

УДК 541.127 : 547.232 : 547.547 : 547.879

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N-НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Дубовицкий Ф. И., Корсунский Б. Л.

Обобщены данные по кинетике термического разложения N-нитросоединений и в первую очередь нитроаминов. Проанализированы современные представления о механизме этой реакции и сделан вывод, что наиболее обоснованным можно считать радикальный нецепной механизм с разрывом связи N—NO₂ в лимитирующей стадии. Систематизированы кинетические параметры термического разложения N-нитросоединений. Обсуждена роль фазового состояния веществ в кинетике их распада. Рассмотрены перспективы дальнейших исследований.

Библиография — 108 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1828
II. Разложение в газовой фазе	1828
III. Разложение в жидкой фазе	1833
IV. Разложение при температурах ниже температуры плавления	1857
V. Заключение	1867

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема термической устойчивости нитросоединений тесно связана с запросами промышленности взрывчатых веществ. Молекулы нитросоединений содержат относительно непрочные химические связи, что обуславливает их повышенную реакционную способность (и, как следствие, опасность обращения с ними в условиях хранения и технологических операций).

В течение длительного времени оценки термостойкости нитросоединений носили, как правило, эмпирический характер, хотя еще в 20-х годах делались попытки кинетического исследования термического разложения [1, 2]. Однако лишь с созданием в 1931 г. Института химической физики АН СССР начались систематические кинетические исследования, которые выделили проблему термического разложения нитросоединений в самостоятельное научное направление, имеющее и обширное практическое применение. Значительную роль в становлении этого направления сыграли С. З. Рогинский, А. Я. Апин, К. К. Андреев [3—5]. Итоги первых лет исследования кинетики термического разложения нитросоединений были подведены Н. Н. Семеновым в монографии [6].

Настоящий обзор посвящен кинетике термического разложения N-нитросоединений — веществ, к числу которых принадлежат такие хорошо известные взрывчатые вещества, как гексоген, октоген, тетрил, дина. До сих пор обзорных статей по этому вопросу опубликовано не было.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

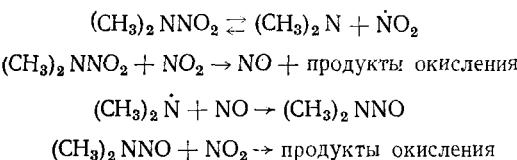
Термическое разложение нитросоединений включает очень много стадий и детальный механизм распада подавляющего большинства этих веществ остается невыясненным; усилия исследователей до сих пор сосредоточивались на выявлении и кинетическом описании первичных лими-

тирующих стадий реакций, тем более что термостойкость нитросоединений определяется в основном этими стадиями.

Необычайной сложностью механизма пиролиза нитросоединений обусловлен тот факт, что первые попытки изучения этих реакций проводились в относительно простых условиях — в газовой фазе, когда процесс не осложнен влиянием окружающей среды, а вклад вторичных реакций сведен к минимуму. Первым попытку подобного исследования предпринял Флоурной [7] применительно к N-нитродиметиламину, а затем были изучены и другие N-нитродиалкиламины.

Полученные результаты сводятся в основном к следующему.

N-Нитродиалкиламины в газовой фазе распадаются с небольшим са-моускорением. В этом отношении они отличаются от большинства нитро-соединений других классов: нитроэфиров, алифатических и ароматиче-ских нитросоединений, которые в газовой фазе распадаются мономоле-кулярно, т. е. процесс лимитируется лишь одной стадией. Первичным ак-том распада нитроаминов следует считать гомолитический разрыв свя-зи N — NO₂, поскольку оказалось, что энергия диссоциации этой связи в пределах ошибки опыта совпадает с энергией активации реакции [8—11]. Важным моментом в трактовке механизма газофазного термо-лиза нитроаминов является анализ продуктов распада N-нитродиметил-амина [7], при котором было обнаружено, что с большим выходом (0,8 моля на моль исходного вещества) образуется N-нитрозодиметиламин. В общих чертах схему распада N-нитродиалкиламинов в газовой фазе на примере N-нитродиметиламина можно представить следующим обра-зом:



В этой схеме обращает на себя внимание обратимость первой стадии распада, которая доказана опытами по введению в реакционную систе-му веществ, способных быстро взаимодействовать с двуокисью азота (с образованием неактивных продуктов) и тем самым выводить ее из реакционной сферы. Оказалось [9, 12], что эти добавки (например фор-мальдегид) ускоряют разложение, но лишь до определенного предела: при достижении некоторой концентрации добавленного вещества (со-ответствующей полному удалению NO₂ из реакционной сферы) дальней-шее его введение уже не влияет на кинетику процесса.

Установление факта обратимости первой стадии распада нитроами-нов позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, подтверждается высказанное ранее утверждение об относительно невысокой химической активности диалкилазотных радикалов. Во-вторых, хорошо известно, что один из распространенных способов стабилизации нитросоединений состоит в использовании в качестве ингибиторов веществ, способных лег-ко реагировать с окислами азота. Однако из сказанного выше следует, что подобные добавки по отношению к нитроаминам могут вызвать пря-мо противоположные эффекты.

Интересной чертой приведенного выше механизма является склон-ность нитроаминов к окислению двуокисью азота, характерная не только для N-нитродиалкиламинов, но и для N-нитроаминов вообще. Посколь-ку нитросоединения других классов в большинстве случаев столь легко не взаимодействуют с NO₂, можно предположить (хотя реакции нитро-

ТАБЛИЦА 1

Активационные параметры термического разложения N-нитродиалкиламинов в газовой фазе *

Соединение	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ с}^{-1}$	Ссылки
N-Нитродиметиламин	180—240	38,9	$10^{13,7}$	[9]
N-Нитродиэтиламин	180—240	41,6	$10^{15,1}$	[12]
N-Нитропиперидин	200—240	42,1	$10^{14,8}$	[12]
N-Нитроморфорлин	210—245	38,9	$10^{13,6}$	[12]

* Обозначения: ΔT — интервал температур, при которых проводились измерения, E_a — энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель.

аминов с двуокисью азота никогда не изучались), что реакционным центром в молекуле нитроамина является аминный атом азота, атакуемый атомом кислорода молекулы NO_2 .

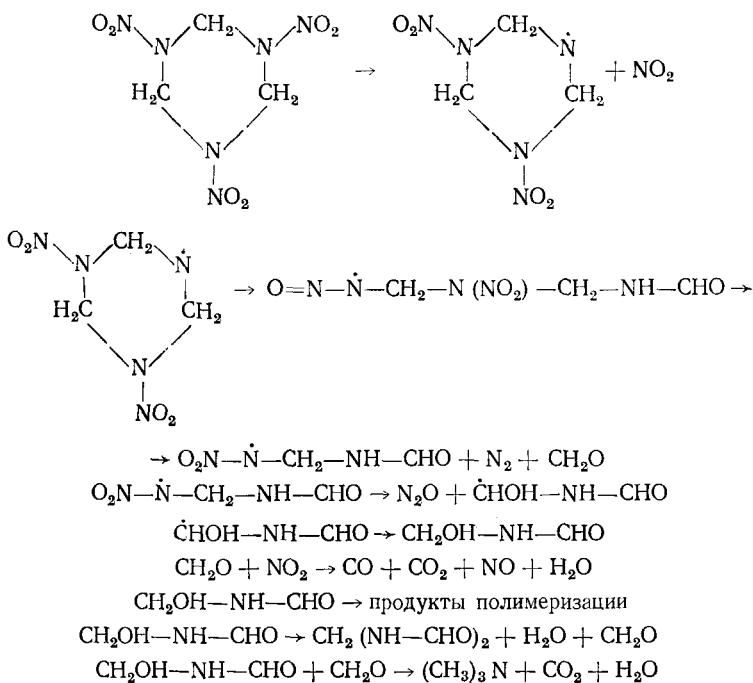
В табл. 1 приведены активационные параметры первой стадии (разрыв связи $\text{N}—\text{NO}_2$) процесса термического разложения N-нитродиалкиламинов.

Ограниченностю экспериментального материала не позволяет провести корреляционный анализ данных по кинетике разложения N-нитродиалкиламинов. Однако, как видно из табл. 1, для распада всех этих веществ характерны весьма близкие активационные параметры. Поскольку, как отмечено выше, энергия активации в пределах ошибки опыта равна энергии диссоциации связи $\text{N}—\text{NO}_2$, то можно легко рассчитать энталпии образования диалкилазотных радикалов на основе данных об энталпиях образования соответствующих N-нитросоединений. Именно так была рассчитана энталпия образования диэтилазотного радикала, равная 19,8 ккал/моль [12].

В ряде работ изучалось газофазное разложение циклических нитроаминов — гексогена (1, 3, 5-тринитро-1, 3, 5-триазациклогексана) и октогена (1, 3, 5, 7-тетранитро-1, 3, 5, 7-тетраазациклооктана). Эти вещества обладают низкой летучестью, и давления их насыщенных паров при температурах, удобных для кинетических измерений, весьма малы. Тем не менее в условиях разложения этих соединений в конденсированной фазе (жидкой или твердой) некоторая их часть все же испаряется, и, как показали специальные опыты [13—17], газофазный процесс может вносить вклад, порой весьма существенный, в суммарную скорость разложения.

Для понимания механизма газофазного разложения циклических нитроаминов весьма важным явилось обнаружение промежуточного образования двуокиси азота [14, 16, 18], что естественно трактовать с позиций рассмотренного выше для N-нитродиалкиламинов механизма, когда первой стадией реакции является разрыв связи $\text{N}—\text{NO}_2$. Такой вывод, в частности, делается в [14, 17]. Кроме двуокиси азота, в продуктах разложения гексогена обнаружены азот, окись и закись азота, окись и двуокись углерода, вода, формальдегид, цианистый водород, аммиак, муравьиная кислота, метилолформамид, 1,2-дигидро-симм-триазин, нитрат триметиламина, полимер состава $(\text{CH}_2\text{N}—\text{CHO})_n$ [13, 14, 16, 18]. Помимо указанных веществ, в работе [18] масс-спектрометрически обнаружены и другие соединения, но их однозначной идентификации не осуществлено (напомним, что во всех упомянутых выше работах разложение проводилось в условиях одновременного протекания реакции в газовой и конденсированной фазах).

В [17] предложена следующая схема газофазного разложения гексогена:



Эта схема находится в хорошем согласии с составом продуктов пиролиза, однако не может считаться строго доказанной. В частности, в работе [18] отмечена возможность разрушения цикла в первой стадии реакции с образованием формальдегида. Впрочем, в этой работе детальная схема реакции не приведена и, кроме того, отсутствует четкое разграничение между процессами в газовой и конденсированной фазах.

Если все же исходить из механизма с разрывом связи $\text{N}-\text{NO}_2$ как наиболее вероятного для газофазного пиролиза, следовало ожидать близости активационных параметров разложения гексогена и рассмотренных выше N-нитродиалкиламинов (см. табл. 1). Между тем для гексогена в [15] приводятся значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, равные 34,1 ккал/моль и $3,14 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а в [19, 20]—30,0 ккал/моль и $10^{14,7} \text{ с}^{-1}$ соответственно. В настоящее время пока трудно объяснить расхождение в этих величинах и их заметное отличие от параметров пиролиза N-нитродиалкиламинов. Следует сделать лишь два замечания. В работах по исследованию газофазного пиролиза гексогена не указано, исключается ли гетерогенный вклад (под действием стенок реакционного сосуда) в кинетику реакции. Кроме того, особенность метода, примененного в [15] (разложение изучалось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии), состояла в том, что кинетика разложения гексогена в газовой фазе измерялась на последних ступенях реакции, после 96,5%-ного превращения, т. е. в присутствии большого количества продуктов разложения, влияние которых на гексоген специально не изучалось.

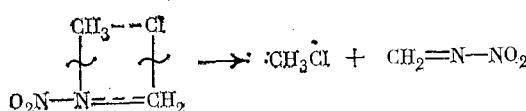
Определенную ясность в рассматриваемый вопрос вносит работа [21], в которой энергия активации и предэкспоненциальный множитель для газофазного разложения гексогена найдены равными 35,0 ккал/моль и $10^{13,5} \text{ с}^{-1}$ соответственно, т. е. практически такими же, как и в [15].

В то же время в [21] было установлено, что реакция ингибируется окисью азота, на основании чего можно предположить, что приведенные выше значения активационных параметров характеризуют не просто первичный акт распада, а некоторую совокупность реакций, включая вторичные. Для ингибионного распада гексогена энергия активации равна 40,4 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель $10^{15,58} \text{ с}^{-1}$ [21]. Эти величины находятся в прекрасном согласии с данными, приведенными в табл. 1, и их можно рассматривать как веский довод в пользу механизма газофазного пиролиза гексогена, включающего в качестве первичной стадии разрыв связи $\text{N} - \text{NO}_2$.

В [22] на основе литературных данных подробно проанализированы возможные схемы распада октогена и сделан вывод, что первичным актом реакции вероятнее всего является гомолитический разрыв связи $\text{N} - \text{NO}_2$. Для этой стадии энергия активации и предэкспоненциальный множитель оценены равными 46,2 ккал/моль и $10^{16,2} \text{ с}^{-1}$. По нашему мнению, эти величины следует рассматривать лишь как ориентировочные, ибо при их оценке авторы [22] вынуждены были пользоваться неочевидными допущениями. Так, при определении энергии диссоциации связи $\text{N} - \text{NO}_2$ в октогене за основу были приняты данные для N -нитродиметиламина, а при расчете предэкспоненциального множителя — данные для нитрометана и четырехокиси азота. В [19, 20] приводятся совершенно иные параметры для газофазного пиролиза октогена — 32,0 ккал/моль и $10^{13,4} \text{ с}^{-1}$. Как и в случае гексогена, мы затрудняемся объяснить столь сильный разброс данных разных авторов.

В заключение уместно упомянуть краткую работу [23], в которой высказана интересная идея о том, что кинетика термического разложения нитроаминов должна зависеть от геометрической конфигурации нитроаминной группы: как показал анализ экспериментальных данных, если эта группа плоская (нитродиалкиламины и др.), активационные параметры должны составлять 40,9 ккал/моль и $10^{14,1} \text{ с}^{-1}$, а когда пирамидальная (гексоген и др.) — 37,8 ккал/моль и $10^{14,1} \text{ с}^{-1}$. Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения и, в частности, проведения квантовохимических расчетов.

До сих пор мы рассматривали термическое разложение веществ, молекулы которых не содержат других реакционноспособных функциональных групп, кроме нитроаминных. В связи с этим заслуживает упоминания работа [24] по исследованию пиролиза N -нитро- N -метил- N -(хлорметил)амина, $\text{CH}_3\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$. Оказалось, что введение атома хлора в молекулу N -нитродиметиламина существенно понижает термостойкость и приводит к существенному изменению кинетического закона процесса термолиза: он протекает с ярко выраженным самоускорением и подчиняется закону автокаталитических реакций. На реакцию заметно влияют добавки окиси азота и инертных газов (азота, неона), что позволило авторам [24] высказать предположение о наличии в процессе цепных стадий. Существенным оказалось обнаружение в продуктах разложения метилхлорида и хлористого водорода. Последний, как показали специальные опыты, является автокатализатором процесса. Что же касается метилхлорида, то он, возможно, образуется в первичной мономолекулярной стадии реакции, включающей образование циклического активированного комплекса:



Такое предположение подтверждается низким значением предэкспоненциального множителя первой стадии реакции, равным $10^{10.5} \text{ с}^{-1}$; энергия активации этой стадии равна 30,7 ккал/моль.

III. РАЗЛОЖЕНИЕ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В настоящее время еще очень далеко до создания общей кинетической картины жидкофазного разложения нитроаминов. Более того, нет ни одного представителя этого класса веществ, механизм разложения которого в жидкой фазе можно было бы считать надежно установленным, хотя количество выполненных на эту тему работ, исчисляется десятками. В связи с этим представляется целесообразным рассматривать имеющиеся данные по кинетике жидкофазного разложения для каждого вещества в отдельности.

1. Гексоген

Термическое разложение гексогена (1, 3, 5-тринитро-1, 3, 5-триазациклогексан, т. пл. 205° С) в последние годы изучалось особенно интенсивно, хотя пионерские работы Робертсона [25, 26] были выполнены еще в сороковых годах. В сущности все исследования, направленные на выявление механизма и измерение термостойкости гексогена (это, впрочем, относится не только к гексогену, но ко всем нитросоединениям), осуществлялись в двух основных направлениях: анализ продуктов распада и измерение кинетических параметров. К сожалению, ни один из этих подходов, несмотря на безусловную их полезность, не позволяет однозначно трактовать механизм реакции, главным образом потому, что кинетические исследования дают информацию лишь о лимитирующих стадиях процесса, да и то для не очень сложных молекул, в то время как конечные продукты чаще всего образуются в результате многообразных вторичных реакций. Поэтому следует ожидать, что дальнейший прогресс в рассматриваемой области будет связан с использованием современных методов идентификации и изучения реакционноспособных промежуточных продуктов (ЭПР, химическая поляризация ядер, спиновые ловушки).

Вернемся, однако, к нынешнему состоянию вопроса. В цитированных выше работах [25, 26] зафиксировано образование NO, N₂O, N₂, H₂, CO, CO₂, воды, формальдегида. В качестве примера в табл. 2 приведен количественный состав продуктов распада. В несколько ином соотношении эти продукты образуются при проведении разложения в растворах дициклогексилфталата и тринитротолуола.

