

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 8

УДК 547.232 : 541.515

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*Г. М. Назин, Г. Б. Манелис и Ф. И. Дубовицкий*

Обсуждаются два механизма разложения нитросоединений: молекулярный, когда отщепляется молекула  $\text{HNO}_2$  и образуется соответствующий олефин, и свободно-радикальный, при котором реакция начинается с разрыва связи C—N. Изучение реакций первого типа представляет значительный интерес в свете общей теории процессов элиминирования в газовой фазе. Радикальный распад нитроалканов характеризуется высокими значениями предэкспоненциальных факторов. Энергия активации в этом случае равна энергии разрыва связи. Вторичные реакции практически не влияют на скорость радикального разложения гем-полинитроалканов, поэтому изучение кинетики распада может стать эффективным методом определения энергии разрыва связей C—N в этих соединениях.

Библиография — 48 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| I. Введение . . . . .                                | 1443 |
| II. Распад мононитросоединений . . . . .             | 1446 |
| 1. Нитрометан . . . . .                              | 1446 |
| 2. Нитроэтан, 1-нитропропан, 2-нитропропан . . . . . | 1450 |
| 3. Хлорпикрин . . . . .                              | 1456 |
| III. Полинитросоединения . . . . .                   | 1457 |
| 1. 2,2-Динитропропан . . . . .                       | 1458 |
| 2. Гексанитроэтан . . . . .                          | 1459 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

Начало исследования кинетики реакций термического разложения алифатических нитросоединений относится к середине 30-х годов, когда появилась первая статья, посвященная разложению нитрометана<sup>1</sup>, и было опубликовано несколько работ<sup>2,3</sup>, касающихся реакции термического распада хлорпикрина. Главными объектами дальнейших исследований стали мононитроалканы — нитрометан, нитроэтан, 1-нитропропан и 2-нитропропан, на долю которых приходится около трех четвертей всех выполненных к настоящему времени работ. Эти четыре соединения обстоятельно изучены разными авторами в период с 1950 по 1959 гг., и для них в основных чертах установлен механизм разложения. Значительно меньше внимания уделялось полинитросоединениям. Количественное изучение реакций разложения веществ этого класса начато в 1962 г. и выполнено только для двух соединений: 2,2-динитропропана<sup>4</sup> и гексанитроэтана<sup>5</sup>. Несмотря на сравнительно небольшое число изученных объектов и незавершенность некоторых работ, полученные результаты представляют значительный интерес для решения ряда научных и технических проблем и заслуживают тщательного рассмотрения.

Выяснение механизма разложения нитросоединений неразрывно связано с такими проблемами как определение энергии разрыва связи C—N (а также связей другого типа) в веществах различного строения, нахождение теплот образование свободных нитроалкильных радикалов, прев-

ТАБЛИЦА 1

## Некоторые сведения о реакциях разложения нитросоединений

| Соединение        | Интервал температур, °C | Условия разложения   | $E_{\text{акт.}}$ , ккал/моль | $\lg A$ ( $A$ , $\text{сек}^{-1}$ ) | Предполагаемый механизм   | Ссылки на литературу |
|-------------------|-------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------|
|                   |                         |  |                               |                                     |   | 1                    |
| 1                 | 2                       | 3  | 4                             | 5                                   | 6   | 7                    |
| Нитрометан        | 380—420                 | В статической системе  | 61,0                          | —                                   | $\text{CH}_3-\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$   | 1                    |
|                   | 310—440                 | То же,<br>$P_0=4-40$ мм<br>рт. ст.                                     | 42,8                          | 11,4                                | Разрыв связи C—N  | 9                    |
|                   | 380—430                 | То же,<br>$P_0=40-400$ мм<br>рт. ст.                                   | 53,6                          | 14,6                                | То же   | 10,11                |
|                   | 420—480                 | В струе *,<br>6—18 моль. %<br>в $\text{N}_2$                           | 50,0                          | 13,4                                | $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$   | 12,13                |
|                   | 447                     | То же, 0,04 мол.<br>% в He   | —                             | —                                   | Разрыв связи C—N  | 14                   |
|                   | 355                     | В статической системе,<br>$P_0=12,2-20$ атм                            | —                             | —                                   | $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + \text{O}$  | 15                   |
|                   | 342—340                 | То же, $P_0=40$ атм  | 49,2                          | 13,73                               | Разрыв связи C—N  | 16                   |
|                   | 430                     | В струе, в присутствии $\text{NO}_2$ и $\text{HNO}_3$                  | —                             | —                                   | То же   | 17                   |
|                   | 872—1187                | В ударной трубе  | 13±7                          | —                                   | Участие возбужденных состояний  | 18                   |
|                   | 220—245                 | В статической системе,<br>$P_0=36$ атм,<br>над $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 36,0                          | 11,0                                | Разрыв связи C—N или образование ацифомы  | 22                   |
| Нитроэтан         | 310—440                 | То же, 4—40 мм<br>рт. ст.  | 41,5                          | 11,53                               | Разрыв связи C—N  | 9                    |
|                   | 355—405                 | То же, 50—405 мм<br>рт. ст.  | 47,0                          | 13,0                                | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2$   | 19                   |
|                   | 430—485                 | В струе, 0,04—<br>—0,5 моль. %<br>в He                                 | 39,0                          | 11,0                                | Разрыв связи C—N  | 14                   |
|                   | 414—442                 | То же, 10% в $\text{N}_2$  | 41,4                          | 11,35                               | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2$   | 20                   |
|                   | 320—360                 | В статической системе  | 39,7                          | 10,83                               | То же   | 21                   |
|                   | 490—535                 | У струе, 10% в $\text{N}_2$  | 60,6                          | 17,56                               | Разрыв связи C—N  | 21                   |
|                   | 380—470                 | То же, 10% в $\text{N}_2$  | 40,2                          | 11,41                               | —   | 7                    |
| 1-нитропропан     | 210—440                 | В статической системе,<br>$P_0=4-40$ мм<br>рт. ст.                     | 41,5                          | 11,73                               | Разрыв связи C—N  | 9                    |
|                   | 350—440                 | То же  | 49,6                          | —                                   | Элиминирование $\text{HNO}_2$<br>Разрыв связи C—N<br>Перегруппировка<br>$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{NOOH}$ | 19                   |
|                   | 430—477                 | В струе  | 48,5                          | 13,30                               |   | 14                   |
|                   | 444—442                 | То же  | 47,7                          | 13,40                               |   | 20                   |
| 2-нитропропан     | 310—440                 | В статической системе,<br>$P_0=4-40$ мм<br>рт. ст.                     | 39,0                          | 11,34                               | Разрыв связи C—N  | 9                    |
|                   | 366—393                 | В струе, 10% в $\text{N}_2$  | 39,0                          | 11,00                               | Элиминирование $\text{HNO}_2$<br>То же  | 20                   |
|                   | 250—337                 | В статической системе  | 39,3                          | 11,05                               |   | 23                   |
| Хлорпикрин        | 138—170                 | То же<br>60—200 мм рт. ст.   | 37,67                         | 15,69                               | Перегруппировка<br>$\text{CCl}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO} + \text{ClNO}$   | 2                    |
|                   | —                       | —  | —                             | —                                   | $\text{CCl}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{NO} + \text{Cl}$  | 24                   |
|                   | —                       | —  | —                             | —                                   | Разрыв связи C—N  | 25                   |
| 2,2-динитропропан | 175—210                 | То же  | 50,5                          | 18,5                                | Разрыв связи C—N<br>и цепной процесс  | 4                    |

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

| Соединение      | Интервал темпера-тур, °C | Условия разложения             | <i>E</i> <sub>акт.</sub> , ккал/моль | <i>Ig A</i> (A, сек <sup>-1</sup> ) | Предполагаемый механизм  | Ссылки на лите-ратуру |
|-----------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------|
|                 |                          |                                | 4                                    | 5                                   |  |                       |
| 1               | 2                        | 3                              | 4                                    | 5                                   | 6  | 7                     |
| Гексани-троэтан | 60—100                   | Разложение в твердом состоянии | 38,9                                 | 18,6                                | Отщепление двух нитро-групп от одного или двух атомов углерода | 5                     |
|                 | —                        | То же **                       | 39,0                                 | 17,4                                |  |                       |
|                 | 60—100                   | Раствор в CCl <sub>4</sub>     | 37,8                                 | 18,5                                |  |                       |
|                 | 85—100                   | Раствор в <i>n</i> -гептане    | 28,0                                 | 13,0                                | Образование с растворителем комплексов с переносом заряда      |                       |
|                 | 85—100                   | Раствор в циклогексане         | 21,0                                 | 9,1                                 |  |                       |

\* Во всех опытах, выполненных струевым методом, общее давление составляло 1 атм.

