

Механизм термического разложения вторичных нитраминов

Ю.Шу, Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс (096)576–4009

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156

Представлен критический обзор работ, посвященных исследованию механизма разложения вторичных нитраминов. Из совокупности имеющихся данных сделан вывод, что первой стадией распада всегда является разрыв связи $N-NO_2$, за которым следуют разнообразные вторичные реакции и в некоторых случаях цепной процесс. Рассмотрено влияние строения нитрамина на их стабильность.

Библиография — 113 ссылок.

Оглавление

I. Введение	320
II. Механизм термического разложения диметилнитрамина	321
III. Механизм разложения гексогена и октогена	323
IV. Строение и стабильность вторичных нитрамина. Кинетические данные	329
V. Заключение	333

I. Введение

Термическое разложение вторичных нитрамина, среди которых обнаружены такие мощные взрывчатые вещества, как тетрил (*N*-метил-*N*,2,4,6-тетранитроанилин), гексоген (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазабициклопексан), октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазабициклооктан, циклотетраметилтетранитрамин), гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20),¹ интенсивно исследуется уже в течение многих десятилетий. Помимо многочисленных оригинальных работ, этой теме посвящены обзоры^{2–8}. При изучении вторичных нитрамина одной из самых сложных проблем оказалось выяснение механизма их распада. Многообразие продуктов и чувствительность реакции к условиям ее проведения свидетельствуют о существовании нескольких конкурирующих каналов разложения вторичных нитрамина. Для первой стадии разложения гексогена и октогена было предложено более 10 вариантов механизма, в том числе отщепление атома кислорода от нитрогруппы, нитро-нитритная перегруппировка, реакции расширения и сужения цикла, элиминирова-

ние HNO_2 , гетеролитическая и гомолитическая диссоциация связи $N-NO_2$. Все эти механизмы, за исключением последнего, были отвергнуты, так как оказалось, что они либо не соответствуют термодинамическим значениям тепловых эффектов реакций, либо противоречат теоретической трактовке дейтериевого кинетического изотопного эффекта (ДКИЭ), либо основываются на ненадежных экспериментальных данных. Повышение точности кинетических измерений, расчеты энергии диссоциации связи $N-NO_2$ и применение прецизионных методов анализа первоначально образующихся соединений способствовали установлению достоверного механизма. Уже к концу 1980-х годов можно было сделать определенный вывод о том, что для первой стадии распада вторичных нитрамина в расплаве и в твердом состоянии единственным процессом является гомолитический разрыв связи $N-NO_2$. Это неоднократно предполагали и в более ранних работах (см., например,^{4,5}). Однако некоторые результаты, полученные при исследовании вторичных нитрамина в растворах, противоречили простому гомолитическому разрыву связи $N-NO_2$. Так, при разложении гексогена в бензоле был обнаружен ДКИЭ растворителя, а в тетрагидрофуране эта реакция имеет отрицательный объем активации, т.е. ее скорость при увеличении внешнего давления не уменьшается, как обычно происходит при разрыве связей, а растет. Только в конце 1990-х годов удалось установить, что в некоторых растворителях разложение гексогена протекает по цепному механизму, однако первой стадией распада всегда остается разрыв связи $N-NO_2$.

При исследовании механизма разложения вторичных нитрамина основное внимание уделяется трем соединениям: *N*-нитродиметиламину (диметилнитрамину, ДМНА) — первому члену ряда алифатических нитрамина и типичному их представителю, наиболее удобному для исследования продуктов; гексогену — циклическому нитрамину, имеющему нитраминные группы пирамидального строения; окто-

Ю.Шу. Аспирант лаборатории химии горения ИПХФ РАН.
e-mail: manelis@icp.ac.ru

Б.Л.Корсунский. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории высокоэнергетических соединений ИХФ РАН. Телефон: (095)939–7110,
e-mail: kors@polymer.chph.ras.ru

Г.М.Назин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией реакций в конденсированных системах ИПХФ РАН. Телефон: (096)524–5048, e-mail: nazin@icp.ac.ru

Область научных интересов авторов: химия энергоемких соединений, реакции термического разложения органических веществ.

Дата поступления 18 декабря 2002 г.

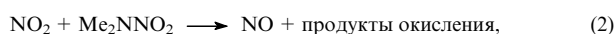
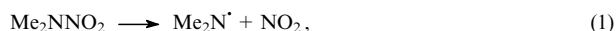
гену — аналогу гексогена с плоским строением нитраминных групп. Для этих соединений определены состав продуктов, изотопные эффекты, а также сделаны теоретические расчеты скоростей отдельных стадий. Для нескольких десятков нитраминов приведены кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненциальные множители) реакций распада.

При рассмотрении механизма термического разложения нитраминов (на примере трех указанных выше ключевых соединений) основное внимание уделено тем работам, в которых содержатся сведения, необходимые для установления механизма. Обсуждены кинетические характеристики начальных стадий разложения всех изученных нитраминов и проанализирована связь скорости процесса со строением исходного соединения и с конкретным механизмом разложения.

При обсуждении механизма распада мы прежде всего рассматривали начальный некаталитический процесс, связанный с термической устойчивостью вещества. Другие аспекты разложения вторичных нитраминов, в частности реакции, идущие при горении, подробно рассмотрены в обзоре⁸.

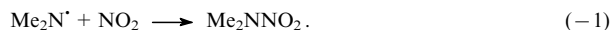
II. Механизм термического разложения диметилнитрамина

Первая работа по разложению ДМНА выполнена Флоурном⁹ в 1962 г. Показано, что распад этого соединения в парах при давлениях 0.25–1.0 атм протекает по уравнению первого порядка и добавление NO не влияет на скорость реакции. На глубине разложения 1.6% при 165°C обнаружены следующие продукты распада: Me₂NNO (80%), MeNO₂, CO₂, CO, H₂O, N₂O, NO, N₂. Из сопоставления найденной энергии активации E_a (222 ± 21 кДж·моль⁻¹) с энергией разрыва связи $D(N-N)$, вычисленной на основании приближенных термохимических данных и равной 230 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁰), сделан вывод, что распад ДМНА начинается с разрыва связи N—N и протекает по реакциям (1)–(3).



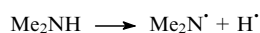
Следует отметить, что никаких доказательств прямого взаимодействия NO₂ с ДМНА в работе⁹ не содержится. Скорее всего, реакцией (2) обозначен суммарный процесс образования легких газов при распаде ДМНА. Более определенно о протекании реакции (2) говорится в работах Корсунского с соавт.^{11,12} Им с использованием манометрического метода установлено, что при начальном давлении паров p_0 , равном 0.08–0.5 атм, реакция идет с ускорением и соответствует двухстадийному последовательному процессу. При этом константа скорости начальной стадии k_1 не зависит от p_0 , а константа скорости второй стадии k_2 с ростом p_0 увеличивается. Найденные для k_1 аррениусовские параметры ($E_a = 170.8$ кДж·моль⁻¹ и $\lg A = 14.1$ (с⁻¹)) приписаны реакции (1). Установлено, что при добавлении NO₂ распад ДМНА ускоряется, однако при добавлении формальдегида, связывающего NO₂, скорость разложения также увеличивается. В избытке CH₂O распад ДМНА описывается уравнением первого порядка, дополнительное введение NO₂ на скорость уже не влияет. Таким образом, увеличение скорости имеет предел — она увеличивается в три раза.

Для объяснения этих фактов предположено, что NO₂ при распаде ДМНА играет двойную роль: взаимодействует с нитрамино по реакции (2) и рекомбинирует с радикалом Me₂N*, регенерируя ДМНА, т.е. идет реакция (–1), обратная реакции (1).



При тех концентрациях NO₂, которые создаются в процессе распада ДМНА, реакция (–1) преобладает над реакцией (2). Было найдено, что в присутствии CH₂O энергия активации E_a равна 162.8 кДж·моль⁻¹, а $\lg A = 13.7$ (с⁻¹). Возможно, что энергия активации в данном случае определена не совсем точно. В свете сказанного выше увеличение скорости разложения ДМНА в присутствии CH₂O должно быть связано с увеличением предэкспоненциального множителя, а не с уменьшением энергии активации. Кроме того, следует учесть, что значения $A < 10^{14}$ с⁻¹ не характерны для разрыва связи N—NO₂. Более надежно величину E_a определили для чистого ДМНА, которую в работе¹¹ отождествили с $D(N-N)$.

Скорости разложения и энергии активации других алифатических и циклических нитраминов (диэтилнитрамина, ди-*n*-пропилнитрамина, нитроморфолина), а также динитропиперазина близки к таковым для ДМНА. В работе² для $D(N-N)$ приводится значение, равное 193.4 кДж·моль⁻¹, полученное с помощью термохимических расчетов. Это значение не согласуется с величиной, определенной кинетическим методом, тем не менее его применяют в последующих работах (см., например,¹³). Для оценки $D(N-N)$ в ДМНА Шоу с соавт.² использовал энтальпию образования радикала Me₂N, равную 159 кДж·моль⁻¹, которая была вычислена для реакции



с учетом $D(N-H) = 393.5$ кДж·моль⁻¹.

Последняя величина, полученная при изучении разложения диметиламина методом высоковакуумного пиролиза¹⁴ (VLPP), оказалась ошибочной. Использование уточненного значения $D(N-H) = 360$ кДж·моль⁻¹ и величины $\Delta H_f^\circ(\text{Me}_2\text{N}) = 123.4$ кДж·моль⁻¹, приведенных в справочнике¹⁵, дают для $D(N-NO_2)$ в ДМНА значение, близкое к 167.5 кДж·моль⁻¹.

Позднее¹⁶ был исследован распад ДМНА в статических условиях при 193–251°C и в ударной трубе при 527–727°C. Концентрацию ДМНА определяли спектральным методом. Найденно, что для всего интервала температур E_a равна 92 кДж·моль⁻¹, что скорее всего является следствием несовершенства экспериментальной методики. В работе¹⁶ образование Me₂NNO объясняли протеканием реакции (3), а для образования NO были предложены реакции (4) и (5).

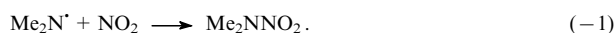
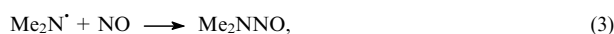
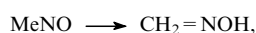
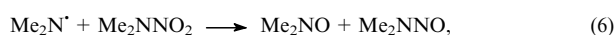
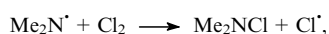
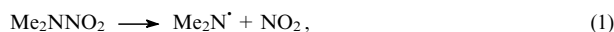


В 1989 г. Гольден с соавт.^{17,18} при исследовании пиролиза ДМНА методом VLPP обнаружил в продуктах нитроокисильный радикал Me₂NO и NO. Полагая, что эти радикалы образуются в первоначальном процессе, авторы предложили механизм распада ДМНА с участием нитро-нитритной перегруппировки — элементарной реакции, идущей через образование переходного состояния А.