Весьма важной представляется работа [14], в которой, как уже упоминалось выше, впервые была зарегистрирована двуокись азота: в отличие от веществ, фигурирующих в табл. 2, она может быть и первичным продуктом реакции. В последующие годы были обнаружены и другие продукты реакции: цианистый водород [14], метилолформальдегид [16],

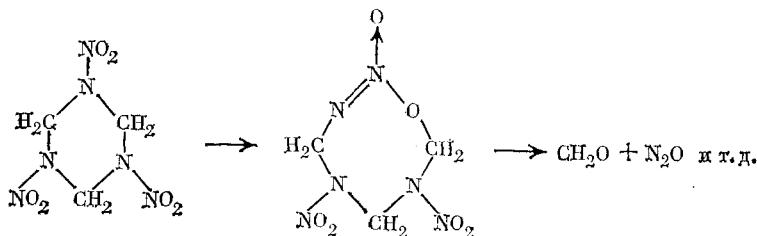
ТАБЛИЦА 2

Продукты жидкофазного разложения гексогена (в молях на моль гексогена) [26]

Температура	NO	N ₂ O	N ₂	H ₂	CO	CO ₂
225° С	0,54	0,98	1,16	0,09	0,40	0,48
267° С	0,75	0,76	1,03	0,06	0,29	0,44

муравьиная кислота, аммиак, нитрат триметиламина [17], 1, 2-дигидро-симв-триазин, винилнитроамин (пик в масс-спектре с $m/e=88$, которому приписаны следующие структуры: $(\text{CH}_2)_2\text{NNO}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHNHNO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NNO}_2$) [18], а также ряд других веществ, для которых на основе масс-спектров предложены эмпирические формулы: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$, $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_4$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2$, $\text{CH}_2\text{N}_3\text{O}_4$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ [27] (мы вынуждены здесь несколько повториться; как отмечалось выше, в большинстве случаев разложение изучалось в двухфазных условиях, когда одновременно идут газофазная и жидкокомбинированная реакции).

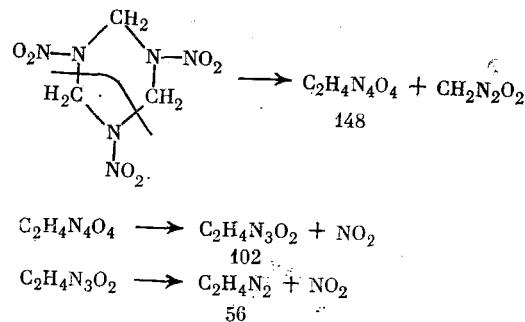
Первые соображения о механизме жидкокомбинированного разложения гексогена были высказаны Робертсоном [26] (см. также [14]):



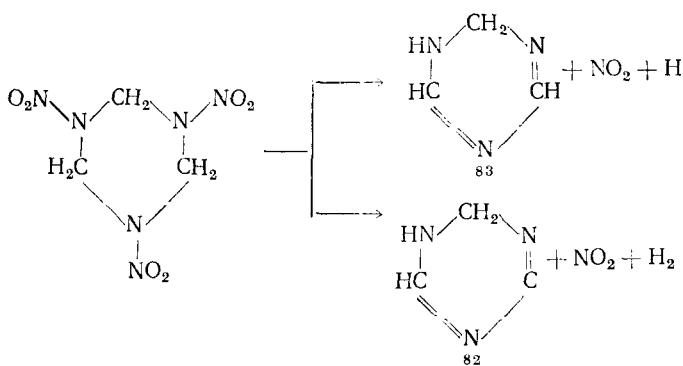
Эта схема естественным образом объясняет образование формальдегида и закиси азота, а поскольку двуокись азота не была найдена, исключалась возможность разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ в первой стадии реакции.

Как уже говорилось, последующие исследования [14, 18, 27] позволили зафиксировать образование NO_2 . В то же время авторы работы [14] отметили, что при изменении объема реакционного сосуда и навески исходного вещества кинетическое поведение двуокиси азота, с одной стороны, и закиси азота и двуокиси углерода — с другой, существенно различно. На этом основании они сделали вывод, что указанные продукты образуются в разных условиях: двуокись азота — при газофазном разложении, а закись азота и двуокись углерода — при жидкокомбинированном.

В [27] возможные схемы разложения гексогена рассмотрены на основе данных по масс-спектрометрическому анализу продуктов. Одна из схем также предусматривает расщепление цикла (цифры под формулами соответствуют массам ионов, обнаруженных в масс-спектре):



В то же время авторы [27] допускают механизм разложения с отщеплением двуокиси азота без разрушения цикла:



Заметим, что подобная схема предложена также в [18] на основании обнаружения 1,2-дигидро-*симм*-триазина, хотя в этой работе разложение гексогена рассматривалось лишь в газовой и твердой фазах.

Прежде чем обсудить различные соображения о механизме жидкокристаллического разложения гексогена, обратимся к данным по кинетике этой реакции. Качественно термическая устойчивость гексогена оценена методом дифференциального термического анализа [28]; первое кинетическое исследование выполнено Робертсоном [26], показавшим, что реакция следует уравнению первого порядка, и измерившим ее кинетические параметры. Однако в последующих работах получены иные данные. Так, в [29] найдено, что в интервале степеней превращения 10—80% порядок реакции равен 1,36. Еще более сложная картина наблюдалась в [15]: при степенях превращения 20,7—77% порядок реакции составил 0,84, далее резко упал, а после 96,5%-ного превращения возрос до 0,94. Такое сложное поведение частично можно объяснить отмеченной выше двухфазностью процесса, но, вероятнее всего, важнейшим фактором здесь является сложность самой реакции, так что изменения экспериментальных условий приводят к заметным изменениям кинетического поведения. В связи с этим можно также упомянуть мнение авторов работы [30] об автокаталитичности термического разложения гексогена.

В табл. 3 приведены активационные параметры жидкофазного разложения гексогена. Видно, что, если не считать данных работы [31], результаты разных авторов неплохо согласуются между собой. Что же касается данных [31], то следует отметить, что приведенные в этой работе результаты исследования других веществ также заметно отличаются от других литературных данных. Кроме того, в [31] не указан температурный интервал измерений, и поэтому не очень ясно, действительно ли изучался расплав гексогена (то же можно сказать об измерениях в неизотермическом режиме в работе [34]).

Термическое разложение жидкого гексогена носит, очевидно, сложный характер и сопровождается образованием реакционноспособных промежуточных продуктов, обусловливающих протекание разнообразных вторичных процессов. Поэтому вполне естественным представляется исследование разложения в растворе, когда би- и тримолекулярные вторичные реакции замедлены по сравнению с мономолекулярным разложением исходного вещества.

Оказалось [26, 35], что в отличие от расплава в разбавленном растворе реакция идет с заметным самоускорением; по мере роста температуры индукционный период уменьшается и выше 250°С совсем исчезает. В растворе реакция протекает медленнее, чем в расплаве. Актив-

ТАБЛИЦА 3

Активационные параметры термического разложения гексогена в расплаве *

Метод исследования	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ с}^{-1}$	Ссылки
Манометрия	213—299	47,5 \pm 2,0	$10^{18,5}$	[26]
ДСК	—	67,4 \pm 3,0	—	[31]
ДТА	—	—	$10^{18,2}$	[32]
ГХ	—	48,7	$1,7 \cdot 10^{19}$	[14]
ДСК	206—252	48,2—53,0 **	$(10^{18,8}—10^{20,8} **)$	[29]
ДСК	210—261	45,2 \pm 0,4	—	[33]
ДСК	—	43,1	$2,44 \cdot 10^{16}$	[15]
ДСК (изотермический режим)	204—225	41 \pm 1	—	[34]
ДСК (нейзотермический режим)	—	42 \pm 3	—	[34]

* Обозначения: ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, ДТА — дифференциальный термический анализ, ГХ — газовая хроматография.

** В зависимости от выбора расчетной формулы.

ТАБЛИЦА 4

Активационные параметры термического разложения гексогена в растворе

Растворитель	$c^*, \%$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ с}^{-1}$	Ссылки
Дициклогексилфталат	2—5	201—280	41,0	$10^{15,46}$	[26]
Тротил	2—5	194,5—281	41,5	$10^{15,55}$	[26]
Конвалекс-10 **	20	—	48,4	—	[31]
Тротил	—	166—184	36,9 \pm 2,9	$10^{13,9 \pm 1,4}$	[36]
Бензофенон	—	—	37,8	$10^{14,5}$	[36]
<i>m</i> -Динитробензол	—	160—200	39,7	$10^{14,3}$	[35]

* c — концентрация раствора.

** Полифениловый эфир.

ационные параметры термического разложения гексогена в растворе, измеренные по начальным участкам кинетических кривых в предположении, что на этих участках выполняется уравнение первого порядка, приведены в табл. 4; видно, что, за исключением работы [31], наблюдается хорошее соответствие данных разных авторов. В работе [36] самоускорения при термическом разложении гексогена не наблюдалось, а в течение всего процесса выполнялось уравнение первого порядка. По-видимому, это связано с тем, что опыты проводились в относительно концентрированных растворах, а выше уже отмечалось, что в расплаве соблюдается закон первого порядка. Поэтому следует ожидать, что по мере роста концентрации раствора индукционный период будет уменьшаться. В той же работе [36] отмечено, что продукты разложения гексогена способны разлагать тротил. В этом смысле тротил не является оптимальным растворителем, хотя, как видно из табл. 4, на суммарных кинетических результатах это не отражается.

) Самоускоряющийся характер термического разложения гексогена в растворе проще всего объяснить так же, как это было сделано выше для газофазного распада N-нитродиметиламина, а именно: в предположении протекания ряда последовательных реакций. С повышением температуры индукционный период может постепенно уменьшаться, а затем совсем исчезнуть, что и наблюдалось Робертсоном при температуре выше 250° С [26].

Обращает на себя внимание заметное сходство в кинетическом поведении гексогена в растворе и простейшего вторичного нитроамина —

N-нитродиметиламина — в газовой фазе: слабо выраженное ускорение и близость активационных параметров (выше уже рассматривалась работа [23], в которой констатирована разница в 3 ккал/моль в энергиях активации распада этих двух веществ, отнесенная за счет различной геометрической конфигурации нитроаминных групп; однако для наших рассуждений эта разница мало существенна, поскольку погрешность измерения энергии активации в подобных экспериментах обычно составляет 1—2 ккал/моль). Ввиду того, что основные черты механизма разложения N-нитродиметиламина и, в первую очередь разрыв связей N—NO₂, как лимитирующая стадия установлены достаточно надежно, логично с этих же позиций трактовать и механизм пиролиза гексогена в жидкой фазе, тем более что такое предположение подтверждается данными по анализу продуктов распада гексогена в некоторых из упомянутых выше работ [18, 27]. Повышение скорости распада по мере увеличения концентрации раствора и в пределе — при переходе к расплаву, как уже отмечено выше, естественно объясняется увеличением вклада в суммарную кинетику би- и тримолекулярных вторичных реакций. В этом случае кинетические параметры (в частности, приведенные в табл. 3) следует рассматривать как брутто-величины, не характеризующие какую-то одну элементарную стадию, что, кстати говоря, подтверждается высокими значениями предэкспоненциального множителя, не характерными для истинно мономолекулярных реакций.

Робертсон [26] выдвинул идею о цепном механизме термического разложения гексогена в расплаве. Однако, если воспользоваться экспериментальными данными работы [26], то окажется, что длина цепи составляет 1,31 при 205°C и 2,96 — при 273°C. Поэтому вряд ли имеет смысл говорить о реализации цепного процесса, а проще оперировать представлениями о последовательных стадиях, которые подавляются по мере разбавления раствора.

Как уже говорилось, представления об альтернативных механизмах разложения гексогена сводятся к предположению о разрушении цикла после перегруппировки [26] или без нее [27]. Однако, по нашему мнению, состав продуктов в случае разложения гексогена может служить лишь косвенным доводом в пользу этих механизмов, ибо указанные выше продукты вполне могут образоваться уже во вторичных стадиях, скажем после разрыва связи N—NO₂. Кроме того, следует ожидать, что разрушение цикла в первичных стадиях должно характеризоваться активационными параметрами, существенно отличными от таковых для механизма с разрывом связи N—NO₂. Между тем, как уже говорилось, распад гексогена в растворе кинетически подобен распаду N-нитродиметиламина в газовой фазе.

Таким образом, из двух возможных механизмов разложения гексогена в жидкой фазе мы отаем предпочтение радикальному, с разрывом связи N—NO₂; по нашему мнению, ни один из имеющихся экспериментальных фактов ему не противоречит, в то время как механизмы с разрушением цикла плохо согласуются с данными по кинетике разложения гексогена в растворе.

С другой стороны, вопрос о выборе между различными механизмами нельзя считать окончательно решенным, поскольку не существует ни одного прямого доказательства или опровержения того или иного механизма. В частности, повышение скорости реакции при переходе к расплаву можно объяснить смесью механизма и допустить возможность реализации в расплаве бимолекулярного взаимодействия между молекулами гексогена. С квантовохимических позиций этот вопрос (применительно к распаду твердого гексогена) рассмотрен Стальсом [37].

2. Октоген

По своей структуре октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан) подобен гексогену, поэтому неудивительно, что оба эти вещества при термическом разложении ведут себя сходным образом, хотя и имеются количественные различия, выражющиеся прежде всего в том, что термостойкость октогена выше: по данным дифференциального термического анализа [28], интенсивное разложение октогена наблюдается при 260° С, а гексогена — при 215° С. В [29] разложение октогена изучалось методом дифференциальной сканирующей калориметрии; в работе приведены степени разложения, соответствующие максимуму на кривой сканирующей калориметрии в зависимости от скорости нагрева, но кинетические параметры не рассчитывались.

Первой работой, в которой подробно исследована кинетика термического разложения октогена, была уже упоминавшаяся работа Робертсона [26], в которой обнаружен первый порядок реакции и прослежена аналогия между гексогеном и октогеном. В табл. 5 собраны имеющиеся к настоящему времени данные по жидкотвердому разложению октогена.

ТАБЛИЦА 5
Активационные параметры термического разложения октогена в расплаве

Метод исследования	ΔT , °С	E_a , ккал/моль	A , с^{-1}	Ссылки
Манометрия	271—314	52,7	$10^{19,7}$	[26]
—	—	52,7	—	[31] *
—	—	59,0	—	[31] **
ДСК	—	228 ± 24	—	[31]
ДСК	—	—	$10^{18,1} \dots 10^{18,9}$ ***	[32]
ДСК	271—285	51,3	$6,4 \cdot 10^{18}$	[38]
ДСК	—	44 ± 10	—	[34]

* Неопубликованные данные Джонстона, цитированные в [31].

** Неопубликованные данные Личда, цитированные в [31].

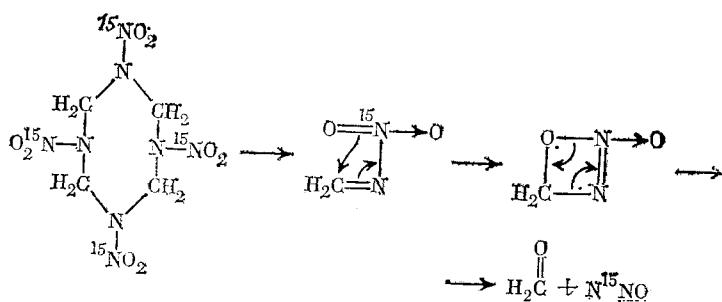
*** В зависимости от способа расчета.

Кроме данных, приведенных в табл. 5, можно еще упомянуть работу [15], в которой методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено, что в интервале степеней превращения 15,5—97,7% разложение следует порядку 0,6; нужно, однако, отметить, что методика эксперимента в [15] такова, что реакция протекает одновременно в газовой и жидкой фазах.

Возвращаясь к табл. 5, отметим прежде всего неправдоподобно большую величину энергии активации 228 ккал/моль, наблюдавшуюся в [31]. Столь большие величины не характерны не только для нитроаминов, но и для нитросоединений вообще. Что же касается остальных весьма немногочисленных данных, то они неплохо согласуются между собой.

Как уже отмечалось выше при анализе данных для гексогена, весьма полезная информация может быть получена при исследовании разложения в растворе. Энергия активации реакции в растворе конвалекса-10 оказалась равной 50,3 ккал/моль [31]. Более подробное исследование проведено в [35] в растворе *m*-динитробензола. Установлено, что разложение происходит со слабо выраженным самоускорением (так же, как разложение гексогена в растворе и *N*-нитродиметиламина в газовой фазе). Энергия активации и предэкспоненциальный множитель найдены равными соответственно 44,9 ккал/моль и 10^{16} с^{-1} .

Анализ газообразных продуктов разложения октогена осуществлен в [26]. Оказалось, что состав продуктов примерно такой же, как и в случае гексогена. Интересное исследование предпринято в работе [39]: авторы изучили изотопный состав газообразных продуктов разложения октогена, молекулы которого были мечены изотопом ^{15}N в нитрогруппе. Измерения проводились как ниже, так и выше температуры плавления (в интервале 230—285° С), и в обоих случаях получены одинаковые результаты. Изотопный состав продуктов оказался следующим: $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, ^{15}NO , $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, HC^{14}N . Таким образом, надежно установлено, что окись азота образуется только из нитрогруппы, азот и закись азота — из нитрогруппы и атомов азота кольца, цианистый водород — только из атомов азота кольца. На основании этих результатов в [39] сделан вывод, что разложение октогена происходит без разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ и, возможно, включает следующие стадии:



Хотя эта схема с нашей точки зрения разумна и является веским доводом в пользу механизма реакции, включающего разрушение цикла в лимитирующей стадии, мы все же считаем, что она не опровергает и, более того, даже не противоречит радикальному механизму с разрывом связи $\text{N}-\text{NO}_2$ в первом акте. Действительно, двуокись азота может атаковать другую молекулу октогена по аминному атому азота (похожая схема приведена выше для N-нитродиметиламина), и в результате ряда вторичных процессов могут образоваться азот и закись азота с наблюдаемым изотопным составом. При окислении двуокисью азота образующегося в результате разложения октогена формальдегида получается не закись азота, как найдено в [39], а окись азота [40], которая, естественно, должна отвечать изотопному составу ^{15}NO .