\*\* Приведенное в <sup>6</sup> частное сообщение Розена.

ращение свободных радикалов в системах, содержащих NO и NO<sub>2</sub>, влияние агрегатного состояния и растворителей на radicalные реакции, топохимические процессы в молекулярных кристаллах, и с рядом других проблем, где реакции разложения нитросоединений могут выступать в качестве модельных. Ряд особенностей реакций распада нитросоединений, например возможность распада по двум конкурирующим механизмам — radicalному и молекулярному, — зависимость этих механизмов от строения молекулы и условий опыта, наличие высоких предэкспоненциальных факторов при radicalном распаде представляют несомненный интерес для теории мономолекулярных реакций.

К техническим проблемам, которые обусловливали практическую ценность изучения распада нитросоединений и в известной степени стимулировали эти работы, следует отнести прежде всего промышленный синтез мононитроалканов методом парофазного нитрования углеводородов двуокисью азота или азотной кислотой <sup>6, 7</sup>, а также возможность использования некоторых нитроалканов в качестве присадок к топливам для воздушно-реактивных и ракетных двигателей <sup>8</sup>.

Установление детального механизма разложения какого-либо нитросоединения с определением констант скоростей отдельных стадий имело бы определенное значение при рассмотрении вопросов теории горения однокомпонентных жидкых веществ.

Общее представление об условиях и результатах изучения реакций распада нитросоединений дают сведения, приведенные в табл. 1.

В дополнение к табл. 1 отметим, что распад всех веществ, кроме гексанитроэтана, изучен в газовой фазе, и во всех случаях реакции подчиняются закону первого порядка. Несмотря на простоту формально-кинетических закономерностей, нередко между результатами разных авторов по определению констант скоростей имеются серьезные расхождения, и для выбора надежных величин необходимо сопоставление всех данных. Еще в большей степени это относится к трактовке механизма разложения. Рассмотрение накопленного материала позволяет отметить некоторые общие закономерности, присущие реакциям распада нитросоединений, что, в свою очередь, помогает лучше понять механизм распада отдельных веществ.

В связи с вышесказанным в предлагаемом обзоре будут кратко рассмотрены все имеющиеся экспериментальные данные, обсуждены различные точки зрения на механизм распада нитросоединений и подчеркнуты проблемы, представляющие, на наш взгляд, наибольший интерес для дальнейших исследований.

## II. РАСПАД МОНОНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

## 1. Нитрометан

Тейлор и Веселовский, первыми исследовавшие кинетику термического разложения нитрометана<sup>1</sup>, установили, что в статических условиях при начальных давлениях паров  $P_0=27-198$  мм рт. ст. реакция подчиняется уравнению первого порядка и протекает гомогенно (увеличение отношения поверхности к объему реакционного сосуда в 6,3 раза не влияет на начальную скорость реакции). Из продуктов реакции путем разгонки была выделена небольшая фракция с т. кип. 84°, соответствующей точке кипения формальдоксима, изомера нитрозометана. На основании этого факта предполагалось, что первой стадией разложения нитрометана является отрыв кислорода от нитрогруппы



Однако при анализе экспериментальных данных Тейлора и Веселовского Коттреллом с сотр. было замечено<sup>11</sup>, что константа скорости разложения нитрометана зависит от давления, систематически уменьшаясь с уменьшением  $P_0$ . Предпринятое Коттреллом<sup>10, 11</sup> более тщательное изучение разложения нитрометана манометрическим методом показало, что реакция действительно протекает гомогенно, но константа скорости перестает зависеть от давления только при начальном давлении пара  $P_0 > 200$  мм рт. ст. В связи с этим следует критически относиться как к данным Тейлора и Веселовского, так и к данным Фрежака<sup>9</sup>, который определял энергию активации распада нитрометана и влияние постоянных газов на скорость этой реакции при  $P_0=4-40$  мм рт. ст.

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов (в мольных долях) на начальных стадиях разложения нитрометана при различных давлениях

| Продукт                          | 200—400 мм <sup>11</sup><br>(420°) | 153 мм <sup>16</sup><br>(418°) | 12,2 атм <sup>18</sup><br>(355°) | 16,8 атм <sup>15</sup><br>(355°) |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| CO <sub>2</sub>                  | 0,04                               | 0,07                           | 0,08                             | 0,20                             |
| CO                               | 0,31                               | 0,51                           | 0,47                             | 0,24                             |
| CH <sub>4</sub>                  | 0,32                               | 0,27                           | 0,19                             | 0,10                             |
| HCN                              | —                                  | 0,15                           | 0,35                             | 0,40                             |
| CH <sub>3</sub> CN               | —                                  | следы                          | 0,05                             | 0,01                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN | —                                  | —                              | 0,04                             | 0,01                             |
| CH <sub>2</sub> O                | —                                  | —                              | 0,06                             | 0,04                             |
| NO                               | 1,00                               | 0,56                           | 0,42                             | 0,54                             |
| N <sub>2</sub> O                 | 0,03                               | 0,02                           | 0,02                             | 0,04                             |
| N <sub>2</sub>                   | —                                  | 0,40                           | 0,04                             | 0,01                             |
| H <sub>2</sub> O                 | 0,61                               | 0,78                           | 1,01                             | 0,94                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 0,01—0,02                          | 0,02                           | —                                | —                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 0,01                               | —                              | —                                | —                                |

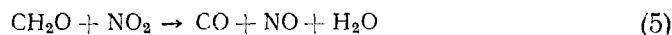
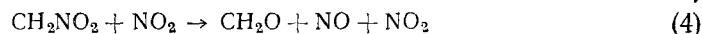
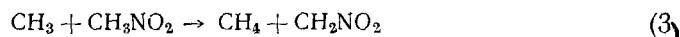
Найденная Коттреллом энергия активации 53,6 ккал/моль оказалась значительно меньше, чем у Тейлора (61 ккал/моль), и находится в хорошем согласии с определенной термохимически величиной энергии диссоциации связи C—N в CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>\*. Это явилось веским доводом в

\* В литературе имеются три значения для теплоты образования нитрометана в газовой фазе: 17,8<sup>26</sup>, 12,35<sup>27</sup> и 13,1<sup>28</sup> ккал/моль. Использование двух последних значений, полученных в более позднее время и, по-видимому, более точных, дает для D (C—N) соответственно величины 52,0 и 52,7 ккал/моль.

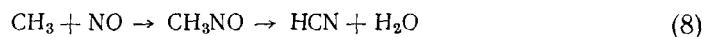
пользу механизма с первичным разрывом связи C—N. Сделанный Коттреллом<sup>11</sup> приближенный термохимический расчет показал, что  $D(\text{CH}_3\text{NO}-\text{O}) \geq 73$  ккал/моль (т. е. примерно такая же величина как  $D(\text{NO}-\text{O})$ , в силу чего реакция (1) представляется маловероятной).

С помощью различных методов (ИК и масс-спектроскопия, газовый химический анализ) был выполнен полуколичественный анализ продуктов разложения. Главными продуктами оказались  $\text{H}_2\text{O}$ , CO и  $\text{CH}_4$  (табл. 2). Кроме того, в небольших количествах были обнаружены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Исходя из полученных данных, Коттрелл предложил следующую схему разложения нитрометана<sup>11</sup>:

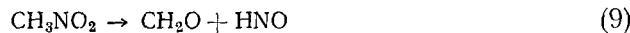


Отмечалась также возможность реакций



После работ Коттрелла Гилленбрандом и Килпатриком было изучено разложение нитрометана в струе<sup>12</sup>.