Однако уже в следующем году этот вывод был опровергнут. В работе¹³ исследовали разложение ДМНА методом многофотонного лазерного возбуждения при давлении $1.3 \cdot 10^{-7}$ атм и использовании CO₂-лазера с $\nu = 971.9$ см⁻¹, близкой к частоте внутреннего вращения группы CH₃ в ДМНА (987 см⁻¹). Масс-спектрометрическим методом обнаружено, что продуктами пиролиза являются Me₂NNO, CH₂=NMe, CH₂=NOH, NO, NO₂, Me₂NNMe₂. Изучено влияние акцепторов свободных радикалов, таких как Cl₂,

NOCl, NO, NO₂, на состав продуктов и сделано количественное определение соотношения концентраций Me₂NNO: Me₂NNO₂, Me₂NCl: Me₂NNO₂, CH₂=NOH: Me₂NNO₂ и NO₂: Me₂NNO₂. При добавлении Cl₂ и NOCl образуется Me₂NCl, выход NO₂ повышается, а выход тетраметилгидразина снижается. В присутствии NO увеличиваются выходы Me₂NNO, CH₂=NOH, Me₂NNMe₂ и NO₂. При добавлении NO₂ выход Me₂NNO не меняется, а выход CH₂=NOH повышается. При добавлении ДМНА-d₆, который сам не поглощает энергию лазерного излучения из-за отсутствия резонансной частоты и, следовательно, не диссоциирует, в продуктах найден (CD₃)₂NNO; при этом отсутствуют (CD₃)₂NN(CD₃)₂ и Me₂NN(CD₃)₂. Полученные результаты авторы¹³ объяснили протеканием следующих реакций:



Таким образом, сделано заключение, что первичным актом распада ДМНА является разрыв связи N—N, а в схему вторичных процессов введена реакция (6) с участием радикала Me₂N* и исходного ДМНА.

С использованием теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РПКМ) рассчитаны¹³ константы скоростей процессов (1), (9) и (10) в зависимости от внутренней энергии возбуждения (*E**) молекулы ДМНА в интервале *E** от 188 до 335 кДж·моль⁻¹. Колебательные частоты моделей переходных состояний этих реакций представлены в табл. 1, а энергетические характеристики — в табл. 2.

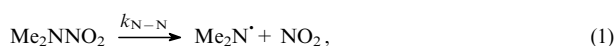


Таблица 1. Колебательные частоты моделей переходных состояний реакций (1), (9) и (10).¹³

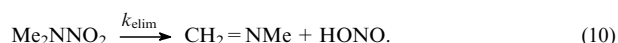
Связь или группа	<i>v</i> (основное состояние), см ⁻¹	<i>v</i> (переходное состояние), см ⁻¹		
		разрыв связи N—N	элиминирование HONO	перегруппировка
C—H	2940(6)		2000	
N—O	1560			
H—C—H	1430(4)		1000	
N—O	1300		1200	1500
N—N	1250	См. ^а	690	690
C—N—C	1200	840		
H—C—N	1150(6)	800(6)	800	
C—N	1100(2)		1430	
C—N—N	800(2)	560(2)		600
N—N—O	640(3)	450(3)	830	450
C—N	230(2)	160(2)	460	
N—N	150	50	См. ^а	См. ^а

^а Свободное вращение.

Таблица 2. Энергетические характеристики переходных состояний и кинетические параметры реакций (1), (9) и (10).¹³

Параметр	Основное состояние	Реакции		
		(1)	(9)	(10)
<i>E_z</i> , кДж·моль ⁻¹	249	220.6	241	245.3
<i>E₀</i> , кДж·моль ⁻¹	—	194.6	178	167.4
<i>I</i> */ <i>I</i>	1	6	1	1.5
ΔH_0 , кДж·моль ⁻¹	—	194.6	11.7	119.3
lg <i>A</i> (с ⁻¹)	—	15.5	12.7	13.3

Примечание. *E_z* — нулевая энергия молекулы, *E₀* — критическая энергия реакции, *I**/*I* — отношение моментов инерции молекулы в переходном и основном состояниях.



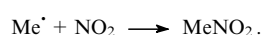
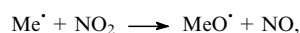
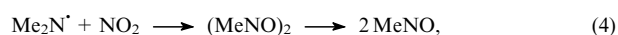
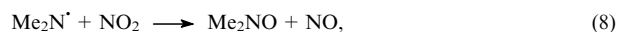
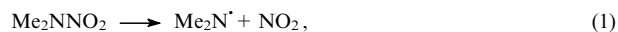
Найдено, что $k_{\text{N-N}}/k_{\text{iso}} = 10^{2.2} \exp(-6.5/RT)$. Таким образом, при 877°C, когда, как утверждалось в работе¹⁸, наблюдается нитро-нитритная перегруппировка, доля этого пути составляет меньше 10%, т.е. находится ниже предела чувствительности эксперимента. Константа скорости элиминирования HONO при *E** равна 188.4 кДж·моль⁻¹, что почти в 100 раз меньше, чем *k_{N-N}*.

Отмечено также,¹³ что Me₂NH, который может образоваться в реакции диспропорционирования радикала Me₂N по реакции



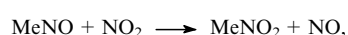
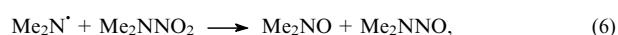
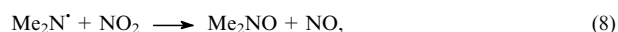
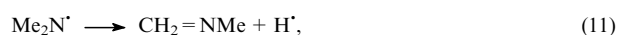
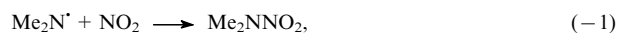
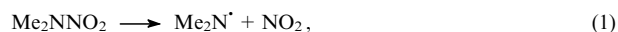
гибнет на стенке при взаимодействии с NO₂.

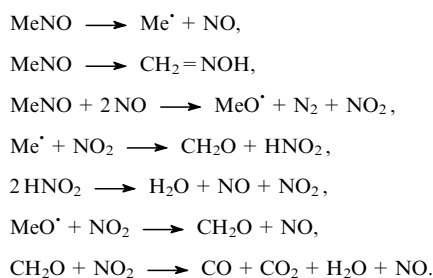
Методами MNDO и MNDO/3 рассчитаны¹⁹ энергетические профили реакции разрыва связи N—N и других процессов. Показано, что радикал Me₂N* легко взаимодействует с NO₂. Обоснован механизм распада ДМНА, включающий, в частности, реакции (3)–(5) и (8).



Суммирование реакций, которые доказаны в рассмотренных выше экспериментальных и теоретических работах, и общеизвестных реакций окисления диоксидом азота радикала Me и метилнитрита²⁰ дает подробную схему разложения ДМНА в парах.

Схема 1





Реакция (11) в схеме 1 имеет сравнительно высокую энергию активации и может конкурировать с процессами (3) и (8) только при очень низких давлениях. Реакция (6) в обычных условиях не идет (иначе проявлялось бы тормозящее влияние NO), реакция рекомбинации (7) тоже относится к числу второстепенных процессов. При больших давлениях NO₂, несомненно, происходит окисление ДМНА диоксидом азота, причем относительная легкость окисления связана, по-видимому, с наличием трехвалентного атома азота в молекуле ДМНА.

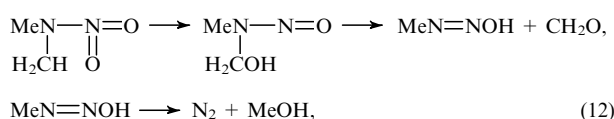
Изучена кинетика разложения ДМНА при 240°C в различных растворителях при концентрациях ДМНА 0.01–0.5 мас.%. С помощью хроматографического анализа²¹ измерены константы скорости первого порядка $k \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, которые оказались равны 11 (циклопентан), 9.3 (циклогексан), 9 (изооктан), 3.2 (*n*-бутанол), 1.73 (бензол) и 0.71 (триацетат глицерина (триацетин)).

Влияние растворителя на скорость распада авторы²¹ объяснили клеточным эффектом, который должен проявляться вследствие обратимости первоначальной стадии диссоциации связи N–N. Полагают, что наряду с разрывом связи N–N наблюдается параллельный путь распада через элиминирование HONO.

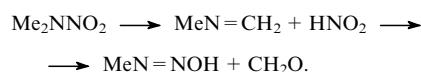
Одним из аргументов в пользу механизма, включающего элиминирование HNO₂, является обнаруженный при распаде ДМНА-d₆ в бензоле при 240°C ДКИЭ, равный 1.56. Однако из общей теории кинетического изотопного эффекта²² следует, что эта величина слишком мала для первичного изотопного эффекта, но соответствует вторичному изотопному эффекту, который возникает из-за снижения частот маятниковых колебаний групп CH₃ в формирующемся при разрыве связи N–N радикале Me₂N[·]. Расчет изотопных эффектов, выполненный в 1997 г.,²³ полностью подтвердил этот вывод.

В работе²¹ приведены дополнительные доказательства описанного выше механизма. Так, объем активации ($\Delta V^\ddagger$) разложения ДМНА в изооктане (227°C, 2%-ный раствор, давление 10³–10⁴ атм) оказался равным 30 см³·моль⁻¹. В случае элиминирования HONO $\Delta V^\ddagger$ имел бы отрицательное значение. При разложении смеси (1:1) Me₂¹⁴N¹⁴NO₂ с Me₂¹⁵N¹⁵NO₂ наблюдалось полное перераспределение метки в таких продуктах, как Me₂NNO, NO и N₂. При разложении Me₂N¹⁵NO₂ в присутствии ¹⁴NO₂ происходило полное перераспределение метки также в Me₂NNO. Кроме того, показано,²¹ что в ДМНА, содержащем ¹⁵N в нитрогруппе, происходит частичный обмен группы ¹⁵NO₂ на свободный диоксид азота ¹⁴NO₂. Все эти факты доказывают наличие реакций (–1) и (3) в схеме 1.

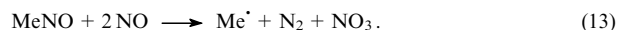
Была сделана попытка²¹ объяснить образование N₂ при разложении ДМНА реакцией внедрения кислорода нитрогруппы по связи C–H



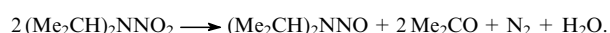
или реакцией элиминирования HNO₂ с последующими нитрозированием MeN=CH₂.



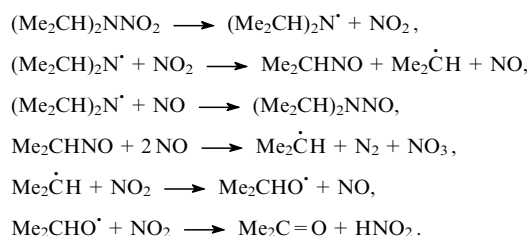
Поскольку ни CH₂O, ни MeOH при разложении ДМНА не обнаружены, образование N₂ можно объяснить протеканием реакции (13), которая, несмотря на тримолекулярный характер, происходит очень эффективно.²⁴



Авторы работы²¹ предположили, что при разложении диизопропилнитрамина N₂ и ацетон также получаются путем реакций внедрения или элиминирования



Однако и в этом случае образование таких продуктов можно объяснить обычными реакциями, поскольку известно, что в окислительной среде из радикалов Me₂CH[·] и Me₂CHO[·] получается ацетон.²⁵



Таким образом, сведения о вторичных продуктах распада не противоречат тому, что на первой стадии происходит разрыв связи N–N. Можно ожидать, что по типу разложения ДМНА будут протекать реакции разложения и других алифатических вторичных нитраминах ($E_a \approx 170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A \approx 10^{14.5} \text{ с}^{-1}$, основные продукты таких превращений — *N*-нитрозосоединения, альдегиды, N₂, H₂O).