Как и в случае гексогена, в настоящее время нельзя дать однозначной трактовки механизма жидкофазного разложения октогена. Однако, основываясь на близкой аналогии между гексогеном и октогеном (сходство структуры, подобное поведение при термическом разложении как в расплаве, так и в растворе, похожий состав продуктов реакции), мы и в случае октогена склоняемся в пользу радикального механизма с разрывом связи $\text{N}-\text{NO}_2$ в первой стадии, тем более что в пользу этого механизма свидетельствует также обстоятельный анализ возможных схем распада, проведенный в [22] (правда, как уже отмечалось, этот анализ проведен для газофазного пиролиза). Повышенная по сравнению с гексогеном энергия активации разложения октогена может быть объяснена (в рамках представлений, высказанных в [23]) различной прочностью связей $\text{N}-\text{NO}_2$ в зависимости от геометрической конфигурации нитроаминной группы (плоская, пирамидальная и т. д.).

3. Динитропиперазин и динитроимидазолидин

Сведения о термическом разложении других (помимо гексогена и октогена) циклических нитроаминов появились совсем недавно [40, 41]. Как оказалось, кинетические закономерности реакций разложения N,N' -динитропиперазина и N,N' -динитроимидазолидина (1,3-динитро-1,3-диазацикlopентана) имеют довольно сложный характер: в расплаве наблюдается небольшое самоускорение [40], которого авторы работы [41] не заметили, ибо работали при более высоких температурах. С другой стороны, в [41] отмечено влияние на кинетику процесса отношения навески исходного вещества к объему реакционного сосуда (m/V), а при проведении разложения в растворе — влияние на кинетику реакции концентрации раствора или, при постоянной концентрации, также величины m/V . Таким образом, хотя, как и для других соединений наиболее удобны для трактовки данные, полученные в разбавленных растворах, все же нет уверенности в том, что получаемые при этом константы скорости характеризуют исключительно первичный акт распада.

ТАБЛИЦА

Активационные параметры термического разложения N,N' -динитропиперазина и N,N' -динитроимидазолидина в жидкой фазе (объединенные данные работ [40] и [41])

Соединение	Условия	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ с}^{-1}$
N,N' -Динитропиперазин	расплав	216—250	47,4	$10^{17,3}$
N,N' -Динитропиперазин	раствор	130—245	45,8	$5,68 \cdot 10^{15}$
N,N' -Динитроимидазолидин	расплав	135—200	37,1	$8 \cdot 10^{13}$
N,N' -Динитроимидазолидин	раствор	120—210	37,9	$9,53 \cdot 10^{13}$

Активационные параметры реакций, измеренные в работах [40] и [41] в разных температурных диапазонах, иногда заметно отличаются друг от друга, однако когда авторы работы [40] нанесли результаты обеих работ на один график в аррениусовых координатах, получилось вполне удовлетворительное согласие. Кроме того, в [40] показано, что варьирование природы растворителей (*m*-динитробензол, 1,3,5-тринитробензол, 2,4,6-тринитротолуол) заметно не влияет на кинетику процесса. В табл. 6 приведены активационные параметры реакций, полученные, как отмечено выше, нанесением данных работ [40, 41] на единую аррениусовскую зависимость.

Авторы обеих работ трактуют полученные данные, так же как и для гексогена и октогена, в рамках радикального механизма с разрывом связи $N—NO_2$ в первом акте.

Величины, приведенные в табл. 6 для реакций в растворе, интересно сравнить с рассмотренными выше данными для гексогена и октогена. Легко видеть, что активационные параметры термолиза динитропиперазина и динитроимидазолидина в пределах ошибки опыта совпадают с таковыми для октогена и гексогена соответственно.

Совокупность имеющихся данных позволяет сделать несколько общих выводов о влиянии некоторых факторов на термическую стойкость циклических нитроаминов. По-видимому, изменение размера цикла или числа нитрогрупп в молекуле непосредственно на термическую стойкость не влияют. Действительно, как только что отмечалось, близкой термостойкостью обладают октоген и динитропиперазин (соответственно восьми- и шестичленные циклы, число нитрогрупп в молекуле равно

4 и 2), а также гексоген и динитроимидазолидин (шести- и пятичленный циклы, число нитрогрупп 3 и 2), причем первые два вещества заметно стабильнее двух других. Не играет заметной роли и удаленность нитроаминных групп друг от друга: в октогене и динитропиперазине они разделены одной и двумя метиленовыми группами соответственно, а разность энергий активации реакций в растворе не превосходит 1 ккал/моль. Очевидно, с точки зрения термической стойкости наиболее существенным является то, что изменение структуры молекулы (за счет изменения размера цикла или числа нитроаминных групп) влечет за собой изменение прочности связи $N—NO_2$, возможно, за счет изменения геометрической конфигурации нитроаминной группы, о чем уже говорилось выше [23].

В заключение этого раздела отметим, что в работе [40] проведен анализ газообразных продуктов термического разложения динитропиперазина и динитроимидазолидина. Наиболее интересный результат состоит в том, что при распаде динитропиперазина в растворе не образуется закиси азота. Таким образом, закись азота не является обязательным продуктом термического разложения циклических нитроаминов.

4. Тетрил и его аналоги

Тетрил ($N,2,4,6$ -тетранитро- N -метиланилин), наряду с тротилом и нитроглицерином, в течение многих лет был своего рода модельным веществом, на примере которого выявлялись основные закономерности термического разложения взрывчатых веществ. В связи с этим уместно напомнить, что работа Ноулеса [42], в которой, по-видимому, впервые термическое разложение рассматривалось как метод оценки химической устойчивости взрывчатых веществ, посвящена именно тетрилу.

Исследование термического разложения тетрила методом дифференциального термического анализа (ДТА) [28] показало, что он обладает меньшей термической устойчивостью, чем многие другие взрывчатые вещества, в том числе рассмотренные выше. Данные ДТА и термогравиметрии указывают на двухстадийное протекание реакции: при 162°C на термограмме наблюдается резкий экзотермический пик, вслед за которым приблизительно при 200°C проявляется второй, менее выраженный. Сходные результаты получены в [43]: экзотермические пики наблюдались при 160 и 230°C . В [44] из-за нескольких иных условий эксперимента те же пики наблюдались при 197 и 293°C . Качественные данные по термическому разложению смеси 30% тетрила и 70% тринитротолуола приведены в [45, 46].

Первые кинетические исследования термического разложения тетрила выполнены авторами ставших классическими работ [1, 2]. Показано, что реакция имеет ярко выраженный самоускоряющийся характер, причем ускорение количественно объясняется автокатализом процесса образующейся в результате реакции никриновой кислотой.

Кинетический закон жидкофазного разложения тетрила впервые установлен в [47]: скорость процесса складывается из скорости некатализического разложения по закону первого порядка и скорости автокатализической реакции второго порядка (первого по тетрилу и первого по катализатору). В этой же работе обращено внимание на то обстоятельство, что при расчете катализических констант скорости следует учитывать уменьшение объема конденсированного вещества по ходу реакции, ибо это уменьшение обусловливает дополнительное увеличение концентрации катализатора — никриновой кислоты. В табл. 7 собраны данные разных авторов по термическому разложению тетрила. Авторы

ТАБЛИЦА 7

Активационные параметры термического разложения тетрила в расплаве

Метод исследования	ΔT , °C	Некаталитическая реакция		Автокаталитическая реакция		Ссылки
		E_a , ккал/моль	A , с ⁻¹	E_a' , ккал/моль	A , с ⁻¹	
Манометрия	211—260	38,4	$10^{15,4}$	—	—	[48]
Гравиметрия	131,9—163,7	34,9	$10^{12,9}$	—	—	[49]
Калориметрия	130—155	36,0	$10^{13,8}$ *	38,0	$10^{15,6}$ *	[47]
Манометрия	140—160	35,2	$10^{13,5}$	37	—	[48]
Манометрия	140,3—164,9	40	10^{16}	35,5	$10^{14,5}$	[51]
Манометрия **	150—175	35,9	$10^{13,5}$	—	—	[52, 53]

* Пересчет величин, измеренных в мин⁻¹.

** Опыты проведены в растворе динитробензола.

ТАБЛИЦА 8

Активационные параметры термического разложения тетрила в расплаве

Метод исследования	ΔT , °C	E_a , ккал/моль	A , с ⁻¹	Ссылки
Газовый анализ	129,9—138,6	60,0	$10^{27,5}$	[3, 52] *
Газовый анализ	140—150	55,5	$10^{24,5}$	[3, 53] **
Газовый анализ	150—175	35	—	[42]
ДСК	—	54,9	—	[30]
ДСК ***	—	33,5	—	[31]
ДСК	—	—	$10^{15,2}$ — $10^{15,5}$	[31]
ДСК	170—174	58	—	[32]

* Рассчитано из экспериментальных данных работы [1].

** Рассчитано из экспериментальных данных работы [2].

*** Опыты проведены в растворе конвалекса-10.

некоторых работ не проводили разделения стадий и находили брутто-значения активационных параметров. Соответствующие величины представлены в табл. 8. Ознакомление со всеми данными показывает, что они хорошо согласуются друг с другом: для некаталитической реакции энергии активации находятся в пределах $E_a=37,5\pm 2,5$ ккал/моль, а предэкспоненциальные множители $A=10^{14,5\pm 1,5}$ с⁻¹; для каталитической реакции $E_a=37\pm 1,5$ ккал/моль, $A=10^{15\pm 0,5}$ с⁻¹. Исключение составляют некоторые величины, имеющиеся в табл. 8. Не говоря уже о том, что в этой таблице собраны результаты работ, в которых не разделялись каталитическая и некаталитическая стадии, отметим, к тому же, что Рогинский [3, 54] имел для обсчета весьма ограниченный экспериментальный материал работ [1, 2]. Что же касается работы [31], то выше уже отмечалось, что ее результаты в ряде случаев плохо согласуются с данными других авторов. Результаты же работы [33] получены в интервале температур всего 4°.

Приведенные выше усредненные значения активационных параметров жидкофазного разложения тетрила в общем согласуются с величинами, рассмотренными ранее для других нитроаминов, хотя все же тетрил распадается быстрее и имеет энергию активации меньше, чем рассмотренные в предыдущих разделах вещества. Это может быть обусловлено несколькими причинами. Тетрил принадлежит к классу ароматических нитроаминов, и тринитрофенильная группа может влиять на электронное строение нитроаминной группы, повышая ее реакционную способность. Кроме того, как показано в [50], скорость некаталитической стадии реакции возрастает при увеличении m/V . Это означа-

ет, что реакция катализируется не только конденсированным продуктом — пикриновой кислотой, но и газообразными продуктами. От величины m/V зависят и активационные параметры процесса; с увеличением m/V от 0,80 до 35,35 мг/см³ энергия активации некаталитической стадии реакции возрастает от 35,2 до 42,2 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель — от $10^{13,5}$ до $10^{17,5}$ с⁻¹ [50]. Таким образом, константа скорости некаталитической стадии является не истинной, а эффективной величиной, некоторый вклад в нее вносят реакции с участием газообразных продуктов. Тем самым и фигурирующие в табл. 7 активационные параметры (вообще говоря, это относится и к другим нитроаминам, рассмотренным выше), лишь в первом приближении характеризуют первичную элементарную стадию распада (для включения в табл. 7 из работы [50] взяты данные при $m/V=0,80$ мг/см³).

Газообразные продукты термического разложения тетрила анализировались в ряде работ [50, 51; 43]. В [48, 49] обнаружены NO_2 , NO , CO_2 , CO ; в [43], помимо NO_2 , NO , N_2 найден CH_4 , а в [53] — метилнитрит и метилнитрат. В [50] показано, что по ходу разложения концентрации NO_2 и NO проходят через максимум. Этот факт наряду с отмеченной выше склонностью нитроаминов окисляться двуокисью азота позволяет предположить, что именно упомянутое выше окисление обусловливает зависимость скорости некаталитической стадии реакции от m/V .

Газообразные продукты разложения в большинстве образуются во вторичных стадиях процесса, и поэтому их анализ дает мало информации о механизме первых стадий распада. В этом смысле наиболее интересны конденсированные продукты разложения. Как уже говорилось, один из них известен давно [1, 2] — это пикриновая кислота. В [51] обнаружены и другие конденсированные продукты — 2,4,6-тринитроанизол и 2,4,6-тринитро-N-метиланилин. В последующих работах [55, 56] эти выводы были подтверждены, и, кроме того, в малых количествах обнаружены 2,4,6-тринитроанилин, 1,3,5-тринитробензол, N,2,4-тринитро-N-метиланилин и, возможно, N,2,4,6-тетранитроанилин.

Отмеченная выше близость активационных параметров термического разложения тетрила и других нитроаминов позволяет предположить идентичность первых стадий их распада: разрыв связи N— NO_2 . Этот вывод согласуется с образованием в числе продуктов разложения 2,4,6-тринитро-N-метиланилина. Последний может образоваться путем отрыва возникающим в первой стадии реакции радикалом 2,4,6-тринитро-N-метилфенилазота атома водорода от соседней молекулы. Наконец, еще один довод в пользу разрыва связи N— NO_2 в первой стадии разложения получили Степенов с сотр. [52, 53], исследовавшие кинетику распада тетрила и ряда его аналогов общей формулы 2,6-(NO_2)₂-4-R'C₆H₂N(NO_2)R². Результаты из опытов представлены в табл. 9. Оказалось, что при варьировании R¹ (первые пять строк табл. 9) хорошо выполняется корреляционная зависимость $\lg k = -(0,488 \pm 0,026) \sigma - (3,898 \pm 0,011)$ ($r = 0,996$, $S_y = 0,016$, $n = 5$). Иная зависимость выполняется при варьировании R² (четыре нижние строки таблицы): $\lg k = -(7,825 \pm 0,240) \sigma^* - (0,556 \pm 0,032) E_s - (4,259 \pm 0,017)$ ($r = 0,999$, $r_1 = 0,961$, $r_2 = 0,849$, $S_y = 0,025$, $n = 4$).

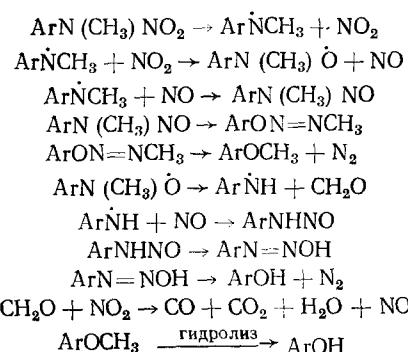
Таким образом, увеличение электронной плотности на аминном атоме азота нитроаминной группы приводит к увеличению скорости термического разложения. Рассмотрение возможных схем распада также приводит авторов [52, 53] к выводу, что кинетические данные и результаты корреляционного анализа лучше всего согласуются с радикальной схемой распада. На этом основании, а также исходя из извест-

ТАБЛИЦА 9

Кинетика термического разложения 2,6-(NO₂)₂-4-R¹C₆H₂N(NO₂)R²
в растворе динитробензола (по данным [52, 53])

R ¹	R ²	ΔT, °C	10 ⁶ ·k, с ⁻¹ (при 160° С)	E _a , ккал/моль	A, с ⁻¹
OCH ₃	CH ₃	145—165	1,78·10	32,1	10 ^{12,44}
CH ₃	CH ₃	150—170	1,5·10	34,2	10 ^{13,42}
Cl	CH ₃	145—165	9,6	33,7	10 ^{13,11}
Br	CH ₃	155—175	9,2	33,8	10 ^{13,41}
NO ₂	CH ₃	150—175	5,5	35,9	10 ^{13,50}
NO ₂	C ₂ H ₅	144—165	3,7·10	33,3	10 ^{13,90}
NO ₂	η-C ₃ H ₇	135—155	6,6·10	32,7	10 ^{13,30}
NO ₂	изо-C ₄ H ₉	130—150	1,75·10 ²	33,5	10 ^{14,16}

ных данных по составу продуктов разложения, в [52] предложен следующий механизм разложения тетрила (Ar — 2,4,6-тринитрофенил):



К этой схеме можно сделать следующие добавления. Как уже говорилось, ArNHCH₃ может получаться из ArN>CH₃ путем акцептирования атома водорода у какой-либо молекулы. Совершенно аналогично ArN>, акцептируя водород, превращается в ArNH₂. Пикриновая кислота может получаться при гидролизе не только тринитроанизола, но и самого тетрила [42].

Что касается природы автокатализа, то она до настоящего времени остается в значительной мере невыясненной. В [1] показано, что разложение тетрила ускоряется не только пикриновой, но и серной кислотой, в то время как азотная и уксусная кислоты не проявляют катализического действия, по-видимому, из-за их высокой летучести. В [2] высказано мнение, что пикриновая кислота действует как протонный катализатор; авторы [51] предположили, что протонизация осуществляется по аминному атому азота, но никаких доказательств механизма катализа не привели. Более того, остается неясным, почему именно тетрил при термическом разложении проявляет столь сильно выраженный автокатализ, не характерный для других нитроаминов.

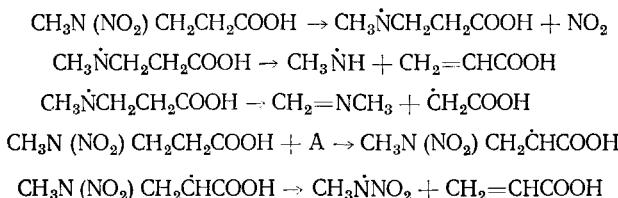
5. Замещенные N-нитродиалкиламины

В настоящем разделе рассматривается жидкофазное разложение веществ общей формулы R¹N(NO₂)R², где R¹, R² — замещенные алкильные группы.