В качестве газа-носителя использовался азот, насыщенный парами воды. Этим приемом достигалось получение воспроизводимых результатов. Анализ нитрометана производили полярографически. В продуктах определяли формальдегид (гидроксиламиновым методом), метан, окись углерода и окись азота (адсорбционным газовым анализом). Скорость разложения в струе не зависит от изменения содержания нитрометана в пределах 0,06—0,18 м. д. Параметры уравнения Аррениуса близки к полученным Коттреллом (табл. 1). Однако в отличие от данных Коттрелла, в продуктах разложения было найдено большое количество формальдегида. Выход формальдегида на 1 моль нитрометана составлял на начальных стадиях при 420° 0,5 моля, а при 473° доходил до 0,9 моля. С ростом глубины превращения выход формальдегида уменьшается, достигая постоянного значения 0,4 моля при 473° и 0,2 моля при 420°. Так как по схеме Коттрелла, даже с учетом реакции (7), выход формальдегида не может быть выше 50%, Гилленбрандт и Килпатрик предположили, что реакция, по крайней мере частично, идет путем внутримолекулярной перегруппировки



Низкое содержание формальдегида в статических опытах Коттрелла они объяснили реакцией (5), которая при температурах выше 200° идет очень быстро<sup>29</sup>.

Выводы Гилленбрандта и Килпатрика были подвергнуты сомнению в работе Грея, Иоффе и Розелара<sup>14</sup>. Эти авторы, исследуя кинетику разложения нитрометана также в условиях струи (но при меньшей концентрации нитрометана в смеси) и определяя формальдегид по реакции с димедоном, нашли, что выход формальдегида является значительно

меньшим, чем в работе<sup>12</sup>. Например, при 447° и времени контакта 1,1 сек. (глубина превращения 13%) выход формальдегида составил 16%. Грэй считает, что в<sup>12</sup> имеется два источника ошибок при определении выхода формальдегида: 1) точность вычисления отношения  $[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{NO}_2]$  уменьшается с уменьшением глубины разложения; 2) возможно, что при анализе определялась сумма формальдегида и формальдоксима, получающегося при изомеризации нитрозометана.

Методом металлических зеркал Грэй установил, что при разложении нитрометана образуются активные свободные радикалы. Поэтому Грэй поддерживает точку зрения Коттрелла о радикальной природе распада нитрометана.

Образование нитрозометана (превращающегося в статических условиях в цианистый водород и воду) при разложении нитрометана было убедительно показано Мюллером<sup>15</sup>, изучившим реакцию распада при 355° в интервале давлений 12,2—20 атм. Реакцию изучали ампульным методом с масс-спектрометрическим анализом нитрометана и продуктов распада. Было найдено, что наряду с окисью азота и водой образуется цианистый водород, причем выход его растет с увеличением давления (табл. 2). Для сравнения с данными Коттрелла был проведен опыт при 418° и  $P_0=158$  мм рт. ст. Из табл. 2, в которой представлены эти результаты, видно, что наряду с продуктами, отмеченными Коттреллом ( $\text{CH}_4, \text{CO}, \text{NO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) в сравнительно больших количествах образуются цианистый водород и азот.

Для объяснения найденного большого выхода цианистого водорода Мюллер предположил, что распад нитрометана протекает не только по механизму Коттрелла, но частично по реакции (1), предложенной Тейлором; причем роль этой реакции возрастает с увеличением давления.

Такой вывод, однако, не был убедительным и подвергся критике в работе Маковки и Грюнвальда<sup>16</sup>. Применяя масс-спектрометрический метод анализа, эти авторы нашли, что при  $P_0 > 1$  атм скорость разложения нитрометана слабо зависит от давления, однако величина энергии активации, определенная при давлении 40 атм, хорошо согласуется с данными Коттрелла и Гилленбрандта (табл. 1). Была подтверждена зависимость выхода цианистого водорода от давления, кроме того, было показано, что его образованию способствует добавление к нитрометану окиси азота.

Все эти данные, по мнению Маковки и Грюнвальда, объясняются схемой Коттрелла, и образование цианистого водорода протекает по реакции (8). Первичная стадия этой реакции — образование нитрозометана — является тримолекулярной, скорость ее зависит от давления сильнее, чем скорости конкурирующих процессов (3) и (10)\*:



чем и объясняется повышение выхода цианистого водорода с увеличением давления.

Из рассмотренного материала видно, что схема Коттрелла дает удовлетворительное объяснение как наблюдаемой энергии активации, так и составу продуктов разложения. Поэтому в общих чертах она может считаться правильной.

Дополнительные сведения о вторичных процессах, протекающих при разложении нитрометана, можно получить при рассмотрении влияния добавок некоторых газов на скорость этой реакции.

\* Реакция (10) не учтена в схеме Коттрелла.

Было найдено<sup>15, 16</sup>, что добавление  $\text{NO}_2$  заметным образом тормозит разложение нитрометана. Этот факт объясняется обратимостью реакции (2). Как показано в работах<sup>30, 31</sup>, посвященных изучению реакции метильного радикала с двуокисью азота, это взаимодействие протекает двумя путями. Первый ведет к рекомбинации:



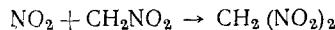
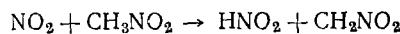
второй — к окислению по (10). При этом  $k_{10} \approx 2k_{11}$ <sup>30, 32</sup>. При разложении нитрометана метильный радикал помимо реакций с двуокисью азота претерпевает превращения по реакции (7) и возможно (3). Заметный выход метана, особенно при низких давлениях и на начальных стадиях, не позволяет исключить эту реакцию, хотя при значительных концентрациях двуокиси и окиси азота роль ее будет мала. Если принять, что метильный радикал расходуется только по реакциям (3), (6), (10) и (11), то для скорости распада нитрометана при условии стационарности концентрации метильного радикала получаем выражение

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{NO}_2] \left\{ 1 - \frac{k_{11} [\text{NO}_2] - k_3 [\text{CH}_3\text{NO}_2]}{(k_{10} + k_{11}) [\text{NO}_2] + k_7 [\text{NO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{NO}_2]} \right\} \quad (12)$$

При большом избытке двуокиси азота константа скорости равна  $k_2[1 - k_{11}/(k_{10} + k_{11})]$  и, если учесть, что  $k_{10} = 2k_{11}$ , можно ожидать падения скорости примерно на 30 %. На самом же деле добавление 36—37 % двуокиси азота снижает скорость разложения примерно вдвое<sup>16</sup>. Этот факт свидетельствует о наличии каких-то других реакций радикалов с нитрометаном, которые ингибируются добавками двуокиси азота. Следует отметить, что в работах, посвященных разложению нитрометана, совершенно не рассматривается возможность реакции (10) и судьба метоксильного радикала. Несомненно, что этот радикал образуется при разложении нитрометана и рекомбинация его с окисью и двуокисью азота при температурах опытов фактически не происходит. Возможно, что гибель метоксильного радикала происходит по реакциям



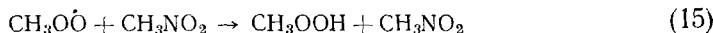
чем и объясняется отсутствие метилового спирта в продуктах разложения. Наблюдения, касающиеся тормозящего влияния двуокиси азота, сделаны при температурах не выше 355°, когда она не реагирует непосредственно с нитрометаном. При более высоких температурах наблюдается ускоряющее действие двуокиси азота. Так, Шай с сотр.<sup>17</sup>, изучая влияние двуокиси азота и азотной кислоты на разложение нитрометана при 430° и времени контакта 1—2 сек., установил, что оба вещества увеличивают скорость разложения, а при отношении концентраций  $\text{NO}_2 : \text{CH}_3\text{NO}_2 = 17 : 1$  наблюдается образование полинитросоединений. Эти факты объяснены реакциями



Согласно уравнению (12), добавление окиси азота к нитрометану должно ускорять разложение при  $k_{11}[\text{NO}_2] > k_3[\text{CH}_3\text{NO}_2]$  и уменьшать скорость при противоположном условии. Сделанные в<sup>11, 15, 16</sup> наблюдения показывают, что добавление окиси азота в количествах до 10 % к нитрометану не изменяет скорости, а при больших концентрациях окись азота тормозит распад. Этот факт можно оценить как подтверждение спра-

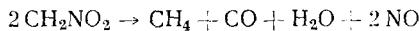
ведливости включения Коттреллом реакции (3) в схему распада нитрометана.

