

Нитрамид

А.А.Лобанова, С.Г.Ильясов, Г.В.Сакович

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

659322 Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая, 1, факс (3854)31–1309

Институт проблем химико-энергетических технологий

Сибирского отделения Российской академии наук

659322 Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая, 1, факс (3854)31–1309

Обзор посвящен первому члену гомологического ряда нитраминов — нитрамиду. Рассмотрены методы его синтеза, строение, физические и химические свойства
Библиография — 194 ссылки.

Оглавление

I. Введение	894
II. Строение и физические свойства нитрамида	894
III. Методы получения нитрамида	897
IV. Химические свойства нитрамида	901
V. Заключение	906

I. Введение

Нитрамид (NH_2NO_2) синтезирован впервые Тиле и Лахманом¹ в 1894 г. Это соединение всегда привлекало внимание химиков как первый член гомологического ряда нитраминов, как элементарный реакционноспособный «строительный» блок для создания сложных структур и как модель для изучения ряда свойств веществ, пограничных по свойствам между органическими и неорганическими соединениями. Уже более 100 лет исследователи изучают свойства нитрамида, работают над методами его получения. Нитрамид можно считать амидом азотной кислоты и одновременно нитрованным аммиаком (нитрамино). В известных обзор-

ных статьях, посвященных химии нитраминов,^{2,3} нитрамиду уделено явно недостаточно внимания.

Нитрамид играет важную роль в химии нитраминов. Характеристики нитрамида, например спектральные, рассматриваются исследователями как эталонные характеристики нитраминогруппы и позволяют проследить за изменением свойств нитраминов при введении в молекулу нитрамида заместителей различной природы.

Нитрамид является промежуточным соединением в ряде синтезов. Особенно заметна его роль в синтезе динитрамида ($\text{HN}(\text{NO}_2)_2$) и его солей, в разработке новых перспективных методов их получения.⁴ Среди потенциальных методов получения несуществующего в настоящее время тринитрамина ($\text{N}(\text{NO}_2)_3$) как один из наиболее вероятных рассматривается синтез из нитрамида.⁵

Нитрамид зафиксирован как промежуточный продукт при разложении ряда циклических и линейных нитраминов, что позволяет рассматривать новые механизмы распада и прогнозировать границы стабильности нитраминов.

II. Строение и физические свойства нитрамида

1. Строение и спектральные характеристики

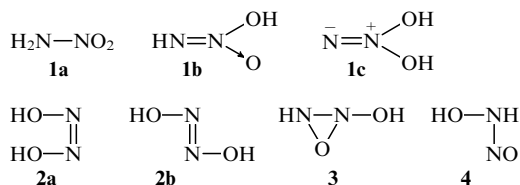
Получение нитрамида вызвало бурные споры по поводу строения его молекулы. Ей приписывали семь гипотетических структур (1a–c, 2a,b, 3, 4).

А.А.Лобанова. Доктор химических наук, профессор, начальник отдела ФГУП «ФНЦП «Алтай». Телефон: (3854)30–5953, e-mail: post@frpc.secpa.ru
Область научных интересов: химия и технология нитросоединений.

С.Г.Ильясов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений ИПХЭТ СО РАН. Телефон: (3854)30–5937, e-mail: ilysov@ipcet.ru
Область научных интересов: химия и технология нитраминов и нитрамидов.

Г.В.Сакович. Академик, научный руководитель того же института. Телефон: (3854)30–5998, e-mail: admin@ipcet.ru
Область научных интересов: химия высокоэнергетических соединений.

Дата поступления 15 марта 2010 г.

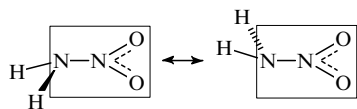


На основании метода синтеза и ряда химических реакций Тиле отдавал предпочтение структуре амида азотной кислоты (**1a**), который в некоторых реакциях может взаимодействовать в таутомерной форме **1b**, т.е. в виде имидоазотной кислоты.^{6,7}

Ганч⁸ в первых работах доказывал невозможность структуры амида азотной кислоты, так как нитрамид имел повышенную кислотность и по свойствам отличался от подлинных амидов.^{9–11} Ганч считал, что строение нитрамида более соответствует формуле **2a**. После того как были синтезированы азотноватистая кислота (**2a**, **2b**)¹² и нитрозогидроксиламин (**4**),¹³ он изменил свое мнение, но так и не согласился с формулой **1a** и отстаивал структуру нитрамида как имидоазотную кислоту (**1b**).^{14,15}

На основании определения дипольного момента нитрамида в растворе в диоксане (3.75 Д),¹⁶ спектра КР и ИК-спектра,¹⁷ в которых отсутствовали валентные колебания OH- и =N-групп, и синтеза с использованием метки ¹⁵N (см.¹⁸) была подтверждена структура амида азотной кислоты. Дипольный момент молекулы в паровой фазе равен 3.57 Д,¹⁹ т.е. близок к измеренному в диоксане. Расчетное значение дипольного момента (3.76 Д)²⁰ хорошо согласуется с экспериментальными данными.

При изучении строения нитрамида с помощью микро-волновой спектроскопии в паровой фазе установлено,¹⁹ что его молекула не планарная: атомы азота и кислорода находятся в одной плоскости, а плоскость фрагмента H–N–H повернута относительно плоскости N–NO₂. Возможность вращения вокруг связи N–N обуславливает инверсию молекулы.²¹ Расчетная энергия барьера инверсии составляет 6.3 кДж·моль^{–1} (см.²²).



Непланарность молекулы дополнительно подтверждена экспериментальными исследованиями и расчетами.^{23,24}

Методами электронной и колебательной спектроскопии исследовано взаимодействие амино- и нитрогрупп при их непосредственном примыкании в нитрамиде по сравнению с таковым в *n*-нитроанилине, где амино- и нитрогруппы разделены системой сопряженных π-связей.²⁵ Признаки взаимного влияния NH₂- и NO₂-групп в нитрамиде не усилены, а даже несколько ослаблены по сравнению с *n*-нитроанилином. Причиной наблюдаемого эффекта является сравнительно малая энергия p–π-сопряжения в молекуле нитрамида, что объясняется неплоской конформацией молекулы. Перекрывание σ-орбитали связи N–H с p_y-орбиталью второй неподеленной пары электронов атома кислорода нитрогруппы дополнительно стабилизирует неплоскую структуру.

Сравнивая строение молекулы нитрамида (рис. 1) с родственными амидами (цианамидом (H₂NCN) или формамидом (H₂NCHO)), следует отметить, что длина связи H–N (1.005 Å) в нитрамиде ближе к таковой в аммиаке (1.017 Å),²⁶ чем в амидной группе формамида (1.027 Å).²⁷ Длина связи N–N (1.427 Å) меньше, чем в гидразине (1.46 Å). Энер-

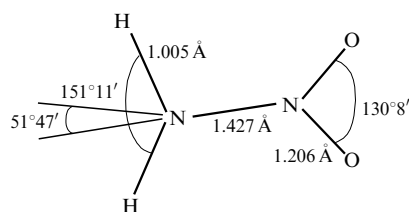


Рис. 1. Величины углов и длины связей в молекуле нитрамида.¹⁹

гия разрыва связи N–N в нитрамиде составляет 230 кДж·моль^{–1} (см.²⁸).

Расстояние между атомами кислорода в нитрогруппе очень близко к найденному для таких молекул, как HNO₃, FNO₂ и ClNO₂. Расстояния N–O (1.206 Å) в нитрамиде и азотной кислоте практически совпадают.^{29,30}

Квантово-химические расчеты неэмпирическими методами показывают, что длина связи N–N в молекуле нитрамида, а также угол между плоскостями H–N–H и N–NO₂ различны для равновесной структуры, переходного состояния инверсии аминогруппы и состояния внутреннего вращения.³¹

Рентгеноэлектронное исследование выявило очень высокие значения энергии связи электронов N1s как амина- (401.4 эВ), так и нитрогруппы (407.4 эВ) в нитрамиде, тогда как для более 30 соединений, содержащих амино-, амидо- и нитрогруппы, значения энергии N1s лежат в интервале 399.8–400.0 эВ.³²

Расчеты показывают, что орбитальные энергии, соответствующие неподеленным парам электронов аминного атома азота нитрамида, зависят от конфигурации атома N.³³

Описание полной конфигурации нитрамида приведено в работе³⁴. Квантово-химический расчет молекулы нитрамида представлен в работах^{35–37}, расчет структуры и энергии колебания связей — в работе³⁸. Существует мнение, что вполне вероятно структура нитрамида в виде димера;³⁹ на рис. 2 показана его расчетная геометрия.

УФ-Спектр нитрамида имеет максимум поглощения в области 204–207 нм. Коэффициент поглощения равен 7200–7800 л·моль^{–1}·см^{–1} и зависит от способа получения и очистки вещества.^{40–43} Максимум поглощения аниона нитрамида смещается к 225 нм.⁴⁴

На основе теоретической интерпретации УФ-спектров⁴¹ высказано предположение, что наблюдаемые характеристики обусловлены наличием двух структур с переносом заряда.

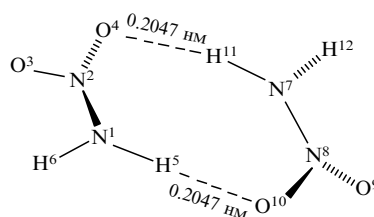
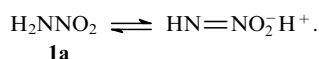


Рис. 2. Расчетная геометрия димера нитрамида.³⁹

Исследование УФ-спектра в газовой фазе и механизма фотодиссоциации нитрамида с привлечением расчетных методов⁴⁵ позволило предположить наиболее вероятные продукты фотодиссоциации (NH_2 , NO_2 , NH_2NO , NO и O).

Изучение возбужденных и ионизированных состояний молекулы нитрамида методом конфигурационного взаимодействия адаптированных по симметрии кластеров показало сильное сходство молекулы нитрамида с молекулой диметилнитрамина.⁴⁶ Авторы работы вычислили 16 синглетных и 13 триплетных вертикальных переходов, которые использовались в волновой функции SAC-CI молекулы нитрамида. Были получены 14 ионизированных состояний, включая относительные интенсивности пиков в монопольном приближении. Единственная широкая полоса поглощения в УФ-спектре нитрамида в газовой фазе приписана двум переходам: $n \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \pi^*$.

