

Дифференциация молекулярного строения нитросоединений как основа моделирования процессов их термодеструкции †

В.Л.Королев, Т.С.Пивина, А.А.Поролло, Т.В.Петухова, А.Б.Шереметев, В.П.Ившин

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135–5328

Университет Цинциннати

45267 Цинциннати, Эден Авеню, 3223, Огайо, США, факс +1(513)558–4397

Марийский государственный университет, Химический факультет

424001 Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1, факс (8362)565–781

Систематизированы данные по экспериментальным и теоретическим исследованиям термического распада С- и N-нитропроизводных алифатических, алициклических, ароматических и гетероароматических соединений, явившиеся основой для разработки *ab initio* подхода к прогнозированию механизмов термолитического разложения энергоемких соединений. Выявлены взаимосвязи между строением веществ и механизмом их термолитического разложения, в основе которых лежит дифференциация структурных фрагментов в зависимости от особенностей функционального окружения нитрогруппы. С использованием методологии PPC (Рекомбинационных Реакционных Сетей) и оригинального программного комплекса CASB (Computer Assisted Structure Building) смоделированы полные механизмы реакций термодеструкции нитросоединений на разных уровнях термораспада (в том числе и глубоких). Представлен полный набор возможных механизмов термического разложения 38 нитросоединений различных химических классов.

Библиография — 201 ссылка.

Оглавление

I. Введение	1022
II. Дифференциация молекулярного строения нитросоединений	1024
III. Методология компьютерного моделирования процессов термораспада органических соединений.	1037
Основные принципы моделирования	
IV. Моделирование термического разложения нитросоединений	1039
V. Заключение	1044

I. Введение

Перспективы использования энергоемких материалов (ЭМ) определяются комплексом их взрывчатых и эксплуатационных свойств.^{1–3} Каждое свойство, а в идеальном случае вся

совокупность характеристик ЭМ должны соответствовать определенным требованиям. Однако в действительности

† Обзор посвящается 100-летию юбилею члена-корреспондента АН СССР С.С.Новикова.

В.Л.Королев. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии алифатических нитросоединений ИОХ РАН. Телефон: (499)137–6300, e-mail: wlkor@mail.ru
Область научных интересов: химия нитросоединений, органический синтез, квантовая химия.

Т.С.Пивина. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории математической химии и компьютерного синтеза того же института. Телефон: (499)137–6300, e-mail: tsp@ioc.ac.ru

Область научных интересов: компьютерное моделирование взаимосвязей «структура – свойство» полиазотистых соединений, квантовая химия.

А.А.Поролло. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры эпидемиологии, биостатистики и биоинформатики Факультета медицины Университета Цинциннати. Телефон: +1(513)558–1945, e-mail: alexey.porollo@uc.edu
Область научных интересов: предсказание структуры и функций

белков, молекулярное моделирование и визуализация, разработка новых методов прогнозирования свойств.

Т.В.Петухова. Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Марийского государственного университета. Телефон: (8362)425–492, e-mail: organic@marsu.ru

Область научных интересов: химия нитросоединений, компьютерное моделирование механизмов реакций термораспада.

А.Б.Шереметев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений ИОХ РАН. Телефон: (499)135–6415, e-mail: sab@ioc.ac.ru

Область научных интересов: химия нитро-, азо- и азоксисоединений, азолов и азинов с несколькими атомами азота.

В.П.Ившин. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии Марийского государственного университета. Телефон: (8362)423–279, e-mail: ivshin1941@mail.ru
Область научных интересов: химия и технология полиазотистых соединений.

Дата поступления 31 марта 2009 г.

улучшение одних параметров часто сопровождается ухудшением других. Например, с увеличением взрывной мощности веществ, как правило, повышается их чувствительность к механическим воздействиям, уменьшается химическая и термическая стойкость, т.е. снижается уровень их безопасности.^{4–10} Известные в настоящее время ЭМ по ряду параметров не удовлетворяют условиям их оптимального использования, поэтому при поиске новых эффективных ЭМ исследователи пытаются сконструировать такие соединения, для которых отклонения от требований безопасности были бы минимальны.^{11–23}

Одним из интенсивно развивающихся направлений разработки перспективных ЭМ является прогнозирование их свойств до стадии синтеза,^{24–32} что позволяет сократить время и затраты на их создание.

К важнейшим эксплуатационным характеристикам ЭМ, прежде всего взрывчатых веществ (ВВ), относится термическая стабильность, связанная с особенностями термолитического разложения ВВ. Установление механизмов термического разложения ВВ позволяет оценить стабильность соединений, а прогнозирование устойчивости гипотетических структур — целесообразность их синтеза.

В настоящем обзоре мы не ставили целью показать ретроспективу многочисленных исследований механизмов термолитического разложения соединений, поскольку они достаточно полно представлены в отечественной и зарубежной литературе.^{33, 37–59} Наша задача состояла в том, чтобы обратить внимание специалистов на парадоксальную сторону этих публикаций, а именно, на преимущественно интуитивное формирование гипотез о механизмах термораспада ЭМ.

Опытным исследователям, разумеется, известны гипотезы о механизме той или иной реакции, возможной при термолитическом разложении ЭМ. Именно поэтому кинетические характеристики термораспада веществ нередко привязывались к механизму, предполагаемому экспериментатором на основе его знаний о механизме термолитического разложения аналогичных соединений, а потому вольно или невольно «подгонялись» под известные схемы. Отсюда возникали противоречия в интерпретации экспериментальных данных и, как следствие, различия в предполагаемых механизмах разложения одних и тех же веществ. Кроме того, полученные результаты интерпретировались без учета других (неочевидных на первый взгляд) процессов превращения, что приводило к дополнительным ошибкам.

С целью преодоления этих противоречий и разработки *ab initio* подхода (компьютерного моделирования механизмов термодеструкции ЭМ) нами был выполнен цикл исследований, основные результаты которого представлены в настоящем обзоре.

Термическое разложение нитросоединений, которые, как правило, являются полифункциональными соединениями и могут распадаться по различным каналам превращений,^{33, 35, 37–41, 60, 61} представляет собой сложный многостадийный процесс. На практике, однако, исследования термораспада сводятся к построению простых гипотетических схем процесса с учетом зафиксированных продуктов и/или к изучению первой стадии. Моделирование полных механизмов термолитического разложения ЭМ на разных этапах деструкции на сегодняшний день представляет собой сложную и трудно формализуемую задачу.

Процесс изучения механизма термораспада химических соединений включает две основные части:

1) составление возможных схем химических превращений,

2) определение термодинамических и кинетических параметров каждой стадии.

В настоящее время вторая часть изучена сравнительно хорошо.^{29, 30, 33, 34, 40, 47–50, 54, 55, 58} Так, разработаны методологии и имеются компьютерные программы, позволяющие оценивать термодинамические и кинетические характеристики реакций. Что касается первой части, то до настоящего времени теоретические подходы к формированию гипотез о возможных механизмах разложения энергоемких соединений полностью отсутствовали, что и обусловило актуальность исследований авторов настоящего обзора. Одной из наших ключевых задач стала формализация механизмов термолитического разложения на основе выявления их зависимости от строения веществ.

Нами была создана база экспериментальных данных по механизмам термораспада большого ряда нитросоединений в различных агрегатных состояниях. Рассматривалась вся совокупность результатов исследований С- и N-нитропроизводных алифатических, алициклических, ароматических и гетероароматических соединений, выполненных манометрическим, гравиметрическим, калориметрическим методами,³⁵ методом замораживания химических реакций в ударных трубах,^{62–64} а также некоторыми другими. На основе анализа этих данных были сформулированы гипотезы о взаимосвязи строения веществ и механизмов их термолитического разложения.

Далее осуществлялась формализация таких взаимосвязей на базе предложенной нами дифференциации (классификации) структурных фрагментов в зависимости от особенностей функционального окружения нитрогруппы. На этой основе была разработана методология компьютерного генерирования полных спектров возможных реакций, протекающих при термическом разложении нитросоединений на разных уровнях деструкции вещества. Такой подход к выдвижению гипотез исключает интуитивность в прогнозировании механизмов термолитического разложения.^{27, 60, 65–93} Гипотезы о механизмах термолитического разложения того или иного соединения формировались исходя лишь из его структурной формулы, без привязки к фазовому состоянию. Предполагалось, что ограничение числа сгенерированных гипотез и дальнейшая оценка наиболее вероятных каналов распада веществ должны осуществляться на основе имеющихся экспериментальных данных и по результатам расчетов с учетом фазового состояния.