Исследования ряда авторов<sup>14, 15, 16</sup> показали, что добавление кислорода ускоряет разложение нитрометана. Например, при  $330^\circ$  и  $P_0 = 40$  атм добавка 8—35% кислорода увеличивает скорость разложения на 20—25%<sup>15</sup>. Прямая реакция кислорода с нитрометаном в этих условиях маловероятна, так как кислород в реакциях по связи С—Н менее активен, чем двуокись азота, для которой реакция с нитрометаном не наблюдается. Возможно, что кислород влияет на распад через радикал  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ , образующийся при реакции кислорода с метильным радикалом. Реакции этого радикала с окисью и двуокисью азота требуют энергии активации. Поэтому он существует сравнительно долго и может реагировать с нитрометаном:



Уменьшение выхода цианистого водорода, наблюдающееся при добавлении кислорода<sup>15</sup>, является косвенным доказательством реакции кислорода с метильными радикалами.

Разложение нитрометана при высоких температурах ( $872$ — $1157^\circ$ ) изучал Брэдли<sup>18</sup> с помощью метода ударной трубы. Реакцию проводили в смеси с аргоном (1:9) при давлениях 6—10 мм рт. ст. с анализом продуктов через каждые 10—20 сек. на время-пролетном масс-спектрометре. Стхиометрия реакции соответствует уравнению

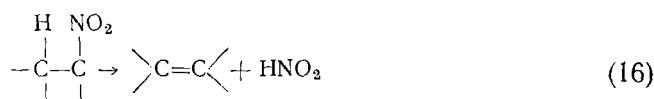


Выходы метилового спирта и формальдегида очень малы. Убыль нитрометана равна скорости образования продуктов. Во всем температурном интервале реакция подчиняется уравнению первого порядка, но энергия активации уменьшается с ростом температуры, равняясь в среднем  $13 \pm 7$  ккал/моль. Для объяснения этих фактов был предложен механизм, включающий два последовательных возбуждения молекулы нитрометана. Однако, прежде чем делать окончательный вывод о наличии принципиально новых путей распада нитрометана, необходимо убедиться, что опыты проведены в области независимости констант скоростей мономолекулярной реакции от давления.

Катализитическое разложение нитрометана на различных окислах описано в работах Маковки<sup>22, 33</sup>. Было установлено, что катализируют распад только окислы, имеющие основный характер. По-видимому, играет роль образование ациформы нитрометана в слоях адсорбированных на окислах. По катализитической активности соединения располагаются в ряд  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{ThO}_2 > \text{ZnO} > \text{MnO}_2 > \text{CaO} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{PbO} > \text{MgO} > \text{CdO} > \text{HgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{CeO}_2 > \text{SbO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{CrO}_3, \text{MoO}_3, \text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$  (последний не действует ниже  $350^\circ$ ). Наиболее подробно изучали распад нитрометана над окисью хрома<sup>22</sup>. Этот катализатор очень сильно изменяет как скорость распада (см. табл. 1), так и состав продуктов разложения, среди которых в больших количествах обнаруживается бикарбонат аммония.

## 2. Нитроэтан, 1-нитропропан, 2-нитропропан

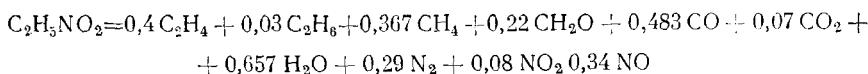
В отличие от нитрометана, разложение которого начинается с разрыва связи С—N, распад остальных изученных мононитроалканов протекает (по крайней мере при температурах до  $450^\circ$ ) по молекулярному механизму с отщеплением азотистой кислоты и образованием соответствующего олефина



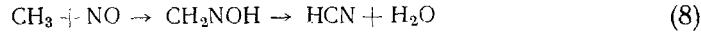
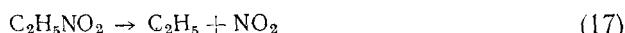
Этот механизм впервые предложил Коттрелл<sup>19</sup> при изучении разложения нитроэтана и 1-нитропропана в статических условиях. Используя манометрический метод, Коттрелл нашел, что разложение нитроэтана протекает по уравнению первого порядка и не зависит от давления при  $P_0 > 30$  мм рт. ст. Энергия активации ( $\sim 47$  ккал/моль) оказалась значительно ниже энергии диссоциации связи C—N в этом соединении (56 ккал/моль), которую можно оценить из термохимических данных<sup>26, 28</sup>. Методом ИК спектроскопии в продуктах реакции были найдены  $\text{CO}_2$  ( $\sim 18\%$ ),  $\text{NO}$  ( $\sim 45\%$ ) и  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $\sim 36\%$ ).

На основании этих данных Коттрелл и предложил реакцию (16), т. е. механизм, аналогичный молекулярному разложению галоидалканов<sup>34</sup>. Этот механизм оспаривал Грэй с сотр.<sup>14</sup>. Противоречие было разрешено в подробных работах Уайльда<sup>20, 21</sup>.

Грэй исследовал кинетику разложения нитроэтана в струе при температурах более высоких, чем в опытах Коттрелла (табл. 1). Содержание нитроэтана в гелии составляло  $4 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  м. д. Для наблюдения за реакцией использовалось полярографическое определение нитроэтана. В продуктах разложения определяли  $\text{CH}_2\text{O}$  (димедоном),  $\text{NO}_2$  (реактивом Грисса),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  (адсорбционный анализ). Массспектрометрическим методом обнаружены были  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ . По результатам анализа дано следующее суммарное уравнение разложения нитроэтана при  $477^\circ$ :



Греем была найдена энергия активации 39 ккал/моль, еще более низкая (и, как показали дальнейшие исследования, более правильная), чем у Коттрелла. Методом металлических зеркал Грэй установил, что разложение нитроэтана при температурах выше  $500^\circ$  сопровождается образованием свободных радикалов. В то же время искусственное введение метильного радикала (образующегося при распаде ди-*трит*-бутилперекиси) на сотни градусов снижает температуру разложения нитроэтана. Одним из главных продуктов при этом оказывается формальдегид. Под влиянием этих фактов Грэй предложил следующую схему распада нитроэтана



Образование этилена объясняется реакцией



и частичным протеканием процесса (16).

Кроме того, Грэй допускает реакцию метильных радикалов с нитроэтаном, что, по его мнению, приводит к низкой величине энергии активации.

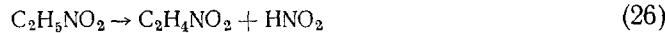
Подробное исследование разложения нитроэтана в струе и в статических условиях выполнено Уайльдом<sup>20, 21</sup>. В первом случае использовалась методика, аналогичная применявшейся Гилленбрандтом для нитрометана<sup>12</sup>. При общем давлении 750 мм рт. ст. скорость разложения не зависит от состава смеси  $C_2H_5NO_2 - N_2$ . Нитроэтан, уксусный и муравьиный альдегиды определяли полярографически, этилен и окись азота — химическими методами. Было показано, что главными продуктами (в интервале температур 414—442°) являются этилен и окись азота. Обнаружены были также цианистый водород, вода, небольшие количества двуокиси азота, а при 442° — метан и окись углерода. Расхождение с данными Коттрелла объяснено тем, что цианистый водород, формальдегид и ацетальдегид в статических условиях разлагаются и окисляются, давая, в частности, двуокись углерода. Энергия активации, определенная для температур 412—442°, составляла  $41,4 \pm 1,1$  ккал. Включение точки при 453° давало со значительно большей ошибкой величину  $46,8 \pm 3$  ккал.