Колебательным спектрам нитрамида и их интерпретации посвящены работы^{17, 47–52}. ИК-Спектры ациформы нитрамида (**1b**) использовались при изучении солей метилнитрамина и позволили доказать ионную структуру последних.⁵²

Получены и проанализированы ИК-спектры NH_2NO_2 и его изотопозамещенных аналогов ($^{15}\text{NH}_2\text{NO}_2$, ND_2NO_2 , $^{15}\text{ND}_2\text{NO}_2$) при 12 К в аргоновой и азотной матрицах, а также проведены расчеты частот спектров нитрамида с использованием валентно-силового поля, полученного из квантово-химических расчетов методом самосогласованного поля.⁴⁸ Интерпретация спектров основывалась на теоретических представлениях и экспериментальных данных. Проведено достаточно строгое отнесение всех фундаментальных частот молекулы нитрамида. Несмотря на то что значения частот, полученные с помощью квантово-химических расчетов, завышены, их порядок и отнесение к симметричному и антисимметричному типу колебаний полностью согласуется с экспериментом. Часть экспериментальных результатов и расчетные частоты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные частоты колебаний молекулы NH_2NO_2 (см^{-1}).^{48, 51}

Экспериментальный ИК-спектр	Расчет	Отнесение ^a
Аг-матрица	N ₂ -матрица	
<i>Симметричные колебания</i>		
3359	3361	3734 $\nu(\text{NH}_2)$ (97)
1558	1581	1815 $\delta(\text{NH}_2)$ (86)
1350	1368	1747 $\nu(\text{NO}_2)$ (51) + $\nu(\text{NN})$ (25) + $\delta(\text{NO}_2)$ (17)
951		1196 $\nu(\text{NN})$ (36) + $\nu(\text{NO}_2)$ (28) + $\delta(\text{NO}_2)$ (15)
798	776	975 $\delta(\text{NO}_2)$ (50) + $\nu(\text{NN})$ (37)
693	713.5	813 $\delta(\text{NO}_2)$ (50) + $\delta(\text{NH}_2)$ (25)
628	587	600 $\delta(\text{NH}_2)$ (51) + $\nu(\text{NH}_2)$ (25) + $\nu(\text{NN})$ (17)
<i>Антисимметричные колебания</i>		
3478	3474	3868 $\nu(\text{NH}_2)$ (100)
1613	1611	2070 $\nu(\text{NO}_2)$ (78)
1227	1239	1374 $\delta(\text{NH}_2)$ (74) + $\nu(\text{NO}_2)$ (24)
485		581 $\delta(\text{NO}_2)$ (79)
402	404	417 $\tau(\text{NN})$ (37)

^a В скобках указано распределение потенциальной энергии колебаний в процентах.

Таблица 2. Характеристики спектров ЯМР ^1H , ^{14}N и ^{15}N нитрамида.

Растворитель	Химические сдвиги δ , м.д. ^a			Ссылки
	H_2NNO_2	H_2NNO_2	H_2NNO_2	
DMCO-d ₆	11.5	—	—	55
MeCN	9.2	—	—	54
Et ₂ O	9.5	—	—	54
AcOEt	9.5	—	—	54
ТГФ-d ₈	10.1	–221/–220.3	–26/–25.5	47

^a Для ядер азота через косую черту приведены значения δ для $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ относительно MeNO_2 .

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{14}N изучены и интерпретированы для нитрамида и нитроуретана в виде структур NH_2NO_2 и RNHNO_2 соответственно.⁵³ Установлено, что все протоны нитрамида аминного типа, что дополнительно подтверждает структуру **1a**.

Исследование нитрамида методом ЯМР проводили в ацетонитриле, этилацетате и диэтиловом эфире в широком диапазоне концентраций и температур.⁵⁴ Изменения химических сдвигов протонов NH_2 -группы указывают на ассоциацию молекул нитрамида с растворителями при низких температурах. Присутствие в молекуле нитрамида электроотрицательной группы NO_2 вызывает смещение протонного сигнала в слабое поле, что подтверждает кислотный характер амидных протонов. Химический сдвиг ядер азота (^{14}N) NH_2 -группы равен +132 м.д. относительно NH_4^+ , что указывает на высокую степень ионности связей $\text{H}-\text{N}$ и согласуется с результатами метода ЯМР ^1H .

Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{14}N и ^{15}N нитрамида приведены в табл. 2.

2. Физические свойства нитрамида

Нитрамид представляет собой бесцветные пластинчатые кристаллы с характерным блеском; он хорошо растворим в воде, спирте, эфире, ацетоне, этилацетате, умеренно растворим в *m*-крезоле, изоамиловом спирте, диоксане, плохо растворим в хлороформе, гексане, бензине, нерастворим в лигроине.^{1, 11, 16, 43, 56, 57}

Нитрамид кристаллизуется в моноклинной системе, элементарная ячейка содержит четыре молекулы. Плотность монокристалла равна $1.783 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при 20°C (см.⁵⁸) и $1.8692 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при -173.16°C (см.⁴⁷).

Температура плавления нитрамида зависит даже от следовых количеств влаги и, по данным разных авторов, колеблется от 68 до 81°C (с разложением).^{6, 29, 38, 43, 59} Сухой нитрамид плавится при $81-82^\circ\text{C}$. Данные дериватографии показывают, что тщательно высушенный нитрамид плавится без разложения и вспыхивает при 120°C .⁵⁹

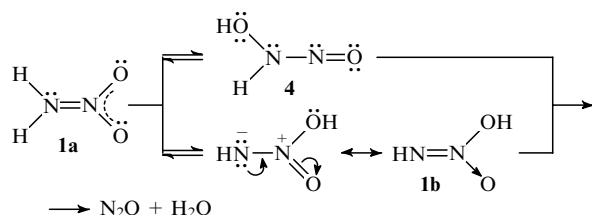
Тепловой эффект реакции разложения нитрамида равен $118.07 \pm 3.56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (N_2O — газ, H_2O — жидкость). Вычисленная теплота образования нитрамида из элементов составляет $86.37 \pm 3.56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁶⁰).

Исследованы процессы термического распада образцов нитрамида, очищенных обычным переосаждением и сублимацией переосажденного нитрамида в вакууме.⁶¹ На основании полученных данных рассчитана энтальпия образования нитрамида. Эта величина равна $-76.48 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для

сублимированного нитрамида и $-86.32 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для исходного.

Термодинамические свойства (удельная теплоемкость, энтропия, изменение свободной энергии Гиббса), рассчитанные для нитрамида как идеального газа в интервале температур от 0 до 1500 К, приведены в работе⁶². Энтальпия образования нитрамида в виде идеального газа при 298.15 К ($\Delta_f H^\circ$) составляет $-3.000 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁶³).

Теоретический анализ реакции термического разложения нитрамида позволил выделить два пути распада из множества возможных.⁶⁴ Автор работы отдает предпочтение механизму, включающему продукт **4**, т.е. предполагает изомеризацию нитрамида в нитрозогидроксиламин.



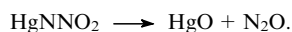
Однако не исключено, что при термическом разложении нитрамида происходит нитро-нитритная перегруппировка.⁶⁵



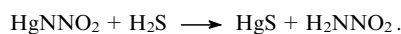
Нитрамид является слабой одноосновной кислотой с константой диссоциации $3.0 \cdot 10^{-7}$ при 25°C ($pK_a = 6.52$).^{59, 66}

Моноанион нитрамида (HN_2O_2^- , **6**) нестабилен. Аммониевую соль нитрамида можно получить взаимодействием последнего с аммиаком в эфире;¹¹ при попытке ее отфильтровать соль разлагается. Натриевая и калиевая соли существуют при 0°C не более 1 мин; при -80°C соли сохраняются в течение нескольких минут в отсутствие влаги.⁵⁹ Сухой нитрамид разлагается со вспышкой при действии паров аммиака.

Более устойчива соль ртути, но при хранении она также разлагается с образованием оксидов ртути и диоксида.^{6, 59}



Эта соль очень чувствительна к механическим воздействиям, но термически устойчива до 95°C. Попытки получения других солей обменной реакцией из соли ртути не привели к успеху; при действии сероводорода образуется сульфид ртути и регенерируется нитрамид.



Стабильность ртутной соли нитрамида можно объяснить большим вкладом ковалентной составляющей в связь $\text{Hg}=\text{N}$, что характерно для ртутных солей органических нитросоединений.⁶⁷

Характеристики нитрамида, динитрамида (**7**), метил- (**8**) и диметилнитрамина (**9**) сопоставлены в табл. 3.

Наибольшее влияние на изменение свойств вещества оказывает введение в молекулу нитрамида электроноакцепторного заместителя — нитрогруппы. Образующийся при этом динитрамид является сильной кислотой. По спектральным характеристикам он более близок к метилдинитрамину ($\text{MeN}(\text{NO}_2)_2$, **10**), чем к нитрамиду.⁷³ Динитрамид стабилен только в виде аниона.

Аналогично изменяются свойства при замене в молекуле нитрамида одного протона на атом фтора или нитрильную группу. Фторнитрамид (FNHNO_2 , **11**), как и динитрамид, стабилен лишь в виде аниона, причем наиболее устойчивы соли с объемными катионами (например, тетрафенилфосфонием), а аммониевая соль нестабильна, как и свободная кислота **11**.⁷⁵ Нитроцианамид (NCNHNO_2 , **12**) стабилен в виде солей или в гидратированной форме;⁷⁶ как и динитрамид, он является сильной кислотой: максимум поглощения аниона нитроцианамида в УФ-спектре ($\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ нм}$, $\epsilon = 8900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) не изменяется в широком диапазоне значений кислотности среды.⁷⁷

III. Методы получения нитрамида

Известные методы синтеза нитрамида можно разделить на следующие группы:

- получение из производных карбаминовой кислоты;
- нитрование аммиака;
- нитрование сульфопроизводных аммиака;

Таблица 3. Сравнительные характеристики нитрамида, метилнитрамина, диметилнитрамина и динитрамида.