При выборе гипотез наряду с экспериментальными данными мы использовали вычислительные методы оценки энергетической предпочтительности возможных направлений разложения, которые определялись по результатам расчетов энергии активации (E_a) газофазных реакций термолитического разложения. Необходимые расчеты были выполнены на основе метода функционала плотности (DFT) с гибридным потенциалом B3LYP^{94–96} и стандартным валентно-расщепленным базисом 6-31G* (см.⁹⁷) в рамках пакета программ GAUSSIAN 98 (см.⁹⁸) в Вычислительном центре Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН. Результаты расчетов основных характеристик ряда соединений в базисах 6-31G** и 6-311++G** оказались весьма близкими к результатам, полученным в расчетах с базисом 6-31G*, что позволило далее ограничиться последним базисом, требующим существенно меньших затрат машинного времени. Следует отметить, что метод B3LYP/6-31G* позволяет получать значения энергии активации мономолекулярного распада нитросоединений, весьма близкие к экспериментальным энергиям активации газофазного распада (различие не превышает 2.4 ккал·моль⁻¹, что сопоставимо с погрешностью эксперимента).⁴² Молекулы с тяжелыми атомами рассчитывали в базисе LANL2DZ. Для бирадикальных структур мы рассматривали триплетные спиновые состояния, а из возмож-

ных бирадикальных конформеров во всех случаях выбирали термодинамически наиболее устойчивые.

При оценке активационных барьеров реакций радикального распада мы исходили из допущения,^{33, 40, 99, 100} что при радикальном механизме распада энергия активации термолитически практически совпадает с энергией (D) разрыва связи $R-A$:

$$E_a = D(R-A) + RT,$$

$$D(R-A) = \Delta H_R^\circ + \Delta H_A^\circ - \Delta H_{R-A}^\circ,$$

где ΔH_R° , ΔH_A° и ΔH_{R-A}° — энтальпии образования продуктов реакции и исходного соединения соответственно, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Таким образом, допускалось отсутствие барьера рекомбинации радикалов, образующихся при разрыве связи.

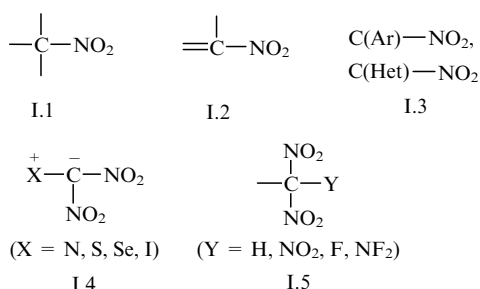
В отличие от реакций, протекающих по радикальному механизму, для молекулярных реакций не удастся оценить энергии активации через энтальпии исходного соединения и продуктов.¹⁰¹ Это связано с необходимостью определения структуры переходного состояния и соответствующей ей энергии. В этих случаях энергию активации рассчитывали как разность между энергией переходного состояния и энергией исходных веществ. Положение всех стационарных точек фиксировали на основе анализа матриц Гессе по отсутствию мнимых частот. Структуру переходных состояний подтверждали расчетами внутренней координаты реакции.

Энергоемкие материалы могут быть получены на основе соединений различных химических классов (см.^{1, 3, 11–19, 25, 26, 102, 103}). Эксплозифорным фрагментом, чаще всего используемым при конструировании таких веществ, является нитрогруппа.^{1, 3, 11–19, 25, 26, 102–105} По этой причине очень важно выявить взаимосвязи механизмов распада нитросоединений с особенностями функционального окружения нитрогрупп в их структуре.

II. Дифференциация молекулярного строения нитросоединений

1. С-Нитросоединения

Исследованные нами С-нитросоединения можно разделить на несколько групп в зависимости от природы фрагмента, к которому присоединена нитрогруппа.



К соединениям группы I.1 относятся производные с одной нитрогруппой при sp^3 -гибризованном атоме углерода; группа I.2 включает соединения с одной или двумя нитрогруппами у sp^2 -гибризованного атома углерода, при этом ароматические и гетероароматические нитросоединения вынесены в отдельную группу I.3. Динитрометилиты отнесены к группе I.4, а группу I.5 образуют соединения с двумя или тремя нитрогруппами у sp^3 -гибризованного атома углерода.

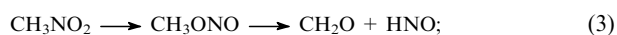
Ниже представлены механизмы термораспада нитросоединений всех пяти типов.

а. Соединения группы I.1

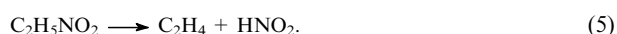
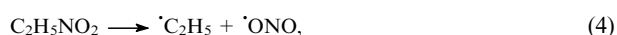
Из алифатических нитропроизводных группы I.1 рассмотрим три наиболее простых соединения — нитрометан (1), нитроэтан (2) и фторнитрометан (3).

Газофазное разложение нитрометана (1) и нитроэтана (2) изучали методами пиролиза,^{106–113} фотолиза^{114–117} и в ударных трубах.^{62–64} Условия эксперимента охватывали широкие диапазоны температур и давлений. Несмотря на обширные исследования, однозначной трактовки механизма термического распада нитроалканов до сих пор сформулировать не удалось. Так, в ряде исследований предлагались различные начальные стадии разложения процессов:^{37, 38, 118}

для нитрометана (1)



для нитроэтана (2)^{37, 38, 118}



Например, Кроуфорд и Вэдингтон¹¹⁹ наблюдали высокий выход метана и большое количество диоксида азота, образующихся на первой стадии термолитического распада нитрометана (1). Это свидетельствует о распаде нитрометана по связи $C-N$ (реакция (1)). Изучение эмиссии системы CH_3NO_2-Ag при температуре до 2300°C показало,⁶² что радикал $\cdot ONO$ имеет очень короткое время жизни и реагирует, по-видимому, согласно следующему уравнению:



Таким образом, в процессе термодеструкции соединения 1 основную роль играет реакция разрыва связи $C-N$.^{33, 37, 38}

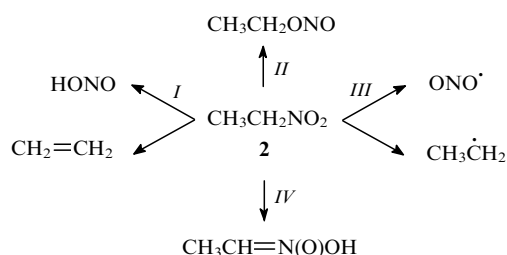
В отличие от нитрометана при термическом распаде нитроэтана (2) превалирует элиминирование азотистой кислоты, ведущее к образованию этилена (реакция (5)). Теоретическая оценка^{43, 120} величины активационного барьера реакции отщепления HNO_2 от нитроэтана, выполненная методом DFT/B3LYP/6-31G*, составляет 45.3 ккал·моль⁻¹. Это хорошо согласуется с экспериментальной величиной³⁷ энергосодержания, необходимых для первичной стадии распада нитроэтана (45.0 ккал·моль⁻¹ при 320–380°C). При температурах выше 450°C механизм распада соединения 2 изменяется: при разложении происходит гомолитический разрыв связи $C-NO_2$, который, в соответствии с экспериментальными данными,³³ характеризуется энергией активации 55.6 ккал·моль⁻¹. Отметим, что, согласно нашим расчетам (метод DFT/B3LYP/6-31G*), энергия активации реакции разложения нитроэтана по этому каналу составляет 56.4 ккал·моль⁻¹. Преобладание распада соединения 2 через диссоциацию связи $C-NO_2$ при высоких температурах объясняется более высоким значением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для данной реакции ($\lg A = 15.90$ (с⁻¹)) по сравнению с реакцией элиминирования азотистой кислоты ($\lg A = 12.24$ (с⁻¹)).³³