III. Механизм разложения гексогена и октогена

Реакции разложения гексогена и октогена подчиняются одинаковым закономерностям, поэтому очень часто их исследуют одновременно. Различие в пространственном строении нитраминных групп²⁶ в этих соединениях влияет только на начальную скорость, но не на механизм реакции.

Первое исследование термического разложения расплава гексогена выполнено в 1944 г. (см. обзор⁸). В продуктах превращения гексогена был обнаружен диоксид азота, и это могло означать, что первоначальная стадия распада заключается в разрыве связи N–NO₂.

Более подробно кинетика разложения гексогена и октогена изучена в 1948–1949 годах.^{27,28} Были измерены скорости разложения гексогена в газовой фазе, расплаве и в растворах дициклогексилфталата и 2,4,6-тринитротолуола. Разложение октогена изучали в парах и в твердом состоянии. В продуктах распада было обнаружено много CH₂O и H₂O, а также N₂, N₂O, NO, CO, H₂. Данные по количественному составу продуктов разложения гексогена и октогена^{27–32} обобщены в обзоре⁴ (табл. 3 и 4). Позднее были идентифицированы вещества, остающиеся в конечных продуктах разложения в малых количествах: H₂NCHO, MeNHCHO, Me₂NCHO, Me₂NNO, Me₂NNO₂.³³ Ввиду неоднозначной интерпретации масс-спектрометрических данных трудно судить о надежности результатов, полученных в работе³³. Поэтому основой для обсуждения механизма распада

Таблица 3. Выход продуктов разложения гексогена (в моль).⁴

Продукты	Выход продуктов при различных температурах (в °C)										
	195 (5) ^a	195 (9) ^a	195 (92) ^a	206	212 (19) ^a	212 (93) ^a	225	267	300	600	800
N ₂	0.83	0.65	1.26	1.00	1.08	0.99	1.16	1.03	0.72	0.66	0.60
N ₂ O	1.4	0.92	1.08	0.95	1.22	1.36	0.98	0.76	0.66	0.60	0.57
NO	0.86	1.30	0.509	0.98	0.23	0.45	0.54	0.75	2.27	2.70	—
H ₂ CO	1.1	1.2	1.04	Следы	Следы	0.97	Следы	Следы	0.33	—	—
CO	0.20	0.16	0.359	0.76	0.41	0.52	0.40	0.29	0.18	0.93	0.90
CO ₂	0.50	0.30	0.698	0.89	0.54	0.61	0.48	0.44	0.12	0.18	0.15
HCN	Следы	Следы	Следы	—	0.23	0.03	—	—	0.18	1.32	1.38
NO ₂	—	—	—	—	Следы	Следы	—	—	—	—	—
NH ₃	0.83	0.69	0.342	—	—	—	—	—	—	—	—
HCO ₂ H	0.93	0.60	0.367	—	—	—	—	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	Следы	0.29	0.095	—	—	—	—	—	—	—	—
NO ₂ ⁻	Следы	Следы	0.023	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	0.97	Следы	Следы	—	—	—
H ₂	—	—	—	—	—	—	0.09	0.06	—	—	—
HOCH ₂ NHCHO	Следы	Следы	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—

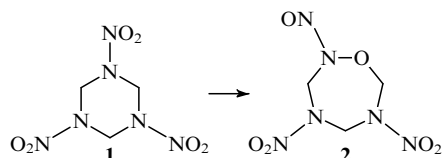
^a В скобках приведена глубина разложения гексогена (в %).

являются продукты, образующиеся с большим мольным выходом: CH₂O, N₂O, N₂, NO, CO, CO₂, HCN и H₂O. Учтывается также нелетучий остаток[†] типа полиамидов, выход которого зависит от условий опыта и может достигать 10%.³³

Таблица 4. Выход продуктов разложения октогена (в моль).⁴

Продукты	Выход продукта при различных температурах (в °C)							
	226	226	258	280	285	300	600	800
N ₂	0.19	0.47	0.47	1.16	0.93	0.80	1.00	0.88
N ₂ O	1.56	2.52	2.57	1.51	1.60	1.72	1.00	0.68
NO	0.24	0.42	0.55	0.95	1.20	2.40	2.80	—
CH ₂ O	2.71	1.26	0.47	Следы	0.86	1.44	0.16	—
CO	0.19	0.40	0.47	0.57	0.42	0.24	1.44	1.28
CO ₂	0.30	0.56	0.54	0.64	0.30	0.16	0.24	0.20
HCN	0.02	0.02	0.07	—	0.52	0.48	1.60	1.84
NO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
NH ₃	—	—	—	—	—	—	0.12	—
H ₂ O	—	—	—	Следы	—	—	—	—
H ₂	Следы	Следы	Следы	—	—	—	—	—
(CN) ₂	Следы	Следы	Следы	—	—	—	—	—

Робертсон²⁸ объясняет образование основных продуктов — CH₂O и N₂O — переносом атома кислорода от нитрогруппы гексогена (**1**) к соседней группе CH₂. Продукт расширения цикла — соединение **2** затем распадается, давая CH₂O и N₂O.



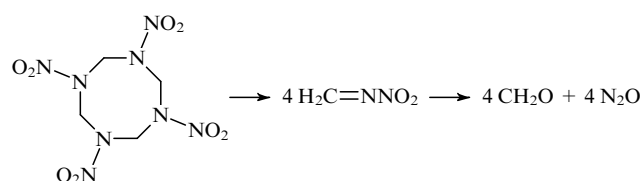
Однако в работе²⁸ была допущена типичная методологическая ошибка, когда продукты, возникающие в резуль-

[†] Термин нелетучий остаток был предложен³³ для обозначения конденсированных продуктов типа полиамидов, которые в небольших количествах всегда образуются при разложении гексогена и октогена.

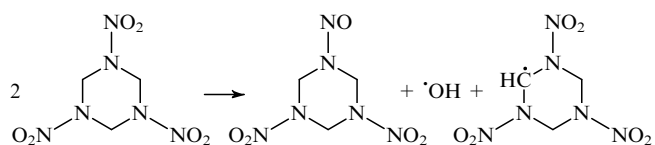
тате вторичных процессов, приписывают первой стадии реакции.²⁹

При изучении распада гексогена и октогена в твердой фазе и в растворе *m*-динитробензола найдена слабая зависимость скорости реакции от концентрации.³⁴ Значение энергии активации, полученное в этой работе, совпало с данными Робертсона.²⁸ На основании приближенной термодинамической оценки $D(N-N)$ в производных гидразина, сделанной в работе³⁵, в качестве первоначальной стадии реакции был постулирован разрыв связи N—NO₂.

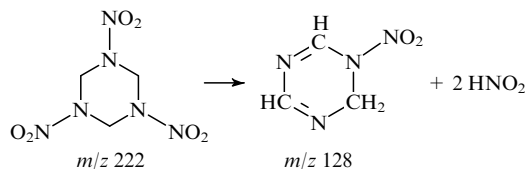
Важные для трактовки механизма сведения были получены с помощью меченых атомов.³⁰ При изучении разложения октогена, содержащего ¹⁵N в нитрогруппе и ¹⁴N — в аминогруппе, было показано, что получают только ¹⁴N¹⁵NO, ¹⁴N¹⁵N, ¹⁵NO и HC¹⁴N. Пути образования продуктов с таким распределением метки могут быть различными, но авторы работы³⁰ сделали заключение, что доминирующим является разрыв связи C—N, а не связи N—N, и предложили механизм фрагментации с одновременным расщеплением четырех связей C—N.



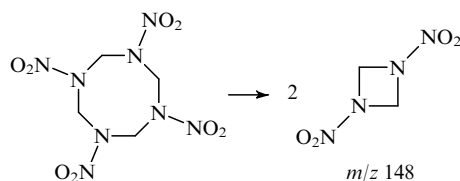
В 1971 г. методом PCA было установлено,³⁶ что существует тесный контакт (меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H) нитрогруппы одной молекулы гексогена с атомом водорода другой молекулы. На этом основании была предложена бимолекулярная реакция прямого взаимодействия двух молекул гексогена. Однако эта гипотеза не может быть принята из-за высокой эндотермичности процесса.



Разложение гексогена и октогена было изучено и масс-спектрометрическими методами. Так, при распаде паров гексогена в проточном реакторе при 240–290°C зафиксировано появление частиц с m/z 128 и предложен механизм, заключающийся в быстром отщеплении двух молекул HONO (см. обзор⁸).



При разложении гексогена и октогена в вакууме (10^{-3} – 10^{-5} атм) наблюдали^{37,38} появление пиков с m/z 148. На этом основании полагали, что при разложении октогена происходит расщепление и сужение цикла, а также отщепление HNO₂.³⁸



Однако в этих исследованиях потоки паров исходных веществ и продуктов их распада не разделяли, и они поступали в камеру масс-спектрометра одновременно. В результате чего ионы, образующиеся при фрагментации молекул гексогена или октогена при электронном ударе, можно было принять за продукты термического разложения.

Значительный вклад в изучение механизма распада октогена был сделан в 1977 г.² На основании термодинамических оценок тепловых эффектов различных реакций все механизмы, предложенные до этого (кроме отщепления NO₂ и элиминирования HNO₂ через пятичленное переходное состояние), были отклонены. Для вычисления скорости разрыва связи N–N было предложено уравнение

$$\lg k_{N-N} = 16.4 - \frac{46\,200}{2.3 RT} \text{ c}^{-1},$$

а для элиминирования HNO₂ — уравнение

$$\lg k_{\text{elim}} = 10.8 - \frac{38\,000}{2.3 RT} \text{ c}^{-1}.$$

Отмечалось, что при 333 К происходит изменение механизма распада.

Исключительно подробный анализ механизма распада гексогена и октогена представлен Шредером в обзорных статьях^{3,4}. Предложена схема, объясняющая образование основных продуктов вторичными реакциями, следующими за разрывом связи N–N.⁴

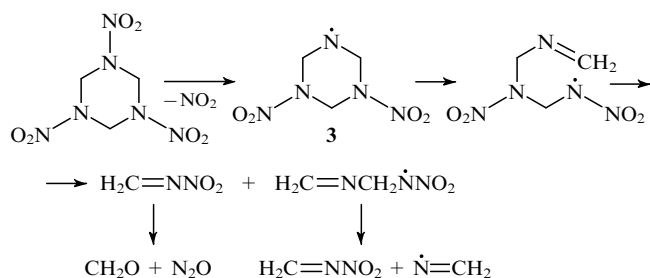
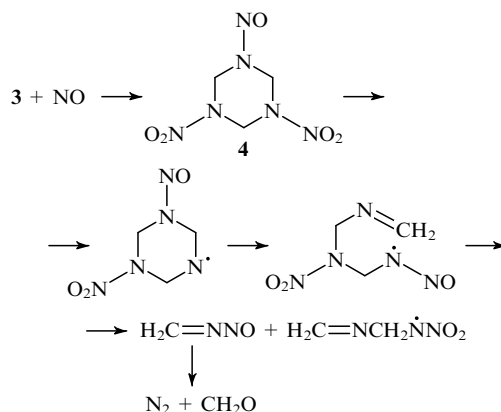


Схема была дополнена реакцией захвата радикала 3 оксидом азота и распадом образовавшегося нитрогексогена 4 по связи N–NO₂.