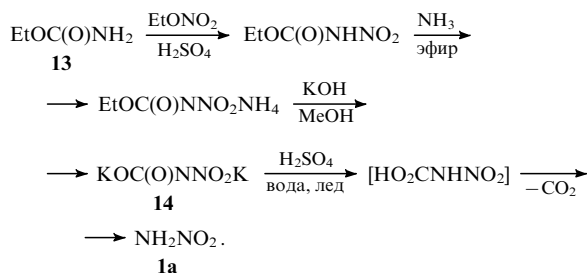
Параметр	H_2NNO_2 (1a)	MeNHNO_2 (8)	Me_2NNO_2 (9)	$\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (7)
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	79–81 (см. ^{43, 47})	38 (см. ⁶⁸)	57–58 (см. ⁶⁹)	Жидкость, нестабилен в NH-форме
Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.783 (см. ⁵⁸)	1.2433 (см. ⁷⁰)	—	—
pK_a (25°C)	6.59 (см. ⁶⁶)	6.15 (см. ⁷¹)	—	— 5.62 (см. ⁷²)
Стабильность аниона	Нестабилен	Малоустойчив	—	Стабилен
ИК-Спектр, см^{-1} (см. ^{49, 73})				
$\nu_{\text{as}} \text{ NO}_2$	1546 оч.с. 1534 оч.с.	1580–1599 оч.с. 1558–1578 оч.с.	1546 пл. 1515 с.	1645 с. 1625 с.
$\nu_s \text{ NO}_2$	1379 оч.с.	1342–1350 оч.с. 1334 оч.с.	1315 ср. 1291 ср.	1255 ср.
УФ-Спектр (λ_{max}), нм				
NH-форма	205–207 (см. ⁴³)	232.5 ^a	—	210 (см. ⁷³) ^b 223 ^c
анион	225 (см. ⁴⁴)	228 (см. ⁷⁴)	—	225, 285

Примечание. Описание полос в ИК-спектрах: оч.с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, пл. — плечо. ^a В 10^{-4} М HCl ; ^b в H_2SO_4 ; ^c в эфире.

- получение из нитропроизводных мочевины и гуанидина;
- разложение нитраминов;
- другие способы.

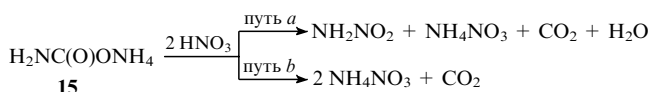
1. Получение нитрамида из производных карбаминной кислоты

Впервые нитрамид был получен из уретана **13**.^{1,6}



Выход продукта на каждой стадии равен 75–80%. Реализация метода затруднена, особенно на последних стадиях, где образуется дикалиевая соль нитрокарбаминной кислоты (**14**). Если не обеспечена тщательная защита от влаги воздуха, возможна вспышка. Очень трудоемка стадия экстракции нитрамида из раствора. Только понижение температуры раствора до 0–2°C позволяет извлечь 75% нитрамида тремя-четырьмя экстракциями эфиром. Несмотря на сложность, эта методика была усовершенствована⁷⁸ и служила несколько десятилетий для получения нитрамида.

Нитрование карбамата аммония (**15**) приводит к нитрамиду с выходом менее 5%.⁷⁹ При действии азотной кислоты на карбамат аммония параллельно протекают две реакции

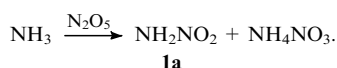


Установлено, что соотношение между путями *a* и *b* составляет 0.35:0.65. Дополнительная трудность связана с низкой стабильностью исходного карбамата аммония, который легко превращается в карбонат.

2. Нитрование аммиака

Получение нитрамида нитрованием аммиака требует жесткого соблюдения условий сохранения и выделения целевого вещества. Первые попытки провести нитрование аммиака хлористым нитрилом оказались неудачными.^{80,81} Среди продуктов реакции (NH_2Cl , $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, NH_4NO_2 , NH_4Cl) нитрамид не был обнаружен.

В аналогичных исследованиях нитрамид впервые выделили при нитровании аммиака оксидом азота(V).⁸²



Оксид азота(V) охлаждали до –196°C и вносили в частично закристаллизованный аммиак при –78°C. Для удаления из N_2O_5 других оксидов азота эксперимент проводили в токе азота. Добавление от 0.2 до 0.3 г N_2O_5 производили в течение 15–20 мин, затем избыток аммиака удаляли при пониженном давлении. Температуру постепенно повышали до –40°C. Затем реакционную смесь гранулировали выливанием в жидкий азот и полученные гранулы (смесь

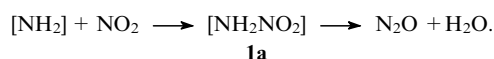
нитрамида, аммиака и солей аммония) вводили в раствор азотной кислоты при ~0°C и pH среды 2. Проведение реакции при столь низких температурах и быстрая нейтрализация избытка аммиака позволяли сохранить нитрамид.

Установлено, что при соблюдении указанных выше условий проведения реакции и выделения продукта нитрамид образуется при нитровании аммиака различными солями нитрония (катиона нитроила): NO_2NO_3 , NO_2BF_4 , NO_2ClO_4 , $\text{NO}_2\text{SO}_2\text{F}$, $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_3$, NO_2Cl и др. Потенциометрическим титрованием определено, что наиболее высокий выход (62–65%) достигается при использовании нитрата нитрония, а самый низкий (6.5–8.0%) — хлорида нитрония. Выделить целевой продукт удается лишь с выходом до 40%.^{83–86}

Описан⁸⁷ способ получения нитрамида нитрованием аммиака фтористым нитрилом в интервале температур от –35 до 35°C с последующей экстракцией жидким аммиаком при –33°C. Однако, учитывая крайнюю нестабильность аниона нитрамида, можно предположить, что нитрамид здесь участвовал как промежуточное соединение, поскольку в этих условиях он нитруется с высокой скоростью и почти количественным выходом до динитрамида. В качестве продукта реакции, по-видимому, была получена аммониевая соль динитрамида,^{88–90} в то время неизвестная.

Исследование реакции между аммиаком и азотной кислотой в газовой фазе с использованием расчетов высокого уровня в рамках молекулярно-орбитального подхода позволило обнаружить два неионных молекулярных канала реакции с близкими реакционными барьерами 192.5 кДж·моль^{–1}. Один путь проходит через четырехчленное циклическое переходное состояние и приводит к $\text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Другой путь проходит через пятичленное циклическое переходное состояние и дает $\text{H}_2\text{NONO} + \text{H}_2\text{O}$.⁹¹ Это еще раз подтверждает неоднозначность протекания реакции между аммиаком и нитрующим агентом.

Проведение реакции между частицей $[\text{NH}_2]$, полученной в результате фотолиза аммиака, и NO_2 (N_2O_4) позволило зафиксировать в качестве продуктов воду и оксид диазота.⁹² Можно предположить, что продуктом реакции является нитрамид, который разлагается в момент образования.

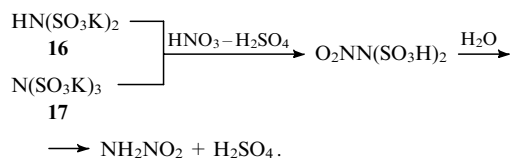


Вследствие сложности выделения нитрамида при получении прямым нитрованием аммиака описанные способы не получили широкого распространения.

3. Нитрование сульфопроизводных аммиака

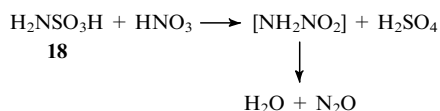
Сульфопроизводные аммиака из-за пониженной основности амидной группы являются более перспективными исходными соединениями при получении нитрамида, чем аммиак.

При нитровании солей имидосерной (**16**) и нитрилсерной (**17**) кислот смесями азотной и серной кислот при –15°C нитрамид получается с низким выходом.⁶



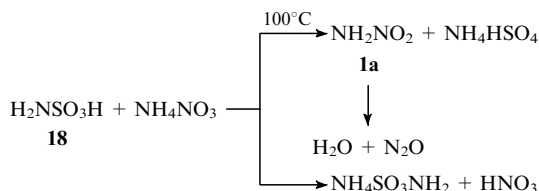
При нитровании сульфаминовой кислоты (**18**) нитрамид получить не удавалось. Предполагалось, что промежуточная нитросульфаминовая кислота ($\text{O}_2\text{NNHSO}_3\text{H}$) разлагается при образовании.^{93,94}

Позднее установлено,⁹⁵ что реакция сульфаминовой кислоты с азотной кислотой протекает количественно с образованием оксида диазота. Кинетические исследования этой реакции⁹⁶ позволили отдать предпочтение варианту прямого замещения сульфогруппы у аминного атома азота катионом нитрония, а не промежуточному образованию нитросульфаминовой кислоты.^{97, 98}



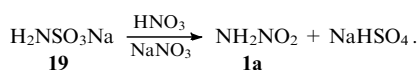
Эта реакция служит наиболее простым способом получения чистого оксида диазота.

Проблема нитрования сульфаминовой кислоты с целью получения нитрамида рассматривалась в работах^{98–101}. Взаимодействие сульфаминовой кислоты с неорганическими нитратами сопровождается образованием оксида диазота при температурах значительно более низких, чем температуры разложения солей. При температуре, близкой к 100°C, реакция с нитратом аммония проходит очень бурно и заканчивается вспышкой.¹⁰⁰ Происходящие превращения можно представить следующей схемой:



Нитрование сульфаминовой кислоты азотной кислотой в присутствии нитрата натрия позволило получить нитрамид с выходом более 20%.⁷⁹

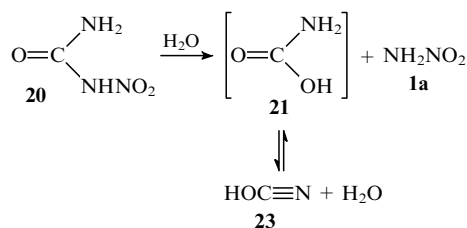
Значительным достижением стала разработка способов получения нитрамида нитрованием сульфамата натрия (**19**) 95%-ной HNO_3 , свободной от оксидов азота, при температуре от -50 до -20°C . Выход нитрамида достигает 45–50%. В присутствии нитрата натрия выход повышается до 80% (данные потенциометрического титрования).¹⁰¹



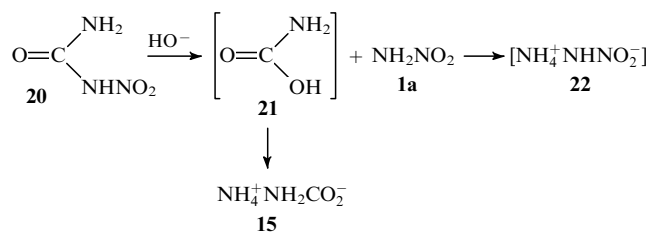
Этот метод стал вторым (после методики Тиле и Лахмана) препаративным методом получения нитрамида и был использован в работах многих исследователей.