В различных исследованиях внутримолекулярную нитро-нитритную перегруппировку в процессе термического распада алифатических нитропроизводных неоднократно рассматривали как возможный путь их распада.^{33, 38, 40, 42, 43, 121} Так, при исследовании разложения нитрометана (1) в молекулярном пучке^{122, 123} в условиях лазерного нагрева наблюдали образование формальдегида, который мог быть продуктом нитро-нитритной перегруппировки (см. реакцию

(3)). Однако по результатам расчетов методом DFT/B3LYP/6-31G*, выполненных для целого ряда алифатических нитропроизводных,^{42, 43, 121} активационный барьер нитро-нитритной перегруппировки оказался выше значения энергии диссоциации связи C—NO₂. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что данная перегруппировка не может составлять ощутимой конкуренции реакциям гомолитического отрыва нитрогруппы или элиминирования азотистой кислоты.^{42, 43, 121} В частности, для распада нитроэтана (2) величина активационного барьера нитро-нитритной перегруппировки составляет 62.6 ккал·моль⁻¹, что на 6.2 ккал·моль⁻¹ больше энергии диссоциации связи C—NO₂ и на 17.3 ккал·моль⁻¹ больше активационного барьера реакции элиминирования азотистой кислоты.⁴³ На сегодняшний день единственным известным исключением в этом ряду является фторнитрометан (3), для которого энергия активации нитро-нитритной перегруппировки на 3.6 ккал·моль⁻¹ (по данным расчетов DFT/B3LYP/6-31G*) ниже энергии диссоциации связи C—NO₂.⁴³

На схеме 1 на примере нитроэтана (2) показаны возможные направления первой стадии термолитического распада нитропроизводных группы I.1. В зависимости от температурного режима распад может происходить как с элиминированием азотистой кислоты (канал разложения I на схеме 1), так и с гомолитическим разрывом связи C—NO₂ (канал III).^{33, 40} Теоретически^{33, 40, 121} не исключена возможность нитро-нитритной перегруппировки (канал II). Отметим также, что в газовой фазе при высоких давлениях, а также в конденсированном состоянии возможен распад через образование *аци*-формы нитросоединения (канал IV).³³

Схема 1



Рассчитанный нами активационный барьер внутримолекулярной изомеризации нитроэтана в *аци*-форму с 1,3-сигматропным сдвигом протона (канал IV на схеме 1) составляет 63.8 ккал·моль⁻¹. Для газовой фазы энергетически это самое невыгодное направление распада. Однако, по данным работы³³, разложение соединения 2 через образование *аци*-формы возможно как в газовой фазе при повышенных давлениях, так и в конденсированном состоянии. В этих условиях прототропная таутомерия может рассматриваться не как внутримолекулярный, а как межмолекулярный процесс.^{124–127} Оценка энергии таутомеризации нитроэтана (2) в *аци*-форму, основанная на различии в термодинамической устойчивости таутомерных форм и выполненная нами по известной методике¹²⁸, свидетельствует о том, что энергозатраты в этом случае составляют всего 10.4 ккал·моль⁻¹.

Следует, однако, учитывать и то обстоятельство, что если барьеры вторичных реакций будут значительно выше барьеров первичного акта распада, низкобарьерные реакции могут быть обратимы. В этом случае для получения объективной оценки механизмов термораспада вещества необходима также оценка энергетических параметров последующих этапов разложения.

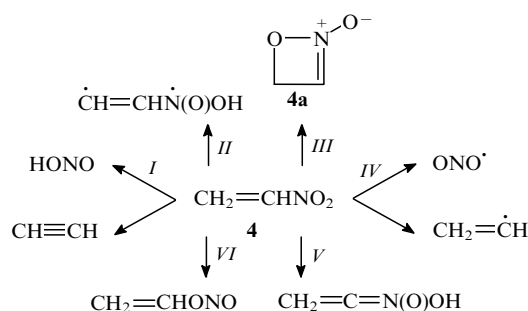
Таким образом, анализ экспериментальных и расчетных данных позволяет заключить, что в общем случае возможными направлениями первичного распада соединений

группы I.1 являются гомолитический разрыв связи C—NO₂, элиминирование азотистой кислоты, нитро-нитритная перегруппировка и распад через образование *аци*-формы нитросоединения.

6. Соединения группы I.2

Для нитропроизводных группы I.2 наличие нитрогруппы при двойной связи обуславливает дополнительный (по сравнению с группой I.1) канал распада — через образование 1,2-оксазет-2-оксидного цикла. На схеме 2 в качестве примера приведены направления первой стадии распада нитроэтилена (4).[‡]

Схема 2



Возможность протекания реакции по каналу III с образованием соединения 4а основывается на экспериментальных данных по термолитическому распаду нитроэтилена¹²⁹ и на теоретических исследованиях механизмов распада нитроалкенов.^{42, 43, 130} Согласно результатам расчетов методом DFT/B3LYP/6-31G* (см.^{43, 130}), активационный барьер термолитического распада нитроэтилена (4) через циклическое переходное состояние для нитроэтилена (4) составляет 48.0 ккал·моль⁻¹, а для *транс*-нитропропилена (5) 44.6 ккал·моль⁻¹, что близко к экспериментальным значениям ($E_a = 45.8$ и 42.2 ккал·моль⁻¹ соответственно).³³

Для нитроэтилена (4) энергия разрыва связи C—NO₂ (канал IV на схеме 2; $E_a = 67.1$ ккал·моль⁻¹)⁴³ на 19.1 ккал·моль⁻¹ больше энергии, необходимой для образования 1,2-оксазетинового цикла. Величина активационного барьера реакции элиминирования HNO₂ (канал I) составляет 58.1 ккал·моль⁻¹ (см.⁴³), а энергия активации нитро-нитритной перегруппировки (канал VI) равна 57.6 ккал·моль⁻¹ (см.⁴³). Для внутримолекулярной изомеризации нитроэтилена (4) в *аци*-форму с 1,3-сигматропным сдвигом протона (канал V) требуются энергозатраты в 61.5 ккал·моль⁻¹.

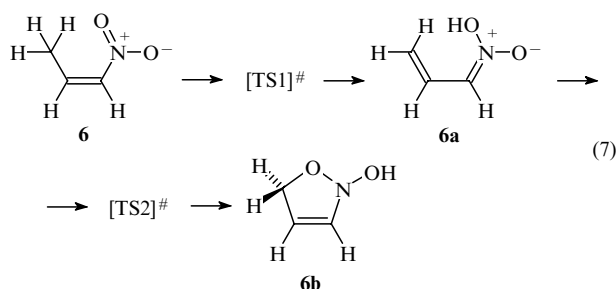
Наименее выгоден, с энергетической точки зрения, путь разложения соединения 4 по каналу II с 1,4-сдвигом протона, для реализации которого требуется 71.7 ккал·моль⁻¹.

Таким образом, энергии активации реакций первичного распада нитроэтилена 4 по каналам I, II, IV и VI (см. схему 2) существенно превышают энергию активации реакции распада через образование циклического интермедиата 4а. Аналогичная картина наблюдается для *транс*- (5) и *цис*-нитропропилена (6).⁴³

В то же время для *цис*-нитропропилена (6) возможна изомеризация в *аци*-форму 6а (см.⁴³) с 1,5-сдвигом протона

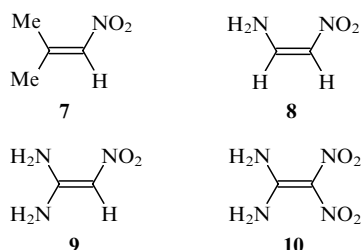
‡ В данном обзоре прописные буквы при номере соединения означают образующиеся из него интермедиаты, а строчные буквы — различные изомерные формы исходного соединения (в том числе таутомеры и конфигурационные изомеры); стрелки, выходящие из одной точки, показывают продукты деструкции одной молекулы.

(реакция (7)). Энергозатраты для этой реакции составляют $33.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что на $13.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше активационного барьера распада соединения **6** через образование 1,2-оксазет-2-оксидного цикла ($E_a = 47.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).



TS — переходное состояние.