Методом ЭПР было показано,³⁹ что в продуктах пиролиза гексогена при 260°C присутствует большое количество NO₂ и радикалов H₂C=N[•], что явилось прямым подтверждением схемы распада, предложенной Шредером.⁴

Тем не менее Шредер отмечает, что при низких температурах в газовой фазе преобладает не отрыв NO₂, а элиминирование HNO₂. Основанием для такого утверждения служит низкое значение энергии активации (~ 125 кДж·моль⁻¹), полученное для разложения паров гексогена. На наш взгляд, данные по распаду в газовой фазе противоречивы, и использование определяемой с большой ошибкой энергии активации для трактовки механизма является ненадежным.

Измерен кинетический изотопный эффект при разложении октогена-d₈ в твердой фазе.⁴⁰ Оказалось, что в течение периода индукции соотношение констант скоростей для обычного и меченого октогена k_H/k_d равно 2, на стадии ускорения — 0.8, а на стадии спада — 1.0. Измерения были выполнены методом дифференциального термического анализа, поэтому в работе²³ справедливо отмечено, что эти данные относятся не к первой элементарной стадии, а к суммарному процессу — в основном к реакциям, в которых выделяется тепло. Например, на ранних стадиях разложения октогена неоднократно обнаруживали продукты окисления формальдегида диоксидом азота.^{5,7,8}

Изучены формально-кинетические закономерности разложения гексогена и октогена в твердой фазе и влияние газообразных продуктов разложения на скорость распада этих соединений.^{36,41–44} Установлено, что твердофазный процесс осложняется испарением образца и быстрой реакцией в газовой фазе, подплавлением образца на продуктах распада, автокатализом и клеточным эффектом. Поэтому скорость распада зависит от степени заполнения сосуда веществом, от давления посторонних газов в сосудах, от массы и даже формы образца. Такие продукты распада, как N₂, CO, CO₂ тормозят распад, препятствуя испарению вещества и тем самым протеканию газофазного процесса. Еще более сильное влияние оказывает добавление NO₂ и O₂, что может быть следствием обратимости первой стадии распада.

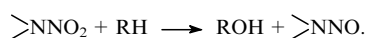
Скорость и энергия активации, измеренные при разложении твердых образцов, не соответствуют мономолекулярному распаду радикального разрыва связи N–N, поскольку на эту реакцию накладываются многочисленные побочные процессы. В работе²⁶ наиболее полно учтены все побочные факторы и получены самые низкие значения константы скорости в твердой фазе ($k_{\text{тв}}$).

В последнее десятилетие достигнуты большие успехи в разработке динамических высокочувствительных методов наблюдения за процессами распада гексогена и октогена. Так, методом Фурье-ИК-спектроскопии зарегистрирован

процесс распада твердых гексогена и октогена в атмосфере азота при скоростях нагревания до $200 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{45,46}). Основными продуктами являются NO_2 , N_2O , CH_2O , HCN . С течением времени концентрации NO_2 и CH_2O убывают, а концентрация NO растет, что указывает на окисление формальдегида диоксидом азота. Эти результаты согласуются со схемой, предложенной Шредером.⁴

Разработана методика, позволяющая изучать первичный акт разложения гексогена в твердой фазе.^{47,48} Тонкую пленку вещества на массивной подложке облучали в вакууме при 77 К короткими (35 мкс) импульсами CO_2 -лазера. При этом подложка мгновенно нагревалась до 1200 К и охлаждалась до 400 К за $3 \cdot 10^{-3}$ с. Продукты анализировали методом ИК-спектроскопии непосредственно в твердой фазе, оставшейся после частичного испарения вещества. В качестве первоначального продукта распада был зарегистрирован только димер N_2O_4 . Затем методом меченых атомов было показано, что молекулы NO_2 , образующие димер, получают из разных молекул гексогена, т.е. из одной молекулы гексогена всегда образуется только одна частица NO_2 . Таким образом, было получено прямое доказательство того, что единственной первоначальной стадией распада твердого гексогена является разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$.

Более сложная ситуация возникла при исследовании распада гексогена в растворах. Так, в ходе изучения разложения гексогена и продуктов его распада в бензоле и бензоле- d_6 , выполненного методом жидкостной хроматографии,⁴⁹ неожиданно было обнаружено, что скорость реакции в растворе выше, чем в расплаве. При этом при 180°C наблюдается кинетический изотопный эффект растворителя ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6$). Для объяснения этих фактов была предложена реакция прямого взаимодействия гексогена с растворителем



На самом деле эта реакция представляется маловероятной, поскольку эндотермический тепловой эффект ее составляет не менее $250 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энергия активации распада гексогена не превышает $170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Кроме того, эти данные впоследствии не были подтверждены.⁵⁰ Тем не менее выдвинутая в работе⁴⁹ идея о возможности взаимодействия гексогена с растворителями нашла поддержку при рассмотрении влияния последних на константу скорости распада. На ранних стадиях исследований считалось, что такие растворители, как дициклогексилфталат или *m*-динитробензол, при разложении гексогена являются инертными.^{28,34} Однако последующие эксперименты показали, что в разбавленных растворах скорость реакции зависит от природы растворителя (табл. 5).

Было обнаружено,⁵² что реакция разложения гексогена в ТГФ имеет отрицательный объем активации ($\Delta V^\ddagger = -11 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$). В связи с этим предположили, что в полярных растворителях преобладающим механизмом распада является не гомолитическая диссоциация связи $\text{N}-\text{N}$, а

элиминирование HNO_2 . В этом случае переходное состояние полярно и стабилизируется растворителем. Авторы работы⁵² не приводят никаких дополнительных доказательств в пользу этой реакции, которая уже была отвергнута ранее при изучении распада ДМНА в полярных средах и гексогена в расплаве и в твердом состоянии. Элиминирование HNO_2 не объясняет того факта, что аналоги гексогена, в том числе октоген, при разложении в еще более полярном ацетонитриле имеют положительный объем активации.⁵²

Хроматографическим методом исследован распад 0.05%-ных растворов гексогена в бензоле, ацетоне и изоктане.⁵⁰ В качестве промежуточного продукта распада обнаружен моонитрозогексоген, выход которого в растворе оказался в несколько раз выше, чем при разложении в расплаве. Этот факт не нашел объяснения, хотя очевидно, что растворитель каким-то образом влияет на выход нитрозогексогена. К сожалению, набор растворителей для изучения разложения гексогена хроматографическим методом расширить не удалось.

Ответы на вопросы, возникшие при исследовании распада гексогена в растворах, были получены с помощью высокопроизводительной манометрической методики, позволяющей в стеклянных реакционных сосудах измерять давления до 100 атм.^{53–55} Были последовательно измерены константы скорости распада гексогена при 180°C в 30 растворителях, различающихся по строению и свойствам, измерен ДКИЭ растворителя и изучено влияние ингибиторов цепных реакций на скорость разложения. Основные данные представлены в табл. 6.

Первые 13 растворителей (от 1,2,4-трихлорбензола до ацетонитрила), указанные в табл. 6, являются по отношению к гексогену инертными, по крайней мере, они не увеличивают в заметной степени скорость разложения по сравнению с расплавом. Эту группу веществ представляют самые разные по строению соединения: алифатические и ароматические углеводороды, фторированные алканы, хлор- и нитропроизводные бензола. В бензоле, нафталине, изоктане, ацетонитриле скорость разложения одинакова в пределах ошибки измерения и лишь незначительно выше, чем в расплаве. В других растворителях она ниже, чем в расплаве, что может быть связано с проявлением клеточного эффекта в вязких средах. Аналогичный эффект наблюдался для ДМНА,²¹ первая стадия распада которого — разрыв связи $\text{N}-\text{N}$ — является обратимой.

Ацетонитрил и нитробензол имеют наибольшую величину диэлектрической проницаемости среди всех испытанных растворителей, нафталин среди них самый сильный π -донор. Однако по отношению к гексогену эти соединения являются инертными. Следовательно, такие факторы, как полярность или склонность растворителя к образованию комплексов с переносом заряда не влияют на скорость распада гексогена.

Вторую группу растворителей составляют соединения, в которых разложение идет быстрее, чем в расплаве. К ним относятся алкилароматические углеводороды, спирты, кетоны, альдегиды, хлороформ и некоторые другие вещества. Общим их свойством является наличие подвижных атомов водорода, т.е. непрочных связей $\text{C}-\text{H}$ в случае неполярных соединений типа толуола или относительно прочных, но поляризованных и поэтому реакционноспособных связей $\text{C}-\text{H}$ в таких соединениях, как хлороформ и спирты. В этих растворителях всегда проявляется ДКИЭ, указывающий на протекание реакции с разрывом связи $\text{C}-\text{H}$.

Кривая зависимости константы скорости разложения гексогена k_1 от энергии разрыва связи $D(\text{C}-\text{H})$ растворителя проходит через максимум. Сведения по $D(\text{C}-\text{H})$ ограничены, поэтому выявить закономерность можно лишь приближенно, используя в качестве реперных точек значения

Таблица 5. Влияние растворителя на константу скорости распада гексогена при 180°C .

Растворитель	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Ссылки
Расплав	0.43	28
Бензол	0.40	50
<i>m</i> -Динитробензол	0.17	34
Дициклогексилфталат	0.25	28
Тротил	0.56	28
	1.32	51
Ацетон	0.92	50
Бензофенон	1.95	51

Таблица 6. Константы скорости разложения (k_1) 1%-ных растворов гексогена в различных растворителях при 180°C.⁵⁵