4. Получение нитрамида из нитропроизводных мочевины, гуанидина и биурета

Нитрамид можно получить разложением нитромочевины, нитрогуанидина и нитробиурета,^{102–105} но выходы продукта очень низкие (например, при разложении нитромочевины (**20**) всего 6%).

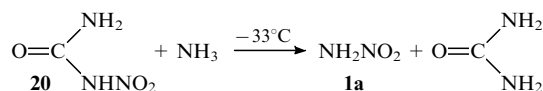


Существует мнение, что получающаяся при разложении нитромочевины неустойчивая карбаминовая кислота (**21**) является источником аммиака для образования аммониевой соли нитрамида (**22**) и карбамата аммония (**15**).¹⁰⁶ Неустойчивая ациформа быстро разлагается на оксид диазота и воду,^{105, 107} что не позволяет выделить нитрамид с более высоким выходом.

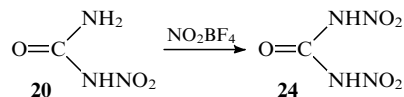


Низкий выход нитрамида может быть также связан с распадом нитромочевины на оксид диазота и циановую кислоту (**23**), минуя стадию образования нитрамида.¹⁰⁸

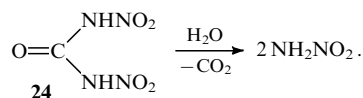
Нитрамид образуется при взаимодействии нитромочевины с жидким аммиаком. Реакцию проводят при -33°C .¹⁰⁹ Карбамид в результате этой реакции выделен с выходом до 91%. Образующийся нитрамид в этих условиях разлагается с высокой скоростью, и авторам удалось лишь зафиксировать его косвенными методами.



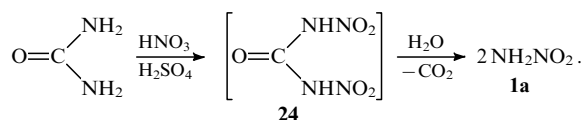
Наиболее удобным является способ получения нитрамида из *N,N'*-динитромочевины (DNU, **24**),^{43, 110} которая была впервые получена нитрованием нитромочевины солями нитрония.¹¹¹



N,N'-Динитромочевина — весьма реакционноспособное соединение и под действием воды разлагается до нитрамида.

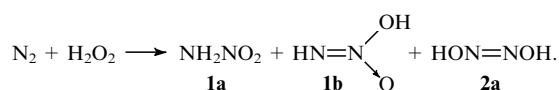


Замена нитрующего агента на более доступную и технологичную смесь азотной кислоты и олеума^{43, 110–112} и усовершенствование способа позволили разработать методику получения нитрамида из мочевины без выделения сравнительно нестабильной DNU.



Этот способ получения нитрамида включает следующие последовательные операции: нитрование мочевины безводной смесью азотной кислоты и 20%-ного олеума, разбавление реакционной массы выливанием в лед, экстракция DNU этилацетатом, промывание экстракта ледяной водой, гидролиз DNU до нитрамида, удаление растворителя в вакууме и переосаждение или перекристаллизацию.

В продуктах окислительной фиксации молекулярного азота пероксидом водорода нитрамид обнаружен в двух модификациях: в виде амида (**1a**) и имида (**1b**) азотной кислоты.¹²⁴



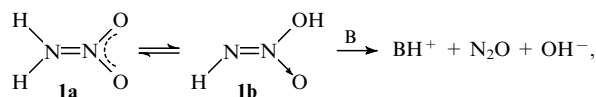
Нитрамид, полученный различными способами, очищают переосаждением,⁶ перекристаллизацией⁴³ и возгонкой в вакууме.^{47, 125}

IV. Химические свойства нитрамида

1. Разложение нитрамида в водных растворах под действием оснований

Кинетике и механизму катализируемого основаниями разложения нитрамида посвящен целый ряд работ. Основоположающими являются работы Брэнстеда с соавт.^{56, 57, 126, 127} Брэнстед впервые изучил общий основной катализ разложения нитрамида, специфические ионные эффекты, катализ в неводных растворителях, кинетический изотопный эффект.

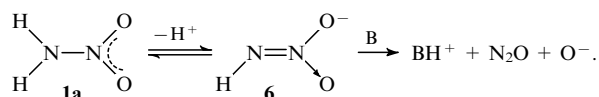
Брэнстед и большинство авторов проводили кинетические измерения, контролируя объем выделяющегося оксида диазота.^{126, 128–130} Поскольку нитрамид является кислотой, а продукты реакции — нет, реакция между субстратом и основанием-катализатором приводила в исследуемых условиях к изменению концентрации катализатора. Все это позволяло использовать только слабые основания и ограничивало изучение разложения нитрамида областью pH меньше его pK_a . Брэнстед установил механизм разложения, где в качестве промежуточной стадии рассматривалась изомеризация нитрамида.¹²⁶



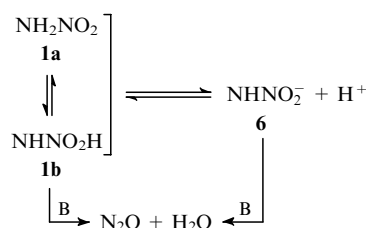
B — основание.

Спектрофотометрический контроль концентрации нитрамида позволил понизить концентрацию субстрата (до 10^{-4} моль · л⁻¹) и тем самым снять проблемы с расходом катализатора. Появилась возможность использовать довольно сильные основания и доводить реакцию до конца.^{44, 131–133}

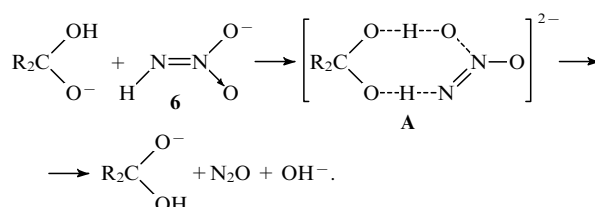
Авторы работ^{44, 131} считают, что предварительная изомеризация нитрамида не является обязательной и нитрамид может сразу терять протон при действии основания.



Установлено, что традиционный путь разложения (с изомеризацией) имеет место при использовании оснований с $pK_{\text{BH}^+} \leq 8$, второй путь (без изомеризации) более характерен для оснований с $pK_{\text{BH}^+} > 10$. Между этими двумя крайними случаями возможно параллельное протекание обоих процессов.

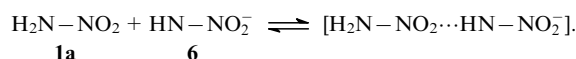


Изучение механизма разложения нитрамида, катализируемого основаниями, в буферных водных растворах монофункциональных (RO^-) и бифункциональных (моноанионов геминальных диолов, $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$) анионов показало, что для монофункциональных анионов получается хорошая брэнстедовская зависимость. Бифункциональные анионы отклоняются от этой зависимости, демонстрируя более высокую реакционную способность, чем можно было предположить. По-видимому, бифункциональные анионы действуют как бифункциональные кислотно-основные катализаторы, которые отдают и принимают протон через циклическое переходное состояние A.

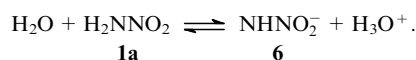


Константы скорости разложения нитрамида при 20.4°C в водных растворах монофункционального аниона $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ и бифункционального аниона $\text{MeC}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{O}^-$ составляют 0.951 и 1.26 л · моль⁻¹ · с⁻¹ соответственно.¹³¹

Рассмотрение роли переноса протона в основном катализе разложения нитрамида позволило предположить, что повышенной химической активностью (нестабильностью) обладают не анионы нитрамида, а комплексы анионов с исходными молекулами.¹³⁴

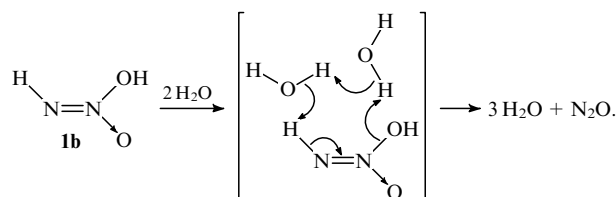


Вода проявляет по отношению к нитрамиду свойства слабого основания, обеспечивающего его диссоциацию.¹²⁶



Константа скорости разложения нитрамида как реакции первого порядка при 15°C равна $41.9 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹, что больше константы скорости его разложения в 0.01 М HCl, которая составляет $3.9 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹, т.е. в разбавленных водных растворах кислот разложение идет медленнее, чем в воде. Однако разложение в воде идет достаточно медленно и считается некаталитическим процессом.

Некаталитическое разложение нитрамида проходит также через таутомер **1b**. Наиболее предпочтительным представляется механизм разложения через циклическую переходную структуру, включающую две молекулы воды, которые соединены водородной связью. При этом одна из них становится донором протона, а другая действует как основание.^{135, 136}



Таким образом, некаталитическое разложение нитрамида — это согласованный процесс без участия промежуточного соединения, т.е. качественно отличается от процессов, катализируемых кислотой или основанием.

