N 3. — P. 1317–1324.
58. **He Z., Luo J., Lu C.** Synthesis of HMX via nitrolysis of DPT catalyzed by acidic ionic liquids // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2011. — V. 8, N 2. — P. 83–91.
 59. **Organic Energetic Compounds** / P. L. Marinkas (Ed.). — New York: Nova Science Publ., Inc., 1996. — P. 108.
 60. **Makhova N. N., Ermakov A. S., Ovchinnikov I. V., et al.** Trinitroethyl esters of aryl and hetaryl carboxylic acids as potential components for the construction of pyrotechnic gas-generating formulations // *Proc. of the 36th Int. Annu. Conf. of ICT & Int. Pyrotechn. Seminar, Karlsruhe, Germany, 2005.* — P. 185(1–10).
 61. **Николаев В. Д., Ищенко М. А.** Ацетали и сложные эфиры полинитроспиртов // *Рос. хим. журн.* — 1997. — Т. XLI, № 2. — С. 14–21.
 62. **Sheremetev A. B., Yudin I. L., Suponitsky K. Yu.** Ionic liquid-assisted synthesis of trinitroethyl esters // *Mendeleev Commun.* — 2006. — V. 16, N 5. — P. 264–266.
 63. **Zhao G., Jiang T., Gao H., Huang J., Sun D.** Mannich reaction using acidic ionic liquids as catalysts and solvents // *Green Chem.* — 2004. — V. 6. — P. 75–77.
 64. **Jiang T., Gao H., Han B., Zhao G., Chang Ya., Wu W., Gao L., Yang G.** Ionic liquid catalyzed Henry reactions // *Tetrahedron Lett.* — 2004. — V. 45. — P. 2699–2701.
 65. **Kundu D., Debnath R. K., Majee A., Hajra A.** Zwitterionic-type molten salt-catalyzed syn-selective aza-Henry reaction: solvent-free one-pot synthesis of β -nitroamines // *Tetrahedron Lett.* — 2009 — V. 50. — P. 6998–7000.
 66. **Epishina M. A., Ovchinnikov I. V., Kulikov A. S., Makhova N. N., Tartakovsky V. A.** Henry and Mannich reactions of polynitroalkanes in ionic liquid // *Mendeleev Commun.* — 2011. — V. 21. — P. 21.
 67. **Авдонин В. В., Волков Г. А., Галкин П. В., Гребенников В. Н., Еременко Л. Т., Кирпичев Е. П., Корепин А. Г., Назин Г. М., Рубцов Ю. И.** Получение и свойства N-фтор- и N-нитропроизводных бис (2,2,2-тринитроэтил) мочевины // *Изв. АН. Сер. химическая.* — 1992. — № 8. — С. 1857–1863.
 68. **Schenck F. R., Watterholm G. A.** Process for producing ammonia derivatives of polynitroalcohols // *US Pat. 2.731.460.* — 1956. — (Chem. Abstr. — 1956. — V. 50. — P. 7125g).
 69. **Feuer H., Kucera T. J.** Notes- preparation of 2,2,2-trinitroethanol // *J. Org. Chem.* — 1960. — V. 25. — P. 2069–2070. — <http://scihub.tw/10.1021/jo01081a629>.
 70. **Addison C. C., Logan N.** *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry.* — Amsterdam: Elsevier, 1973. — Ch. 2.
 71. **Millar R. W., Coclough M. E., Golding P., Honey P. J., Paul C., Sanderson A. J., Stewart M. J.** New synthesis routes for energetic materials using dinitrogen pentoxide // *Phil. Trans. Roy. Soc., London, A.* — 1992. — V. 339. — P. 305.
 72. **Millar R. W., Coclough M. E., Golding P., Honey P. J., Paul C., Sanderson A. J., Stewart M. J.** Novel synthesis of energetic materials using dinitrogen pentoxide nitration // *ACS Symp. Ser.* — 1996. — V. 623. — P. 104–121.
 73. **Wang Qingfa, Shi Fei, Zhang Xiangwen, Wang Li, Mi Zhentao.** Green synthesis of glycidyl nitrate // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2009. — V. 32, N 2. — P. 14–16.
 74. **Shi Fei, Wang Qingfa, Zhang Xiangwen, Wang Li, Mi Zhentao.** The green synthesis of 1,2-propylene glycol dinitrate // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2007. — V. 30, N 2. — P. 75–77.
 75. **Lee G. S., Mitchell A. R., Pagoria P. F., Schmidt R. D.** A review of energetic materials synthesis // *Thermochim. Acta.* — 2002. — V. 384. — P. 187–204.
 76. **Qian Hua Q., Ye Zhi-Wen, Lü Chun-Xu.** Synthesis of CL-20 by clean nitration // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2006. — V. 29, N 3. — P. 52.
 77. **Malesa M., Skupinski W.** Separation of ammonium dinitramide from reaction mixture // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1999. — V. 24. — P. 83–89.
 78. **Borman S.** Advanced energetic materials emerge for military and space applications // *J. Chem. Eng. News.* — 1994. — V. 72. — P. 18–22.
 79. **Hossein N. G., Ramin M., Mohammad F., Parviz K.** Synthesis of ammonium dinitramide by nitration of potassium and ammonium sulfamate. The effect of sulfamate counterion on ADN purity // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* — 2008. — V. 27, N 1. — P. 85–89.
 80. **Wang Bo-Zhou, Liu Qian, Zhang Zhi-Zhong, Lian Peng, Zhu Hun-Hua.** Synthesis of ammonium dinitramide from ethyl carbamate // *Chin. J. Explos., Propell.* — 2005. — V. 28, N 3. — P. 49–51.
 81. **Xiao-Feng Cao, Bin-Dong Li, Min Wang.** An efficient method to synthesize TNAD by the nitration of 1,4,5,8-tetraazabicyclo-[4,4,0]-decane with N_2O_5 and acidic ionic liquids // *Chin. Chem. Lett.* — 2014. — V. 25, N 3. — P. 423–426.

Поступила в редакцию 14.03.2018.

После доработки 10.07.2018.

Принята к публикации 11.07.2018.