Растворитель	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_1/k_{\text{изооктан}}$	Растворитель	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_1/k_{\text{изооктан}}$
Расплав	0.43	0.86	Толуол	1.25	2.50
1,2,4-Трихлорбензол	0.13	0.26	Толуол + NO (~4 атм)	0.19	0.38
<i>m</i> -Динитробензол	0.17	0.34	Толуол-d ₃	0.33	0.66
C ₁₂ F ₂₆	0.21	0.42	Толуол + NO ₂	0.45	0.90
Нитробензол	0.23	0.46	Толуол + 1.54% ДНБ	0.76	1.52
Дициклогексилфталат	0.25	0.50	Толуол + 0.6% (CH ₂ O) ₃	1.31	2.62
Ph ₃ CH	0.26	0.52	Толуол + 1.44% I ₂	2.55	5.10
Триацетин	0.32	0.64	Ионол	1.27	2.54
Дифенил	0.38	0.76	Циклогексанол	1.95	3.90
Нафталин	0.48	0.96	Этилацетат	2.03	4.06
Изооктан	0.50	1.00	Фенол	2.03	4.06
Бензол	0.55	1.10	Фенол-d ₆	1.60	3.20
	0.39	0.78	CHCl ₃	2.04	4.08
	0.54 ^a	1.08	CDCl ₃	1.41	2.82
	0.53 ^b	1.06	<i>m</i> -Ксилол	2.67	5.34
Бензол + 4.4% I ₂	0.54	1.08	<i>m</i> -Ксилол + NO ₂ (~4 атм)	0.27	0.54
Бензол + 1.3% ДНБ ^c	0.55	1.10	<i>m</i> -Ксилол-d ₁₀	0.48	0.96
Бензол-d ₆	0.58	1.16	ТГФ	2.93	5.86
Бензол + 1% (CH ₂ O) ₃	0.65	1.30	<i>n</i> -Ксилол	2.96	6.92
Бензол + NO (4 атм)	0.69	1.38	<i>n</i> -Ксилол + NO (~4 атм)	1.52	3.04
Ацетонитрил	0.63	1.26	<i>n</i> -Ксилол + 0.78% ДНБ	1.96	3.92
Ацетонитрил-d ₃	0.73	1.46	<i>n</i> -Ксилол + 1.5% I ₂	2.57	5.14
Ацетон	0.72	1.44	Бутан-1,4-диол	3.59	7.18
	0.93	1.86		3.40 ^d	6.80
Ацетон-d ₆	0.28	0.56		3.48 ^e	6.96
Ацетон + ТГФ (1:1)	2.46	4.92	MeCH(OH)Me	4.32	8.64
Тринитробензол	0.74	1.48	CD ₃ CD(OD)CD ₃	1.18	2.36
Дифенилметан	0.79	1.58	Триэтиленгликоль	4.81	9.62
<i>o</i> -Динитробензол	0.82	1.64	PhCHO	5.07	10.14
Тринитротолуол	0.86	1.72	Глицерин	5.55	11.10
<i>трет</i> -Бутилбензол	0.95	1.90	Глицерин + NO ₂	1.20	2.40
PhCH ₂ OH	0.96	1.92	Глицерин + NO	3.61	7.22
Кумол	1.18	2.36	Глицерин + 0.6% (CH ₂ O) ₃	5.67	11.34

^a Концентрация гексогена 0.8 мас.%. ^b Концентрация гексогена 0.44 мас.%. ^c ДНБ — 1,4-динитрозобензол. ^d Концентрация гексогена 3 мас.%. ^e Концентрация гексогена 0.3 мас.%.

$D(\text{C}-\text{H})$ (приведены в скобках, в кДж·моль⁻¹) следующих растворителей: алифатических углеводородов, толуола (356), *m*-ксилола (325), *n*-ксилола (322), дифенилметана (262) и трифенилметана (~255).¹⁵ В алифатических углеводородах, например в изооктане, константа скорости по сравнению с расплавом не меняется. В толуоле она увеличивается в 3 раза, в *m*- и *n*-ксилоле разница между значением k_1 в расплаве и в растворе достигает 5–7 раз. В дифенилметане k_1 все еще выше, чем в бензоле, но ниже, чем в ксилолах и даже в толуоле. Трифенилметан тормозит распад. Растворители, имеющие полярные связи C–H (CHCl₃, спирты), заметно влияют на скорость реакции при $D(\text{C}-\text{H}) > 360$ кДж·моль⁻¹.

При 180°C максимальное увеличение k_1 (в 11 раз превышающее значение k_1 в расплаве) наблюдается в глицерине. При понижении температуры различие между k_1 в расплаве и в растворе должно увеличиваться за счет более низкой энергии активации в растворах. Энергия активации E_a в инертном бензоле равна 169, в толуоле — 158, в бутан-1,4-диоле — 135 кДж·моль⁻¹.

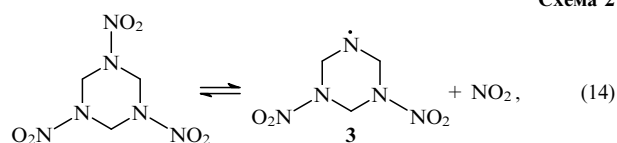
После завершения разложения гексогена в газовой фазе присутствуют N₂, N₂O, CO, CO₂, следы NO, небольшие количества формальдегида и воды. Особенностью разложения в растворах является уменьшение мольного выхода газообразных продуктов при уменьшении концентрации гексогена. В расплаве суммарный выход газообразных продуктов составляет около 5 моль на 1 моль гексогена, а в

0.5%-ном растворе в бензоле — только 0.5 моль. Найдено также, что при разложении 1%-ного раствора гексогена в толуоле образуются бензальдегид, бензонитрил и бензиловый спирт с выходами 0.43, 0.32 и 0.43 моль на 1 моль гексогена. Присутствуют также в небольших количествах фенилнитрометан и бензойная кислота. Эти данные подтверждают участие растворителя в реакции.

Во всех растворителях, увеличивающих скорость распада, проявляется ДКИЭ растворителя, а типичные ингибиторы цепных процессов (NO, NO₂, *n*-динитрозобензол) уменьшают константу скорости вплоть до уровня инертного растворителя. Все эти результаты позволили высказать⁵³ гипотезу о цепном механизме разложения гексогена в растворителях, содержащих реакционноспособные связи C–H, и мономолекулярном механизме распада в инертных средах. Приведены детальные кинетические схемы для обоих механизмов, дано их обоснование и показано, что они согласуются с экспериментальными данными.^{53,55}

Нецепной распад гексогена в растворах представлен на схеме 2.

Схема 2



изотопный эффект растворителя. Максимальная скорость реакции радикала **3** с растворителем (реакция (26)) достигается при тех значениях $D(C-H)$, при которых обеспечивается ее конкуренция с перегруппировкой радикала **3** (реакция (15)). Для неполярных растворителей таким значением является $D(C-H) = 360 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В случае растворителей с полярными связями $C-H$, находящимися рядом с гетероатомом (хлороформ, спирты), реакция (26) идет достаточно быстро даже при $D(C-H) > 360 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Реакция (28) протекает только в тех растворителях, в которых сохраняется активность радикала $R^\cdot$ и идут реакции продолжения цепи. Сочетание реакций (26) и (28) приводит к тому, что экспериментальная кривая зависимости k_1 от $D(C-H)$ имеет экстремум.

Радикалы $R^\cdot$ гибнут в реакциях с NO_2 и NO и расходятся в реакции (28) с гексогеном. Для того чтобы протекала реакция радикала $R^\cdot$ с гексогеном, концентрация ингибитора (NO , NO_2 и др.) должна быть на четыре порядка меньше концентрации гексогена. Это условие выполняется, поскольку NO плохо растворим в жидкой фазе, в которой к тому же практически полностью отсутствуют другие нелетучие соединения-ингибиторы.

Скорость бимолекулярных реакций зарождения и продолжения цепи, т.е. стадий (26) и (28), возрастает при увеличении давления, поэтому в неинертных растворителях стабильность гексогена при высоких давлениях, используемых при определении объема активации, должна уменьшаться. Таким образом, найденный в работе⁵² отрицательный объем активации распада гексогена в ТГФ — одном из самых активных растворителей — легко объясняется. По данным работы⁵², целый ряд соединений близкого к гексогену строения, например тринитрогексоген и 1,3,3,5,5-пентанитропиперазин, тоже имеют отрицательные объемы активации в ТГФ. Другие аналоги гексогена, в том числе октоген, которые изучены не в ТГФ, а в ацетонитриле, являющимся в данном случае инертным растворителем,⁵⁵ характеризуются положительными объемами активации.

Таким образом, предложенные в работах^{53,55} схемы мономолекулярного (см. схему 2) и цепного распада гексогена (см. схему 3) в растворах, несмотря на их незавершенность, объясняют основные экспериментальные факты, в том числе зависимость выхода газообразных продуктов от концентрации гексогена, высокий выход мононитрогексогена в сильно разбавленных растворах инертных растворителей, наличие клеточного эффекта, а главное — ускоряющее влияние некоторых растворителей и отрицательный объем активации при распаде гексогена в ТГФ.

Развитие цепи обеспечивается взаимодействием радикалов **3** с растворителем. Росту цепи благоприятствуют низкая концентрация газообразных продуктов-ингибиторов (NO и NO_2) в растворе и отсутствие нелетучих акцепторов свободных радикалов, которые не могут образоваться из метиленовых групп гексогена. Этот фактор, по-видимому, является главным. Так, среди конечных продуктов разложения ДМНА присутствует стабильный диметилнитрозамин, а среди промежуточных соединений — нитрозометан и формальдоксим¹³ — оба хорошие акцепторы свободных радикалов. Поэтому в случае ДМНА цепные реакции не наблюдаются. Все растворители, включая спирты, являются для ДМНА инертными. Растворители, перечисленные в табл. 6, оказались инертными также по отношению к гексанитрогексаазаизовюрцитану (CL-20).⁵⁴ Это соединение по строению нитраминных групп похоже на гексоген, но не является его полным аналогом. Из-за наличия устойчивого углеродного скелета при разложении этого вещества образуется большое количество реакционноспособных продуктов, которые остаются в конденсированной фазе и препятствуют развитию цепной реакции.^{63, 64}

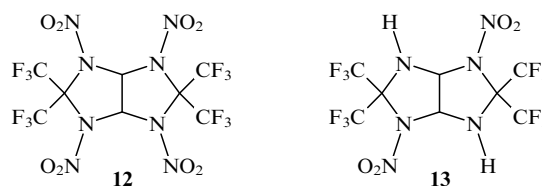
В то же время для октогена найдена ярко выраженная цепная реакция распада.⁵⁴ У него, как и у гексогена, нитраминные группы разделены только метиленовыми группами, поэтому образование конденсированных продуктов, обладающих свойствами ингибиторов, затруднено.

Предложенный цепной механизм распада устраняет все противоречия, которые существовали в трактовке реакций распада гексогена и октогена. При этом показано, что первой стадией разложения в растворах (так же как в расплаве и в твердом состоянии) является гомолиз связи $N-NO_2$.

IV. Строение и стабильность вторичных нитраминов. Кинетические данные

В отличие от ДМНА, гексогена и октогена, которые были подвергнуты всестороннему экспериментальному и теоретическому изучению, исследование реакций термического разложения других вторичных нитраминов ограничивалось в большинстве случаев измерением скоростей и определением кинетических параметров распада в различных условиях. Поскольку кинетические параметры реакции отражают ее механизм, целесообразно рассмотреть, как согласуются эти данные с механизмом диссоциации связи $N-NO_2$. Известные формально-кинетические характеристики разложения вторичных нитраминов представлены в табл. 7.

Если не принимать во внимание данные по разложению нитраминов в твердой фазе, в которой скорости реакции определяются не только строением нитраминов, но и в значительной степени их физическими свойствами, максимальное различие в скоростях разложения нитраминов составляет три порядка. Эта разница лишь частично связана с ошибками в определении энергии активации, которая используется для экстраполяции констант скорости к температуре сравнения. В основном различие в скоростях определяется зависимостью энергии разрыва связи $N-N$ от строения нитрамина. В работе²⁶ впервые было показано, что на стабильность нитраминов решающее влияние оказывает пространственное строение нитраминной группы. Энергия активации распада плоской нитраминной группы равна в среднем $172 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а пирамидальной группы — не превышает $160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Гексоген, у которого две из трех нитраминных групп имеют пирамидальное строение, в 100 раз менее стабилен, чем октоген, все четыре группы которого являются плоскими. Низкая стабильность характерна также для 1,3-динитро-1,3-дизаациклопентана (см. табл. 7) — соединения с пирамидальными нитраминными группами. В то же время все нитрамины с плоскими группами имеют примерно одинаковую скорость разложения. Было найдено, что частота антисимметричного колебания нитрогруппы (ν_{as}) зависит от степени искажения плоской структуры нитраминной группы.¹⁰³ Между ν_{as} и длиной связи $N-N$ имеется линейная зависимость. В свою очередь, удлинение связи сопровождается уменьшением ее прочности. Максимальные значения ν_{as} в области 1600 см^{-1} наблюдаются у нитраминных групп, присоединенных к пятичленному кольцу или к еще более напряженным циклам, например таким, как в CL-20 (см. табл. 7) или в соединениях **12**, **13**.¹⁰³



Частота антисимметричного колебания нитрогруппы ν_{as} гексогена равна 1570 см^{-1} , CL-20 — 1605 см^{-1} (см.¹⁰⁰). Поэтому CL-20 в 10 раз менее стабилен, чем гексоген.