Установлено, что скорость разложения нитрамида в D_2O ниже, чем в H_2O .⁷⁸ Отмечено, что при растворении в D_2O замещаются оба протона нитрамида и с достаточно высокой скоростью образуется D_2NNO_2 .¹³⁷

2. Поведение нитрамида в неводных средах

Разложение нитрамида в смеси диметилсульфоксида и воды (80:20), катализируемое анионами органических кислот (Bu^iCO_2H , $AcOH$, $BnCO_2H$, $ClCH_2CO_2H$ и др.), замедлено по сравнению с разложением в воде с использованием аналогичных катализаторов.¹³⁸

Изучение влияния растворителей на разложение нитрамида, катализируемое производными анилина, показало,^{139–142} что наблюдаемая константа разложения (k_{ef}) зависит от диэлектрической постоянной растворителя. Наименьшее значение k_{ef} наблюдается в неполярных растворителях, например в дибутиловом эфире, наибольшее — в гидроксилсодержащих растворителях.¹⁴²

Эта же закономерность подтверждена при изучении стабильности нитрамида в различных растворителях.¹²⁵ Высокая стабильность в ацетонитриле, эфире и наименьшая — в изопропиловом спирте объясняется ассоциацией нитрамида с растворителями посредством водородных связей, что подтверждается исследованием методом ЯМР.⁵⁴ В гидроксилсодержащих растворителях ассоциация осложняется увеличением кислотности аминных атомов водорода и образованием нестабильного аниона $[HNNO_2 \cdots HOR]^-$.

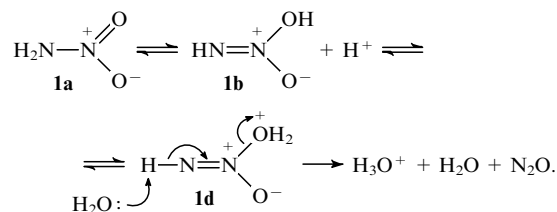
Разложение нитрамида в смесях воды с диоксаном замедляется при увеличении концентрации диоксана от 0 до 92.5% при 20°C в 42 раза, а при 50°C — в 80 раз.¹⁴³

3. Катализируемое кислотой разложение нитрамида

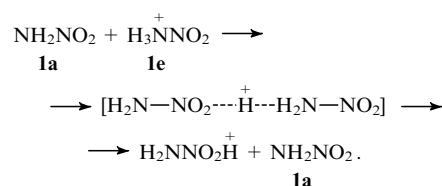
Изучение разложения нитрамида в кислых средах при концентрации кислот в пределах 0.01–0.4 моль·л⁻¹ и в узком интервале температур (от 15 до 25°C) не выявило зависимости константы скорости разложения от кислотности среды (возможно, эта зависимость является очень слабой).^{126, 144–146}

При изучении механизма катализируемого кислотой разложения нитрамида в широком диапазоне концентраций серной, соляной и хлорной кислот^{78, 135, 147} установлена явная зависимость k_{ef} разложения нитрамида от кислотности среды.

Предложен механизм кислотно-катализируемого разложения, протекающего через *O*-протонированную аци-форму нитрамида (**1d**), нуклеофильное расщепление которой является лимитирующей стадией.¹³⁵



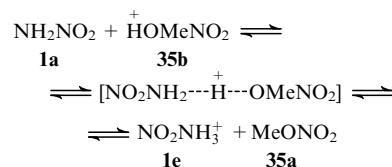
Расчетами подтверждено,¹⁴⁸ что протонирование атомов кислорода нитрогруппы термодинамически более предпочтительно. Возможность протонирования по атому азота с образованием частицы **1e** авторы также не отрицают, однако в результате межмолекулярной изомеризации протон переходит к атому кислорода нитрогруппы.



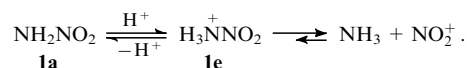
В качестве продуктов разложения нитрамида в кислых средах обнаружены лишь оксид азота и вода. Таким образом, механизм катализируемого кислотой разложения нитрамида в водных растворах кислот аналогичен таковому для ряда первичных алифатических нитраминнов.^{149–151}

4. Нитрамид как нитрующий агент в кислых средах

Как уже отмечено выше, будучи слабой кислотой, нитрамид теоретически способен протонироваться по аминному атому азота как в сильных, так и в достаточно слабых кислотах. Например, в системе протонированный метилнитрат (**35b**) — нитрамид протон легко переходит к более основному нитрамиду.¹⁵²



Расщепление нитрамида в кислой среде можно описать следующим уравнением:



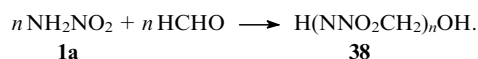
При протонировании нитрамида по аминному атому азота отрицательный заряд на последнем изменяется незначительно. Основные изменения затрагивают заряды атомов азота и кислорода нитрогруппы и атомов водорода аминной группы (рис. 3). Расчет показывает, что в *N*-протонированной молекуле нитрамида длины связей N–N и N–O увеличиваются с 1.427 и 1.206 Å до 1.639 и 1.259 Å соответственно.¹⁵³

Возможность *N*-протонирования с последующим денитрованием обсуждалась неоднократно,^{6, 153} однако долгое время не удавалось зафиксировать продукты распада *N*-протонированной формы нитрамида. Доказательством протекания этой реакции служит получение некоторых соединений с использованием нитрамида как нитрующего агента.⁴³ Разложение нитрамида в концентрированной серной кислоте

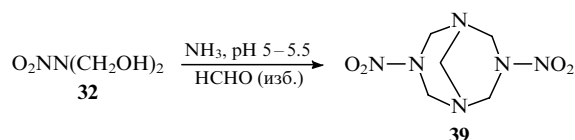


Рис. 3. Распределение зарядов на атомах протонированной (а) и непротонированной (b) форм нитрамида.¹⁵³

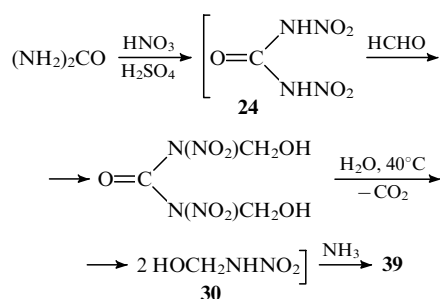
Изменение соотношения реагентов приводит к полиметиленинитраминам **38** с высоким выходом.¹⁷³



Бис(гидроксиметил)нитрамин (**32**) используется для синтеза ряда циклических нитраминах,¹⁷⁴ в том числе 1,5-динитро-3,7-эндометилена-1,3,5,7-тетраазаацетоктана (DPT, ДПТ, **39**), который является промежуточным продуктом при получении октогена.

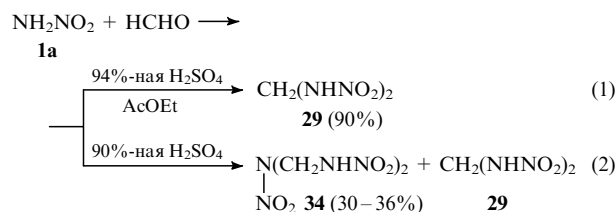


Поскольку наиболее доступным исходным реагентом для синтеза нитрамина является мочевины, способ получения ДПТ из нее является весьма перспективным.^{175, 176}



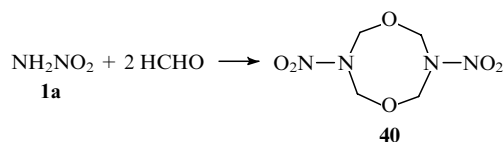
Синтез ДПТ из нитромочевины¹⁷⁷ также предполагает образование промежуточного бис(гидроксиметильного) производного нитрамина **32**.¹⁷⁸

Взаимодействие нитрамина с формальдегидом в присутствии серной кислоты приводит к ряду продуктов.⁴³ Проведение реакции в этилацетате при температуре от -8 до -5°C в течение 20 мин позволяет получить метиленидинитрамин (**29**) с выходом до 90% (реакция (1)). Конденсация с параформом в 90%-ной серной кислоте приводит к смеси метиленидинитрамина и 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазепентана (**34**), из которой путем разделения и дополнительной очистки удается выделить продукт **34** с выходом 30–36% (реакция (2)).

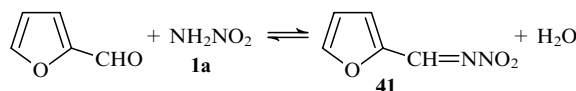


Отношение нитрамид : формальдегид находится в диапазоне 3–1. Реакция (1) является весьма удобным методом получения метиленидинитрамина с высоким выходом.

Увеличение вдвое доли формальдегида в реакционной смеси приводит к образованию 3,7-динитро-1,5-диокса-3,7-дизаацетоктана (**40**) с выходом до 80%.



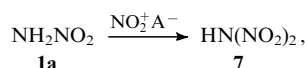
При конденсации нитрамина с фурфуролом образуется соответствующий *N*-нитроальдимин (**41**).¹⁷⁹



Это единственная работа, где в качестве продукта конденсации нитрамина с альдегидом указан нитримин.

6. Нитрование нитрамина

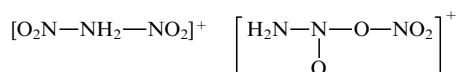
При нитровании нитрамина различными нитрующими агентами образуется динитрамид **7**. Выход динитрамина при использовании в качестве нитрующих агентов как солей нитрония в ацетонитриле или этилацетате,^{88, 180} так и смеси азотной и серной кислот¹⁸¹ является очень высоким (85–95%) и зависит от методов выделения продукта. Это еще раз подтверждает высокую реакционную способность нитрамина.



A — анион.

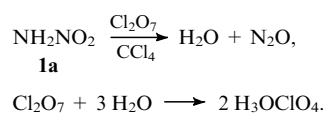
Использование в качестве нитрующих агентов солей нитрония позволяет проводить реакцию в растворителях в широком диапазоне температур. Нитрование нитрамина азотной кислотой или ее смесью с серной необходимо проводить при температуре от -30 до -35°C для сохранения образующегося динитрамина (**7**). Максимум выхода продукта в этом случае достигается уже через 5–7 мин от начала реакции.

Изучение прямого нитрования нитрамина в газовой фазе с использованием спектрометрии и расчетных методов позволяет предположить, что могут образовываться ионы $[\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4]^+$ различного строения, например:¹⁸²



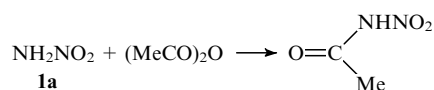
7. Взаимодействие нитрамина с ангидридами кислот

При взаимодействии нитрамина с оксидом хлора(VII) в CCl_4 в широком интервале температур и концентраций Cl_2O_7 (от 5 до 50%) наблюдается выделение N_2O .¹⁸³ Проведение реакции при 20°C приводит к быстрому распаду нитрамина и образованию твердого перхлората оксония.