В [57] изучена кинетика термического разложения N-нитро-бис(2,2-динитропропил)амина в 5%-ном растворе *m*-динитробензола при 145—

196,2° С. Наблюдавшиеся кинетические закономерности оказались подобными тем, что имеют место при газофазном пиролизе N-нитродиметиламина: реакция протекает со слабо выраженным самоускорением, а активационные параметры имеют значения, характерные для рассмотренных выше нитроаминов — энергия активации равна $39,7 \pm 1,4$ ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель $10^{15,7 \pm 0,7}$ с⁻¹. На этом основании можно предполагать, что рассмотренное вещество распадается, подобно другим нитроаминам, по радикальному механизму с первичным разрывом связи N—NO₂.

Сходные результаты получены в [58] при исследовании термического разложения N-нитро-4-азапентановой кислоты. Реакция, изученная в интервале температур 180—220° С, протекает с заметным самоускорением; для начальной стадии энергия активации и предэкспоненциальный множитель оказались равными 42,08 ккал/моль и 10^{14,72} с⁻¹. Среди продуктов разложения обнаружены акриловая кислота, нитрозометан, N-метилметиленимин, окись и двуокись углерода, вода, азот, окись и закись азота. Кинетические параметры реакции вновь свидетельствуют в пользу разрыва связи N—NO₂ в первой стадии, а для объяснения состава образующихся продуктов предложена следующая схема:



(здесь А — акцептор водорода, например NO₂). Остальные газообразные продукты разложения могут образоваться при окислении CH₃·NH и CH₂COOH двуокисью азота и при распаде CH₃·NO₂.

Разложение большого числа нитроаминокарбоновых кислот и их солей изучено в [59] методом дифференциального термического анализа. О термостойкости судили по температуре, соответствующей экзотермическому пику, и хотя кинетические параметры не измерялись, авторам удалось установить качественные зависимости термостойкости изученных веществ от строения их молекул. Установлено, в частности, что термостойкость увеличивается с удлинением алифатической цепи и с увеличением РК нитроаминокарбоновой кислоты. Положение нитроаминовой группы в молекуле вещества также влияет на его термостойкость.

В [53] предпринято систематическое исследование разложения ряда замещенных N-нитродиалкиламинов в 5%-ных растворах дибутилфталата. Полученные результаты представлены в табл. 10. Видно, что варьирование заместителей весьма мало влияет на кинетику реакции (это вообще характерно для термического разложения нитроаминов). Тем не менее для изученных веществ удалось получить корреляционную зависимость между строением и реакционной способностью соединений (за исключением двух последних, на кинетику распада которых, по-видимому, влияет ионизация карбоксильных групп): $\lg k = -(0,495 \pm 0,02) (\sigma^*_{\text{R}^1} + \sigma^*_{\text{R}^2} - (4,34 \pm 0,01)) (r = 0,982, S_y = 0,028, n = 6)$.

Значения активационных параметров и знак константы ρ^* (как и в ряду тетрила) снова свидетельствуют в пользу разрыва связи N—NO₂ в первой стадии реакции.

ТАБЛИЦА 10

Кинетика термического разложения $R^1N(NO_2)R^2$ в растворе дибутилфталата
(по данным [53])

R^1	R^2	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$10^3 \cdot k, \text{с}^{-1}$ (при 210°C)	$E_a, \text{ккал/моль}$	$A, \text{с}^{-1}$
CH ₃	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	200—230	2,89	40,4	$10^{13,77}$
CH ₃	(CH ₂) ₂ CN	190—230	2,57	41,9	$10^{14,13}$
CH ₃	CH ₂ OCH ₃	190—230	2,34	40,9	$10^{13,89}$
(CH ₂) ₂ COOCH ₃	(CH ₂) ₂ COOCH ₃	210—250	1,78	40,7	$10^{13,70}$
(CH ₂) ₂ CN	(CH ₂) ₂ CN	210—250	1,46	41,3	$10^{13,92}$
CH ₃	(CH ₂) ₂ COOH	200—230	3,40	40,8	$10^{14,02}$
(CH ₂) ₂ COOH	(CH ₂) ₂ COOH	200—240	4,05	40,8	$10^{14,07}$

ТАБЛИЦА 11

Кинетика термического разложения $FcCH_2N(NO_2)R$
(по данным [60])

R	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$10^4 \cdot k, \text{с}^{-1}$ (при 170°C)	$E_a, \text{ккал/моль}$	$A, \text{с}^{-1}$
CH ₂ CH ₂ CN	160—180	1,29	42,9	$10^{17,26}$
CH ₂ CH ₂ C(NO ₂) ₂ CH ₃	180—200	$6,30 \cdot 10^{-2}$	36,8	$10^{12,96}$
FcCH ₂	190—200	$3,16 \cdot 10^{-2}$	38,5	$10^{13,49}$

В [60] манометрическим и дериватографическим методами изучена кинетика термического разложения ферроцинилметил-*N*-нитроаминов $FcCH_2N(NO_2)R$ (*Fc* — ферроцинил, $R=CH_2CH_2CN, CH_2CH_2C(NO_2)_2CH_3, FcCH_2$) в 2%-ных растворах дибутилфталата. Вещество с $R=CH_2CH_2C(NO_2)_2CH_3$ до 50%-ного превращения разлагается по закону первого порядка, а два других вещества — со слабым самоускорением. В табл. 11 представлены кинетические параметры первых стадий реакций в предположении, что эти стадии описываются уравнением первого порядка. Активационные параметры разложения веществ с $R=CH_2CH_2C(NO_2)_2CH_3$ и $FeCH_2$ близки к таковым для других нитроаминов, на основании чего в [60] сделан вывод, что эти вещества, как и другие нитроамины, разлагаются с разрывом связи $N—NO_2$ в первой стадии. Соединение с $R=CH_2CH_2CN$ распадается заметно быстрее, и авторы [60] полагают, что это связано со сменой механизма процесса: в первой стадии реакции рвется уже не связь $N—N$, а связь $C—N$.

По нашему мнению, однако, для такого вывода нет достаточных оснований и логичнее считать, что вещество с $R=CH_2CH_2CN$, как и другие, распадается с разрывом связи $N—NO_2$ в лимитирующей стадии. В пользу такого вывода можно привести следующие аргументы. Совершенно непонятно, какие отличия заместителя CH_2CH_2CN от двух других заместителей могут вызвать резкое изменение механизма процесса. Соединение с заместителем CH_2CH_2CN разлагается со слабым самоускорением, поэтому совершенно очевидно, что наблюдаемая константа скорости характеризует не только первый акт распада. Последнее обстоятельство, с учетом узкого температурного интервала, в котором проводились измерения, может привести к тому, что наблюдаемые активационные параметры будут сильно отличаться от величин, характеризующих первый элементарный акт. Заметим, кроме того, что значение $E_a=42,9$ ккал/моль, фигурирующее в табл. 11, близко к величинам, приводившимся выше для других нитроаминов.

Дериватографическое исследование ферроцилметилнитроаминов [60] выявило несколько экзотермических пиков, свидетельствующих о протекании ряда последовательных реакций разложения. Однако природа этих реакций не изучена.

В [33] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено разложение 1,7-диацетокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептана. Энергия активации оказалась равной 53 ± 5 ккал/моль. Ввиду ограниченности экспериментального материала какая-либо интерпретация этого результата затруднительна.

6. Дина

Особенность дины (*N*-нитро-(2,2'-динитроксидиэтил)амина) состоит в том, что ее молекула содержит различные реакционноспособные функциональные группы — нитроаминную и две нитроэфирные, каждая из которых может по-своему влиять на кинетику термического разложения.

В [61] кинетика термического разложения дины изучена манометрическим, гравиметрическим и калориметрическим методами при 150—170° С и малых степенях заполнения реакционного сосуда (в манометрических опытах $m/V = 10^{-4}$ г/см³). Оказалось, что реакция протекает согласно уравнению первого порядка с $E_a = 45,0$ ккал/моль и $A = 3,8 \cdot 10^{18} — 4,8 \cdot 10^{18}$ с⁻¹ (в зависимости от способа измерения). Эти кинетические параметры в работе [62] использованы для расчета параметров теплового взрыва. Рассчитанные величины оказались в хорошем согласии с результатами измерений.

Однако последующие исследования [63] показали, что кинетика разложения дины носит более сложный характер: при достаточно низких температурах и высоких значениях m/V реакция протекает с самоускорением, которое выражено тем сильнее, чем ниже температура и чем больше m/V . Напротив, по мере повышения температуры и понижения m/V самоускорение становится все менее заметным и, наконец, совсем исчезает. Так, при 160° С и $m/V = 5 \cdot 10^{-4} — 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ скорость разложения дины по ходу реакции монотонно падает, но не по закону первого порядка, а медленнее. Иными словами, если процесс формально описывать уравнением первого порядка, то наблюдаемая константа скорости по ходу реакции возрастает. То обстоятельство, что в работе [61] наблюдался первый порядок разложения дины, по-видимому, объясняется именно тем, что ее авторы проводили реакцию при высоких температурах (150—170° С) и низких m/V (10^{-4} г/см³).

Зависимость скорости разложения дины от величины m/V свидетельствует об участии в лимитирующей стадии процесса газообразных продуктов, вероятнее всего, двуокиси азота, которая, как отмечалось выше, склонна окислять нитроаминную группу. Действительно, как обнаружено в [63], при понижении температуры и увеличении m/V (т. е. при переходе к режиму заметного самоускорения) содержание NO_2 в продуктах реакции понижается, и можно полагать, что это связано с тем, что в условиях, обеспечивающих самоускорение, увеличивается роль окислительно-восстановительных процессов с участием двуокиси азота.

Природа самоускорения при термическом разложении дины подробно исследована в опытах с добавками воды [63]. В результате этих исследований выяснилось, что самоускорение, по-видимому, в значительной степени обусловлено кислотным гидролизом дины, усиливающимся по мере накопления в реакционной системе воды, двуокиси азота.

та и азотной кислоты. В этом отношении дина, молекула которой содержит нитроэфирные группы, подобна многим нитроэфирам, и в первую очередь нитроглицерину. Однако полной аналогии с нитроглицерином нет, поскольку при разложении дины велика также роль упомянутых выше окислительно-восстановительных процессов. В этом, по-видимому, проявляется другая особенность дины — наличие в ее молекуле нитроаминной группы, способной, как уже говорилось, легко окисляться двуокисью азота и, возможно, азотной кислотой.

Сложный характер термического разложения дины, вероятно, не обеспечивает возможности измерения кинетических параметров первого акта распада даже по начальным скоростям; очевидно, уже константы скорости начальной стадии разложения являются эффективными величинами и зависят от условий эксперимента. В связи с этим неудивительно, что в [63] получены активационные параметры начальной стадии разложения (в предположении, что эта стадия описывается уравнением первого порядка), несколько отличающиеся от данных работы [61]; при $100-170^{\circ}\text{C}$ и $m/V=5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ энергия активации и предэкспоненциальный множитель оказались равными соответственно 42,0 ккал/моль и 10^{17} с^{-1} , а при $70-90^{\circ}\text{C}$ и $m/V=6 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ г/см}^3$ — соответственно 41,5 ккал/моль и 10^{16} с^{-1} .

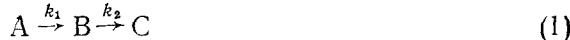
Последующие исследования подтвердили и развили результаты работ [61, 63]. В [64] кинетика разложения дины изучена калориметрически в условиях очень больших значений m/V (практически при полном заполнении реакционного сосуда). В абсолютном согласии с представлениями об ускоряющей роли газообразных продуктов реакция идет на два порядка быстрее, чем при $m/V=10^{-4} \text{ г/см}^3$. Кинетические кривые разогрева, полученные в изотермических условиях в температурном интервале $103-111^{\circ}\text{C}$, носят сложный характер и имеют два максимума, что свидетельствует о наличии двух разделенных во времени процессов, обусловливающих ускорение разложения дины; эти процессы имеют энергии активации 34 и 32 ккал/моль. Зависимость наблюдаемой энергии активации от степени превращения η носит неравномерно убывающий характер в интервале $\eta 0,1-0,45$; при $\eta > 0,45$ энергия активации остается неизменной (32 ккал/моль). Сделанный в [64] вывод о наличии двух процессов, обусловливающих ускорение термического разложения дины, согласуется с представлениями авторов работы [63] о вкладе в эту реакцию стадии кислотного гидролиза и окислительно-восстановительных реакций.

В [65] также калориметрическим методом исследована кинетика разложения дины в интервале давлений 0,05–5 атм. Повышение давления способствует растворению газообразных продуктов в жидкой дине и в соответствии с проведенным выше рассмотрением должно ускорять реакцию. Это и наблюдалось в действительности, причем значения энергии активации и предэкспоненциального множителя (45,0 ккал/моль, $3 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$), полученные при 0,05 атм в предположении протекания реакции согласно уравнению первого порядка, оказались в хорошем согласии с приведенными выше данными работы [61].

При повышении давления до 1 атм постепенно возрастает вклад в суммарную реакцию газообразных продуктов; в результате энергия активации уменьшается до 35 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель до $2,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Дальнейшее увеличение давления до 5 атм уже не меняет энергии активации, хотя константа скорости продолжает несколько возрастать (за счет предэкспоненциального множителя). Кинетические параметры разложения дины при 1 атм были использованы в той же работе [65] для расчета параметров теплового взрыва. В ре-

зультате получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

В [66] предпринято термографическое исследование разложения дины. На термограммах зафиксированы два экзотермических пика, что свидетельствует, как и в [64], о протекании двух разделенных во времени реакций, обусловливающих ускорение термического разложения. В соответствии с этим на ЭВМ проведено моделирование процесса, причем за основу взята следующая формальная упрощенная схема:



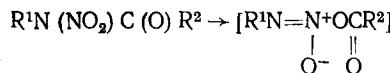
Стадия (1) представляет собой совокупность последовательных реакций (В — возможно, NO_2); стадия (2) — автокаталитический процесс (возможно, кислотный гидролиз). В результате получены следующие значения энергий активации, соответствующих константам k_1-k_3 : $E_1=43,8$, $E_2=28,6$, $E_3=28,7$ ккал/моль, а также значения предэкспоненциальных факторов: $A_1=1,1 \cdot 10^{18}$, $A_2=4,3 \cdot 10^9$, $A_3=4,3 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. Следует отметить, что кинетические параметры, соответствующие стадии А→В, близки к величинам, наблюдавшимся в [61, 63], а соответствующие двум другим стадиям — к величинам, наблюдавшимся в [64] при высоких значениях t/V и в [65] — при повышенных давлениях.

Упомянем еще работу [67], в которой с помощью импульсной калориметрии изучены макрокинетические характеристики термического разложения дины.

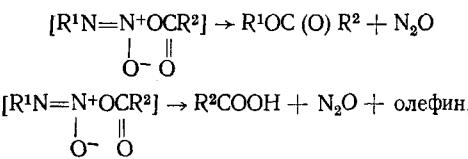
Обратимся теперь к вопросу о природе первичной стадии термического разложения дины. В [63] высказано мнение, что этой стадией, как и у других нитроэфиров, является разрыв связи $O-NO_2$. Нужно, однако, помнить, что в газовой фазе простейшие нитроэфиры и нитроамины характеризуются близкими значениями активационных параметров, иными словами, нитроэфирная и нитроаминная группы имеют близкие реакционные способности. Отметим также, что приведенные выше величины активационных параметров термического разложения дины, заимствованные из [61, 63], хотя и не характеризуют в полной мере первичный акт распада, все же близки к соответствующим значениям для других нитроаминов. Таким образом, вопрос о природе первой стадии термического разложения дины остается открытым.

7. N-Нитроамиды и N-нитрокарбаматы

В 1955 г. Уайт [68] показал, что нагревание N -(*н*-бутил)- N -нитроацетамида при 77°C в растворе четыреххлористого углерода в течение 15 ч сопровождается образованием *н*-бутилацетата (выход 75%), уксусной кислоты и бутена-1 (выходы по 23%), а также закиси азота. В дальнейшем [69, 70] эта реакция была распространена на широкий класс N -нитроамидов вида $R^1N(NO_2)C(O)R^2$ и N -нитрокарбаматов вида $R^1N(NO_2)C(O)OR^2$ (R^1 — алкил, R^2 — алкил или арил). На основе аналогии с N -нитрозоамидами, к тому времени подробно изученными (соответствующие ссылки см. в [68—70]), был предложен механизм реакции, включающий образование промежуточного диазоксиэфира:



Последний неустойчив и может распадаться по двум путям:



где олефин соответствует отщеплению атома водорода от R^1 . Термическому разложению сопутствует изомеризация. Например, в [70] показано, что *изо*- $C_4H_9N(NO_2)C(O)C_6H_5$ ($3,5-(NO_2)_2$) при 76° в растворе CCl_4 дает не только $3,5-(NO_2)_2C_6H_5COOC_4H_9$ -*изо*, но также $3,5-(NO_2)_2C_6H_5COOC_4H_9$ -*втор* и $3,5-(NO_2)_2C_6H_5COOC_4H_9$ -*трет*, причем выходы двух последних соединений по отношению к первому составили 16 и 1—3%. Веским доводом в пользу предложенного механизма явилось то, что диазоксиэфир был синтезирован *in situ* независимым путем и дал при разложении те же продукты, что и соответствующий нитроамид.