Для 1-нитроизобутилена (**7**), а также для аминитроэтиленов **8–10** активационные барьеры реакции внутримолекулярной изомеризации в *аци*-форму с 1,5-сдвигом протона еще ниже: $E_a = 33.4, 10.3, 7.5$ и $29.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.⁴³



Энергии активации реакций распада соединений **7–10** через образование 1,2-оксазет-2-оксидного цикла приведены ниже:

Соединение	$E_a, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
7	43.5
8	43.9
9	29.9
10	29.7

Однако, по данным работ^{43, 131, 132}, для *цис*-нитропропилена (**6**) лимитирующей стадией распада является не первичный акт образования *аци*-нитросоединения **6a**, а его превращение в изоксазолин-2(5H)-ол (**6b**) (см. реакцию (7)). Величина активационного барьера этой реакции составляет $43.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что на $10.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше энергозатрат первичной стадии (образование интермедиата **6a**) и на $3.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше энергии активации распада соединения **6** через 1,2-оксазет-2-оксидный цикл.

Для аминитроэтиленов **8–10** стадия изомеризации *аци*-формы в изоксазолин-2(5H)-ол также является лимитирующей.^{43, 131, 132} Тем не менее энергия активации данной реакции ($E_a = 62.8, 65.6$ и $54.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для аминитроэтиленов **8, 9** и **10** соответственно)¹³² оказалась существенно выше величины активационного барьера реакции изомеризации этих соединений в 1,2-оксазет-2-оксид ($E_a = 43.9, 29.9$ и $29.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).^{43, 131, 132} Таким образом, при мономолекулярном распаде аминитроэтиленов наиболее вероятно образование циклических 1,2-оксазет-2-оксидных интермедиатов.¹³²

Для 1-фторнитроэтилена (**11**) энергозатраты на образование 1,2-оксазет-2-оксидного цикла составляют $52.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и близки к величине активационного барьера нитро-нитритной перегруппировки ($54.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).^{43, 130} т.е. энергетически эти процессы равновероятны.

В работах^{43, 120, 130, 133} отмечается, что при повышении температуры до $400–500^\circ\text{C}$ и выше в термодеструкции нитроалкенов конкурентоспособным становится механизм гомолитического разрыва связи $\text{C}–\text{NO}_2$. Последнее обстоятельство обусловлено положительной энтропией активации данной реакции.

Таким образом, возможными направлениями первичного распада нитроалкенов при мономолекулярном механизме термоллиза являются гомолитический разрыв связи $\text{C}–\text{NO}_2$, элиминирование азотистой кислоты, нитро-нитритная перегруппировка, распад через образование *аци*-формы или 1,2-оксазет-2-оксидного цикла.

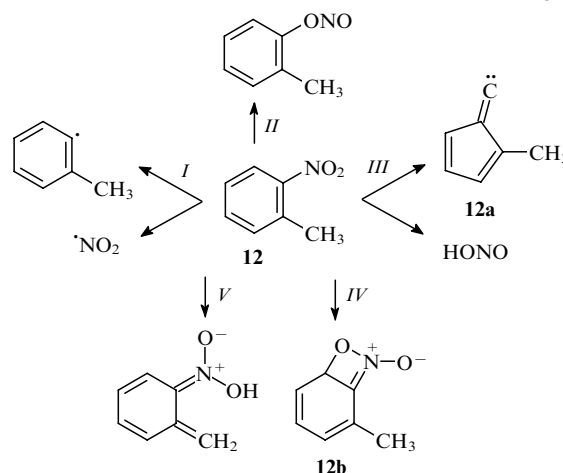
Наряду с исследованием мономолекулярных механизмов термодеструкции нитроолефинов в работах^{120, 132, 134} выполнена квантово-химическая оценка (DFT/B3LYP/6-31G*) активационных барьеров реакций бимолекулярного распада этих соединений. На основании результатов расчетов можно заключить, что мономолекулярным реакциям термоллиза могут составлять конкуренцию реакции бимолекулярного распада нитроолефинов, которые наиболее вероятны при термодеструкции этих соединений в жидкой фазе и в газообразном состоянии при высоких давлениях. Например, в случае нитроэтилена активационные барьеры лимитирующих стадий бимолекулярного распада ($23.0–25.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.^{120, 132, 134})) приблизительно в два раза ниже величины активационного барьера изомеризации этого соединения в 1,2-оксазет-2-оксидный цикл ($48.0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

в. Соединения группы I.3

По формальным признакам к соединениям группы I.2 (нитрогруппа находится у sp^2 -гибридизованного атома углерода) можно было бы отнести также ароматические и гетероароматические нитропроизводные. Однако в связи с тем, что в литературе нам не удалось найти ни одного примера, когда при деструкции ароматических и гетероароматических нитросоединений происходит элиминирование азотистой кислоты или образование 1,2-оксазет-2-оксидного цикла, мы выделили такие производные в отдельную группу I.3.

Большинство соединений, для которых исследованы механизмы термораспада, относится к ряду ароматических нитропроизводных. В качестве примера на схеме 3 приведены возможные каналы первичного распада *о*-нитротолуола (**12**). Наиболее характерными являются три направления первой стадии термоллиза:^{33, 42, 43} гомолитический разрыв связи $\text{C}–\text{NO}_2$ (канал I), нитро-нитритная перегруппировка (канал II) и 1,5-сигматропный сдвиг протона в нитробензо-

Схема 3



лах с водородсодержащими заместителями в *орто*-положении к нитрогруппе (канал *V*).

Отметим, что при анализе вариантов первичной деградации ароматических нитропроизводных учитываются и направления распада этих соединений с элиминированием азотистой кислоты (канал *III* на схеме 3), а также через образование 1,2-оксазет-2-оксидного цикла (канал *IV*), вероятность протекания которых не исключается при определенном сочетании заместителей в молекуле.

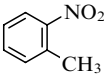
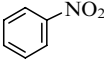
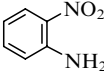
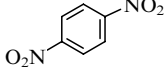
По данным расчетов (DFT/B3LYP/6-31G*),⁴³ энергозатраты на гомолитический отрыв нитрогруппы (канал *I* на схеме 3) в ароматических нитропроизводных для серии из 23 соединений находятся в интервале 58.4–77.8 ккал·моль⁻¹. Эти величины для нитроаренов **12**–**15** приведены в табл. 1.

Активационный барьер нитро-нитритной перегруппировки (канал *II*) для 20 ароматических нитросоединений (по данным расчетов⁴³) находится в интервале 53.2–67.6 ккал·моль⁻¹ (см. табл. 1). Для соединений **12**–**15** его величина на 9.2, 6.9, 10.9 и 6.8 ккал·моль⁻¹ соответственно ниже энергозатрат, необходимых для гомолитического отрыва нитрогруппы.

Экспериментальные значения³³ активационных барьеров первой стадии распада нитроаренов, не содержащих атомов водорода в *орто*-заместителях по отношению к нитрогруппе (например, при 400–500°C для соединений **13** и **15** $E_a = 69.7$ и 68.6 ккал·моль⁻¹), соответствуют энергозатратам, необходимым для гомолитического разрыва связи C–NO₂ (канал *I* на схеме 3). По мнению авторов работ^{42,43}, за счет большей энтропии активации в условиях эксперимента и большего значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса данной реакции ($\lg A = 16.7$ – 17.3 (с⁻¹) для выборочной серии из восьми нитропроизводных)¹³⁴ с более высокой скоростью протекает термодеструкция по радикальному механизму. Соотношение скоростей распада по радикальному механизму и по механизму нитро-нитритной перегруппировки для нитроаренов при 400°C составляет 5:1. При понижении температуры вклад нитро-нитритной перегруппировки в суммарную константу скорости возрастает.^{42, 121}

Для ароматических соединений с заместителями, содержащими атом водорода в заместителях, находящихся в *орто*-положении к нитрогруппе (например, для соединений **12** и **14**), на первой стадии распада возможна изомеризация в *аци*-форму с 1,5-сигматропным сдвигом атома водорода

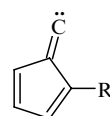
Таблица 1. Энергетические характеристики (в ккал·моль⁻¹) первой стадии термолитического распада нитроаренов **12**–**15**.