При -40°C процесс протекает медленно и в твердой фазе присутствует непрореагировавший нитрамид.

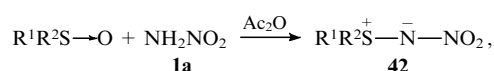
Растворение нитрамида в уксусном ангидриде при комнатной температуре с последующим выдерживанием смеси приводит к нитроацетиамиду с выходом до 40%.⁴³



Возможность ацилирования нитрамида ангидридами кислот выявлена сравнительно недавно и открывает один из путей применения нитрамида в органическом синтезе.

8. Применение нитрамида в синтезе сероорганических нитросоединений

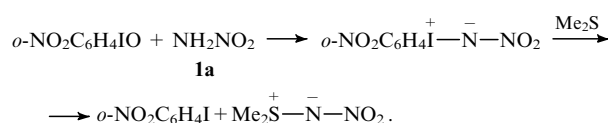
При взаимодействии сульфоксидов с нитрамидом в присутствии уксусного ангидрида образуются *N*-нитроимиды сульфония **42**.¹⁸⁴



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$.

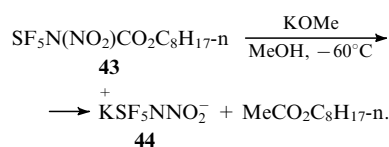
Выход целевых соединений **42** (от 15 до 65%) зависит от природы заместителей.

Эти же соединения образуются обменной реакцией иодиновых *N*-нитроимидов с диалкилсульфидами, например:



Результаты изучения спектральных характеристик и расчет параметров кристаллической структуры *N*-нитроимидов сульфония приведены в работе¹⁸⁵. Сравнение ИК-спектров нитрамида (**1a**) и *N*-нитроимида диметилсульфония в области $1600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ показывает, что полосы поглощения нитриминной группы последнего сдвинуты в длинноволновую область: 1402 и 1273 см^{-1} (для нитрамида — 1546 , 1534 , 1379 см^{-1}).

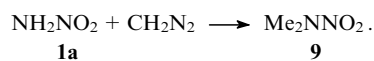
Действием щелочных агентов на *N*-(пентафторсульфанил)-*N*-нитрооктилкарбамат (**43**) получают соли пентафторсульфанилнитрамида: в частности, при действии метилата калия в метаноле образуется калиевая соль **44**.¹⁸⁶



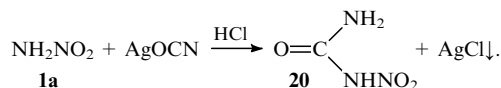
Реакцию проводят в безводной среде при температуре от -40 до -60°C . Соли пентафторсульфанилнитрамида по строению и температуре плавления близки к аналогичным солям динитрамида, но превосходят их по плотности. Например, температура плавления и плотность калиевой соли динитрамида составляют 139°C и $2.20\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ соответственно, а калиевой соли пентафторсульфанилнитрамида (**44**) — 137°C и $2.56\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ соответственно.¹⁸⁶

9. Другие реакции

Алкилирование нитрамида диазометаном приводит к диметилнитрамину.¹⁸⁷ Это единственная известная реакция алкилирования нитрамида.



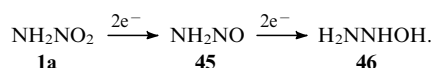
Нитрамид взаимодействует с цианатом серебра. Продуктом реакции является нитромочевина.¹⁰²



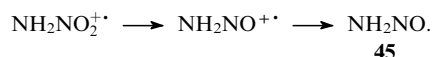
Это косвенно свидетельствует об обратимости реакции получения нитрамида из нитромочевины.

Гидрирование нитрамида в растворах кислот водородом над катализаторами не приводит к гидразину. В результате реакции происходит полная деструкция молекулы нитрамида с образованием азота и воды.¹⁸⁸

При полярографическом восстановлении нитрамида зафиксировано две катодных полярографических волны, причем потенциалы полуволн зависят от pH среды и имеют минимальные значения 1.22 В при pH 4.5 и 1.58 В при pH 8.8. Авторы предполагают, что на первом этапе нитрамид превращается в нитрозамид (**45**), а затем в гидроксигидразин (**46**).¹⁸⁹



Нитрозамид (**45**) образуется при ионизации нитрамида методом электронного удара в газовой фазе в ионизационной камере масс-спектрометра.¹²³ Нитрозамид существует достаточное время, чтобы его можно было зафиксировать.



Неэмпирический расчет теплоты образования нитроазида показывает, что последний имеет стандартную теплоту образования из элементов при 0 К на $76.6\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ выше, чем нитрамид. Связь N--N в нитроазида короче ($1.343\text{ \AA}$), чем в кристаллическом нитрамиде ($1.401\text{ \AA}$).¹⁹⁰

Значительное внимание в последние годы уделяется изучению возможности нитро-нитритной перегруппировки в нитрамиде. Несмотря на отсутствие прямых экспериментов по исследованию этой реакции, расчетные данные показывают, что такое превращение возможно, при этом рассматриваются различные механизмы перегруппировки.

Как уже отмечалось в разделе II.2, нитро-нитритная перегруппировка может происходить при термическом разложении нитрамида.⁶⁵ Авторы этой работы рассматривают изомеризацию через оптимизированное переходное состояние, показанное на рис. 4. Одностадийный вариант перегруппировки как предпочтительный обсуждается в работе¹⁹².

Исследование с использованием многоконфигурационной теории возмущения второго порядка (CASPT2) потенциальных энергетических поверхностей диссоциации нитрамида ($\text{NH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NO}_2$) и нитро-нитритной изомеризации нитрамида путем расчета численных градиентов энергии для стационарных точек позволило предположить,

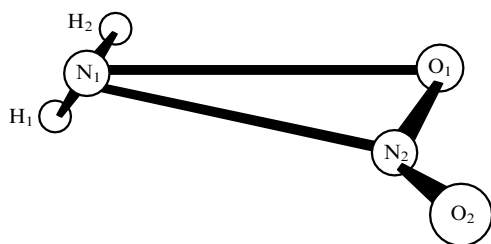
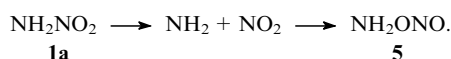


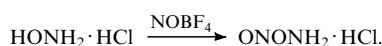
Рис. 4. Оптимизированное переходное состояние для нитро-нитритной перегруппировки.¹⁹¹

что изомеризация нитрамида происходит по двустадийному механизму.¹⁹³

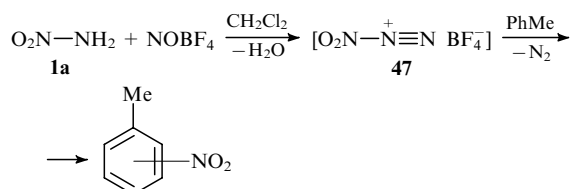


Вторая стадия требует преодоления активационного барьера.

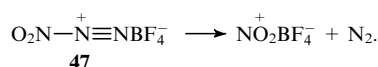
Предполагается, что соединение **5** в виде гидрохлорида образуется также при взаимодействии тетрафторобората нитрозония с гидрохлоридом гидросиламина.¹⁹¹



При действии на нитрамид тетрафторобората нитрозония образуется тетрафтороборат нитродиазония (**47**).¹⁹⁴ Реакцию проводят в дихлорметане при 0°C. Тетрафтороборат нитродиазония реагирует с введенным в реакционную массу толуолом с выделением азота и образованием смеси *o*-, *m*- и *p*-нитротолуолов.



Авторы работы¹⁹⁴ считают, что нитрование толуола происходит под действием тетрафторобората нитрония, который образуется из тетрафторобората нитродиазония.



V. Заключение

Современные работы, посвященные строению и физико-химическим свойствам нитрамида, однозначно подтверждают структуру нитрамида как амида азотной кислоты (или нитрамина). Расчетные параметры структуры и ряд характеристик нитрамида используются как базовые при изучении строения и свойств первичных и вторичных нитрамин, имеющих различные заместители у атома азота.

Нитрамид образуется как при деструкции нитраминов и нитрамидов, так и при нитровании аммиака и его сульфопроизводных. Главным условием получения нитрамида является сохранение его в реакционной массе при образовании и выделении. С этой точки зрения наиболее перспективными являются методы получения нитрамида из *N,N'*-динитромоочевина и ее солей, а также из нитроацетамида.

Высокая реакционная способность нитрамида проявляется прежде всего в реакциях с участием NH_2 -группы. Однако работы последних лет показывают, что более жесткие условия, например превращения нитрамида в газовой фазе, могут привести к реакциям с участием NO_2 -группы. К таким реакциям относятся нитро-нитритная перегруппировка, образование нитрозамида в результате термического разложения или восстановления нитрамида и др.

Не прекращающийся более 100 лет интерес ученых к исследованию свойств и методов получения нитрамида свидетельствует о том, что химия его далеко не исчерпана. Очень скудны сведения об алкилировании и взаимодействии с ангидридами кислот. Мало изучено взаимодействие с ароматическими альдегидами, в том числе гетероциклическими, глиоксалам и др. Именно в этой области открываются весьма перспективные пути синтеза как новых, так и известных химических соединений.