Уайльд изучал также разложение нитроэтана в статических условиях при более низких температурах (см. табл. 1) с анализом нитроэтана методом ИКС. Температурное изменение констант скоростей, полученных как в статических, так и в струевых опытах (до 442°), хорошо описывается одним уравнением Аррениуса  $k = 10^{10, 83} \exp(-39700/RT)$  сек<sup>-1</sup> с энергией активации, фактически равной величине, определенной Греем. Такая же энергия активации найдена Гайзелером и Рейнгардтом<sup>7</sup> в условиях струи в интервале 380—470°.

Уайльд считает, что большой выход этилена в сочетании с низкой энергией активации можно объяснить только в рамках молекулярного механизма Коттрелла, который (по крайней мере до 450°) является преобладающим путем распада нитроэтана. Действительно, ни одна из схем, включающая первичный распад нитроэтана по связи C—N с последующим образованием этилена по реакции



или



не может объяснить низкую энергию активации.

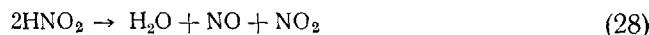
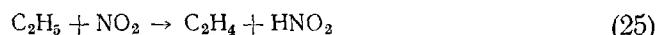
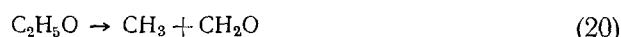
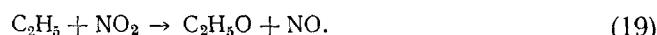
Пониженное значение предэкспоненциального фактора ( $\sim 10^{11}$  сек.<sup>-1</sup>) также хорошо согласуется с этим механизмом, поскольку наиболее частой причиной пониженных предэкспоненциальных факторов является<sup>35, 36</sup> образование циклического переходного состояния, в котором оказываются заторможенными одна или несколько внутренних вращательных степеней свободы.

Наличие свободных радикалов, наблюдавшихся Греем при температурах выше 500°, образование таких продуктов как  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $H_2CN$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и  $CO_2$  не может быть объяснено без привлечения свободно-радикальных процессов. Поэтому Уайльд допускает, что часть нитроэтана распадается по радикальному механизму (схема Грэя), доля которого возрастает при повышении температуры. Из данных Уайльда следовало, что распад по связи C—N начинает существенно влиять на общую скорость разложения при температурах  $\sim 450^\circ$ . Следовательно,

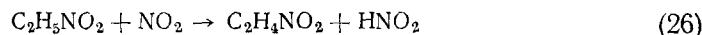
при температурах выше  $450^{\circ}$  должна происходить смена механизма разложения нитроэтана.

Для проверки этого вывода Уайльд исследовал разложение нитроэтана при  $490-525^{\circ}$  в струевых условиях при временах контакта  $0,1-1$  сек.<sup>21</sup>. Несмотря на невысокую точность опытов, было установлено, что реакция подчиняется уравнению первого порядка и энергия активации равна  $60,6 \pm 5$  ккал, т. е. близка к энергии диссоциации связи C—N в нитроэтане. Качественно были найдены те же продукты, которые наблюдались и при низких температурах: этилен, окись азота и формальдегид.

Уайльд считает, что высокая энергия активации может быть объяснена как в рамках нецепного радикального распада



так и цепным процессом



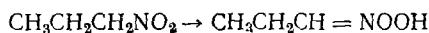
который в случае квадратичного обрыва цепи (бимолекулярный распад двуокиси азота или реакции двуокиси азота с этиленом) должен иметь энергию активации  $\sim 50-55$  ккал/моль.

Установленное на опыте высокое значение предэкспоненциального фактора  $A$  ( $10^{17} \pm 1$  сек.<sup>-1</sup>) лучше согласуется с нецепным механизмом. Смена молекулярного пути распада на радикальный, идущий с большей энергией активации, неизбежно предполагает наличие высоких значений  $A$  для стадии (17). Этот вывод может быть легко согласован с теорией<sup>35-37</sup>, если признать, что в нитроэтане вращение вокруг связи C—N является заторможенным. Многочисленные примеры показывают, что высокие предэкспоненциальные факторы в мономолекулярных реакциях наблюдаются в тех случаях, когда в исходном состоянии молекулы имеется заторможенное внутреннее вращательное движение, которое освобождается при образовании переходного комплекса. В тех случаях, когда делался расчет (распад  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), было показано, что одна только замена крутильных колебаний на свободное внутреннее вращение не может дать наблюдаемого на опыте увеличения энтропии активации, и необходимо предполагать существенную роль других типов движения (сильное ослабление деформационных колебаний или даже свободное трехмерное вращение радикалов в активированной молекуле). Нитроэтан, по-видимому, не является исключением из общей закономерности, и наличие высокого предэкспоненциального фактора при его распаде представляется вполне естественным.

Аналогичным образом повышенных значений  $A$  можно ожидать для реакций радикального распада любых нитросоединений, имеющих заторможенное вращение вокруг связи C—N.

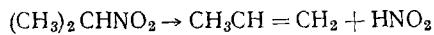
Возможная разница в 5—6 порядков между предэкспоненциальными факторами молекулярного и радикального распадов обеспечивает последнему успешную конкуренцию при 400—450° даже в том случае, если энергия активации будет на 15—20 ккал больше, чем при молекулярном отщеплении. В связи с этим заслуживает внимания более тщательное изучение разложения нитроэтана и других мононитросоединений при высоких температурах, обеспечивающих преобладание радикального механизма.

Разложение 1- и 2-нитропропанов при температурах ниже 450° проходит так же, как и в случае нитроэтана, по молекулярному механизму<sup>20</sup>. Главными продуктами являются пропилен и окись азота. Энергия активации распада 2-нитропропана 39 ккал, и предэкспоненциальный фактор имеет пониженное значение 10<sup>11</sup> сек<sup>-1</sup>. 1-Нитропропан характеризуется более высокой энергией активации (табл. 1) и нормальным значением предэкспонента. Последний факт заставил Уайльда отказаться от механизма простого молекулярного отщепления. Вместо него он выдвинул гипотезу о первичной перегруппировке нитропропана с образованием ацифрымы

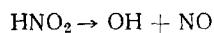


которая и является активной частицей при распаде. Такое объяснение, в свою очередь, представляется маловероятным и, таким образом, вопрос об отличии предэкспоненциального фактора 1-нитропропана от соответствующих значений для нитроэтана и 2-нитропропана остается невыясненным.

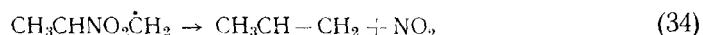
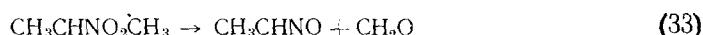
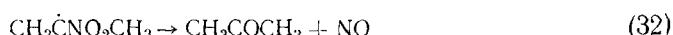
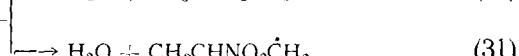
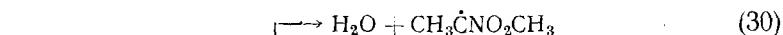
2-Нитропропан был изучен более подробно, чем 1-нитропропан. Скорость распада этого вещества определялась тремя способами — в статических условиях по выходу пропилена<sup>23</sup> и по изменению общего давления<sup>9</sup>, а также в струе по расходу самого 2-нитропропана<sup>20</sup>. Все три метода дали одинаковый результат (табл. 1). Полный анализ продуктов разложения, выполненный Смитом и Калвертом<sup>23</sup> с помощью масс-спектрометрического метода и газо-жидкостной хроматографии, показал значительную роль побочных процессов в этой реакции. При глубине разложения от 4 до 55% было найдено, что пропилен, окись азота и вода образуются приблизительно в эквивалентных количествах и составляют 65—75% от общего количества продуктов. Ацетон, ацетонитрил и формальдегид 25—15%, различные нитропарафины, углеводороды, окись и двуокись углерода ~10%. Добавление пропилена не влияет, а добавление окиси азота повышает скорость разложения и изменяет состав продуктов (выход нитропарафинов и ацетонитрила увеличивается). Добавление двуокиси азота при 250° не влияет на скорость разложения. Увеличение отношения S/V в 100 раз (путем набивки сосуда стеклянной ватой) приводит к значительному увеличению скорости и росту выходов ацетона, ацетонитрила и воды. Отношение C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO практически не зависит от условий опыта. Выход пропилена не меняется при добавлении окиси азота и самого пропилена, а также от изменения S/V. Эти факты свидетельствуют об образовании пропилена по реакции



Что касается других углеродсодержащих продуктов, то их происхождение объяснено протеканием побочных реакций, возникающих из-за появления гидроксильного радикала.