В [71] подробно исследована кинетика термического разложения ряда нитроамидов и нитрокарбаматов, причем наибольшее внимание удалено влиянию структуры веществ на их реакционную способность. Термическое разложение нитроамидов и нитрокарбаматов следует уравнению первого порядка, и, по мнению авторов [71], лимитирующей стадией реакции является первая, т. е. образование диазоксиэфира. В табл. 12 и 13 приведены кинетические данные по термическому раз-

ТАБЛИЦА 12

Константы скорости термического разложения нитроамидов, нитрозоамидов и нитрокарbamатов (по данным [71])

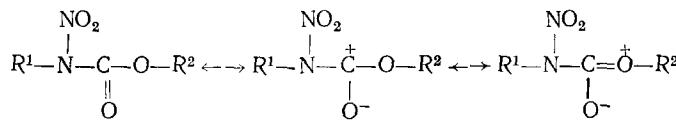
Соединение	Растворитель	Температура, °C	<i>k</i> , с ⁻¹
<i>n</i> -C ₄ H ₉ N(NO)COCH ₃	ксилол	90	7,59·10 ⁻³
C ₂ H ₅ N(NO ₂)COC ₂ H ₅	декан	90	2,70·10 ⁻⁴
<i>n</i> -C ₄ H ₉ N(NO)COOCH ₃	додекан	90	4·10 ⁻⁶
<i>n</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	90	7,4·10 ⁻⁸
<i>изо</i> -C ₄ H ₇ N(NO)COCH ₃	ксилол	60	4,2·10 ⁻³
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ N(NO)COOCH ₃	додекан	90	2·10 ⁻⁴
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	90	1,86·10 ⁻⁶
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ N(NO)COOCH ₃	CH ₂ Cl ₂	0	10 ⁻²
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	0	4,4·10 ⁻¹⁰
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	90	7,52·10 ⁻⁵
(C ₂ H ₅)CN(NO ₂)COOCH ₃	гептан	90	1,65·10 ⁻³

ТАБЛИЦА 13

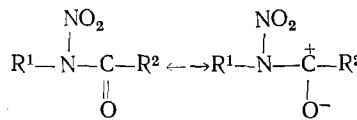
Активационные параметры термического разложения нитрокарбаматов, нитроамидов и нитрозоамидов (по данным [71])

Соединение	Растворитель	E_a , ккал/моль	ΔS^\neq , э. е.
<i>н</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	34,3±0,5	-2,4
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	30,8±0,2	-4,6
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃	декан	28,8±1,2	-2,2
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ N(NO ₂)COOCH ₃ (C ₂ H ₅) ₃ CN(NO ₂)COOCH ₃	ацетонитрил	26,2±0,2	-3,7
C ₂ H ₅ N(NO ₂)COC ₂ H ₅	гептан	25,9	-2
<i>н</i> -C ₄ H ₉ N(NO)COCH ₃	гептан	27,8±1,5	-2,5
C ₆ H ₅ CH ₂ N(NO)COCH ₃	ксилол	29,0	-
C ₆ H ₅ CH ₂ N(NO)COC(CH ₃) ₃	псевдокумол	28,2	-
цикло-C ₆ H ₁₁ N(NO)COCH ₃	псевдокумол	21,4	-
		23,3	-

ложению нитроамидов и нитрокарбаматов, а также для сравнения представлены данные для родственных N-нитросоединений. Видно, что реакционная способность изученных соединений действительно очень сильно зависит от их структуры. В [71] даны качественные объяснения наблюдавшихся явлений, которые сводятся к следующему. Нитрокарбаматы термически устойчивее нитроамидов [70]. По-видимому, это обусловлено тем, что алcoxильная группа нитрокарбаматов повышает их резонансную стабилизацию:



Указанная справа резонансная форма у нитроамидов отсутствует:



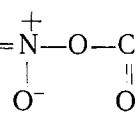
Так как переходное состояние реакции не включает резонансных взаимодействий алcoxильной группы (или включает его в малой степени), понижение энергии основного состояния нитрокарбаматов по сравнению с нитроамидами приводит к понижению энергии активации разложения последних.

Термическое разложение нитрокарбаматов существенно ускоряется по мере увеличения размеров заместителя R^1 . Это может быть связано с несвязывающими взаимодействиями группы R^1 с нитро- и карбоалcoxильными группами. В первом приближении энергия переходного состояния не зависит от размеров R^1 (в частности, из-за почти перпендикулярного расположения карбоалcoxильной группы по отношению к плоскости молекулы); в то же время вследствие указанных выше несвязывающих взаимодействий энергия основного состояния пропорциональна размерам R^1 . В результате увеличение размеров R^1 понижает энергию активации реакции и вызывает «пространственное ускорение».

N-Нитроамиды и N-нитрокарбаматы термически устойчивее соответствующих N-нитрозосоединений. Отчасти это может быть объяснено большей нуклеофильностью атома кислорода нитрогруппы по сравнению с нитрогруппой. Другое возможное объяснение состоит в возможности несвязывающего взаимодействия в переходном состоянии между R^1 и атомом кислорода нитрогруппы. Отметим, что все рассмотренные факторы имеют энергетический характер и не влияют на энтропию активации реакции.

Приведенные данные показывают, что по термической устойчивости, механизму распада, зависимости реакционной способности от структуры N-нитроамиды и N-нитрокарбаматы существенно отличаются от рассмотренных ранее N-нитроаминов. Поскольку первый акт распада нитроамидов и нитрокарбаматов — образование диазоксияфира — связан с разрушением связи $(\text{O}_2\text{N})\text{N}-\text{C}(\text{O})$, следует предположить, что эта связь ослаблена за счет влияния карбонильной или карбоксильной групп. В нитроаминах подобное ослабление отсутствует, вследствие чего они распадаются по другому механизму, хотя следует напомнить, что рассмотренный выше (стр. 1834) механизм Робертсона [14, 26] разложения гексогена с разрушением цикла подобен механизму разложения нитроамидов и нитрокарбаматов.

Механизм распада диазоксиэфира $R^1N=N-O-CR^2$ неизвестен.



Возможно, он состоит в отщеплении засыпи азота и образовании радикалов R^1 и R^2COO , которые затем взаимодействуют в клетке растворителя.

8. N-Нитро-N-фторамины

Кинетика термического разложения изомерных N-нитро-N-фторбутиламинов исследована в серии работ Граффа с сотр. [72—74]. Уже в первой работе [72] показано, что N-н- и N-втор-бутил-N-нитро-N-фторамины обладают примерно одинаковой реакционной способностью, в то время как N-нитро-N-фтор-N-трет-бутиламин разлагается в 20 раз быстрее.

Подробное кинетическое исследование реакции выполнено в [73]. Разложение описывается уравнением первого порядка. Его кинетические параметры приведены в табл. 14. На протекание распада заметно

ТАБЛИЦА 14

Кинетика термического разложения $RN(NO_2)F$ в растворе (по данным [73])

$T, ^\circ C$	$10^4 k, \text{ с}^{-1}$	$T, ^\circ C$	$10^4 k, \text{ с}^{-1}$
$R=n-C_4H_9^*$ ($\Delta H^\ddagger = 26,3 \pm 0,6$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = 0,9$ э. е.)		$R=трет-C_4H_9^*$ ($\Delta H^\ddagger = 31,6 \pm 1,5$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = +22,7$ э. е.)	
70,1	$2,13 \pm 0,10$	56,2	$6,53 \pm 0,20$
77,2	$4,37 \pm 0,26$	58,6	$9,72 \pm 0,97$
80,8	$6,15 \pm 0,20$	61,3	$13,63 \pm 0,60$
83,3	$8,53 \pm 0,40$	66,1	$20,00 \pm 0,28$
86,4	$12,08 \pm 0,42$	77,3	$63,33 \pm 3,3$
$R\text{-втор-}C_4H_9^*$ ($\Delta H^\ddagger = 29,7 \pm 1,0$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = +10,9$ э. е.)		$R=трет-C_4H_9^{**}$ ($\Delta H^\ddagger = 22,9 \pm 0,4$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = 4,6$ э. е.)	
71,4	$1,99 \pm 0,10$	55,6	$4,26 \pm 0,18$
72,3	$3,21 \pm 0,38$	60,0	$7,54 \pm 0,18$
75,5	$3,87 \pm 0,21$	63,1	$9,71 \pm 0,38$
81,4	$7,55 \pm 0,20$	66,4	$13,39 \pm 0,77$
84,9	$12,22 \pm 0,83$		

* В растворе этилциклогексана.

** В растворе четыреххлористого углерода.

влияет природа растворителя. Так, в растворе этилциклогексана, четыреххлористого углерода и смеси четыреххлористый углерод — этиловый спирт (2,5 : 1) константы скорости реакции при $61,7^\circ C$ равны соответственно $14,62 \cdot 10^{-4}$, $8,41 \cdot 10^{-4}$ и $5,64 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Как видно из табл. 14, еще сильнее природа растворителя влияет на активационные параметры распада.

В табл. 15 дан состав продуктов термического разложения N-нитро-N-фтор-трет-бутиламина по данным хроматографического исследования. Относительные площади хроматографических пиков можно в первом приближении рассматривать как долю того или иного продукта в смеси. Помимо веществ, указанных в табл. 15, в продуктах разложения N-нитро-N-фтор-трет-бутиламина обнаружены фтористый водород,

α -замещенный изомасляный альдегид, гексафторсиликат аммония. Азот в реакции не образуется. В специальных опытах изучено разложение N-нитро-N-фтор-*трет*-бутиламина, меченного в нитрогруппе ^{15}N (5,64%). В продуктах реакции этот изотоп обнаружен в закиси азота (3,2%), гексафторсиликате аммония (4,02%), 2-фтор-2-метил-1-нитропропане (4,07%), 2-окси-2-метил-1-нитропропане (4,01%).

ТАБЛИЦА 15

Продукты термического разложения
N-нитро-N-фтор-*трет*-бутиламина
в растворе четыреххлористого углерода
(по данным [73]) *

Соединение	<i>s</i> , %
Закись азота	5,5
Изобутилен	1,6
Ацетон	5,7
2-Метил-2-нитропропан	17,5
2-Фтор-2-метил-1-нитропропан	19,5
2-Метил-1-нитропропен-1	5,6
2-Окси-2-метил-1-нитропропан	24,2

ТАБЛИЦА 16

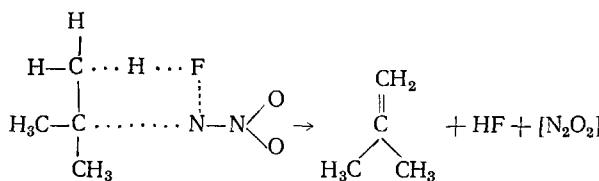
Продукты термического разложения
N-нитро-N-фтор-*н*-бутиламина
(по данным [74])

Соединение	<i>s</i> , %
Закись азота	0,5
<i>n</i> -Бутилнитрат	10,3
1-Нитробутан	16,5
<i>n</i> -Бутилбутират	50,0
Масляная кислота	5,9
1,1-Динитробутан	3,0

* *s*—относительная площадь хроматографического пика.

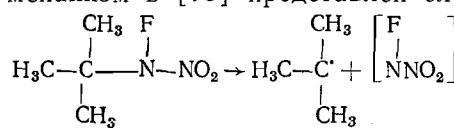
Сложный состав продуктов разложения заставил авторов [73] предположить возможность одновременного наличия двух механизмов распада: молекулярного, через пятичленный активированный комплекс, и радикального. Если исходить из разумного предположения, что для молекулярного механизма характерна отрицательная энтропия активации, а для радикального — положительная, то можно сделать вывод, что вклады этих механизмов в суммарный процесс зависят от природы растворителя. В соответствии с данными табл. 14, в этилциклогексане преобладает радикальный механизм, а в четыреххлористом углероде — молекулярный.

Молекулярный механизм может быть представлен следующей схемой:



Этот механизм легко объясняет образование изобутилена и фтористого водорода, но он встречает ряд возражений. Во-первых, как видно из табл. 15, изобутилена образуется мало, хотя именно в растворе четыреххлористого углерода следует ожидать преобладания молекулярного механизма. Во-вторых, этот механизм не объясняет образования других продуктов разложения, в частности 2-метил-2-нитропропана. Наконец, в-третьих, из приведенной выше схемы следует ожидать образования окиси, но не закиси азота.

Радикальный механизм в [73] представлен следующим образом:



С целью обоснования радикального механизма в [73] проведен ряд специальных экспериментов. Показано, в частности, что при 70°С в присутствии изомерных N-нитро-N-фторбутиламинов акрилонитрил легко полимеризуется. В то же время доказать образование *трет*-бутильного радикала не удалось: он не уловлен стабильным гальвиноксильным радикалом; в продуктах разложения не обнаружено 2,2,3,3-тетраметилбутана, который обычно возникает при наличии *трет*-бутильных радикалов. Наконец, в растворе толуола разложение изомерных N-нитро-N-фторбутиламинов не сопровождается образованием дibenзила.

По нашему мнению, основным возражением против радикального механизма распада являются слишком низкие значения энергии активации (см. табл. 14), не соответствующие прочностям связей в N-нитро-N-фтораминах. Действительно, энергия диссоциации связи N—F близка к 70 ккал/моль [72], о прочности связи N—NO₂ много говорилось в предыдущих разделах, а связь C—N во всяком случае прочнее связи N—N.

Таким образом, вопрос о механизме термического разложения N-нитро-N-фтораминов в значительной мере остается неясным. В качестве рабочей гипотезы для дальнейших исследований можно предложить механизм реакции, идентичный рассмотренному в предыдущем разделе механизму разложения нитроаминов и нитрокарбаматов. Кроме того, интересно было бы проанализировать возможность механизма, включающего перегруппировку, аналогичную образованию аци-формы нитросоединений: $\text{RN}(\text{NO}_2)\text{F} \rightarrow \text{RN}=\text{N} \begin{array}{l} \text{OF} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ с последующим отщеплением закиси азота.

Данные анализа продуктов термического разложения N-нитро-N-фтор-*трет*-бутиламина в [74] распространены на *н*- и *втор*-бутильные производные. Соответствующие результаты представлены в табл. 16 и 17. Помимо веществ, фигурирующих в табл. 15—17, в продуктах разложения изомерных N-нитро-N-фтораминов обнаружен ряд неидентифицированных соединений.

ТАБЛИЦА 17

Продукты термического разложения
N-нитро-N-фтор-*втор*-бутиламина
(по данным [74])

Соединение	s, %
Закись азота	2,3
Бутен-1	1,3
Метилэтилкетон	2,3
<i>втор</i> -Бутилнитрат	2,0
2-Нитробутан	37,0
1-Нитробутен-1	9,8
2,2-Динитробутан	28,5

ТАБЛИЦА 18

Активационные параметры
термического разложения тетрила
ниже температуры плавления

E_a , ккал/моль	A , с ⁻¹	Ссылки
52,0	$10^{22,5}$	[3, 53]*
36,6	$10^{12,7}$	[81]**
54,9	—	[31]

* Расчет по экспериментальным данным работы [1].

** В [81] цитируются неопубликованные данные Уайзмана, полученные им расчетом по экспериментальным данным работы [1].

Из сравнения данных табл. 15—17 видно, что *н*-бутильный изомер при разложении дает лишь *н*-бутильные производные, в то время как *втор*- и *трет*-изомеры дают как моно-, так и дизамещенные производные бутана. На этом основании сделан вывод [74], что разложение *втор*-бутильного изомера, как и *трет*-бутильного, может включать рассмотренный выше молекулярный механизм, однако в случае *н*-бутильного изомера этот механизм не реализуется.

9. Первичные нитроамины

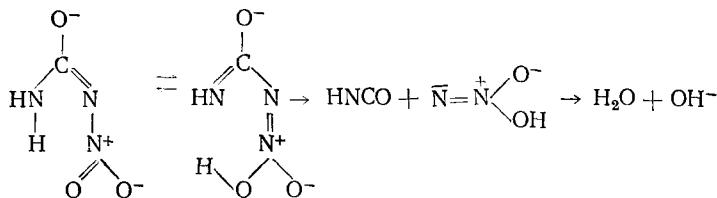
Первичные нитроамины отличаются от вторичных тем, что в их молекулах аминный атом азота соединен с атомом водорода, т. е. они имеют общую формулу RNHNO_2 . Первичные нитроамины термически менее устойчивы, чем вторичные, что находит отражение в активационных параметрах их распада.

Термическое разложение $\text{N,N}'$ -динитрометилендиамина (медины) в интервале температур 110—130° С следует уравнению первого порядка, с энергией активации 35,4 ккал/моль и предэкспоненциальным множителем $10^{15,6} \text{ с}^{-1}$ [75]. $\text{N,N}'$ -Динитроэтилендиамин (эдны) также разлагается по закону первого порядка; энергия активации и предэкспоненциальный множитель, измеренные в интервале температур 184—254° С, составили 30,5 ккал/моль и $10^{12,8} \text{ с}^{-1}$ [48].

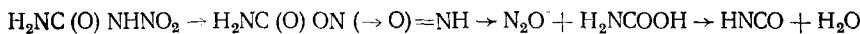
Пониженная по сравнению со вторичными нитроаминами термическая устойчивость первичных нитроаминов позволяет предположить различие механизмов разложения веществ этих классов, вероятнее всего, за счет подвижного атома водорода первичной нитроаминной группы.