Таблица 7. Кинетические характеристики реакций разложения вторичных нитрамин.

Соединение	Формула	Среда	Метод ^а	<i>T</i> , °C	<i>E_a</i> , кДж·моль ⁻¹	lg <i>A</i> (с ⁻¹)	<i>k</i> ·10 ⁵ , с ⁻¹ (200°C)	Ссыл- ки
Диметилнитрамин	<chem>Me2NNO2</chem>	Газ	ГЖХ	165–200	221.8	20	3.5	9
		»	См. ^б	—	193.4	15.8	0.3	2
		»	ММ	180–260	170.8	14.1	1.8	11
		Газ + CH ₂ O	ММ	180–240	162.8	13.7	0.6	12
		Раствор в изооктане	ЖХ	200–300	195.5	17.8	17.9	50
Диэтилнитрамин	<chem>Et2NNO2</chem>	Расплав	ЖХ	200–280	159.1	13.2	4.8	50
		Газ	ММ	180–240	174.1	15.1	1.3	65
		Раствор в изооктане	ЖХ	200–300	188.8	16.6	2.6	50
Дипропилнитрамин	<chem>Pr2NNO2</chem>	Газ	ММ	200–240	176.2	14.8	2.2	65
Диизопропил- нитрамин	<chem>Pr2NNO2</chem>	Раствор в изооктане	ЖХ	220–260	200.9	17.6	2.9	50
		То же	ЖХ	200–300	178.3	15.9	18.4	50
		Раствор в ацетоне	ЖХ	220–250	183.8	161	9.2	50
<i>N</i> -Нитромор- фолин	<chem>O2N-N1CCOCC1</chem>	То же	ММ	210–245	162.8	13.6	4.2	66
<i>N</i> -Нитропипери- дин	<chem>O2N-N1CCCCC1</chem>	Газ	ММ	210–240	176.2	14.8	2.5	65
		Раствор в бензоле	ЖХ	220–300	201.8	16.6	0.2	50
		Раствор в ацетоне	ЖХ	240–290	198.8	16.3	0.3	50
<i>N</i> -Нитропир- ролидин	<chem>O=[N+]([O-])N1CCCC1</chem>	То же	ЖХ	240–290	215.6	18.4	0.4	50
<i>N,N'</i> -Динитро- пиперазин	<chem>O=[N+]([O-])N1CCN(C1)[N+]([O-])=O</chem>	Газ	ММ	200–240	159.9	13.6	8.9	26
		Газ + NO	ММ	220–250	151.1	12.0	0.2	26
		Раствор в нитро- бензоле	ММ	225–245	155.3	12.0	0.8	66
		Раствор в тринитро- бензоле	ММ	230–245	191.7	15.7	0.4	67
		Раствор в ацетоне	ЖХ	240–290	220.2	19.1	0.6	50
		Расплав	ММ	216–250	198.4	17.3	2.5	66
<i>N,N'</i> -Динитро- имидазолидин	<chem>O=[N+]([O-])N1CCN(C1)[N+]([O-])=O</chem>	Газ	ММ	170–200	146.5	13.5	213	26
		Газ + NO	ММ	170–200	169.1	15.6	87	26
		Раствор в <i>m</i> -динитро- бензоле	ММ	170–210	155.7	13.6	26	66
		Раствор в ацетоне	ЖХ	200–240	200.1	19.1	132	50
		Раствор в тринитро- бензоле	ММ	120–210	158.6	14.0	29	67
		Расплав	ММ	135–200	155.3	13.9	57	66
		»	ЖХ	200–250	197.6	18.7	77	50
1,3-Динитро-1,3- диазациклогексан	<chem>O=[N+]([O-])N1CCN(C1)[N+]([O-])=O</chem>	Раствор в ацетоне	ЖХ	200–280	205.5	18.0	2.0	50
		Раствор в этаноле	ЖХ	200–300	167.4	14.6	13	50
		Расплав	ЖХ	240–260	175.4	15.4	11	50
1,3,3-Тринитро- азетидин	<chem>O=[N+]([O-])N1CCN(C1)[N+]([O-])=O</chem>	Раствор в ацетоне	ЖХ	189–263	182.5	16.4	20	50
		Расплав	ЖХ	220–250	182.9	16.3	12	50
		»	ЖХ	160–250	195.9	17.5	10	68
		Раствор в бензоле	ЖХ	160–260	168.7	14.7	100	68
		Раствор в ацетоне	ЖХ	189–280	182.5	16.5	44	68
		Раствор в метаноле	ЖХ	180–240	128.5	11.4	1600	68
<i>транс</i> -1,4,5,8-Тетра- нитродекагидро- пиразино[2,3- <i>b</i>]- пиразин	<chem>O=[N+]([O-])N1CCN(C1)[N+]([O-])=O</chem>	Твердая фаза	ДСК	204–234	209.7	18.9	6	69
Гексоген	<chem>O=[N+]([O-])N1CCN(C1)[N+]([O-])=O</chem>	Газ	ДСК	208–256	145.2	13.5	550	70
		»	ММ	170–190	125.6	11.7	688	71
		»	ММ	170–200	146.5	13.5	213	26
		»	—	165–247	125.6	11.8	908	3
		»	ММ	175–202	169.1	16.0	220	72
		Газ + NO	ММ	170–200	169.1	15.6	85	26
		Раствор в тротиле	ММ	195–280	171.6	15.5	40	28

Таблица 7 (продолжение).

Соединение	Формула	Среда	Метод ^a	$T, ^\circ\text{C}$	$E_a,$ кДж·моль ⁻¹	$\lg A$ (с ⁻¹)	$k \cdot 10^5,$ с ⁻¹ (200°C)	Ссыл- ки
Гексоген		Раствор в дицикло- гексилфталате	ММ	201–280	173.7	15.4	33	28
		Раствор в <i>m</i> -динитро- бензоле	ММ	160–200	166.2	14.3	9	34
		Раствор в тротиле	ММ	166–184	154.5	13.9	71	51
		Раствор в бензофеноне	ММ	—	158.2	14.5	110	51
		Раствор в полифениловом эфире	ДСК	—	200.9	—	—	73
		Раствор в ацетоне	ЖХ	200–240	190.0	17.9	83.4	50
		Раствор в бензоле	ЖХ	206–256	161.1	14.1	23	50
		Расплав	ЖХ	200–250	158.2	14.3	68	50
		»	ММ	232–247	197.2	18.3	34	70
		»	ММ	213–299	198.8	18.5	35.5	28
		»	ГЖХ	—	203.8	19.2	53	29
		»	ДСК	210–261	189.2	—	—	74
		»	ДСК	—	180.4	16.4	31	75
		»	Кл	204–225	171.6	—	—	76
		»	ДСК	204–240	209.7	19.6	28	77
		»	ТГА	205–220	200.1	18.7	41	78
		»	ДТА	197–267	207.2	20.8	914	79
		Твердая фаза	ММ	150–197	213.1	18.6	12	80
		То же	ММ	150–197	217.7	19.1	1.2	34
		»	ММ	140–190	166.6	11.2	0.01	81
		»	ММ	178–200	190.4	17.7	48	82
		»	ММ	170–198	180–264	—	—	83
		Твердая фаза + CH ₂ O	ММ	170–197	184.2	—	—	84
		То же	ММ	—	173.7	14.5	2.1	3
		»	ММ	130–180	165.3	11.7	0.03	71
Октоген		Газ	ММ	171–215	221.4	20.2	2630	51
		»	ММ	230–250	133.9	13.2	6	28
		»	ММ	205–280	165.3	14.2	9	26
		»	ММ	245–275	159.1	12.5	0.9	72
		»	—	—	193.4	16.4	1.2	2
		Раствор в <i>m</i> -динитро- бензоле	ММ	171–215	187.9	16.0	1.5	73
		Раствор в ацетоне	ЖХ	189–289	210.1	18.9	5.7	50
		Расплав	ММ	271–314	220.6	19.7	2.3	28
		»	ДСК	271–285	214.7	18.8	1.2	82
		Твердая фаза	ММ	176–230	158.6	11.2	0.05	34
		То же	ММ	150–170	150.7	10.8	0.15	85
		»	ММ	180–210	171.6	12.8	0.1	71
		»	ДТА	185–280	172.5	14.3	2.0	86
		»	ДТА	160–250	113.0	10.0	170	86
		»	ДСК	251–263	175.8	—	—	75
		»	ММ	261–276	205.1	17.8	0.55	87
		»	ММ	130–180	158.6	9.2	10 ⁻³	88
		»	ЖХ	230–270	221.4	18.4	9.0	50
		»	ДТА	229–269	187.1	15.9	1.9	43
		»	ИКС	166–194	204.3	19.8	192	87
		Твердая фаза + N ₂ (35 атм)	ДТА	229–269	108.4	8.5	35.5	43
		Твердая фаза + N ₂ (1 атм)	ТГА	229–269	146.9	11.5	2.0	43
		Твердая фаза + воздух (1 атм)	ТГА	229–269	205.1	17.0	0.25	43
		Твердая фаза + O ₂ (1 атм)	ТГА	229–269	208.0	17.1	0.15	43
1,4-Динитро- тетрагидро- имидазо[4,5- <i>d</i>]- имидазолидин- 2,5-дион		Твердая фаза	ДСК	225–245	217.7	20.9	27	59

Таблица 7 (продолжение).