(29)



Отношение  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$  увеличивается с ростом температуры, так как реакция (31) имеет более высокую энергию активации, чем (30).

Слабым местом приведенной выше схемы является реакция (29). Распад азотистой кислоты по (29) требует энергии активации 48 ккал/моль и, по-видимому, не может конкурировать с реакцией (28). Кроме того, предположение, что распад азотистой кислоты инициирует побочные процессы при молекулярном разложении нитроалканов, не может объяснить двух особенностей—влияния поверхности на скорость и сравнительно большой выход продуктов радикального происхождения при низких температурах,—отличающих 2-нитропропан от нитроэтана и 1-нитропропана.

Возможно, что при разложении 2-нитропропана, в силу его значительной кислотности, существенную роль играют процессы (распад ионизированной формы и взаимодействие с окисью азота), идущие в слоях, адсорбированных на поверхности.

В связи с молекулярным механизмом разложения мононитроалканов заслуживает внимания рассмотрение этих реакций с точки зрения общих теоретических представлений о реакциях элиминирования в газовой фазе. Наиболее существенным достижением в этой области является создание понятия о квазигетеролитических реакциях в газовой фазе<sup>34, 38</sup>. Было показано<sup>34</sup>, что в ряде газофазных реакций отщепления наблюдается точно такое же влияние заместителей на скорость, как в ионных реакциях элиминирования или замещения, идущих в полярных растворителях. Отсюда был сделан вывод, что переходное состояние таких газофазных реакций имеет полярный характер и внутренняя подача электронов является главным фактором, определяющим скорость распада. По величине и направлению действия заместителей выделено 2 типа квазигетеролитических реакций. Реакции первого типа, к которым относится элиминирование галогенводородов из алкилгалогенидов, сходны с жидкофазными реакциями *S*n1 и *E*1; реакции второго типа, представленные элиминированием олефинов из сложных эфиров и простых алкилвиниловых эфиров, аналогичны реакциям *E*2. Судя по величине относительных скоростей (табл. 3) распад мононитроалканов, по крайней мере в количественном отношении, сильно отличается от других реакций элиминирования в газовой фазе. Тем не менее, с точки зрения полярного характера этих реакций можно качественно объяснить ход изменения энергии активации в ряду  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ : 39,7, 47,7 и 39,0 ккал соответственно. Величина потенциального барьера реакций отщепления  $\text{HNO}_2$  из нитроалканов  $\varepsilon_a = E - Q$  (*E* — энергия активации, *Q* — тепловой эффект процесса) изменяется симбатно с такими свойствами как кислотность или химический сдвиг  $\alpha$ -протонов в спектрах ЯМР (табл. 4), т. е. отражает

ТАБЛИЦА 3

Относительные скорости реакций элиминирования в газовой фазе<sup>34</sup>

| R                               | RCI | RBr | RNO <sub>2</sub> <sup>*</sup> | ROAc | HCO <sub>2</sub> R | ROCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> |
|---------------------------------|-----|-----|-------------------------------|------|--------------------|-----------------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 1   | 1   | 1                             | 1    | 1                  | 1                                 |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 3,9 | 3,3 | 0,5                           | —    | —                  | —                                 |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 223 | 280 | 2,8                           | 26   | 20                 | 17                                |

\* Для интрапропанов скорости рассчитаны по данным Уайльда<sup>20</sup>. Температуры сравнения выбраны так же, как в<sup>34</sup> для алкилгалогенидов.

ТАБЛИЦА 4

Корреляция величин E и ε<sub>0</sub> с изменением кислотности и химического сдвига α-атома водорода

| Формула   | E, ккал/моль <sup>20</sup> | Q*, ккал/моль | ε <sub>0</sub> , ккал/моль | pK                  | Химический сдвиг α-H (в единицах τ) <sup>42</sup> |
|---|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------------|---|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>   | 41,4                       | 16,1          | 25,3                       | 8,49 <sup>39</sup>  | 5,62  |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> | 47,7                       | 14,6          | 33,1                       | 8,98 <sup>40</sup>  | 5,70  |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> | 39,0                       | 18,8          | 20,2                       | 7,675 <sup>39</sup> | 5,42  |

\* Данные для расчета взяты из работ<sup>26,28</sup>.

реальное изменение распределения электронной плотности в молекуле\*.

Ограниченностю данных не позволяет сделать более определенных заключений о природе молекулярного распада мононитроалканов, несомненно, однако, что эти вещества, будучи сравнительно удобными для экспериментального изучения и обладая большим разнообразием структур, заслуживают внимания как модельные соединения для изучения реакций элиминирования в газовой фазе.

## 3. Хлорпикрин

Первое качественное наблюдение за разложением хлорпикрина CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> сделано в 1919 году Гарднером и Фоксом<sup>43</sup>: при кипячении (112°) хлорпикрин медленно разлагается на фосген и нитрозилхлорид. В 1935 г. Радулеску и Замфиреску<sup>3</sup>, применяя метод титрования хлорпикрина перманганатом, установили первый порядок реакции разложения и определили константы скоростей при 130—160°. Позже<sup>23</sup> по этим данным была оценена энергия активации 40 ккал/моль.

Стиси и Смит в своем подробном исследовании распада хлорпикрина<sup>23</sup> установили с помощью манометрического метода, что реакция протекает гомогенно и не зависит от P<sub>0</sub> в пределах 60—200 мм рт. ст. Продуктами распада являются фосген, хлористый нитрозил, хлор и окись азота, причем три последних соединения находятся в количествах, близких к равновесному. Исходя из этих данных был предложен механизм распада, включающий внутримолекулярную перегруппировку

\* Взаимодействие двуокиси азота с алкильным остатком, по-видимому, не ограничивается только индукционным механизмом. На это указывают, например, тонкие эффекты в изменении кислотности моно- и динитроалканов<sup>39—41</sup>.

Нетрудно убедиться, что в рядах RX, где X=Cl или Br (и взаимодействие X с R чисто индукционное), наблюдается линейная зависимость между ε<sub>0</sub> и индукционной константой σ\* Тафта группы R.



Поскольку, однако, равновесие (38) устанавливается медленно (при разложении хлорпикрина на 50% разлагается 1% хлористого нитрозила при 160°), для объяснения наблюдаемого состава продуктов было предположено, что в стадии (37) образуется активированная молекула  $\text{NOCl}^*$ , которая немедленно распадается на NO и Cl.

Аналогичный механизм с первичным распадом хлорпикрина на фосген, хлор и окись азота предлагался в работе Ашмора и Норриша<sup>24</sup>.

В 1955 г. Грей<sup>25</sup> высказал мнение, что распад хлорпикрина происходит по свободнорадикальному механизму, и первой стадией является разрыв связи C—N.

Схема Грея:



находится в согласии со всеми экспериментальными данными. Низкое значение энергии диссоциации связи C—N, величина которой, согласно схеме, равна энергии активации распада, можно приписать влиянию трех атомов хлора<sup>25</sup>. Известно<sup>44</sup>, что в производных метана введение электроотрицательного заместителя, как правило, снижает прочность связей. Этот вывод косвенно подтверждается также уменьшением силовой постоянной и частоты колебания связи C—N в хлорпикрине по сравнению с нитрометаном (842 и 917  $\text{cm}^{-1}$  соответственно<sup>45</sup>)..

Наиболее убедительное доказательство радикального механизма распада хлорпикрина дает аномально высокая величина его предэкспоненциального фактора (табл. 1). Только в рамках радикального распада этот факт находит естественное объяснение (см. стр. 1453). При перегруппировках, включающих циклическое переходное состояние, предэкспоненциальный фактор может иметь только нормальное или пониженное значение.

Таким образом, замена атомов водорода в нитрометане на хлор приводит к существенному понижению прочности связи C—N и соответственно к очень сильному увеличению скорости распада. Механизм первой стадии при этом остается без изменения, однако вторичные реакции в случае хлорпикрина значительно проще и не затрагивают исходного соединения.