Литература

1. J.Thiele, A.Lachmann. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **27**, 1909 (1894)
2. A.Lamberton. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **75** (1951)
3. А.Л.Фридман, В.П.Ившин, С.С.Новиков. *Успехи химии*, **38**, 1448 (1969)
4. О.А.Лукьянов, В.А.Тартаковский. *Рос. хим. журн.*, **41** (2), 5 (1997)
5. J.A.Montgomery, H.H.Michels. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6774 (1993)
6. J.Thiele, A.Lachmann. *Liebigs Ann. Chem.*, **288**, 267 (1895)
7. J.Thiele. *Liebigs Ann. Chem.*, **296**, 110 (1897)
8. A.Hantzsch. *Liebigs Ann. Chem.*, **292**, 340 (1896)
9. A.Hantzsch. *Liebigs Ann. Chem.*, **296**, 84 (1897)
10. A.Hantzsch. *Liebigs Ann. Chem.*, **296**, 111 (1897)
11. A.Hantzsch, F.E.Dollfus. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 226 (1902)
12. P.Hartek. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **66**, 423 (1933)
13. W.Traube. *Liebigs Ann. Chem. B*, **300**, 81 (1898)
14. A.Hantzsch, E.Strasser. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **64**, 655 (1931)
15. A.Hantzsch. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **66**, 1566 (1933)
16. G.Hanter, J.Partington. *J. Chem. Soc.*, 309 (1933)
17. K.W.Kolerausch, H.Witte. *Acta Phys. Austr.*, 292 (1948)
18. K.Clusius. *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1149 (1961)
19. J.K.Tyler. *J. Mol. Spectrosc.*, **11**, 39 (1963)
20. А.В.Белик, С.К.Бакеева, В.А.Шляпочников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2608 (1977)
21. J.P.Ritchie. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2517 (1989)
22. J.M.Seminario, P.Politzer. *Int. J. Quantum Chem.*, **26**, 497 (1992)
23. Н.И.Садова, Г.Е.Слепнев, Н.А.Тарасенко, А.А.Зенкин, Л.В.Вилков, И.Ф.Шишков, Ю.А.Панкрушев. *Журн. структ. химии*, **18**, 865 (1977)
24. А.В.Белик, В.А.Шляпочников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2798 (1977)
25. Б.В.Лопатин. *Теорет. эксперим. химия*, **13**, 530 (1977)
26. В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. *Краткий химический справочник. Химия, Ленинград*, 1978. С. 33
27. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005. P. 9
28. L.M.Kostikova, E.A.Miroshnichenko, Y.N.Matyushin. In *Proceedings of the 31st Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2000. P. 50/1
29. M.Davis, N.Jonathan. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 469 (1958)
30. G.Hofolinger. *Chem. Ber.*, **103**, 3370 (1970)
31. Н.И.Садова, Л.С.Хайкин, Л.В.Вилков. *Успехи химии*, **61**, 2129 (1992)
32. Я.В.Сальнь, К.В.Титова, Е.Н.Логина, В.И.Нефедов, В.Я.Росоловский. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2998 (1977)
33. В.П.Ившин, О.А.Яшукова, В.А.Шляпочников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1295 (1986)

34. P.G.Puranik, L.Sirdeshmukh. *Indian J. Pure Appl. Chem.*, **7**, 790 (1962)
35. O.Gropen, P.N.Skanske. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1241 (1971)
36. L.E.Harris. *J. Chem. Phys.*, **58**, 5615 (1973)
37. К.Я.Бурштейн, И.Н.Фундылер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 892 (1974)
38. J.Geith, T.M.Klapötke, R.D.Harcourt, P.P.Wolynec. *Z. Naturforsch., B*, **56**, 571 (2001)
39. S.Huajie, X.Heming, D.Haishan. *Sci. China, Ser. B*, **47**, 466 (2004)
40. E.C.Boly, C.M.Desch. *J. Chem. Soc.*, 1747 (1908)
41. K.Koji, K.Keiji, N.Saburo. *Bull. Chim. Soc. Jpn.*, **37**, 1055 (1964)
42. J.Stals, C.Barradough, A.S.Buchanan. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 904 (1964)
43. А.А.Лобанова, С.Г.Ильясов, Н.И.Попов, Р.Р.Сатаев. *Журн. орг. химии*, **38**, 11 (2002)
44. C.H.Arrowsmith, A.Awwal, B.A.Euser, A.J.Kresge, P.P.T.Lau, D.P.Onwood, Y.C.Tang, E.C.Young. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 172 (1991)
45. J.F.Arenas, J.C.Otero, D.Pelaez, J.Soto. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7172 (2005)
46. I.Borges. *Theor. Chem. Acc.*, **121**, 239 (2008)
47. А.Нäussler, T.M.Klapötke, H.Riotrovski. *Z. Naturforsch., B*, **57**, 151 (2002)
48. M.Nonella, R.P.Mueller, R.J.Huber. *J. Mol. Spectrosc.*, **112**, 142 (1985)
49. Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, В.А.Шляпочников, Дж.Е.Боггс. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2106 (1994)
50. В.А.Шляпочников, Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина, Н.О.Черская, Л.Е.Максимова, Н.Ф.Пятаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2241 (1998)
51. В.А.Шляпочников. *Колебательные спектры алифатических нитросоединений*. ГОУВПО «Марийский государственный университет», Йошкар-Ола, 2007
52. N.Jonathan. *J. Mol. Spectrosc.*, **5**, 101 (1961)
53. J.D.Ray, R.A.Ogg. *J. Phys. Chem.*, **26**, 1452 (1957)
54. Г.Н.Бойко, Е.Н.Логинова, К.В.Титова. *Журн. неорг. химии*, **21**, 3254 (1976)
55. A.P.Cooney, M.R.Crampton, J.K.Scranage, P.Golding. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 77 (1989)
56. J.N.Brönstead, A.L.Nicholson, A.Delbanco. *Z. Phys. Chem.*, **169**, 379 (1934)
57. J.N.Brönstead, J.E.Vance. *Z. Phys. Chem.*, **163**, 240 (1933)
58. C.A.Buvers, A.F.Trotman-Dickenson. *Acta Crystallogr.*, **10**, 34 (1954)
59. P.Vast. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2136 (1970)
60. J.D.Ray, R.A.Ogg. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1460 (1956)
61. А.Л.Верещагин, Н.И.Попов, Е.В.Руднев. В кн. *Научно-техническое творчество аспирантов и профессорско-преподавательского состава. (Материалы 3-й Юбилейной научно-практической конференции)*. Бийск, 1995. С. 19; *РЖХим.*, 17Л179 (1996)
62. O.V.Dorofeeva, P.I.Pauline. *Thermochim. Acta*, **240** (1–2), 47 (1994)
63. M.Sana, G.Leroy, D.Peeters, C.Wilante. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **164**, 249 (1988)
64. J.Stals. *Aust. J. Chem.*, **22**, 2515 (1969)
65. R.P.Saxon, M.Yoshimine. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3130 (1989)
66. J.N.Brönstead, C.V.King. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 193 (1927)
67. О.А.Лукьянов, О.В.Аникин, В.А.Тартаковский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 451 (1996)
68. A.P.N.Franchimont, E.A.Klobbie. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **7**, 354 (1888)
69. R.Brian, A.H.Lamberton. *J. Chem. Soc.*, 1633 (1949)
70. J.Brühl. *Z. Phys. Chem. A*, **22**, 388 (1897)
71. Ю.В.Серов, А.Г.Базанов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **16**, 472 (1980)
72. Б.В.Гидаспов, И.В.Целинский, В.В.Мельников, Н.В.Марголис, Н.В.Григорьева. *Журн. общ. химии*, **65**, 995 (1994)
73. В.А.Шляпочников, Н.О.Черская, О.А.Лукьянов, В.П.Горелик, В.А.Тартаковский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1610 (1994)
74. R.N.Jones, C.D.Thorn. *Can. J. Res. B*, **27**, 828 (1949)
75. J.C.Bottaro, R.J.Schmitt, P.E.Penwell, M.Petrie, R.Malhotra. *Synthesis*, 1151 (2007)
76. S.R.Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2302 (1958)
77. А.А.Астратъев, Л.Л.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **38**, 1308 (2002)
78. Ch.A.Marlies, V.K.La Mer. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1812 (1935)
79. C.Canis. *Rev. Chim. Miner.*, **1**, 521 (1964)
80. M.Schmeisser. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **255**, 33 (1948)
81. Н.Н.Батой, Н.Н.Сислер. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3408 (1952)
82. P.Vast, J.Heubel. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **260**, 5799 (1965)
83. P.Vast, J.Heubel. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **264**, 1697 (1967)
84. P.Vast. *Rev. Chim. Miner.*, **7**, 757 (1970)
85. Н.Барбес, P.Vast. *Rev. Chim. Miner.*, **8**, 851 (1971)
86. Ю.П.Гук, М.А.Илюшин, Е.Л.Голод, Б.В.Гидаспов. *Успехи химии*, **52**, 499 (1983)
87. Пат. 3071438 США; *Chem. Abstr.*, **59**, 447 (1963)
88. О.А.Лукьянов, С.Н.Шведова, Е.Н.Шепелев, О.Н.Варфоломеева, Н.Н.Милкина, В.А.Тартаковский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1569 (1996)
89. WO 91/19669; *Chem. Abstr.*, **116**, 217513 (1991)
90. Пат. 5316749 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 60802g (1994)
91. R.N.Musin, M.C.Lin. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1808 (1998)
92. A.R.Whyte, L.F.Phillips. *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 451 (1983)
93. E.Divers, T.Haga. *J. Chem. Soc.*, 1620 (1896)
94. A.Schmidt. *J. Prakt. Chem.*, **6**, 201 (1958)
95. P.Baumgarten. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 80 (1938)
96. D.Attwood, G.Stedman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 508 (1976)
97. M.N.Hughes, T.R.Lusty. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **13**, 37 (1977)
98. M.N.Hughes, T.R.Lusty, H.L.Walles. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 530 (1978)
99. M.W.Hughes, J.R.Lasty. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1175 (1976)
100. J.Houbel, C.Canis. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **255**, 708 (1962)
101. S.Teller-Pollon, J.Houbel. *Rev. Chim. Miner.*, **4**, 413 (1967)
102. T.Davis. *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 868 (1922)
103. T.Davis, A.Abrams. *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1043 (1925)
104. T.Davis, K.Blanchard. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1790 (1929)
105. X.Heming, L.Yumin, L.Yongfu. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **23**, 23 (1998)
106. J.J.Weigand. Ph.D. Thesis. Ludwic-Maximilian-University of München, 2005
107. R.A.Cox. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1743 (1997)
108. F.Dewhurst, A.Lamberton. *J. Chem. Soc. B*, 788 (1971)
109. G.W.Watt, R.C.Makosky. *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2599 (1954)
110. M.Syczewski, I.Ciśłowska-Glińska, H.Boniuk. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **23**, 155 (1998)
111. А.А.Лобанова, Р.Р.Сатаев, Н.И.Попов, С.Г.Ильясов. *Журн. орг. химии*, **36**, 188 (2000)
112. P.Goede, N.Wingborg, H.Bergman, N.V.Latypov. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **26**, 17 (2001)
113. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова, Н.И.Попов, Р.Р.Сатаев. *Журн. орг. химии*, **38**, 1793 (2002)
114. C.Ye, H.Gao, B.Twamley, J.M.Shreeve. *New J. Chem.*, **32**, 317 (2008)
115. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова, Е.А.Литвинова. В кн. *Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов. (Материалы Всерос. научно-практической конф.)*. Бийск, 1998. С. 119; *РЖХим.*, 01.18-19Н179 (2001)

116. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова. *Журн. орг. химии*, **38**, 1866 (2002)
117. А.А.Астратъев, Д.Н.Дашко, Л.Л.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **39**, 537 (2003)
118. M.L.Bonin, D.Bejan, L.Schutt, J.Hawari, N.J.Bunce. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1595 (2004)
119. V.K.Balakrishnan, A.Halas, J.Hawari. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1838 (2003)
120. J.Hawari, A.Halas, S.Beaudet, L.Paquet, G.Ampleman, S.Thiboutot. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 70 (2001)
121. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова. *Журн. общ. химии*, **75**, 130 (2005)
122. Л.Т.Еременко, В.В.Аракчеева, Г.В.Лагодзинская, Б.С.Федоров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2407 (1984)
123. H.Egsgaart, L.Carlsen, T.Weiske, D.Suelzle, H.Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 643 (1992)
124. Т.М.Нагиев, Р.Д.Садыков, П.С.Наги-заде. *Журн. физ. химии*, **53**, 1621 (1979)
125. К.В.Титова, Е.И.Колмакова, В.Я.Росоловский. *Журн. неорг. химии*, **23**, 1143 (1978)
126. J.N.Brönstead, K.Pedersen. *Z. Phys. Chem.*, **108**, 185 (1924)
127. J.N.Brönstead, K.Volqvartz. *Z. Phys. Chem.*, **155**, 211 (1931)
128. I.K.J.Tong, A.R.Olson. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3406 (1941)
129. C.V.King. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 144 (1938)
130. R.P.Bell, G.L.Wilson. *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 407 (1950)
131. C.H.Arrowsmith, A.J.Kresge, Y.C.Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 179 (1991)
132. A.J.Kresge, Y.C.Tang, A.Awwal, D.P.Onwood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 310 (1980)
133. C.H.Arrowsmith. Ph.D. Thesis. University of Toronto, 1986; *Diss. Abstr. Int. B*, **47**, 4159 (1987)
134. К.К.Калниньш. *Журн. прикл. химии*, **80**, 956 (2007)
135. R.A.Cox. *Can. J. Chem.*, **74**, 1779 (1996)
136. M.Eckert-Maksic, H.Maskill, I.Zrinski. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2147 (2001)
137. V.K.La Mer. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2552 (1939)
138. P.De Maria, A.Fini. *J. Solution Chem.*, **6**, 727 (1977)
139. G.C.Fettes, J.A.Kerr, F.McClure, J.S.Slater, C.Steel, A.F.Trotman-Dickenson. *J. Chem. Soc.*, 2811 (1957)
140. W.W.Carnie, P.M.Duncan, J.A.Kerr, K.Shannon, A.F.Trotman-Dickenson, J.A.White. *J. Chem. Soc.*, 3231 (1959)
141. D.D.Callander, W.D.Ferguson, G.C.Fettis, A.F.Trotman-Dickenson. *J. Chem. Soc.*, 3834 (1960)
142. E.F.Caldin, J.Peacock. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1217 (1955)
143. A.Voipio. *Suomen Kem. B*, **29**, 170 (1956)
144. L.P.Bell, G.M.Waand. *J. Chem. Soc.*, 2357 (1951)
145. B.Perlmutter-Hauman, M.A.Woitt. *Isr. J. Chem.*, **7**, 153 (1969)
146. M.N.Hughes, P.E.Wimblon. *Inorg. Chim. Acta*, **65**, 129 (1982)
147. А.А.Астратъев, Л.Л.Кузнецов, Б.В.Гидаспов. *Журн. орг. химии*, **33**, 182 (1997)
148. M.Attina, F.Cacace, E.Ciliberto, G.De Petris, F.Grandinetti, F.Pepi, A.Ricci. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12398 (1993)
149. J.Barrott, I.N.Denton, A.H.Lamberton. *J. Chem. Soc.*, 1998 (1953)
150. P.Bruck, A.H.Lamberton. *J. Chem. Soc.*, 4198 (1957)
151. R.A.Cox. *Can. J. Chem.*, **74**, 1774 (1996)
152. G.Petris, F.Peri. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 366 (1998)
153. A.C.Hopkinson, I.G.Csizmadia. *Theor. Chim. Acta*, **34**, 93 (1974)
154. W.J.Chute, O.C.Downing, A.F.Mc Kay, G.S.Myers, G.F.Wright. *Can. J. Res. B*, **27**, 218 (1949)
155. C.Castorina, J.R.Autera. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**, 170 (1965)
156. E.Aristoff, J.A.Graham, R.H.Meen, G.S.Myers, G.F.Wright. *Can. J. Res. B*, **27**, 531 (1949)
157. D.Woodcock. *J. Chem. Soc.*, 1635 (1949)
158. A.F.Mc Kay, H.H.Richmond, G.F.Wright. *Can. J. Res. B*, **27**, 402 (1949)
159. W.J.Chute, A.F.Mc Kay, R.H.Meen, G.S.Myers, G.F.Wright. *Can. J. Res. B*, **27**, 503 (1949)
160. A.H.Lamberton, C.Lindley, J.C.Speakman. *J. Chem. Soc.*, 1650 (1949)
161. Z.Fang, S.Wang, F.Li. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **23**, 317 (1998)
162. X.Zhao, E.J.Hintza, Y.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **88**, 801 (1988)
163. S.A.Shackelford, M.B.Coolidge, B.B.Goshgarian, B.A.Loving, R.N.Rogers, J.L.Janney, M.H.Ebinger. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3118 (1985)
164. C.F.Melius. *J. Phys. Colloq.*, **48**, 341 (1987)
165. M.Farber, R.D.Srivastava. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 307 (1979)
166. Ю.Шу, Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин. *Успехи химии*, **73**, 320 (2004)
167. Т.С.Пивина, Е.В.Сокерина, Д.Е.Лushnikov, А.А.Поролло, В.Р.Ившин. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **24**, 99 (1999)
168. Т.Петухова, А.Поролло, В.Королев, В.Ившин, Y.Surikova, Т.Пивина. In *The 33th Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 60/1
169. В.Л.Королев, Т.С.Пивина, А.А.Поролло, Т.В.Петухова, А.Б.Шереметев, В.П.Ившин. *Успехи химии*, **78**, 1022 (2009)
170. B.Suryanarayana, R.J.Graybuch, J.R.Autera. *Chem. Ind.*, 2177 (1967)
171. А.А.Лобанова, Н.И.Лукина, Н.И.Попов. В кн. *Техническая химия. От теории к практике. Т. 1. (Докл. междунар. конф.)*. Пермь, 2008. С. 283
172. А.Н.Гафаров, Г.Т.Шакирова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1939 (2009)
173. Z.Raszewski, M.Syczewski. *Propell. Explos. Pyrotech.*, **24**, 366 (1999)
174. М.А.Ищенко, В.Д.Николаев, А.А.Соколов. *Журн. орг. химии*, **33**, 1877 (1997)
175. С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова, Н.И.Попов, Р.Р.Сатаев. *Журн. орг. химии*, **38**, 1800 (2002)
176. Пат. 2198886 РФ; *РЖХим.*, 19H141 (2003)
177. Пат. 4338442 США; *РЖХим.*, 6H274П (1983)
178. X.M.Liu, X.H.Zhang. *Kogyo Kagaku*, **52**, 96 (1991)
179. J.W.Suggitt, G.S.Myers, G.F.Wright. *J. Org. Chem.*, **12**, 373 (1947)
180. J.C.Bottaro, P.E.Penwell, R.J.Schmitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9405 (1997)
181. Пат. 5976483 США; *Chem. Abstr.*, **126**, 227269 (1999)
182. F.Bernardi, F.Cacace, G.Petris, F.Pepi, I.Rossi. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1987 (1998)
183. К.В.Титова, Е.Н.Логина. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1781, (1995)
184. О.П.Шитов, А.П.Селезнев, В.А.Тартаковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1237 (1991)
185. K.I.Rezchikova, N.V.Grigor'eva, O.P.Shitov, V.A.Shljapochnikov. *Mendeleev Commun.*, 106 (1991)
186. M.E.Sitzmann, R.Gillardi, R.J.Butcher, W.M.Koppes, A.G.Stern, J.S.Thrasher, N.J.Trivedi, Z.Yang. *Inorg. Chem.*, **39**, 843 (2000)
187. J.Heinke. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **31**, 1395 (1898)
188. M.N.Hughes, M.Okolow-Zubkowska, H.L.Wallis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2009 (1981)
189. A.Calusaru. *Talanta*, **20**, 1334 (1973)
190. Z.Chen, T.P.Hamilton. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11026 (1999)
191. J.Guanzhi, J.Quan. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **12**, 1669 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 38015 (1991)
192. J.Soto, J.F.Arenas, J.C.Otero, D.Pelaez. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 8221 (2006)
193. G.A.Olah, R.Herges, K.Laali, G.A.Segal. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2054 (1986)
194. G.A.Olah, K.Laali, M.Farmia, J.Shih, D.P.Singh, K.O.Christe. *J. Org. Chem.*, **50**, 1338 (1985)

NITRAMIDE

A.A.Lobanova, S.G.II'yasov, G.V.Sakovich

Federal State Unitary Enterprise «Federal Research and Production Centre «Altai»

1, Ul. Sotsialisticheskaya, 659322 Biysk Altai Territory, Russian Federation, Fax +7(3854)31–1309

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch

of the Russian Academy of Sciences

1, Ul. Sotsialisticheskaya, 659322 Biysk Altai Territory, Russian Federation, Fax +7(3854)31–1309

The review is devoted to the first member of the nitramine homologous series, nitramide. The methods of synthesis, structure, and physical and chemical properties are considered.

Bibliography — 194 references.

Received 15th March 2010