Состав продуктов термического разложения медины и эдны подобен: образуются главным образом закись азота и соответствующий альдегид — формальдегид в случае медины и ацетальдегид в случае эдны. Например, термическое разложение эдны в основном протекает по стехиометрическому уравнению [48]: $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$. Интересно отметить, что тому же стехиометрическому уравнению следует разложение первичных нитроаминов в водном растворе: медина разлагается по схеме [76]: $\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, а N-нитромочевина — согласно уравнению [77]: $\text{H}_2\text{NCONHNO}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. В то же время в продуктах разложения эдны в водном растворе и в твердой фазе помимо закиси азота и ацетальдегида обнаружен этиленгликоль [78] (автор работы [78] упоминает, что впервые этиленгликоль в продуктах распада эдны в водном растворе найден Франшионом и Клобби еще в 1887 г.).

Первичные нитроамины являются слабыми кислотами [79], и их реакционноспособной формой в процессе распада может быть соответствующий анион $\text{R}\bar{\text{N}}\text{NO}_2$. Так, для нитромочевины предложен следующий механизм термолиза [77]:



Эта реакция идет с энергией активации 27,5 ккал/моль и энтропией активации 7,7 э. е. (рН 10). Заметим, что нитромочевина относится к классу нитроамидов, и поэтому возможен также механизм разложения, типичный для нитроамидов (см. стр. 1849):

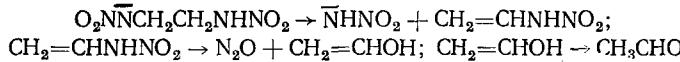


Этот механизм, однако, не совсем согласуется с кинетическими данными; как видно из табл. 13, для термического разложения нитроамидов характерны отрицательные значения энтропии активации. Тем не менее этот механизм окончательно отвергнут быть не может.

Для распада медины в водном растворе предложен механизм [76], аналогичный первому из рассмотренных выше механизмов разложения нитромочевины:

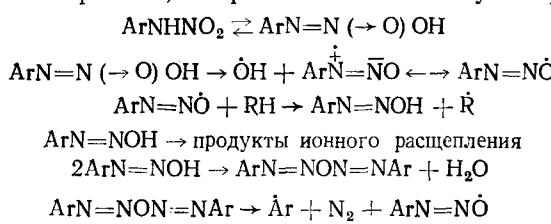


Дальнейшие процессы могут привести к конечным продуктам: $\text{CH}_2 = \text{NNO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$; $\text{NHNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^-$. В принципе подобная же схема возможна для эдны:

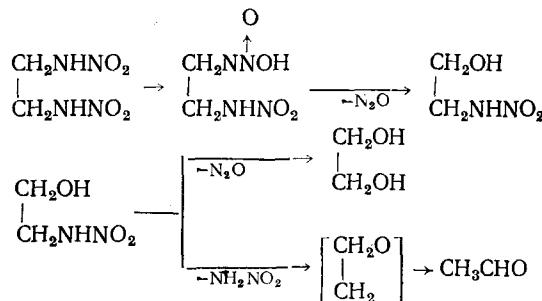


Как отмечено выше, первичные нитроамины при разложении в расплаве и в растворе дают одни и те же продукты, поэтому можно предположить идентичность механизмов распада в этих средах. Однако в расплаве ионизация происходит в меньшей степени и концентрация анионной формы ниже. Это должно приводить к замедлению разложения. Действительно, в расплаве первичные нитроамины разлагаются с измеримыми скоростями при существенно более высоких температурах, чем в водном растворе.

В малополярной среде ионизация практически полностью подавлена, и должен реализоваться иной механизм разложения. По-видимому, этот случай имеет место в растворе октанола-2 при разложении замещенных в кольце N-нитроанилинов [80]. Реакция идет при весьма высокой температуре (120°C), закиси азота не образуется, а получаются азот, вода, соответствующий ароматический углеводород и метил- η -гексилкетон. Для этой реакции предложен механизм, включающий промежуточное образование аци-формы нитроамина и арильных радикалов (RH — растворитель, нитроамин или молекула продукта):



Подобный механизм, также включающий образование аци-формы, предложен для термического разложения эдны [78], чтобы объяснить образование как ацетальдегида, так и этиленгликоля:



В нейтральном водном растворе эдна разлагается согласно уравнению первого порядка с энергией активации 32,5 ккал/моль и предэкспонен-

циональным множителем 10^{13} с⁻¹; с увеличением кислотности среды реакция ускоряется [76].

В [60] изучена кинетика термического разложения ферроцинилметилнитроамина $\text{FcCH}_2\text{NHNO}_2$. В 2%-ном растворе реакция, изученная в интервале температур 110—130° С, подчиняется уравнению первого порядка; энергия активации и предэкспоненциальный множитель равны соответственно 33,2 ккал/моль и $10^{14,98}$ с⁻¹. Таким образом, ферроцинилметилнитроамин разлагается с теми же активационными параметрами, что и другие первичные нитроамины и, по-видимому, по тому же механизму.

IV. РАЗЛОЖЕНИЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Важной особенностью разложения органических взрывчатых веществ и, в частности, нитроаминов при температурах ниже температуры плавления (т. пл.) является то, что по ходу реакции образуются жидкие продукты, в которых растворяется исходное вещество, либо исходное вещество образует с продуктами распада эвтектическую смесь. В результате уже вскоре после начала процесса приобретает двухфазный характер: реакция протекает как в твердой, так и в жидкой фазах. По ходу разложения количество жидких продуктов увеличивается, и в результате постепенно возрастает роль жидкофазного и уменьшается роль твердофазного процессов. С другой стороны, большой экспериментальный опыт, накопленный к настоящему времени, свидетельствует о том, что одно и то же вещество в жидкой фазе распадается значительно быстрее, чем в твердой (об этом см. ниже). Поэтому отмеченное выше возрастание роли жидкофазного процесса по ходу разложения неминуемо должно приводить к тому, что это разложение будет протекать с самоускорением. И, действительно, самоускоряющийся характер разложения ниже т. пл. является общей чертой органических взрывчатых веществ, и в том числе нитроаминов. Формально-кинетическое описание подобных процессов дано в [81, 82].

1. Тетрил

Тетрил был исторически первым нитроамином, разложение которого ниже т. пл. подробно исследовалось. То обстоятельство, что в твердом состоянии тетрил разлагается значительно медленнее, чем в жидком, было замечено еще в 20-х годах [1, 2]. Воспользовавшись идеями Льюиса, Хиншельвуд предположил, что различие в поведении жидкого и твердого тетрила обусловлено лишь разницей в энергиях активации, которая в свою очередь равна скрытой теплоте плавления [2]. Тогда элементарный расчет приводит к выводу, что жидкий тетрил должен разлагаться как минимум в 1300 раз быстрее твердого. На самом же деле отношение скоростей реакций жидкого и твердого продукта значительно меньше и составляет 50—100. На этом основании Хиншельвуд сделал важный вывод о том, что исходный твердый тетрил содержит примеси (а, возможно, и катализаторы разложения), обуславливающие частичное протекание жидкофазной реакции уже на самых первых ступенях разложения.

Конечно, проведенный Хиншельвудом расчет исходит из предположений, которые сегодня можно рассматривать как чересчур упрощенные (хотя бы потому, что совершенно не рассматривается топохимическая природа твердофазного разложения). Тем не менее основной вывод Хиншельвуда о возможной роли примесей как индуктора жидкофазного разложения ниже т. пл. представляется справедливым. Более

того, этот вывод относится не только к тетрилу, но и к другим твердым органическим веществам. Поэтому при исследовании разложения ниже т. пл. всегда надо считаться с возможностью того, что реакция частично протекает в жидкой фазе. Такая возможность создает значительные трудности при исследовании разложения твердых веществ, ибо способы контроля и удаления малых количеств примесей из твердых органических веществ разработаны недостаточно.

В той же работе [2] разложение тетрила изучено при малых степенях превращения (когда невелик вклад автокатализа пикриновой кислотой) исходя из идеи Фармера [1] о том, что самоускорение при разложении ниже т. пл. может быть обусловлено появлением эвтектической смеси тетрила с продуктами его разложения. Экспериментальные данные оказались в хорошем согласии с расчетом, хотя в расчете [2] была допущена неточность, впоследствии исправленная [82].

В ряде работ по начальным участкам кинетических кривых рассчитаны активационные параметры термического разложения тетрила в предположении, что в начальной стадии реакция описывается уравнением первого порядка. Соответствующие данные приведены в табл. 18, из которой видно, что результаты разных авторов сильно отличаются друг от друга. Этому может быть несколько объяснений. Одно из них состоит в отмеченной выше возможности неконтролируемого вклада жидкокфазного разложения в суммарный процесс. Далее, как видно из примечаний к табл. 18, в ряде случаев для оценки активационных параметров были использованы немногочисленные данные Фармера [1], полученные к тому же в узком температурном интервале. Необходимо также иметь в виду, что на измеряемые кинетические параметры могут влиять условия проведения опытов, в частности степень заполнения реакционного сосуда [83, 84]. Отметим наконец еще одну, возможно, важнейшую причину. Холл [33] обработал экспериментальные данные разных авторов по термическому разложению как выше, так и ниже т. пл., и оказалось, что вблизи т. пл. (точнее на несколько градусов ниже ее) закон Аррениуса нарушается: если при температурах существенно ниже т. пл. наклон аррениусовой зависимости не очень сильно отличается от наклона для разложения выше т. пл., так что различия в скоростях разложения выше и ниже т. пл. определяются в основном величиной предэкспоненциального множителя, то в непосредственной близости от т. пл. наклон резко возрастает, т. е. резко возрастают наблюдаемые величины энергии активации и предэкспоненциального множителя. Таким образом, наблюдаемые значения активационных параметров термического разложения тетрила зависят и от того, при каких температурах (по отношению к т. пл.) проводились измерения.

На самом деле нарушение закона Аррениуса вблизи т. пл. характерно не только для тетрила; оно имеет весьма общий характер и наблюдалось при разложении ряда твердых веществ [85]. Строгого объяснения этого интересного явления пока не дано.

Из сказанного выше следует, что кинетические данные по термическому разложению тетрила ниже т. пл. не допускают простой физической интерпретации. Неясными остаются и основные детали механизма твердофазного разложения тетрила.

2. Гексоген

По сравнению с другими нитроаминами разложение гексогена при температурах ниже т. пл. (как, впрочем, и выше этой температуры) изучено наиболее подробно.

Уже в первых работах по разложению твердого гексогена [81, 35, 36] было установлено, что кинетика реакции следует S-образному закону, характерному для твердофазных процессов. Накопленные к настоящему времени данные показывают, что разложение гексогена имеет весьма сложный характер, подвержено влиянию различных факторов, что, естественно, затрудняет трактовку результатов кинетических исследований.

В работе [86] изучено влияние на процесс разложения геометрии образца или, точнее, степени доступности поверхности образца для окружающей атмосферы. С этой целью опыты проводились с гексогеном, либо рассыпанным по поверхности реакционного сосуда, либо помещенным в специальные трубы, причем число трубок от опыта к опыту варьировалось, хотя общее количество гексогена в каждом опыте было одно и то же. В некоторых экспериментах конструкция трубок модифицировалась: уменьшалось ее выходное отверстие или трубка делилась на две соединяющиеся камеры, в одной из которых вещество находилось в обычном, уплотненном состоянии, а в другой — в почти рассыпанном состоянии. Оказалось, что изменение геометрии образца по-разному влияет на отдельные стадии процесса. Во всяком случае, повышение доступности поверхности образца для окружающей атмосферы заметно сокращает индукционный период и ускоряет разложение.

Таким образом, можно считать надежно установленным, что газообразные продукты реакции влияют на кинетику разложения гексогена. Подробно проанализировав характер этого влияния, авторы [86] пришли к выводу, что в газовой фазе присутствуют вещества, как ускоряющие, так и замедляющие разложение гексогена. Здесь уместно заметить, что такие вещества указаны в [35]: двуокись азота в малых количествах сокращает индукционный период, а в больших — увеличивает начальную скорость разложения, окись азота в малых количествах уменьшает индукционный период, а в больших — понижает начальную скорость, кислород заметно увеличивает индукционный период.

В работе [35] также получены данные, свидетельствующие о роли реакций с участием газообразных продуктов: увеличение степени заполнения реакционного сосуда веществом замедляло процесс. Это было объяснено тем, что помимо реакции в конденсированной фазе идет газофазный распад частично испарившегося гексогена; ясно, что роль последнего процесса тем меньше, чем больше m/V . Оценки показали, что для объяснения полученных результатов необходимо предположить, что в газовой фазе гексоген распадается в 100 раз быстрее, чем в жидкости. Эта величина неплохо согласуется с данными работы [21], в которой показано, что разложение гексогена в газовой фазе, ингибиранное окисью азота, проходит в 10 раз быстрее, чем в растворе; неингибиранная газофазная реакция протекает в 30—40 раз быстрее, чем в растворе.

В то же время доводы работы [35] встретили возражение в [86] на том основании, что при больших навесках гексогена, обеспечивающих высокие значения m/V , времена прогрева реакционного сосуда становятся большими и заметная часть реакции протекает в неизотермическом режиме, что ставит под сомнение корректность получаемых кинетических данных. Таким образом, природа влияния m/V на кинетику разложения гексогена не может считаться выясненной. Попутно отметим, что указанное выше различие между скоростями разложения гексогена в газовой и жидкой фазах может быть обусловлено клеточным эффектом.

Иные данные о влиянии газообразных веществ и, в частности, газообразных продуктов разложения на кинетику распада гексогена получены в [87]: оказалось, что азот, окись углерода, двуокись углерода и закись азота в некоторой степени замедляют процесс; вода замедляет реакцию сильнее; окись азота, формальдегид и метиловый спирт ускоряют реакцию; кислород и двуокись азота являются ингибиторами; пропилен и толуол не оказывают заметного влияния на кинетику процесса. Ускоряющее действие формальдегида подробно изучено в [88].

Сходные результаты получены в [17]: азот, окись углерода, двуокись углерода, закись азота и вода замедляют реакцию. Окись азота также уменьшает скорость разложения, но в меньшей степени, формальдегид ускоряет процесс.

Влияние N_2 , CO , CO_2 , N_2O объяснено тем, что эти газы препятствуют испарению гексогена и уменьшают вклад газофазной реакции разложения гексогена. В то же время в [86] замечено, что при проведении распада в вакууме часть гексогена испаряется и оседает на стенках реакционного сосуда, т. е. происходит то, что в [86] названо изменением геометрии образца. Роль этой геометрии в [86] трактуется с той точки зрения, что увеличение контакта поверхности образца с окружающей средой облегчает отвод реакционноспособных газообразных продуктов от поверхности. Не возражая против этой концепции, отметим все же, что возможно и альтернативное объяснение, состоящее в том, что при увеличении упомянутого контакта возрастает (а не уменьшается) роль гетерогенных реакций газообразных продуктов с поверхностью гексогена. Следует отметить, что при ограниченном контакте образца с окружающей атмосферой (например, когда гексоген заключен в узкую трубку) газообразный продукт, образовавшийся внутри образца, должен сначала пройти через этот образец, прежде чем он выйдет в окружающую атмосферу. Однако время этого выхода мало, во всяком случае значительно меньше характерного времени всего процесса термического разложения.

Противоречие между данными работ [35] и [87] относительно влияния двуокиси азота на кинетику разложения гексогена, по-видимому, можно объяснить тем, что в [35] измерялось количество выделившегося газа, а в [87] — степень превращения. Поскольку в присутствии двуокиси азота газовыделение при разложении гексогена возрастает [87], большему количеству выделившегося газа может соответствовать меньшая степень превращения. Таким образом, двуокись азота, по-видимому, ингибирует разложение гексогена. Причины этого явления не очень понятны. Одна из них может состоять в том, что, как уже говорилось выше при рассмотрении газофазного пиролиза нитроаминов [9], двуокись азота может участвовать в двух противоположных процессах: окислении исходных нитроаминов (ускоряющее действие) и рекомбинации с амино-радикалами, возникающими в первичном акте распада (ингибирование). Роль последнего эффекта при разложении в конденсированной фазе может быть повышена за счет клеточного эффекта. Другое объяснение ингибирующего действия двуокиси азота дано в [87]: в этой работе показано, что конденсированные продукты разложения ускоряют реакцию, причем это ускорение имеет не только физическую (ожижение), но и химическую природу. Не исключено, что двуокись азота взаимодействует с указанными конденсированными продуктами, понижая их катализитическую функцию. В принципе этот вывод можно было бы проверить, изучив влияние на термическое разложение гексогена конденсированных продуктов его распада, предварительно обра-

ботанных двуокисью азота, однако, насколько нам известно, подобные эксперименты не проводились.

Ускоряющее влияние формальдегида [86—88], по крайней мере частично, может быть объяснено тем, что, как известно [89], он легко восстанавливает двуокись азота в окись. Не исключено также, что формальдегид способен взаимодействовать с самим гексогеном, атакуя его молекулу по нитрогруппе [87].

Ускорение разложения гексогена под действием метанола может быть тесно связано с рассмотренными выше реакциями: метанол способен восстанавливать двуокись азота, при окислении он дает формальдегид, кроме того, метанол может ингибировать окисление формальдегида двуокисью азота [87].

В отношении окиси азота отмечено [17], что она, подобно другим газам, несколько замедляет разложение затрудняя испарение, но, кроме того, выполняет и химическую функцию, участвуя во вторичных реакциях и ускоряя распад. Какие это реакции, неизвестно. Высказано мнение [35], что окись азота может приводить к нитрозоаналогу гексогена, однако без дополнительных экспериментов это предположение можно рассматривать лишь как чисто гипотетическое.

Выше, при рассмотрении термического разложения нитроаминов в газовой фазе, приводилась точка зрения авторов работ [13—17], согласно которой гексоген ниже т. пл. в малой степени испаряется и частично разлагается в газовой фазе, причем вклад газофазной реакции в суммарный процесс может оказаться весьма значительным. Эта концепция встретила возражение в работе [86], авторы которой высказали мнение, что все наблюдаемые закономерности могут быть объяснены рассмотренным выше влиянием (как ускоряющим, так и замедляющим) газообразных продуктов распада гексогена на кинетику его разложения. Кроме того, авторы [86] пришли к выводу, что ожидание в ходе разложения твердого гексогена также не связано с чисто газофазным процессом.