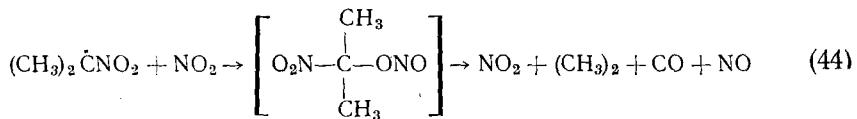
### III. ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Два изученных полинитросоединения (ПНС) — 2,2-динитропропан (ДНП)<sup>4</sup> и гексанитроэтан (ГНЭ)<sup>5</sup> сильно отличаются друг от друга по строению, скоростям разложения и условиям, при которых были изучены их реакции распада. Для этих веществ предложены совершенно разные механизмы: разрыв связи C—N и цепной процесс — для ДНП, образование бирадикалов — для ГНЭ. Здесь, однако, повторяется ситуация, аналогичная случаю с хлорпикрином. При ближайшем рассмотрении становится почти несомненным, что оба вещества имеют одинаковый механизм и распадаются нецепным радикальным путем с первичным разрывом связи C—N. При этом энергия активация равна  $D(\text{C—N})$

### 1. 2,2-Динитропропан

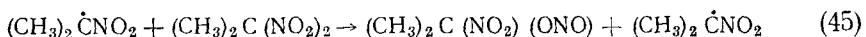
Разложение ДНП изучено Флоурноем<sup>4</sup> при 175—210° ампульным методом с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения. Начальными продуктами являются три вещества: ацетон, окись и двуокись азота, которые образуются в эквивалентных количествах. При увеличении глубины разложения концентрация двуокиси азота быстро уменьшается, что объясняется ее реакцией с ацетоном, и появляются окись и двуокись углерода и вода. (Быстрое окисление ацетона посредством двуокиси азота при температурах выше 100° было показано в специальных опытах). На глубине 2,3% разложения выход двуокиси азота составлял 75 мол. % от ДНП, а на глубине 7,6% уже почти весь азот продуктов находился в окиси азота. Разложение ДНП протекает гомогенно, природа поверхности не влияет на реакцию. Константа скорости первого порядка равна  $3,2 \cdot 10^{18} \exp(-50500/RT)$  сек<sup>-1</sup>.

Флоурной считает, что разложение ДНП начинается с разрыва связи C—N, прочность которой должна быть меньше, чем у мононитросоединений. Образующийся в первой стадии 2-нитропропильный радикал превращается в ацетон, либо при взаимодействии с NO<sub>2</sub> с промежуточным образованием нитронитрита



либо внутримолекулярно по (32), как это допускают Смит и Калверт (см. стр. 1455). Прямая мономолекулярная перегруппировка ДНП в нитронитрит, по мнению Флоурной, невозможна из-за стерических препятствий.

Для объяснения высокого предэкспоненциального фактора Флоурной предположил, что параллельно с (44) идет реакция 2-нитропропильного радикала непосредственно с ДНП



и, таким образом, осуществляется цепной распад последнего. Однако в свете современной теории, позволяющей объяснить высокие значения  $A$  в рамках механизма с разрывом одиночной связи (как это имеет место для нитроэтана и хлорпикрина) предположение о цепях излишне. Реакция (45), по-видимому, термонейтральна [ $D(C-NO_2) \approx D(C-ONO)$ <sup>25</sup>], и ее энергия активации должна быть не менее 10 ккал/моль. Неизвестно, может ли гибнуть 2-нитропропильный радикал при встрече с окисью азота, но на начальных стадиях, когда имеется значительная концентрация двуокиси азота, реакция (45) не может конкурировать с (44), и протекание цепного процесса представляется невозможным.

Отметим, что большой выход ацетона позволяет исключить молекулярный путь распада ДНП. Таким образом, переход от моно- к гем-динитроалканам сопровождается сменой механизма. Эндотермичность реакции отщепления азотистой кислоты при переходе от 2-нитропропана к ДНП может только уменьшаться и если даже допустить, что энергия активации молекулярного распада на 15 ккал/моль меньше, чем прочность связи C—N (и радикальный механизм осуществляется только благодаря высокой энтропии активации), то  $E \geq 35$  ккал/моль и величина  $\epsilon_0$  (см. стр. 1455) будет больше или равна  $\epsilon_0$  для 2-нитропропана. Ослабление связи C—N и большая подвижность β-атома водорода в гем-динитросоединениях<sup>46</sup> должны способствовать уменьшению  $\epsilon_0$ . Поскольку этого не происходит, можно предположить, что падение элект-

ронной плотности на нитрогруппах оказывает противоположное влияние и компенсирует два первых эффекта. Дальнейшие возможности для выяснения вопроса о конкуренции молекулярного и радикального механизмов может дать изучение реакций разложения нитроалканов типа  $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  и  $\text{RCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ .

## 2. Гексанитроэтан

ГНЭ является сильным окислителем и реагирует с органическими соединениями почти всех классов<sup>47</sup>. Исключение составляют углеводороды с разветвленными цепями и вещества с большим содержанием галогенов. Количественное изучение реакции разложения проведено<sup>5</sup> для твердого ГНЭ и для разбавленных растворов  $[(2-4) \cdot 10^{-2}$  моль/л] в четыреххлористом углероде, хлороформе, перфторкеросине, *n*-гептане и циклогексане. Наблюдение за реакцией осуществлялось тремя способами: по изменению интенсивности полос поглощения в ИК спектрах при 6,10 и 6,17  $\mu$ , по выходу окиси и двуокиси азота, определяемому титрометрическим методом, и манометрически по увеличению давления продуктов распада. Все три метода дают одинаковые результаты. Данные по скоростям распада приведены в табл. 1 и 5.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение констант скоростей ( $\text{сек}^{-1}$ ) распада ГНЭ в твердом состоянии и в растворах

| <i>t</i> , °C | Растворитель         |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|               | без растворителя     | без растворителя*    | $\text{CCl}_4$       | $\text{CHCl}_3$      | перфторкеросин       | <i>n</i> -гептан     | циклогексан          |
| 85            | $6,41 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-7}$    | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | $2,43 \cdot 10^{-5}$ | —                    | $7,35 \cdot 10^{-5}$ | $1,53 \cdot 10^{-4}$ |
| 100           | $6,79 \cdot 10^{-5}$ | $3,55 \cdot 10^{-6}$ | $2,22 \cdot 10^{-4}$ | —                    | $2,03 \cdot 10^{-4}$ | $3,46 \cdot 10^{-4}$ | $5,68 \cdot 10^{-4}$ |

\* Приведенное в<sup>5</sup> частице сообщение Розена.

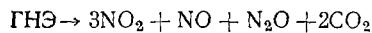
Совпадение скоростей разложения в четыреххлористом углероде, хлороформе и перфторкеросине свидетельствует об инертности этих растворителей по отношению к ГНЭ. Таким образом, активационные параметры, найденные в четыреххлористом углероде, характеризуют мономолекулярный распад ГНЭ. Значительно быстрее (и с меньшей энергией активации), чем в инертных растворителях, протекает распад в *n*-гептане и циклогексане. Этот результат объясняется образованием между ГНЭ и растворителем нестабильных молекулярных соединений типа комплексов с переносом заряда. Несомненно, что алифатические ПНС обладают электроноакцепторными свойствами, сила которых растет с насыщением молекулы нитрогруппами. Идея о реакции комплексообразования как первой стадии взаимодействия с различными донорами может сыграть важную роль при изучении совместимости ПНС с другими веществами.