Соединение	Формула	E_a ⁴³		H (см. б)
		<i>I</i>	<i>II</i>	
12		67.3	58.1	113.8
13		69.8	62.9	117.4
14		74.1	63.2	122.4
15		66.8	60.0	116.4

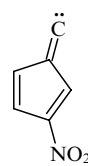
^a Энтальпия (суммарный тепловой эффект реакции), расчет выполнен авторами обзора методом DFT/B3LYP/6-31G*.

(путь *c* на схеме 3).^{33,42} По результатам расчетов⁴² методом DFT/B3LYP/6-31G*, активационный барьер этой реакции для *o*-нитротолуола (**12**) составляет 44.1 ккал·моль⁻¹ (экспериментальное³³ значение равно 49.5 ккал·моль⁻¹ при 350–420°C), для *o*-нитроанилина (**14**) — 42.7 ккал·моль⁻¹ (экспериментальное³³ значение составляет 57.5 ккал·моль⁻¹ при 400–470°C). Это ниже энергозатрат, необходимых для нитро-нитритной перегруппировки и гомолитического разрыва связи C–NO₂. Из-за отсутствия четкой корреляции между теоретической оценкой и результатами эксперимента предполагают,⁴² что для таких *орто*-замещенных нитробензолов велик вклад процесса распада через образование *аци*-нитроформы в общую энергетику термолитического распада.

Элиминирование HONO из ароматических нитропроизводных **12**–**15** (канал *III* на схеме 3) ведет к образованию синглетных карбенов **12a**–**15a** соответственно.



12a–14a

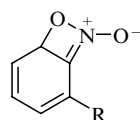


15a

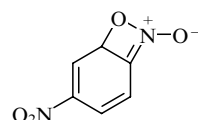
R = CH₃ (**12a**), H (**13a**), NH₂ (**14a**).

В соответствии с выполненными нами вычислениями, величина теплового эффекта этой реакции находится в пределах 113.8–122.4 ккал·моль⁻¹ (см. табл. 1), что существенно выше (на 50–80 ккал·моль⁻¹) энергозатрат на распад соединений **12**–**15** по каналам *I*, *II* и *V* (см. схему 3). Таким образом, разложение ароматических нитросоединений с элиминированием азотистой кислоты термически невыгодно. Экспериментальными методами распад по этому каналу также не был зафиксирован.

Еще одним возможным направлением распада соединений **12**–**15** является канал *IV* (см. схему 3) с образованием бициклических структур **12b**–**15b** соответственно.



12b–14b

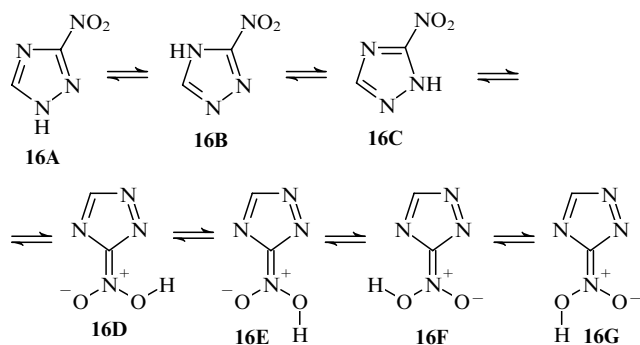


15b

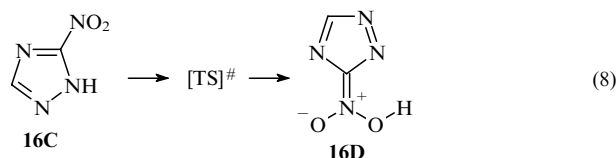
R = CH₃ (**12b**), H (**13b**), NH₂ (**14b**).

Рассчитанные энтальпии образования интермедиатов **12b** и **14b** равны в 53.5 и 58.6 ккал·моль⁻¹ соответственно, что на 9.4 и 15.9 ккал·моль⁻¹ выше активационных барьеров распада этих соединений по каналу *V* (см. схему 3). Таким образом, распад нитроаренов **12** и **14** по каналу *IV* маловероятен.

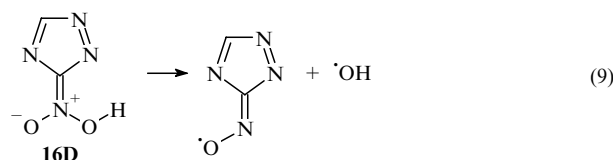
Наиболее предпочтительным механизмом деструкции в ряду гетероароматических нитропроизводных с подвижным атомом водорода в цикле, по нашей оценке,⁷⁴ является распад через *аци*-форму. Ниже представлены возможные таутомеры и поворотные изомеры 3(5)-нитро-1,2,4-триазола (**16**), в том числе его *аци*-формы (соединения **16D**–**16G**) с различной конфигурацией кислородсодержащих групп относительно внециклической связи C–N (*Z,E*; *Z,Z*; *E,E* и *E,Z* соответственно). Заключение о возникновении таутомernih форм согласуется с экспериментальными данными по исследованию термического распада соединения **16** в твердой фазе (со стадией предплавления) в интервале температур 180–200°C.^{74, 135} Как отмечалось выше, в этих условиях прототропная таутомерия рассматривается не как внутримолекулярный, а как межмолекулярный процесс.^{124–127}



Оценка⁷⁴ энергии таутомеризации 3(5)-нитро-1,2,4-триазолов **16A**–**16C** в изомерные *аци*-формы (**16D**–**16G**), основанная на различии в их термодинамической устойчивости, свидетельствует о том, что энергозатраты для этих процессов составляют от 22.9 до 27.9 ккал·моль^{–1}. Отметим, что величина активационного барьера внутримолекулярной миграции протона в *аци*-форму **16D** для таутомерного *C*-нитро-1,2,4-триазола (**16C**) (реакция (8)) также невелика (29.2 ккал·моль^{–1}, расчет методом DFT/B3LYP/6-31G*) и сопоставима с величинами энергозатрат, необходимых для межмолекулярного протонного обмена.



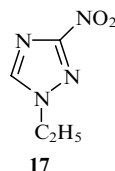
Поскольку активационный барьер первой стадии изомеризации *C*-нитро-1,2,4-триазолов **16A**–**16C** в *аци*-форму **16D** довольно низкий, мы проанализировали⁷⁴ энергозатраты возможных реакций вторичного распада изомеров **16D**–**16G**. Установлено, что из возможных направлений распада *аци*-форм нитротриазола (например, изомера **16D**) энергетически более предпочтителен гомолитический отрыв гидроксильного радикала (реакция (9)).



Энергия активации данной реакции находится в интервале от 46.4 до 51.5 ккал·моль^{–1} в зависимости от строения таутомеров **16D**–**16G**,⁷⁴ что выше энергозатрат на изомеризацию *C*-нитро-1,2,4-триазолов в *аци*-форму. Это свидетельствует об обратимости последней реакции. Однако величины активационных барьеров более энергозатратных вторичных реакций распада *аци*-форм **16D**–**16G** ниже энергий активации деструкций *C*-нитроформ **16A**–**16C**:⁷⁴ 67.2–68.2 ккал·моль^{–1} для гомолитического отрыва нитрогруппы, 60.2–63.5 ккал·моль^{–1} для нитро-нитритной перегруппировки, 66.7–71.3 и 89.6–105.6 ккал·моль^{–1} для гомолитического разрыва внутрциклических связей N–N и C–N соответственно.

Таким образом, с учетом энергозатрат на вторичные реакции деструкции *аци*-нитро-1,2,4-триазола распад соединения **16** через *аци*-форму представляется энергетически наиболее выгодным.

В то же время для алкилзамещенного 3-нитро-1,2,4-триазола **17**,¹³⁶ в котором образование *аци*-формы за счет миграции протона невозможно, экспериментальное значение энергии активации термодеструкции в газовой фазе составляет 65.1 ккал·моль^{–1} (при 380–410°C). Эта величина характерна для ароматических нитросоединений, термический распад которых происходит с первичным разрывом связи C–NO₂.