Не вдаваясь в существование дискуссии, отметим, что, по нашему мнению, пока нет прямых экспериментальных опровержений той или другой точки зрения. Более того, мы полагаем, что эти концепции не противоречат друг другу, и следует признать возможным как газофазное разложение испарившегося гексогена, так и влияние на распад твердого вещества активных газообразных продуктов. Для внесения большей ясности в этот вопрос необходимо подробное кинетическое исследование разложения гексогена только в газовой и только в твердой фазах.

Для понимания природы твердофазного разложения гексогена важным является вопрос о влиянии на кинетику реакции размеров кристалла. Эта проблема рассматривалась в ряде работ. В [35] показано, что измельчение кристаллов размером 1—2 мм до 0,1 мм не влияет на кинетику реакции. В работе [90] также не обнаружено влияния размеров кристаллов на кинетику разложения. Авторы работы [21] имели дело с более мелкими кристаллами, чем в [35]. Оказалось, что при 170° С измельченный гексоген за 10—20 мин вырастает до размеров $3 \cdot 10^{-3} — 1 \cdot 10^{-2}$ мм. Тем не менее было замечено, что измельченное вещество разлагается значительно быстрее, чем образец с укрупненными кристаллами. Это может быть объяснено как повышенной реакционной способностью молекул на поверхности кристалла, так и рассмотренным выше [86] влиянием геометрии образца на кинетику разложения. Таким образом, влияние размеров кристалла на кинетику разложения гексогена в значительной мере остается неясным; выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований.

ТАБЛИЦА 19

Активационные параметры термического разложения гексогена ниже температуры плавления

Метод исследования	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ с}^{-1}$	Ссылки
Манометрия	177—200	45,5±2,0	$10^{17,7 \pm 0,7}$	[81]*
Манометрия	150—197	52,0	$10^{19,1}$	[35]
Манометрия	170—198	43—63**	—	[91]
Манометрия	170—197	44***	—	[88]
Зажигание	—	52,4	—	[92]
—	—	41,5	$10^{14,5}$	[19]
Манометрия	130—180	39,5	$10^{11,7}$	[20]
Манометрия	140—190	40±1	—	[21]
Вибрационное воздействие	22—85	(43,4—46,5)****	($10^{25,8}—10^{27,2}$) ****	[93]

* Неопубликованные данные Адамса, цитированные в [81].

** В зависимости от геометрии образца и участка кинетической кривой.

*** В присутствии формальдегида.

**** В зависимости от условий опыта.

Попутно отметим, что в работах [21] и [90] выяснялась роль некоторых других факторов, определяющих свойства кристаллов гексогена. В [90] показано, что окклюдируемые растворители и газы выделяются до начала разложения гексогена и тем самым не сказываются на его протекании. Приготовление кристаллов различными способами, а также прекращение реакции путем охлаждения системы также не влияют на кинетику процесса. Несколько иные результаты получены в [21], где показано, что ацетон (растворитель, из которого перекристаллизован гексоген) сушкой удалить не удается, и выход его из кристаллов при распаде увеличивает наблюдаемую скорость газовыделения. В то же время сублимационная очистка в сочетании с предварительной дегазацией позволила исключить влияние примесей на кинетику реакции. Возможно, различие между результатами работ [21] и [90] определяется тем, что кинетические измерения проводились в разных условиях (температура, навеска, объем реакционного сосуда).

В [90] показано, что на разложение гексогена влияют добавки твердых веществ (сернокислая медь, карбазол), а также облучение ультрафиолетовым светом.

Обратимся теперь к данным по кинетике термического разложения гексогена. В виду упомянутого сложного характера процесса активационные параметры рассчитывались по начальным участкам кинетических кривых в предположении, что при малых степенях превращения реализуется в основном твердофазная реакция и что она описывается уравнением первого порядка. Соответствующие данные представлены в табл. 19. Кроме того, упомянем работу [94], в которой приведены калориметрические данные по термическому разложению гексогена, но кинетические параметры не измерены.

При обсуждении данных, приведенных в табл. 19, следует прежде всего принять во внимание отмеченную выше сложность процесса разложения гексогена и влияние на него многочисленных факторов. Особенно хорошо это видно из результатов работ [88, 91], согласно которым на активационные параметры реакции сильное влияние оказывают газообразные продукты распада. Поэтому есть все основания считать, что большинство значений активационных параметров, приведенных в табл. 19, являются эффективными величинами и характеризуют не какую-либо одну, а целую совокупность реакций. Вклад каждой из реак-

ций в наблюдаемую константу скорости, вообще говоря, зависит от условий эксперимента, так что не приходится удивляться значительному разбросу данных разных авторов.

Вместе с тем особого внимания заслуживают результаты работ [20, 21], и прежде всего потому, что в них обнаружено отклонение от закона Аррениуса вблизи т. пл., о чём уже говорилось при рассмотрении термического разложения тетрила. Нарушение указанного закона может быть одной из причин высоких значений энергии активации и предэкспоненциального множителя, приведенных в табл. 19. Активационные параметры разложения гексогена, измеренные в [19—21] и представленные в табл. 19, получены в области температур, где закон Аррениуса не нарушается, и если предположить, что именно они характеризуют твердофазный процесс, то прежде всего обращает на себя внимание близость энергий активации реакций в газовой фазе, в растворе и в твердом состоянии. Это, естественно, наводит на мысль об общности механизмов этих реакций, в частности, на предположение о том, что и в твердой фазе лимитирующей стадией является разрыв связи $N—NO_2$. Пониженное значение предэкспоненциального множителя [20] может быть объяснено клеточным эффектом либо топохимическими особенностями реакции, в частности ее локализацией на неравновесных дефектах кристаллической решетки.

Тем не менее одних лишь кинетических данных недостаточно для того, чтобы считать доказанной общность механизмов разложения в разных фазовых условиях, и поэтому нельзя считать неправильной альтернативную точку зрения, согласно которой механизм реакции в газовой и конденсированной фазе различен [17, 18]. В этой связи особого внимания заслуживает концепция, согласно которой определенная ориентация молекул гексогена друг относительно друга в кристаллической решетке обеспечивает возможность бимолекулярного взаимодействия между двумя молекулами гексогена в первой стадии разложения [37, 87].

Сказанное выше касается химического аспекта термического разложения гексогена. В то же время не менее важен физический аспект, т. е. вопрос о том, как особенности кристаллического состояния сказываются на реакционной способности молекул. Применительно к разложению молекулярных кристаллов эта проблема разработана слабо. Поэтому можно приветствовать появление работ [20, 95], в которых методами рентгенографии и электронной микроскопии изучены физические явления (пластическая деформация, упругие напряжения) в условиях термического разложения гексогена.

В заключение этого раздела заметим, что пониманию закономерностей твердофазного разложения гексогена, возможно, будут способствовать исследования реакций распада под действием различных физических факторов: удара [96, 97], электрического поля [98, 99], вибрационного воздействия [100, 93]. Так, в [96] показано, что при ударном воздействии на гексоген возникает сигнал ЭПР, свидетельствующий об образовании в ходе разложения свободных радикалов, природа которых, однако, не вскрыта. В той же работе сделан вывод о разрыве связи $N—NO_2$ в лимитирующей стадии распада. Этот вывод подтвержден данными работы [97], хотя ее авторы исходят из сомнительного предположения, что в молекуле гексогена связь $N—N$ прочнее связи $C—N$. Модель, взятая за основу авторами работы [97], исходит из предположения о переносе фононов кристаллической решетки на колебательные степени свободы молекулы гексогена в ходе ударного сжатия. Такая модель позволяет объяснить ряд экспериментально наблюдаемых за-

кономерностей, в частности замедление термического разложения гексогена с увеличением гидростатического давления. Было бы интересно развить эту модель применительно к чисто термическому (не ударному) разложению нитроаминов.

3. Октоген

Будучи аналогом гексогена, октоген проявляет сходные закономерности при термическом разложении. Его особенность состоит в том, что он может существовать в различных полиморфных модификациях [101], каждая из которых, как будет показано ниже, характеризуется собственной термической устойчивостью.

Подобно другим твердым взрывчатым веществам, октоген разлагается с самоускорением [35, 36]. С ростом величины m/V начальная скорость разложения уменьшается [35]. Как и в случае гексогена, этот эффект можно объяснить либо участием в процессе активных газообразных продуктов разложения, либо вкладом в суммарную реакцию газофазного пиролиза частично испарившегося октогена. Второе объяснение в случае октогена представляется менее вероятным (по крайней мере без дополнительных экспериментов), так как он менее летуч, чем гексоген.

Состав газообразных продуктов разложения (см. табл. 20) обычен для нитроаминов: азот, окислы азота и углерода. То обстоятельство, что состав продуктов зависит от температуры опыта, по-видимому, отражает тот факт, что эти продукты образуются во вторичных реакциях. Каждая из них характеризуется своими активационными параметрами, и ее вклад в суммарную скорость зависит от температуры. Данные по изотопному составу продуктов разложения имеются в [39]; эта работа уже упоминалась выше при рассмотрении жидкофазного разложения.

В ряде работ изучено влияние размеров кристаллов на кинетику реакции. По данным Максимова [35], измельчение кристаллов, размером 1—2 мм до 0,1 мм не влияет на начальную скорость разложения, но позднее, на стадии ускорения, мелкие кристаллы разлагаются медленнее. Визуальные наблюдения показали, что после двух-трех часов нагревания при 176° С крупные кристаллы сохраняют форму и прозрачность. Помутнение их начинается лишь через 20—30 ч, после выделения 0,5—1% газов, а растрескивание — через 100—200 ч (5% газов).

Иные результаты получены в работе [102], авторы которой работали с более мелкими кристаллами. Дериватографическое исследование показало, что октоген со средним размером кристаллов 160—315 мкм в неизотермическом режиме при 185—280° С разлагается в одну стадию. Если же октоген измельчить до размеров менее 50 мкм, реакция идет в два этапа, причем первый начинается уже при 160° С. Полученный результат авторы [102] объяснили с топохимических позиций тем, что при измельчении образуются поверхностные дефекты и дислокации,

ТАБЛИЦА 20

Состав газообразных продуктов термического разложения
β-модификации октогена (в молях на моль октогена) [101]

Температура, °С	N ₂ O	N ₂	NO	CO	CO ₂	HCN	CH ₂ O
230	2,52	0,42	0,31	0,42	0,50	0,02	0,89
254	2,49	0,47	0,53	0,47	0,53	0,06	0,56

ТАБЛИЦА 21

Активационные параметры термического разложения октогена при температурах ниже температуры плавления

Метод исследования (кристаллическая модификация)	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ с}^{-1}$	Ссылки
Манометрия	176—230	37,9	$10^{11,2}$	[35]
Термический анализ (δ)	245—280	59—65*	—	[103]
ДСК (α)	—	210	—	[33]
ДСК (β)	—	180 \pm 15	—	[33]
Манометрия (β)	150—170	36,0 67,0	$10^{10,8}$ 10^{25}	[19] [20]
Манометрия (α)	180—210	41,0	$10^{12,6}$	[20]
Дериватография **	185—280	41,2	$2,2 \cdot 10^{14}$	[102]
Дериватография ***	160—250	27,0	$1,1 \cdot 10^{19}$	[102]
ДСК	251—263	42 \pm 2	—	[34]
ДТА	220—241	44,2—63,2 ****	—	[104]

* В зависимости от способа измерения.

** Размер кристаллов 160—315 мкм.

*** Размер кристаллов меньше 50 мкм.

**** В зависимости от температуры.

обладающие избыточной энергией и, следовательно, повышенной реакционной способностью. Возможно, однако, и другое объяснение, связанное с участием в реакции активных газообразных продуктов, иными словами, с тем, что выше (стр. 1859) было названо эффектом геометрии образца.

В табл. 21 собраны данные по кинетике разложения октогена. Видно, что имеется значительный разброс величин, полученных разными авторами. Частично это объясняется упомянутыми выше осложняющими факторами: ролью газообразных продуктов распада, появлением жидкой фазы в ходе разложения, нарушением закона Аррениуса вблизи температуры плавления. В то же время совокупность имеющихся данных надежно свидетельствует о влиянии кристаллической модификации на кинетику процесса. Помимо данных, приведенных в табл. 21, об этом свидетельствует работа [105], в которой установлена зависимость термостойкости октогена от способа его перекристаллизации (правда, в этом случае не ясна возможная роль окклюдированного растворителя), а также работа [106], в которой показано, что δ -модификация октогена интенсивно разлагается уже при 150°C .

Несмотря на значительный разброс данных, результаты ряда работ [19, 20, 34, 35, 102, 104] неплохо согласуются между собой и приводят к значению энергии активации ~ 40 ккал/моль, и предэкспоненциальному множителю 10^{13} с^{-1} , т. е. величинам, характерным для пиролиза нитроаминов в газовой и жидкой фазах, который включает разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$ в лимитирующей стадии. Впрочем, это предположение нельзя считать строго обоснованным, и не исключена возможность реализации другого механизма твердофазного разложения. В частности, заслуживает внимания идея о том, что лимитирующей стадией твердофазного разложения октогена является электронный перенос в кристаллической решетке [103, 107].

В [19, 20] сопоставлена термическая стойкость октогена и гексогена в твердом состоянии. Повышенная термостойкость октогена объяснена большей энергией взаимодействия между молекулами октогена в кристалле.

В заключение отметим работу [94], в которой изучено термическое разложение октогена, но кинетические параметры не измерены.

4. Первичные нитроамины

Термическое разложение N,N' -динитрометилендиамина (медины) изучено в интервале температур 70—100° С [75]. В отличие от рассмотренных выше нитроаминов, реакция протекает не по *S*-образному закону, а сложнее; кинетическая кривая имеет две точки перегиба. Сначала разложение идет с уменьшающейся во времени скоростью, затем наступает период самоускорения, сменяющийся новым замедлением реакции. При 80° С скорость процесса описывается уравнением $w = 5,5(1 - e^{-0,16t}) + 0,00192t^{1,76}$ (t — время).

Для трактовки полученных данных в работе [75] предложена топохимическая модель, согласно которой реакция развивается на поверхностных ядрах, число которых в ходе реакции не меняется. Вещество в каждом ядре разлагается по закону первого порядка до тех пор, пока не разложится определенное количество вещества; после этого разложение следует степенному закону (например, уравнению второго порядка) с константой скорости, существенно меньшей константы скорости протекавшей ранее реакции первого порядка. Анализ этой модели приводит к уравнению, идентичному приведенному выше. Более того, из модели следует, что продолжительность индукционного периода (время от начала реакции до первой точки перегиба на кинетической кривой) должна зависеть от температуры по закону Аррениуса, что и наблюдается в действительности; энергия активации найдена равной 27,8 ккал/моль. Показано также, что пикриновая кислота, покрывающая поверхность кристалла, ингибирует реакцию, уменьшая степень превращения в индукционном периоде.

Химический механизм твердофазного разложения медины в [75] не обсуждается, и существующих данных пока недостаточно для того, чтобы сделать на этот счет определенные выводы.

Бесспорным достоинством работы [75] является то, что в ней развита топохимическая модель и дано полное описание кинетической кривой, чего не было сделано для других нитроаминов. В то же время следует иметь в виду, что совпадение расчетных и экспериментальных данных еще не является доказательством справедливости рассматриваемой модели, поскольку не исключено, что возможна иная модель, также согласующаяся с имеющимися пока экспериментальными данными. Кроме того, остается неизвестным, в какой мере индукционный период связан с примесным процессами, весьма распространенными в реакциях твердофазного разложения.

Данные по твердофазному разложению N,N' -динитроэтилендиамина (эдны) также весьма скучны. Как и следовало ожидать, в твердой фазе реакция идет значительно медленнее, чем в жидкой [48, 78]. Кинетическая кривая подобна таковой для медины, т. е. имеет две точки перегиба; примеси и газообразные продукты разложения ускоряют реакцию [78]. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель, измеренные в интервале температур 100—120° С, равны соответственно 36 ккал/моль и $10^{12,5}—10^{13}$ с⁻¹ [78]. В то же время в [78] приводятся данные неопубликованной работы, согласно которым энергия активации зависит от температурного интервала: при 100—120, 120—135 и 135—145° С энергии активации разложения в вакууме равны соответственно 37,0, 41,5 и 51,5 ккал/моль; при атмосферном давлении энергии активации реакции при 120—135 и 135—145° С оказались равными 43,5 и 59,5 ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель в этих температурных интервалах почти не меняется и составляет $10^{12}—10^{13}$ с⁻¹.

Без каких-либо обоснований авторы работы [78] утверждают, что разложение эдны в вакууме на начальных ступенях (2—3% превращения) происходит по цепному механизму.

Если кинетические данные по термическому разложению эдны отложить в координатах уравнения первого порядка, то оказывается [49, 30], что на начальном этапе (5% превращения) это уравнение хорошо выполняется. Между 5 и 10% наступает период «автостабилизации», т. е. наблюдаемая константа скорости первого порядка уменьшается. После 10%-ного превращения снова наступает ускорение реакции, константа скорости возрастает, и выполняется уравнение первого порядка. Для начальной стадии разложения энергия активации и предэкспоненциальный множитель равны $30,8 \pm 2,0$ ккал/моль и $10^{11,1 \pm 1,0} \text{ с}^{-1}$, в области «автостабилизации» эти величины составляют $71,7 \pm 1,6$ ккал/моль и $10^{31,6 \pm 0,8} \text{ с}^{-1}$ [49]. С учетом экспериментальной погрешности данных работ [78] и [49] неплохо согласуются между собой и близки к величинам, приведенным выше для жидкофазного разложения первичных нитроаминов. Как и в предыдущих случаях, это наводит на мысль об идентичности механизмов реакций в жидкой и твердой фазах, хотя прямые доказательства такого предположения отсутствуют.