Разложение ГНЭ в твердом состоянии протекает медленнее, чем в инертных растворителях. Отношение констант  $k_{\text{раст}}/k_{\text{тв}}$  при 85°, согласно<sup>5</sup>, равно 3,5; по другим данным значительно больше — 56 (см. табл. 5). Следует отметить, что точность определения  $k_{\text{тв}}$  в работе<sup>5</sup> вызывает некоторое сомнение. Так, авторы этой работы пишут, что разложение ГНЭ в твердом состоянии подчиняется уравнению первого порядка. Известно, однако, что для топохимических реакций никогда не выполнялся закон первого порядка, и реакция обязательно сопровождается ускорением<sup>48</sup>. В работе<sup>5</sup> не приводятся сведения о кинетике начальной стадии распада ГНЭ. Возможно, что именно на этом этапе происходит ускорение реакции, и величины  $k_{\text{тв}}$ , соответствующие начальным скоростям, будут меньше вычисленных в<sup>5</sup>. Другой причиной рас-

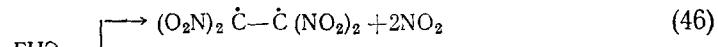
хождения имеющихся данных может быть разница в физическом состоянии и чистоте образцов ГНЭ. Совпадение энергии активации при разложении ГНЭ в инертных растворителях и твердом состоянии позволяет предположить (по аналогии с другими случаями<sup>48</sup> распада твердых органических веществ), что распад ГНЭ протекает в местах сильного нарушения идеальной решетки кристалла (поверхности микроблоков, различного рода дефекты), и скорость реакции зависит от доли молекул, находящихся на этих участках.

Как отмечается в<sup>5</sup>, сам ГНЭ представляет собой прекрасную модель для исследования закономерностей реакций термического разложения молекулярных кристаллов. Распад ГНЭ протекает с заметной скоростью в области температур, далеких от точки плавления, и не сопровождается образованием жидкой фазы и конденсированных продуктов, которые могли бы влиять на реакцию, растворяя ГНЭ или образуя новую кристаллическую фазу.

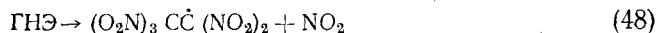
Конечными продуктами распада ГНЭ являются окислы азота и углерода. Их состав приблизительно соответствует уравнению



а скорость образования равна скорости распада ГНЭ. Отсутствие сведений о строении промежуточных продуктов не позволяет судить о вторичных реакциях, в результате которых разрушается молекула ГНЭ. В качестве возможных первичных стадий распада предлагались два процесса, включающие одновременный отрыв двух нитрогрупп



поскольку распадом молекулы на три частицы можно было объяснить высокие значения энтропии активации. Однако реакции (46) и (47) не менее чем на 10 ккал/моль эндотермичнее простого разрыва одиночной связи



и протекание их возможно только в случае значительно большего (по крайней мере на 4 порядка) предэкспоненциального множителя. Все это позволяет рассматривать реакцию (48) как наиболее вероятный первичный акт распада ГНЭ. Окончательное решение вопроса возможно только при изучении и сопоставлении реакций разложения других ПНС и определении энергий связи C—N в полинитропроизводных метана и этана.

Сама проблема нахождения энергий разрыва связей C—N в алифатических ПНС имеет реальную перспективу решения при изучении реакций термического разложения и делает желательным проведение дальнейших работ по выяснению механизма разложения типичных представителей ПНС различного строения. В экспериментальном отношении изучение этих реакций, по-видимому, не должно представлять большого труда, поскольку можно ожидать, что характерные признаки процессов распада общие для ДНП и ГНЭ: сочетание сравнительно низких энергий активации с высокими предэкспоненциальными множителями, и как следствие этого, невысокие температуры разложения, при которых находящиеся в продуктах окись и двуокись азота не взаимодействуют с исходными соединениями, не ингибируют цепные процессы, обеспечивая мономолекулярность процесса даже в статических условиях, быстрая вторичных реакций и возможность применения манометрического метода, — сохраняется и для других нитросоединений с геминальным расположением нитрогрупп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Taylor, V. Vesselovský, J. Phys. Chem., **39**, 1095 (1935).
  2. E. W. R. Steacie, W. Mc. F. Smith, J. Chem. Phys., **6**, 145 (1938).
  3. Radulescu, Zamfirescu, Bull. Soc. Chem. Romania, **17**, 87 (1935).
  4. J. M. Flourey, J. Chem. Phys., **36**, 1107 (1962).
  5. H. P. Marshall, F. G. Borgardt, P. Noble, J. Phys. Chem., **69**, 25 (1965).
  6. А. В. Топчиев, Избр. труды, кн. I. Нитрование. «Наука», М., 1965.
  7. G. Geisele, H. Reinhardt, Ztschr. Electrochem., **61**, 296 (1957).
  8. Я. М. Паушкин, Химический состав и свойства реактивных топлив. Изд-во АН СССР, М., 1958.
  9. C. Frejacques, C. r., **231**, 1061 (1950).
  10. T. Cottrell, T. Reid, J. Cher. Phys., **18**, 1306 (1950).
  11. T. Cottrell, T. Graham, T. Reid, Trans. Faraday Soc., **47**, 584 (1951).
  12. J. Hillenbrandt, M. L. Kilpatrick, J. Chem. Phys., **21**, 525 (1953).
  13. J. Hillenbrandt, M. L. Kilpatrick, Там же, **19**, 381 (1951).
  14. P. Gray, A. D. Ioffe, L. Roselaar, Trans. Faraday Soc., **51** (1951).
  15. K. H. Müller, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3459 (1955).
  16. A. Makovsky, T. B. Gruenwald, Trans. Faraday Soc., **55**, 952 (1959).
  17. G. Schay, I. Giber, I. Tomas, D. Soos, Magyar. Kem. Folyóirat, **65**, 351 (1959).
  18. I. N. Bradley, Trans. Faraday Soc., **57**, 1750 (1961).
  19. T. Cottrell, T. Graham, T. Reid, Там же, **47**, 1089 (1951).
  20. K. Wilde, Ind. Eng. Chem., **48**, 769 (1956).
  21. K. Wilde, J. Phys. Chem., **61**, 385 (1957).
  22. A. Hermoni, T. B. Gruenwald, 81th Symp. on Combustion, N. Y., Reinhold Publishing Corp., 1962, стр. 1084.
  23. T. E. Smith, I. G. Calvert, J. Phys. Chem., **63**, 1305 (1959).
  24. P. G. Ashmore, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **A204**, 34 (1950).
  25. P. Gray, Trans. Faraday Soc., **51**, 1367 (1955).
  26. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, United States GVT Office.
  27. D. E. Holecomb, C. L. Dorsey, Ind. Eng. Chem., **41**, 2788 (1949).
  28. R. Cassi другие, J. Chem. Soc., **1958**, 958.
  29. F. H. Pollard, P. M. Wyatt, Trans. Faraday Soc., **45**, 760 (1949).
  30. L. Phillips, R. Shaw, Tenth Symp. (international) on Combustion, Pittsburgh, Pennsylvania, The Combustion Inst., 1965.
  31. И. В. Пацевич, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, ДАН, **123**, 696 (1959).
  32. В. Я. Штерн, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции. «Наука», М., 1966, 286.
  33. A. Makovsky, L. Lenyi, Chem. Rev., **58**, 627 (1958).
  34. А. Маккол, в сб. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 289.
  35. B. G. Gowenlock, Quart. Rev., **14**, 133 (1960).
  36. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964, стр. 231.
  37. Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Мир», М., 1964.
  38. С. У. Бенсон, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 13.
  39. D. Tigrull, S. H. Magon, J. Am. Chem. Soc., **65**, 212 (1943).
  40. G. W. Wheland, I. Fagg, Там же, **65**, 1433 (1943).
  41. С. С. Новиков, В. М. Беликов, А. А. Файнзильберг, Л. В. Ершова, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 598.
  42. W. Norman, L. Stefanik, T. Urbanski, M. Witkowski, J. Am. Chem. Soc., **86**, 544 (1964).
  43. Gardner, Fox, J. Chem. Soc. (London), **115**, 1188 (1919).
  44. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
  45. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1953**, 2525.
  46. А. В. Кессених, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Радиоспектроскопические и квантовомеханические методы в структурных исследованиях. Сб. статей, «Наука», М., 1967, стр. 194.
  47. F. G. Borgardt, J. A. Gallagher, C. J. Hoffmann, P. Noble, мл., W. Reed, AIAA J., **1963**, N 1, 395.
  48. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., 1961, стр. 235.
- Институт химической физики  
АН СССР