Соединение	Формула	Среда	Метод ^a	$T, ^\circ\text{C}$	$E_a,$ кДж·моль ⁻¹	$\lg A$ (с ⁻¹)	$k \cdot 10^5,$ с ⁻¹ (200°C)	Ссыл- ки	
1,5-Диацетил-3,7-динитро-1,3,5,7-тетраазацикло-октан		Твердая фаза	ДСК	250–270	175.8	15.3	4.0	59	
3,7-Динитро-1,3,5,7-тетраазабицикло-[3.3.1]нонан		Твердая фаза	—	—	192.1	16.6	4.0	59	
Алифатические нитраминаы	$R^1N(NO_2)R^2$ $R^1 = \text{Me},$ $R^2 = (CH_2)_2CO_2\text{Me}$	Раствор в ди-бутилфталате	ММ	200–230	169.1	13.7	1.3	89	
	$R^1 = \text{Me}, R^2 = (CH_2)_2\text{CN}$	То же	ММ	190–230	175.4	14.4	1.2	90	
	$R^1 = \text{Me}, R^2 = CH_2\text{OMe}$	»	ММ	190–230	171.2	13.9	1.0	89	
	$R^1 = \text{Me},$ $R^2 = (CH_2)_2CO_2H$	»	ММ	200–230	170.8	14.0	1.5	89	
	$R^1 = \text{Me},$ $R^2 = (CH_2)_2CO_2H$	»	ММ	180–220	167.8	14.7	16	91	
	$R^1 = (CH_2)_2\text{CN},$ $R^2 = CH_2\text{Fc}$ (см. ^c)	»	ММ	160–180	179.6	17.3	2.7	90	
	$R^1 = (CH_2)_2C(NO_2)_2\text{Me},$ $R^2 = CH_2\text{Fc}$	»	ММ	180–200	154.0	12.9	0.01	89	
	$R^1 = R^2 = (CH_2)_2\text{CN}$	»	ММ	210–250	172.9	13.9	0.1	89	
	$R^1 = R^2 = (CH_2)_2CO_2H$	»	ММ	200–240	170.8	14.1	1.6	89	
	$R^1 = R^2 = CH_2\text{Fc}$	»	ММ	190–200	161.2	13.5	0.05	90	
	$R^1 = R^2 = (CH_2)_2CO_2\text{Me}$	»	ММ	210–250	170.4	13.7	0.8	90	
	$R^1 = R^2 = CH_2C(NO_2)_2\text{Me}$	Раствор в <i>m</i> -динитробензоле	ММ	145–170	166.2	15.7	230	92	
	<i>N</i> -Метил- <i>N</i> ,2,4,6-тетранитроанилин (тетрил)		Расплав	ММ	211–260	160.7	15.4	460	27
»			ТГА	132–164	146.1	12.9	59	93	
»			Кл	131–155	150.7	13.8	148	94	
»			ММ	140–165	167.4	16.0	330	95	
»			ММ	150–175	150.3	13.5	166	90	
»			ММ	130–139	254.9	27.3	10 ³	96	
»			ММ	140–150	232.3	14.5	10 ³	97	
»			ММ	150–175	146.5	—	—	98	
»			ДСК	170–174	242.8	—	—	99	
Раствор в полифениловом эфире			ДСК	—	140.2	—	—	73	
Твердая фаза			ДСК	—	217.7	12.5	10 ³	96	
То же			ДСК	—	153.2	12.7	62	96	
»	ДСК	—	229.8	—	—	73			
Другие ароматические нитраминаы		$R^1 = \text{OMe}, R^2 = \text{Me}$	Раствор в <i>m</i> -динитробензоле	ММ	145–165	134.4	12.4	323	89
		$R^1 = R^2 = \text{Me}$	То же	ММ	150–170	143.2	13.4	416	89
		$R^1 = \text{Cl}, R^2 = \text{Me}$	»	ММ	145–165	141.1	13.1	346	89
		$R^1 = \text{Br}, R^2 = \text{Me}$	»	ММ	155–175	141.5	13.4	638	89
		$R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{Et}$	»	ММ	144–165	139.4	13.9	3432	89
		$R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{Pr}^n$	»	ММ	135–155	136.9	13.3	1630	89
		$R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{Pr}^n$	»	ММ	130–150	140.2	14.2	5537	89

Таблица 7 (окончание).

Соединение	Формула	Среда	Метод ^a	<i>T</i> , °C	<i>E</i> _a , кДж·моль ⁻¹	lg <i>A</i> (с ⁻¹)	<i>k</i> ·10 ⁵ , с ⁻¹ (200°C)	Ссыл- ки
Гексанитрогекса- азаизовюрцитан (CL-20)		Раствор в ацетоне	ЖХ	146–226	177.5	17.6	1088	50
		Раствор в <i>m</i> -ди- нитробензоле	ММ, ТГ	150–195	189.6	18.6	450	100
		Твердая фаза	ТГА	190–204	151.9	13.6	71	101
		То же	ТГА, ДСК	160–180	172.0	13.8	0.8	100
		Твердая фаза + воздух (1 атм)	ММ, ТГ	183–211	223.5	20.5	7.3	102
4,10-Динитро-2,6,8,12- тетраокса-4,10-диаза- тетрацикло- [5.5.0.0 ^{5,9} .0 ^{3,11}]додекан		Газ	ММ	240–250	163.3	14.1	1.2	101
		Раствор в дибутил- фталате	ММ	210–250	167.5	13.5	1.0	101
		Твердая фаза	ММ	210–225	196.8	15.4	0.05	101

^a Приняты следующие обозначения методов: ГЖХ — газо-жидкостная хроматография; ММ — манометрический метод; ЖХ — жидкостная хроматография; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; Кл — изотермическая калориметрия; ТГА — термогравиметрический анализ; ДТА — дифференциальный термический анализ; ТГ — термогравиметрия; ИКС — ИК-спектроскопия.

^b Термохимический расчет. ^c Fc — ферроцил.

Существует корреляционная зависимость между химическим сдвигом ядер ¹³C и ¹⁵N в спектрах ЯМР и кинетическими параметрами реакций разложения.^{104, 105} Существование этой зависимости является дополнительным подтверждением механизма распада вторичных нитраминных с разрывом связи N–NO₂. Она также может быть использована для прогнозирования стабильности новых нитраминных.

Еще одним фактором, влияющим на стабильность нитрамина, является резонансное сопряжение нитраминной группы с фенильным заместителем или другой системой π-связей. Например, энергия активации распада тетрила на 21 кДж·моль⁻¹ ниже, а скорость реакции в 200 раз выше, чем у диметилнитрамина. Тем не менее влияние сопряжения на *D*(N–NO₂) невелико. При аналогичных изменениях структуры, т.е. при переходе от MeX к PhCH₂X, энергии разрыва связей C–X при X = H, NO₂, Hal уменьшаются на 60 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁵). Индукционное влияние заместителей, находящихся в α- или β-положениях, на *D*(N–NO₂) и скорость распада нитраминных совсем мало.⁹⁰ Поэтому практически все вторичные нитраминные имеют высокую термическую стабильность и широко применяются в качестве взрывчатых веществ. Для снижения стабильности вторичных нитраминных до такого уровня, при котором станет невозможным их практическое применение, необходимо сочетание двух неблагоприятных факторов: наличие двух заместителей, способных к резонансному сопряжению (например, гетероциклов), или совместное влияние пирамидального строения нитраминной группы и одного из таких заместителей.

Таким образом, формально-кинетические показатели и зависимость скорости разложения от строения нитраминных могут быть объяснены в рамках единого механизма, постулирующего разрыв связи N–NO₂. Можно ожидать, что и у других нитраминных будет воспроизводиться механизм разложения, свойственный ДМНА, гексогену или октогену, а скорости реакций будут подчиняться описанному выше закономерностям. Например, для широко исследуемого в настоящее время^{54, 63, 64, 100–102, 106–108} нового энергоемкого соединения CL-20, содержащего четыре пирамидальные нитраминные группы, скорость разложения в жидкой фазе должна быть несколько выше, чем для гексогена или 1,3-динитро-1,3-диазациклопентана, имеющих по две группы такого же строения. Экспериментальные данные (см. табл. 7) полностью подтверждают этот прогноз. Если к CL-20 применить детальную схему нецепного распада гексогена, то

можно сделать однозначный вывод об образовании из CL-20 таких продуктов, как малолетучие нитрозосоединения, альдегиды, непредельные соединения, стабильные нитроксилированные радикалы. Анализ содержания функциональных групп в конденсированных продуктах подтверждает этот вывод.^{63, 64} Из-за образования продуктов, легко захватывающих свободные радикалы, цепной распад CL-20 в растворах невозможен. Действительно, все исследованные растворители инертны по отношению к CL-20.⁵⁴ Еще одно новое перспективное взрывчатое вещество — 1,3,3-тринитроазетидин (см. табл. 7) — содержит две функциональные группы, способные к распаду, — нитраминную и динитрометиленовую. Из сопоставления параметров разложения соединений, содержащих эти группы,¹⁰⁹ следует, что при температурах < 200°C разрыв связи N–NO₂ должен происходить в несколько раз быстрее, чем разрыв связи C–NO₂, а при 240°C скорости этих процессов сравниваются. Вывод о существовании двух параллельных каналов распада 1,3,3-тринитроазетидина, имеющих примерно одинаковые скорости, сделан на основании прямых кинетических измерений и установления состава продуктов.⁶⁸

V. Заключение

Достигнуты серьезные успехи в изучении механизма первой стадии термического разложения нитраминных. Появилась возможность прогнозирования скорости этой стадии, определяющей термическую стабильность вещества. Наоборот, вторичные процессы, в том числе и затрагивающие исходное вещество, изучены недостаточно. До сих пор не исследована реакция нитраминных с диоксидом азота, очень мало сведений об автокатализе распада нитраминных в жидкой и твердой фазах, не установлен механизм автокатализа. Эти направления будут развиваться в ближайшее время. Сделанное для простейших молекул^{110, 111} количественное описание детальных схем распада можно будет использовать для расчета скоростей горения.

Исследование разложения нитраминных в твердой фазе тесно связано с такой общей проблемой химической кинетики, как разработка физической модели мономолекулярных реакций в твердой фазе. Изучение влияния на распад гексогена и октогена таких факторов, как дефектность кристалла и фазовые переходы,¹¹² стимулировало продолжение этих исследований.^{82, 83, 88} Представляет интерес поиск в ряду нитраминных объектов, распад которых протекает нелокали-

зованно, т.е. гомогенно по всему кристаллу. Для проверки полупериодических моделей,¹¹³ допускающих оценку константы скорости распада в твердой фазе $k_{\text{ТВ}}$, необходимы комплексные исследования, включающие определение свойств кристалла и позволяющие сопоставлять $k_{\text{ТВ}}$ с температурой плавления кристалла, его строением и такими свойствами, как сжимаемость, свободный объем, плотность и их изменение при варьировании температуры. Большое разнообразие вторичных нитрамин, различающихся скоростями распада и физическими свойствами, позволяет надеяться на то, что можно будет подобрать серии соединений, пригодных для проведения таких исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 2324п).