5. Другие нитроамины

В литературе имеются сведения о термическом разложении еще ряда нитроаминов, для которых кинетические параметры не определялись. Методом дифференциального термического анализа изучено разложение нитрогуанидина [28, 108], нитроаминокарбоновых кислот и их солей [59]. В отношении последних показано, что те из них, которые разлагаются при температуре ниже т. пл., обладают большей термостойкостью, чем вещества, разлагающиеся в жидком состоянии. В [33] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термическое разложение 1,5-эндометилен-3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана; грубо оценена энергия активации реакции, равная 100—300 ккал/моль.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенного выше материала можно заключить, что к настоящему времени достигнут значительный прогресс в понимании основных закономерностей термического разложения N-нитросоединений. Тем не менее имеет смысл остановиться на нерешенных проблемах и наметить возможные пути их решения.

В кинетике газофазного разложения N-нитросоединений наиболее подробно разработан вопрос о природе первой, лимитирующей стадии разложения, хотя и здесь нет полного единодушия, о чем говорилось выше при рассмотрении разложения гексогена и октогена. Для того, чтобы утвердить или опровергнуть гипотезу радикального механизма распада, необходимы систематические исследования энергий диссоциации связей, которые могут быть осуществлены с помощью спектральных методов, термодинамических оценок энタルпий образования нитросоединений и свободных радикалов, квантовомеханических расчетов. Одновременно представляются крайне целесообразными расчетные работы по оценке предэкспоненциальных факторов с использованием современного аппарата теории мономолекулярных реакций.

Настало время для того, чтобы от рассмотрения первой стадии распада перейти к подробному анализу полного механизма разложения N-нитросоединений. Как ни странно, в этом направлении не сделано даже первого шага: не осуществлен полный количественный анализ продук-

тов на разных этапах разложения, хотя для этого могут быть применены стандартные методы масс-спектрометрии и хроматографии. Для выяснения механизма рассматриваемых реакций исключительно важным представляется изучение кинетики реакций окислов азота, и в первую очередь двуокиси азота, как с самими нитроаминами, так и с продуктами их распада. Далее, значительный интерес представляет исследование взаимодействия двуокиси азота с аминорадикалами, главным образом потому, что эта реакция обратна предполагаемой первой стадии разложения нитроаминов — разрыву связи $N-NO_2$, и ее исследование позволило бы выяснить, в какой мере обратима эта первая стадия. Не исключено, что полезную информацию о механизме термического разложения N -нитросоединений могут дать эксперименты по нетермическому распаду, например импульсный фотолиз.

Еще на заре исследований термического разложения нитросоединений С. З. Рогинским и Н. Н. Семеновым была высказана гипотеза о цепном механизме термического разложения нитросоединений [6]. Впоследствии эта идея не получила развития. Ныне считается, что нитросоединения распадаются не цепным путем, поскольку в ходе разложения образуются окислы азота, являющиеся эффективными ингибиторами цепных процессов. Ясно, однако, что этот аргумент не является решающим, и вопрос о реализации цепного механизма при разложении нитросоединений, в том числе нитроаминов, остается открытым. В настоящее время в органической химии широкое применение нашел корреляционный анализ, позволяющий устанавливать количественные соотношения между структурой веществ и их реакционной способностью. К сожалению, при рассмотрении пиролиза нитросоединений этот подход еще не получил должного развития, несмотря на его очевидную актуальность. Этот пробел безусловно должен быть преодолен, для чего крайне желательно научиться измерять истинные константы скорости элементарных актов и привлечь к исследованию большее число веществ с целью обеспечения статистической достоверности получаемых результатов.

Переходя к жидкостному разложению N -нитросоединений, прежде всего отметим, что проблемы, сформулированные выше для газофазного пиролиза, актуальны и для процессов в жидкой фазе. Более того, в последнем случае особенно эффективным становится использование мощных методов физико-химических исследований (ЭПР, химическая поляризация ядер, спиновые ловушки), позволяющих изучать реакционноспособные промежуточные продукты. К сожалению, эти методы, доказавшие свою эффективность в самых различных областях химии, до сих пор не применены к исследованию разложения нитросоединений. Попутно заметим, что метод химической поляризации ядер, возможно, позволит выявить и изучить клеточный эффект при разложении нитросоединений. Этот эффект, широко распространенный в радикальных жидкостных реакциях, при разложении нитросоединений до сих пор не обнаружен. Большой практический интерес представляет дальнейшее исследование природы катализа и автокатализа при распаде нитросоединений, поскольку решение этой проблемы тесно связано со стабилизацией взрывчатых веществ. В качестве примера укажем на тетрил, для которого надежно установлен автокатализ пикриновой кислотой, но природа каталитического действия неизвестна.

В отношении твердофазного разложения N -нитросоединений наиболее актуальным представляется все, что связано с выявлением топохимической природы реакции. Здесь имеется обширная область нерешенных проблем. Отсутствует собственно топохимическая модель

реакции (как говорилось выше, такая модель предложена лишь для медины, да и то ее адекватность строго не доказана); до сих пор не выяснено влияние на кинетику реакций размеров кристаллов и природы полиморфной модификации; сделаны лишь первые шаги в изучении физических процессов, происходящих в кристаллах в ходе разложения (цитированные выше работы Клименко с сотр.). Одна из интереснейших проблем кинетики твердофазного разложения — установление причины нарушения закона Аррениуса вблизи температуры плавления. До сих пор неизвестна природа реакционных центров, участвующих в термическом разложении N-нитросоединений.

По-видимому, дальнейший прогресс в исследовании кинетики и механизма термического разложения N-нитросоединений в значительной мере будет связан с внедрением в эту область науки современных методов исследования. Помимо упомянутых выше методов, это — полевая масс-спектрометрия, оптическая спектроскопия, электронная микроскопия, рентгенография, ЯМР, хемилюминесценция и др. Перспективным также является применение квантохимических расчетов для анализа реакционной способности N-нитросоединений.

Можно надеяться, что успешное решение сформулированных проблем будет способствовать дальнейшему развитию химии N-нитросоединений, расширению возможностей их практического использования, внедрению методов химической кинетики в физику горения и взрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Farmer R. C. J. Chem. Soc., 1920, v. 117, p. 1603.
2. Hinshelwood C. N. *Ibid.*, 1921, v. 119—120, p. 721.
3. Рогинский С. З. Ж. физ. химии, 1932, т. 3, с. 419.
4. Апин А. Я., Тодес О. М., Харитон Ю. Б. Там же, 1936, т. 8, с. 866.
5. Roginsky S. Z., Andreev K. K. J. Chim. Phys., 1933, v. 30, p. 487.
6. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934, с. 510.
7. Flournoy J. M. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1106.
8. Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И. ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 402.
9. Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И., Ситонина Г. В. Там же, 1967, т. 174, с. 1126.
10. Корсунский Б. Л., Пепекин В. И., Лебедев Ю. А., Апин А. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 525.
11. Афанасенков Ю. Г., Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 1252.
12. Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И., Шурыгин Е. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 1452.
13. Cosgrove J. D., Owen A. J. Chem. Commun., 1968, p. 286.
14. Rauch F. C., Fanelli A. J. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1604.
15. Rogers R. N., Daub G. W. *Analyt. Chem.*, 1973, v. 45, p. 596.
16. Cosgrove J. D., Owen A. J. Comb. and Flame, 1974, v. 22, p. 13.
17. Cosgrove J. D., Owen A. J. *Ibid.*, 1974, v. 22, p. 19.
18. Bradley J. N., Butler A. K., Capey W. D., Gilbert J. K. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 1789.
19. Клименко Г. К. В сб.: Горение и взрыв, М.: «Наука», 1977, с. 585.
20. Беляева М. С., Клименко Г. К., Бабайцева Л. Т., Столлярев П. Н. В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977, с. 47.
21. Буров Ю. М., Манелис Г. Б., Назин Г. М. В сб.: VII Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка, 1978, с. 43.
22. Shaw R., Walker F. E. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2572.
23. Буров Ю. М. В сб.: Кинетика физико-химических реакций. Черноголовка, 1980, с. 89.
24. Корсунский Б. Л., Дубовицкий Ф. И., Лосенова В. И. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1159.
25. Robertson A. J. B., Yoffe A. Nature, 1948, v. 161, p. 806.
26. Robertson A. J. B. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, p. 85.
27. Farber M., Srivastava R. D. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 64, p. 307.
28. Krien G. Explosivstoffe, 1965, v. 13, p. 205.
29. Rogers R. N., Smith L. C. Thermochim. Acta, 1970, v. 1, p. 1.

30. Cook M. A. *The Science of High Explosives*. New York: Reinhold Publ. Corp; London: Chapman and Hall, 1958, ch. 8.
31. Rogers R. N., Morris E. D., Jr. *Analyst. Chem.*, 1966, v. 38, p. 412.
32. Rogers R. N., Smith L. S. *Ibid.*, 1967, v. 39, p. 1024.
33. Hall P. G. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, v. 67, p. 556.
34. Kishore K. *Analyst. Chem.*, 1978, v. 50, p. 1079.
35. Максимов Ю. Я. В сб.: *Теория взрывчатых веществ. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, вып. 53. М.: Высшая школа, 1967, с. 73.
36. Wilby J. *Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives*. Stockholm, 1967, p. 51.
37. Stals J. *Austral. J. Chem.*, 1969, v. 25, p. 2515.
38. Rogers R. N. *Thermochim. Acta*, 1972, v. 3, p. 437.
39. Suryanarayana B., Graybush R. J., Autera J. R. *Chem. and Ind.*, 1967, p. 2177.
40. Лурье Б. А., Ивахов В. Н. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1979, № 104, с. 12.
41. Ситонина Г. В., Корсунский Б. Л., Пятаков Н. Ф., Швайко В. Г., Абдрахманов И. Ш., Дубовицкий Ф. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 311.
42. Knowles C. L. J. *Ind. Eng. Chem.*, 1920, v. 12, p. 246.
43. Hara Y., Kamei S., Osada H. *J. Ind. Expl. Soc. (Japan)*, 1973, v. 34, p. 253.
44. Hara Y., Torikai T., Osada H. *Ibid.*, 1978, v. 39, p. 256.
45. Hara Y., Osada H. *Ibid.*, 1973, v. 34, p. 343.
46. Kitajima E., Hayakawa T., Haszihume T., Akihisa S., Hara Y., Osada H. *Ibid.*, 1974, v. 35, p. 22.
47. Дубовицкий Ф. И., Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, с. 1763.
48. Robertson A. J. B. *Trans. Faraday Soc.*, 1948, v. 44, p. 677.
49. Cook M. A., Abegg M. T. *Ind. Eng. Chem.*, 1956, v. 48, p. 1090.
50. Дубовицкий Ф. И., Струнин В. А., Манелис Г. Б., Мержанов А. Г. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 306.
51. Дубовицкий Ф. И., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Там же, 1961, т. 35, с. 521.
52. Степанов Р. С., Шанько В. Н., Медвецкая И. П., Кузнецов Л. А. В сб.: *Физическая химия*, Красноярск, 1965, вып. 2, с. 3.
53. Степанов Р. С., Шанько В. Н., Медвецкая И. П., Городецкая В. М. В сб.: *Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций*. Черноголовка, 1977, с. 56.
54. Roginsky S. Z. *Phys. Z. Sow.*, 1932, B. 1, S. 640.
55. Yasuda S. K. *J. Chromatography*, 1970, v. 50, p. 453.
56. Farey M. G., Wilson S. E. *Ibid.*, 1975, v. 114, p. 261.
57. Корсунский Б. Л., Киселева Л. Я., Рамушев В. И., Дубовицкий Ф. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1778.
58. Шанько В. Н., Степанов Р. С. В сб.: *Физическая химия*, Красноярск, 1974, вып. 1, с. 190.
59. Radeczy A., Wesolowski M. J. *Thermal Analysis*, 1976, v. 9, p. 357.
60. Степанова М. А., Твердохлебов В. П., Степанов Р. С., Целинский И. В., Гидаспов Б. В. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1364.
61. Дубовицкий Ф. И., Рубцов Ю. И., Барзыкин В. В., Манелис Г. Б. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, с. 1126.
62. Дубовицкий Ф. И., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. Там же, 1960, с. 1124.
63. Светлов Б. С., Лурье Б. А. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, с. 1979.
64. Самойленко Н. Г., Винокуров А. А., Абрамов В. Г., Мержанов А. Г. Там же, 1970, т. 44, с. 39.
65. Штейнберг А. С., Слуцкер Б. М., Мержанов А. Г. *Физика горения и взрыва*, 1970, т. 5, с. 464.
66. Андронова З. С., Вольперт А. И., Гончаров Е. П., Иванова А. Н., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. Там же, 1973, т. 9, с. 409.
67. Александров В. В., Буфетов Н. С., Пастухова Т. В., Тухтаев Р. К. Там же, 1973, т. 9, с. 75.
68. White E. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 6011.
69. White E. H. *Ibid.*, 1955, v. 77, p. 6014.
70. White E. H., Grisley D. W., Jr. *Ibid.*, 1961, v. 83, p. 1191.
71. White E. H., Dolak L. A. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 3790.
72. Zimmer M. F., Baroody E. E., Graff M. G., Robb R. A. *J. Chem. Eng. Data*, 1966, v. 11, p. 579.
73. Graff M., Gotzmer C. Jr., McQuistion W. E. *J. Org. Chem.*, 1967, v. 32, p. 3827.
74. Graff M., Gotzmer C. Jr., McQuistion W. E. *J. Chem. Eng. Data*, 1969, v. 14, p. 513.
75. Tobin M. C., Fowler J. P., Hoffman H. A., Sauer C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, v. 76, p. 3249.
76. Lamberton A. H., Lindley C., Speakman J. C. *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1650.
77. Boopsingh B., Briody J. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, p. 1487.
78. Tomlinson W. R. *J. Org. Chem.*, 1952, v. 17, p. 648.

79. Фридман А. Л., Ившин В. П., Новиков С. С. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1448.
80. Biddle B. N., Davidson R. S., Harvey S. H., Singleton A. F. *Chem. Commun.*, 1968, p. 311.
81. Бон С. В кн.: Химия твердого состояния, Ред. Гарнер В., М.: ИЛ, 1961, с. 335.
82. Манелис Г. Б., Дубовицкий Ф. И. ДАН СССР, 1959, т. 126, с. 813.
83. Lukin A., Roginsky S. Z. *Acta Physicochimica URSS*, 1932, v. 2, p. 385.
84. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966, с. 67.
85. Манелис Г. Б. В сб.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973, с. 93.
86. Batten J. J., Murdie D. C. *Austral. J. Chem.*, 1970, v. 23, p. 737.
87. Batten J. J. *Ibid.*, 1971, v. 24, p. 945.
88. Batten J. J. *Ibid.*, 1971, v. 24, p. 2025.
89. Pollard F. H., Wyatt R. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1949, v. 45, p. 760.
90. Batten J. J. *Austral. J. Chem.*, 1972, v. 25, p. 2337.
91. Batten J. J. *Ibid.*, 1970, v. 23, p. 749.
92. Мельников М. А., Никитин В. В. Физика горения и взрыва, 1972, т. 8, с. 591.
93. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. Там же, 1978, т. 14, с. 155.
94. Kishore K. *Indian J. Chem.*, 1978, v. 16A, p. 553.
95. Беляева М. С., Китайгородский А. И., Клименко Г. К. В сб.: Горение и взрыв, М.: Наука, 1977, с. 785.
96. Owens F. J., Sharma J., Christoe C., Wiegand D. A., Iqball Z., Hershkowitz J. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1976, v. 21, p. 667.
97. Owens F. J. *Theor. Chim. Acta*, 1980, v. 55, p. 319.
98. Захаров Ю. А., Сухушин Ю. Н., Исеиняк Е. В., Кириллов В. Д., Глазов С. В., Калентьева Р. С., Крашенникова В. И. В сб.: Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Тезисы докладов. Часть 1. Новосибирск, 1977, с. 41.
99. Сухушин Ю. Н., Захаров Ю. А. В сб.: VII Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черноголовка, 1978, с. 33.
100. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, с. 410.
101. Орлова Е. Ю., Орлова Н. А., Жилин В. Ф., Збарский В. Л., Шутов Г. М., Витковская Л. И. Октоген — термостойкое взрывчатое вещество. М.: Недра, 1975.
102. Медведев А. И., Сакович Г. В., Константинов В. В. В сб.: Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Тезисы докладов. Часть 1. Новосибирск, 1977, с. 163.
103. Maycock J. N., Pai Verneker V. R. *Explosivstoffe*, 1969, v. 17, p. 5.
104. Sinclair J. E., Hondee W. *Inst. Chem. Treib-Explosivstoffe*, Berghausen, Germany, 1977, S. 5771; С. А., 1974, v. 81, p. 108070 (цит. по [34]).
105. Збарский В. Л., Максимов Ю. Я., Орлова Е. Ю. В сб.: Теория взрывчатых веществ. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 53. М.: Высшая школа, 1967, с. 84.
106. Seling W. *Explosivstoffe*, 1969, B. 17, S. 201.
107. Maycock J. N., Pai Verneker V. R., Lochte W. *Phys. Stat. Sol.*, 1969, v. 35, p. 849.
108. Ripper E., Krien G. *Explosivstoffe*, 1969, B. 145, S. 145.

Институт химической физики АН СССР, Москва