Согласно нашим расчетам, энергозатраты на гомолитический отрыв нитрогруппы от соединения **17** составляют 67.9 ккал·моль^{–1}, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. выше). Следует отметить, что хотя величина активационного барьера нитро-нитритной перегруппировки для 3-нитро-1-этил-1,2,4-триазола (58.8 ккал·моль^{–1}, DFT/B3LYP/6-31G*) на 9.1 ккал·моль^{–1} ниже, чем энергия активации радикального отрыва нитрогруппы, за счет большей энтропии активации в данном интервале температур предпочтительным оказывается второй процесс.

Таким образом, в соответствии с представленными выше данными, можно констатировать, что наиболее вероятными направлениями первой стадии распада ароматических и гетероароматических нитросоединений являются гомолитический разрыв связи C–NO₂, нитро-нитритная перегруппировка и распад через образование *аци*-формы нитросоединения.

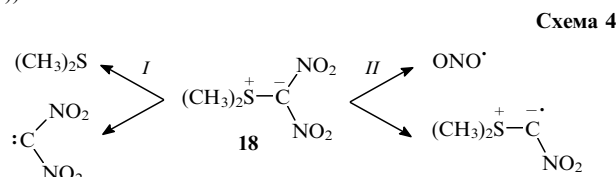
г. Соединения группы I.4

Динитрометилиды, относящиеся по нашей классификации к соединениям группы I.4, характеризуются наличием семи-полярной связи между атомом углерода, с которым связана нитрогруппа, и гетероатомом, на котором локализован положительный заряд (например, соединения **18**–**21** в табл. 2). В литературе имеются лишь ограниченные данные по прогнозу термической стабильности динитрометилидов,²⁴ а кинетические исследования их термолитиза отсутствуют. Структурные особенности соединений этого типа исключают возможность их распада с элиминированием азотистой кислоты, а также разложения через 1,2-оксазет-2-оксидный цикл. Теоретически, кроме представленных выше путей деструкции соединений групп I.1 и I.2, для динитрометилидов возможен дополнительный канал распада через гомолитический разрыв цвиттер-ионной связи углерод–гетероатом (канал I на схеме 4, в качестве примера пред-

Таблица 2. Энергии диссоциации (в ккал·моль^{–1}) цвиттер-ионной связи углерод–гетероатом (X⁺–C[–]) и связи C–NO₂ в динитрометилидах **18**–**21** (по результатам расчета методом DFT/B3LYP/LANL2DZ).

Соединение	Формула	Связь	
		X ⁺ –C [–]	C [–] –NO ₂
18	(CH ₃) ₂ S ⁺ –C [–] (NO ₂) ₂	56.6	56.2
19	(CH ₃) ₃ N ⁺ –C [–] (NO ₂) ₂	76.7	55.3
20	(CH ₃) ₂ Se ⁺ –C [–] (NO ₂) ₂	63.4	59.1
21	CH ₃ I ⁺ –C [–] (NO ₂) ₂	30.0	42.9

ставлен термолиз диметилсульфониевого динитрометилда (18)).

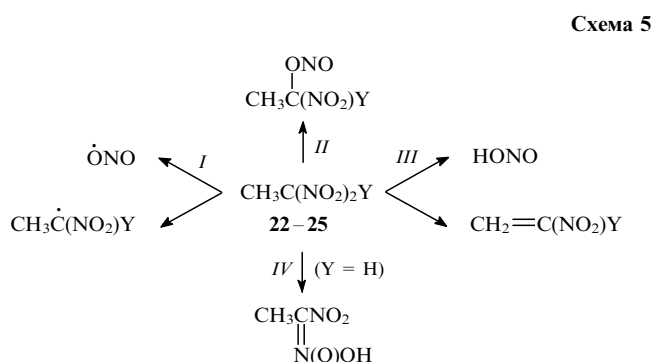


Энергозатраты на распад динитрометилдов по этому направлению существенно зависят от природы гетероатома (см. табл. 2). В соответствии с выполненными нами расчетами (DFT/B3LYP/LANL2DZ), энергия диссоциации связи $X^+ - C^-$ снижается при замене гетероатома в молекуле динитрометилда в ряду $N > Se > S > I$. При этом для триметиламмониевого (19) и диметилселенониевого (20) динитрометилдов термически предпочтителен гомолитический отрыв нитрогруппы (канал II, см. схему 4), активационный барьер которого ниже энергии диссоциации цвиттер-ионной связи углерод-гетероатом на 21.4 и 4.3 ккал·моль⁻¹ соответственно. Для диметилсульфониевого динитрометилда (18) гомолитический отрыв нитрогруппы и разрыв цвиттер-ионной связи углерод-гетероатом по энергозатратам эквивалентны, а для метилидониевого динитрометилда (21) термически наиболее выгоден разрыв связи $I^+ - C^-$.

Таким образом, расчеты указывают на то, что для динитрометилдов (группа I.4) в условиях термолиза наиболее вероятны деструкция через гомолитическое отщепление нитрогруппы и разрыв биполярной связи углерод-гетероатом.

д. Соединения группы I.5

В отдельную группу мы выделили полинитроалканы, включающие 1,1-динитро-, 1,1,1-тринитро-, 1-фтор-1,1-динитро- и 1-дифторамино-1,1-динитрометильные фрагменты. Существуют различные предположения о механизме разложения таких производных. Из-за стерических затруднений, возникающих между нитрогруппами в полинитрометильном фрагменте, прочность связи $C-NO_2$ понижена. По данным авторов работ^{33,38}, соединения такого типа распадаются с гомолитическим отщеплением нитрогруппы. На схеме 5 это направление разложения (канал I) проиллюстрировано на примере полинитрометильных производных этана 22–25.

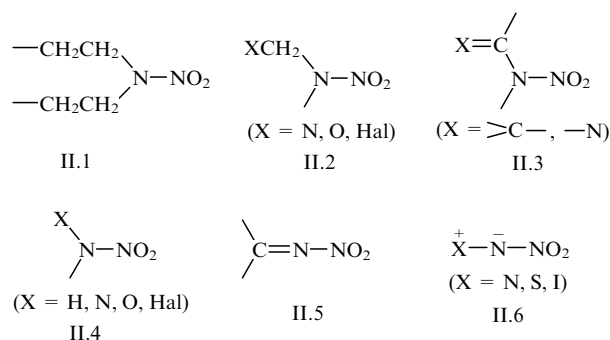


$Y = H$ (22), NO_2 (23), F (24), NF_2 (25).

Радикальный механизм распада 1,1-динитроалканов подтверждается результатами исследования кинетики газофазного разложения этих соединений.¹³⁷ Так, при термолизе 1,1,1-тринитроэтана (23) в продуктах разложения зафиксирован радикал $\cdot CH_3$.¹³⁸ На основании этого факта авторы исключают возможность внутримолекулярного элиминирования азотистой кислоты при термораспаде соединения 23. Радикальный механизм распада в газовой фазе характерен и для 1-фтор-1,1-динитрометильных производных.¹³⁹ Экспериментальное исследование¹⁴⁰ термического разложения N,N -дифтораминов общей формулы $RC(NO_2)_2NF_2$ ($R = NO_2, F, CH_3$) позволило установить, что по стабильности они мало отличаются от соответствующих нитроаналогов $RC(NO_2)_3$. Разложение α -дифторамино- α -динитроалканов протекает с одинаковой скоростью в газообразном и жидком состояниях и лимитируется стадией разрыва связи $C-NO_2$. В конденсированном состоянии распад 1,1-динитрометильных соединений, по-видимому, происходит через *аци*-форму (канал IV на схеме 5).^{33,141}

2. N-Нитросоединения

В зависимости от функционального окружения нитраминогруппы нами выделено шесть групп N-нитросоединений.