Литература

- Y.P.Agrawal. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 1 (1998)
- R.Shaw, F.E.Walker. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2572 (1977)
- M.A.Schroeder. In *The 16th JANNAF Combustion Meeting. Vol. 2*. CPIA Pub. 308, 1979. P. 17
- M.A.Schroeder. In *The 18th JANNAF Combustion Meeting. Vol. 2*. CPIA Pub. 347, 1981. P. 395
- Ф.И.Дубовицкий, Б.Л.Корсунский. *Успехи химии*, **50**, 1854 (1981)
- T.L.Boggs. *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, **90**, 121 (1984)
- R.Fifer. *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, **90**, 177 (1984)
- Н.Е.Ермолин, В.Е.Зарко. *Физика горения и взрыва*, **33**, 10 (1997)
- J.M.Flournoy. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1106 (1962)
- R.C.Cass, S.E.Fletcher, C.T.Mortimer, P.G.Quincey, H.D.Springall. *J. Chem. Soc.*, 958 (1958)
- Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий. *Докл. АН СССР*, **155**, 402 (1964)
- Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, Г.В.Ситонина. *Докл. АН СССР*, **174**, 1126 (1967)
- Y.G.Lazarou, P.Papagiannakopoulos. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7114 (1990)
- D.M.Golden, R.K.Soly, N.A.Gac, S.W.Benson. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 363 (1972)
- В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, Г.К.Карачевцев, В.Н.Кондратьев, В.А.Медведев, Е.Л.Франкевич. *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Наука, Москва, 1974
- S.A.Lloyd, M.E.Umstead, M.C.Lin. *J. Energ. Mater.*, **3**, 187 (1985)
- S.E.Nigenda, D.F.McMillen, D.M.Golden. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1124 (1989)
- P.M.Stewart, J.B.Jeffries, J.M.Zellweger, D.M.Golden, D.F.McMillen. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3557 (1989)
- Y.Ling, Z.-H.Tang, H.-M.Xiao. In *The 17th Proceedings of International Pyrotechnic Seminar Combined with the 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Vol. 1*. Bijing Institute of Technology Press, Beijing, 1991. P. 466
- L.Philips, R.Shaw. In *The 10th Symposium on Combustion*. Cambridge, 1964. P. 453
- J.C.Oxley, M.Hiskey, D.Naud, R.Szekeres. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2505 (1992)
- Р.В.Хоффман. *Механизмы химических реакций*. Химия, Москва, 1979. С. 87
- N.J.Harris, K.Lammertsma. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1370 (1997)
- O.P.Strausz, H.E.Grunning. *Can. J. Chem.*, **41**, 1217 (1963)
- J.M.Ferguson, L.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 4416 (1965)
- Ю.М.Буров, Г.М.Назин. *Кинетика и катализ*, **23**, 12 (1982)
- A.I.B.Robertson, A.Yoffe. *Nature (London)*, **161**, 806 (1948)
- A.I.B.Robertson. *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 85 (1949)
- F.C.Rauch, A.J.Fanelli. *J. Phys. Chem.*, **73**, 1604 (1969)
- B.Suryanarayana, R.J.Graybush, I.R.Autera. *Chem. Ind.*, 2177 (1968)
- J.D.Cosgrove, A.J.Owen. *Combust. Flame*, **22**, 13 (1974)
- A.E.Axworthy, J.E.Flanagan, D.O.Woolery. In *The 15th JANNAF Combustion Meeting.*, CPIA Pub. 297, 1978. P. 253
- R.Behrens Jr. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6706 (1990)
- Ю.Я.Максимов. В кн. *Теория взрывчатых веществ. (Труды МХТИ)*. Т. 53. Высш. шк., Москва, 1967. С. 73
- G.Coats, L.Sutton. *J. Chem. Soc.*, 1187 (1948)
- J.J.Batten. *Aust. J. Chem.*, **24**, 945 (1971)
- M.Farber, R.D.Srivastava. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 307 (1979)
- M.Farber, R.D.Srivastava. *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 345 (1981)
- C.V.Morgan, R.A.Bayer. *Combust. Flame*, **2**, 59 (1979)
- S.A.Shackelford, M.B.Coolidge, B.B.Goshgarian. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3118 (1985)
- J.J.Batten. *Aust. J. Chem.*, **23**, 737 (1970)
- K.J.Kraeutle. In *The 17th JANNAF Combustion Meeting. Vol. 2*. CPIA Pub. 329, 1980. P. 509
- K.J.Kraeutle. In *The 18th JANNAF Combustion Meeting. Vol. 2*. CPIA Pub. 347, 1981. P. 383
- K.J.Kraeutle. In *The 19th JANNAF Combustion Meeting. Vol. 1*. CPIA Pub. 366, 1982. P. 331
- Y.Oyumi, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **62**, 213 (1985)
- T.B.Brill. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **18**, 91 (1992)
- T.R.Botcher, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9149 (1993)
- T.R.Botcher, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5441 (1994)
- J.C.Hoffsommer, D.J.Glover. *Combust. Flame*, **59**, 303 (1985)
- J.C.Oxley, A.B.Koob, R.Szekeres, W.Zheng. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7004 (1994)
- J.Wilby. In *Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives*. Stockholm, 1967. P. 51
- J.Wang, K.R.Brower, D.L.Naud. *J. Org. Chem.*, **62**, 9055 (1997)
- Ю.Шу, В.В.Дубихин, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Докл. АН*, **368**, 357 (1999)
- Yu.Shu, V.V.Dubikhin, G.M.Nazin, G.B.Manelis. In *The 31st International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2000. P. 7/1
- Ю.Шу, В.В.Дубихин, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1323 (2002)
- Б.Л.Корсунский, В.И.Пелекин, Ю.А.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 525 (1967)
- О.Ф.Голованова, Г.В.Ситонина, В.И.Пелекин, Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1012 (1988)
- Б.Л.Корсунский, Л.Я.Киселева, Р.Г.Гафуров, Е.М.Согомонян, Л.Т.Еремченко, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1781 (1974)
- S.Zeman, M.Dimun. *Propel. Expl. Pyrotechn.*, **15**, 217 (1990)
- Y.Ling, Z.-H.Tang, H.-M.Xiao. *Propel. Expl. Pyrotechn.*, **17**, 116 (1992)
- C.F.Melius, J.S.Binkley. In *The 23rd JANNAF Combustion Meeting. Vol. 1*. CPIA Pub. 457, 1986. P. 241
- В.В.Чарский, А.Н.Павлов, Г.М.Назин, Б.Л.Корсунский, Б.С.Федоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 794 (1989)
- D.G.Patil, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **92**, 456 (1993)
- M.D.Pace. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **219**, 139 (1992)
- Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, Е.А.Шурыгин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1452 (1967)
- Г.В.Ситонина, Б.Л.Корсунский, Н.Ф.Пятаков, В.Г.Швайко, И.Ш.Абдрахманов, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 311 (1979)
- Б.А.Лурье, В.Н.Ивахов. В кн. *Химическая физика конденсированных взрывчатых систем. Т. 104. (Труды МХТИ)*. Высш. шк., Москва, 1979. С. 12
- J.Oxley, J.Smith, W.Zheng, E.Rogers, M.Coburn. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4375 (1997)
- H.Rongzu, Y.Zhengnan, L.Yanjun. *Thermochim. Acta*, **123**, 135 (1988)
- R.N.Rogers, G.W.Daub. *J. Anal. Chem.*, **45**, 596 (1973)
- М.С.Беляева, Г.К.Клименко, Л.Т.Бабайцева, П.Н.Столяров. В кн. *Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций*. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977. С. 47
- Ю.Я.Максимов, В.Н.Апалкова, О.В.Броверман, А.И.Соловьев. *Журн. физ. химии*, **59**, 342 (1985)

73. R.N.Rogers, E.D.Morris. *J. Anal. Chem.*, **38**, 412 (1966)
74. P.G.Hall. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 556 (1971)
75. K.Kishore. *Anal. Chem.*, **50**, 1079 (1978)
76. J.L.Janney, R.N.Rogers. In *Proceedings of the 7th International Conference on Thermic Analysis. Vol. 2*. Kingston, 1982. P. 1426
77. R.N.Rogers, L.S.Smith. *Thermochim. Acta*, **1**, 1 (1970)
78. Y.Oyumi. *Prop. Explos. Pyrotechn.*, **13**, 42 (1988)
79. K.K.Miles. *M.S. Thesis*. Navy Postgraduate School, Monterey. CA, 1972
80. К.К.Андреев. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. Наука, Москва, 1966. С. 67
81. Ю.М.Буров, Г.Б.Манелис, Г.М.Назин. *Хим. физика*, **3**, 1126 (1984)
82. С.Бон. В кн. *Химия твердого состояния*. (Под ред. В.М.Гарнера). Изд-во иностр. лит., Москва, 1961. С. 335
83. J.J.Batten. *Aust. J. Chem.*, **23**, 749 (1970)
84. J.J.Batten. *Aust. J. Chem.*, **24**, 2025 (1971)
85. Г.К.Клименко. В кн. *Горение и взрыв*. Наука, Москва, 1972. С. 785
86. А.И.Медведев, Г.В.Сакович, В.В.Костантин. *Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Т. 1. (Тез. докл.)*. Ин-т физ. хим. основ переработки минерального сырья СО АН СССР, Новосибирск, 1977. С. 163
87. T.B.Brill, R.J.Karpowicz. *J. Phys. Chem.*, **86**, 4260 (1982)
88. Ю.М.Буров, Г.Б.Манелис, Г.М.Назин. *Хим. физика*, **4**, 956 (1985)
89. Р.С.Степанов, В.Н.Шанько, И.П.Медвечкая, В.М.Городецкая. В кн. *Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций*. ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1977. С. 56
90. М.А.Степанова, В.П.Твердохлебова, Р.С.Степанов. *Журн. орг. химии*, **13**, 1364 (1977)
91. В.Н.Шанько, Р.С.Степанов. В кн. *Физическая химия. Т. 1*. Сиб. хим.-технол. ин-т, Красноярск, 1974. С. 190
92. Б.Л.Корсунский, Л.Я.Киселева, В.И.Рамушев, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1778 (1974)
93. M.A.Cook, M.T.Abegg. *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1090 (1956)
94. Ф.И.Дубовицкий, Ю.И.Рубцов, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР, от-ние хим. наук*, 1763 (1960)
95. Ф.И.Дубовицкий, Г.Б.Манелис, Л.П.Смирнов. *Журн. физ. химии*, **35**, 521 (1961)
96. R.C.J.Farmer. *J. Chem. Soc.*, **117**, 1603 (1920)
97. C.V.Hinshelwood. *J. Chem. Soc.*, **119/120**, 721 (1921)
98. M.A.Cook. *The Science of High Explosives*. (Ed. L.Reinhold). Chapman and Hall, New York, 1958. 440 p.
99. R.N.Rogers, L.S.Smith. *Anal. Chem.*, **39**, 1024 (1967)
100. В.Корсунский, В.Неделко, Н.Чуканов, Т.Ларикова, Ф.Волк. In *The 30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 64/1
101. S.Lobbecke, M.A.Bohn, A.Pfeil, H.Krause. In *The 29th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1998. P. 145/1
102. D.G.Patil, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **87**, 145 (1991)
103. T.B.Brill, Y.Oyumi. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2679 (1986)
104. S.Zeman. *Thermochim. Acta*, **202**, 191 (1992)
105. S.Zeman. *Thermochim. Acta*, **333**, 121 (1999)
106. A.Porollo, T.Petuhova, V.Ivshin, T.Pivina, B.Korsounskii, O.Golovanov. In *The 32nd International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2001. P. 87/1
107. Zhao Xinqi, Li Li. *Energetic Mater.*, **3**, 31 (1995)
108. J.-H.Kim, Y.-J.Yim. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, 237 (1999)
109. Г.М.Назин, В.В.Прокудин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 231 (2000)
110. Y.-X.Zhang, S.H.Bauer. *Int. J. Chem. Kinet.*, **31**, 655 (1999)
111. Y.-X.Zhang, S.H.Bauer. *Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 70 (2001)
112. Л.Н.Ерофеев, В.П.Тарасов, Ю.Б.Калмыков, Ю.Шу, В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 958 (2001)
113. Ю.М.Буров, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1261 (1999)

MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF SECONDARY NITRAMINES

Yu.Shu, B.L.Korsounskii, G.M.Nazin

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)576-4009
N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

A critical review of studies devoted to the mechanism of decomposition of secondary nitramines is presented. The set of available data provided the conclusion that the first decomposition step is always cleavage of the N—NO₂ bond, which is followed by diverse secondary reactions and, in some cases, by a chain process. The influence on the nitramine structure on their stability is considered.

Bibliography — 113 references.

Received 18th December 2002