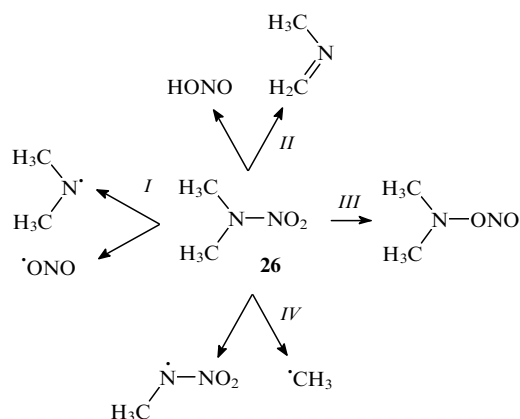


К производным группы II.1 относятся нитрамины, в которых орбиталь неподеленной электронной пары аминного атома азота не вовлечена в невалентные орбитальные взаимодействия с вакантными граничными орбиталями заместителей, а сам аминный атом азота не участвует в сопряжении.¹⁴² В соединениях группы II.2 имеют место геминальные орбитальные взаимодействия ($p_N - \sigma_{C-X}^*$, $p_X - \sigma_{N-N}^*$),¹⁴² в которых участвует соседний гетероатом. N -Нитросенамины и N -нитроамидины отнесены к группе II.3. Нитрамины, содержащие гетероатом или атом водорода у аминного атома азота, выделены в группу II.4. Соединения с нитриминной группой образуют группу II.5, а ониевые N -нитримиды — группу II.6.

а. Соединения группы II.1

N,N -Диметилнитрамин (26) — простейший представитель нитраминов группы II.1. При экспериментальных исследованиях его термодеструкции был определен состав продуктов разложения и оценены энергии активации реакций распада.^{33,39,41,56} В качестве основных механизмов первой стадии разложения соединения 26 рассматривают радикальный отрыв нитрогруппы^{33,39–41} (канал I на схеме 6), элиминирование HNO_2 (канал II)⁴¹ и нитро-нитритную перегруппировку (канал III).^{143,144} Для получения полного набора каналов первичного распада N,N -диметилнитрамина (26) мы учли также возможность гомолитического разрыва связи $C-N$ (канал IV).

Схема 6



Наиболее энергетически выгодным направлением первичного разложения соединения **26** является гомолитический отрыв нитрогруппы, экспериментально найдено⁴¹ $E_a = 40.8$ ккал·моль⁻¹ ($\lg A = 14.1$ (с⁻¹)). По результатам выполненных нами расчетов (DFT/B3LYP/6-31G*), активационный барьер этой реакции составляет 42.3 ккал·моль⁻¹. Рассчитанные энергозатраты (45.4 ккал·моль⁻¹) на элиминирование HNO₂ по каналу II (см. схему 6) на 3.1 ккал·моль⁻¹ больше, чем по каналу I. Однако канал II, характеризующийся отрицательной энтропией активации, нельзя рассматривать как конкурентный каналу I, поскольку вклад этого направления термолитического разложения при деструкции *N,N*-диметилнитрамина (**26**) незначителен. Действительно, согласно экспериментальным данным,¹⁴⁵ константа скорости элиминирования азотистой кислоты из соединения **26** приблизительно в 100 раз меньше константы скорости гомолитического отрыва нитрогруппы.

Еще выше энергозатраты на протекание нитро-нитритной перегруппировки (канал III, см. схему 6). Энергия активации реакции деструкции по этому каналу составляет 67.4 ккал·моль⁻¹ (DFT/B3LYP/6-31G*). Отметим, что в экспериментах при ~900°C доля нитро-нитритной перегруппировки в механизме распада *N,N*-диметилнитрамина составляет менее 10%.¹⁴⁵ О высокой вероятности нитро-нитритной перегруппировки при фотолизе ряда вторичных нитрамина сообщается в работах^{47,48}.

И наконец, согласно расчетам, самым энергозатратным является разрыв связи C—N (канал IV на схеме 6) в соединении **26**: $E_a = 80.2$ ккал·моль⁻¹. Поэтому такое направление распада нитрамина **26** маловероятно.

Экспериментально определенные⁴¹ кинетические параметры термолитического разложения ряда соединений группы II.1 приведены ниже:

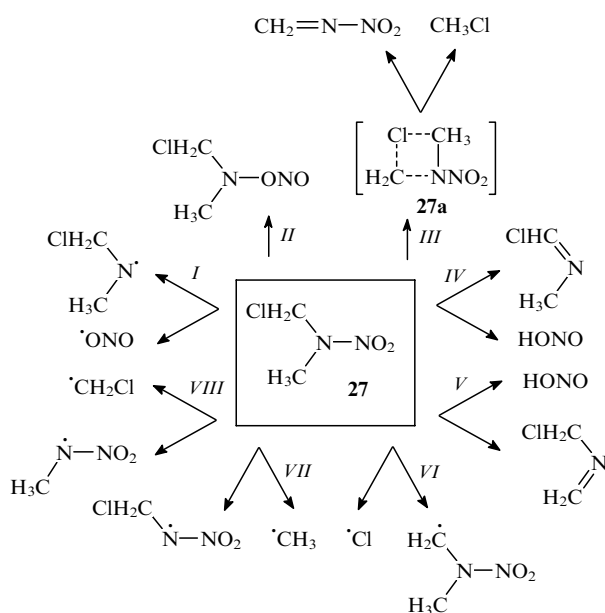
Соединение	E_a , ккал·моль ⁻¹	$\lg A$, (с ⁻¹)
<i>N,N</i> -Диэтилнитрамин	41.6	15.1
<i>N,N</i> -Дипропилнитрамин	42.0	14.8
<i>N,N</i> -Диизопропилнитрамин	42.6	15.9
<i>N</i> -Нитроморфолин	38.9	13.6
<i>N</i> -Нитропиперидин	42.1	14.8
<i>N,N'</i> -Динитропиперазин	38.2	13.6

Эти данные также свидетельствуют о предпочтительности гомолитического разрыва связи N—NO₂.

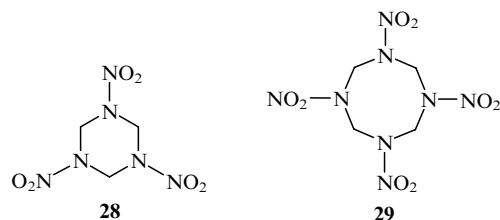
6. Соединения группы II.2

В отличие от *N*-нитросоединений первой группы, в которых неподеленная пара электронов аминного атома азота нитраминного фрагмента не участвует в орбитальных взаимодействиях, в соединениях группы II.2 важную роль играют геминальные орбитальные взаимодействия $p_N - \sigma_{C-X}^*$ и $p_X - \sigma_{N-N}^*$.¹⁴² Для симметричных систем, в которых атом азота и гетероатом X близки по основности и индуктивному эффекту, механизмы термораспада не отличаются от механизмов разложения соединений группы II.1, поскольку эффекты геминального взаимодействия в них вырождены.¹⁴² Следствием орбитальных взаимодействий в несимметричных системах II.2 является увеличение числа возможных каналов термолитического разложения, связанных с разрывом связи C—X. Например, на схеме 7 представлены возможные пути деструкции *N*-метил-*N*-хлорметилнитрамина (**27**), в том числе гомолитический разрыв связи C—Cl (канал VI), а также распад через образование циклического переходного состояния **27a** (канал III).^{60,142}

Схема 7

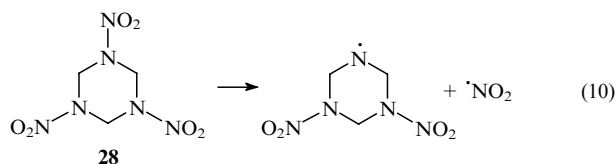


Представителями соединений группы II.2, относящимися к симметричным геминальным системам, являются гексоген (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазаацетоксан, RDX, **28**) и октоген (1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазаацетоктан, HMX, **29**), механизмы термического разложения которых изучены довольно подробно.^{33,39,41}

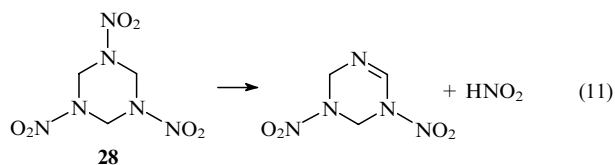


Схемы распада соединений **28** и **29** подчиняются одинаковым закономерностям, а различия в пространственном строении нитраминных групп (тригональные в октогене (**29**) и одна тригональная и две пирамидальные в гексогене (**28**))

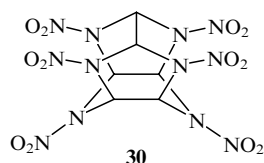
влияют только на начальную скорость разложения этих веществ, а не на механизм в целом.^{33, 146} Следует отметить, что при исследовании термолита соединений **28**, **29** выдвигалось довольно много гипотез о возможных механизмах первой стадии распада, что подробно освещено в обзоре⁴¹. Однако основной первичной стадией распада, подтвержденной экспериментально, следует считать именно гомолитический разрыв связи N—NO₂ (реакция (10) для гексогена).^{41, 147, 148}



Вместе с тем для соединения **28** экспериментально установлено, что при температурах 240–290°C возможно также элиминирование азотистой кислоты (реакция (11)).^{149, 150}



К этой же группе соединений следует отнести и широко исследуемый в настоящее время каркасный нитрамин — гексанитрогексаазаизовюрцитан (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]додекан, HNIW, CL-20, **30**) (см.^{151, 152}).



Соединение **30** является одним из наиболее мощных взрывчатых веществ.^{151, 153} С начала 90-х гг. прошлого века проводятся систематические исследования как по поиску оптимальных путей синтеза CL-20,^{151, 152} так и по изучению комплекса его физико-химических свойств,¹⁵¹ в частности механизма и кинетики термического распада. Например, кинетику термического разложения этого соединения изучали методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии.^{154, 155} Показано, что на первой стадии деструкции основными газообразными продуктами разложения CL-20 являются NO₂ и, как продолжение распада последнего, NO. На этом основании было сделано заключение, что гомолитический разрыв связи N—NO₂ является основным каналом термодеструкции данного соединения. При изучении низкотемпературного фотолиза (при 80 K) монокристаллического CL-20 образование радикалов NO₂ было зарегистрировано с помощью спектроскопии ЭПР.¹⁵⁶ В эксперименте ИК-спектроскопических исследований быстрого сканирования¹⁵⁷ в продуктах термического разложения был зафиксирован NO₂. В результате изучения кинетики термораспада CL-20 с помощью термогравиметрических измерений, а также манометрическим методом^{158, 159} была определена энергия активации начальной стадии распада, которая составила 40.8 ккал·моль⁻¹. Эта величина близка к энергии диссоциации связи N—NO₂ в гексогене (39.7 ккал·моль⁻¹) и октогене (44.9 ккал·моль⁻¹).³³ Расчетная⁵⁷ энер-

гия гомолитического разрыва связи N—NO₂ в газовой фазе для CL-20 составляет 37.6 ккал·моль⁻¹ (DFT/B3LYP/6-31G*).

Примером несимметричных N-нитросоединений группы II.2 является N-метил-N-хлорметилнитрамин (**27**). Введение атома хлора существенно понижает термическую устойчивость молекулы по сравнению с N,N-диметилнитрамином (**26**) и сопровождается изменением кинетики процесса термолита.¹⁶⁰ Так, если для симметричного соединения **26** энергозатраты на первую стадию распада по различным данным составляют от 40.6–40.8 (см.^{40, 141}) до 46.2 ккал·моль⁻¹ (см.⁴⁰), то для N-метил-N-хлорметилнитрамина (**27**) эта величина экспериментально оценивается¹⁶⁰ в 30.7 ккал·моль⁻¹. Кроме того, первичный распад соединения **27** характеризуется более низким значением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (lg A = 10.5 (с⁻¹)) и отрицательной энтропией активации,¹⁶⁰ в то время как для соединения **26** lg A = 15.8 (с⁻¹), а энтропия активации положительна.⁴⁰

Нами рассчитаны (DFT/B3LYP/6-31G*) энергии активации всех возможных каналов распада монохлорпроизводного **27**, представленных на схеме 7:

Канал	E _a , ккал·моль ⁻¹
I	43.2
II	50.5
III	78.4
IV	41.3
V	44.3
VI	70.6
VII	86.2
VIII	103.6

Анализ полученных результатов свидетельствует об энергетической предпочтительности реакции элиминирования азотистой кислоты (канал IV).

Экспериментальные данные¹⁶⁰ свидетельствуют об отрицательной энтропии активации первой стадии распада N-метил-N-хлорметилнитрамина (**27**). Это характерно для процесса, протекающего через циклическое переходное состояние, и наиболее вероятно (с учетом энергий активации) для внутримолекулярного элиминирования HONO. Расчетные значения энергозатрат на первичный распад соединения **27** по этому каналу несколько завышены по сравнению с экспериментально определенной величиной активационного барьера (30.7 ккал·моль⁻¹).¹⁶⁰ Распад через циклическое переходное состояние **27a** (канал III), предложенный в работе¹⁶⁰, маловероятен вследствие энергетической невыгодности процесса (рассчитанная энергия активации этой реакции равна 78.4 ккал·моль⁻¹).

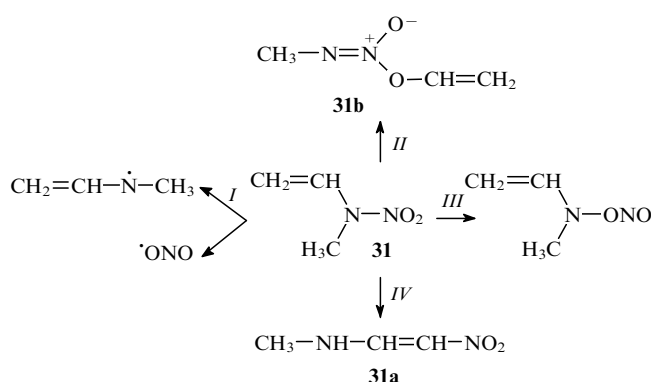
По-видимому, при всем разнообразии возможных каналов термолита N-метил-N-хлорметилнитрамина (**27**) (см. схему 7) вопрос о предпочтительном механизме первой стадии остается дискуссионным. В данной работе нами рассмотрены только варианты гомолитического и молекулярного распада соединения **27**; планируется исследовать возможные механизмы его гетеролитической деструкции, при которой не исключен преимущественный разрыв связи углерод–гетероатом.

Таким образом, возможными каналами распада соединений группы II.2 являются гомолитический отрыв нитрогруппы, элиминирование азотистой кислоты, нитро-нитритная перегруппировка и разрыв связи углерод–гетероатом.

в. Соединения группы II.3

На схеме 8 в качестве примера представлен механизм разложения *N*-винил-*N*-метилнитрамина (**31**). Для *N*-нитроениаминов — производных группы II.3 — при отсутствии стерических затруднений характерно взаимодействие $\pi_N - \pi_{C=X}^*$, приводящее к уменьшению прочности связи $N-NO_2$.⁶⁰ Это облегчает как ее радикальный разрыв, так и 1,3-сигматропный сдвиг нитрогруппы от атома азота к непредельному фрагменту с образованием соединения **31a** (канал IV). Возможен и $N \rightarrow O$ -сдвиг непредельного заместителя с образованием неустойчивых алкоксидиазенокислов **31b** (канал II).⁶⁰

Схема 8



Экспериментально установлено,¹⁶¹ что при термоллизе *N*-винил-*N*-метилнитрамина (**31**) образуется, хотя и с малым выходом, β -нитроениамин **31a** (см. схему 8, канал IV). Однако главным направлением процесса термодеструкции соединения **31**, по мнению авторов, является распад через образование интермедиата **31b** (канал II).

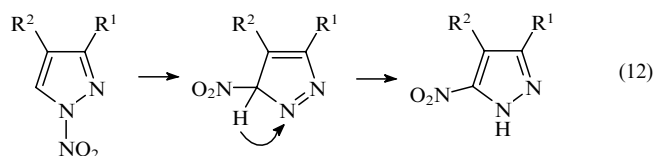
Мы провели расчет энергозатрат для каждой стадии термоллиза нитрамина **31**, представленного на схеме 8:

Канал	E_a , ккал·моль ⁻¹
I	25.6
II	54.0
III	51.3
IV	45.4

Согласно расчетам, энергетически предпочтительным направлением первой стадии деструкции *N*-винил-*N*-метилнитрамина (**31**) в газовой фазе является гомолитический отрыв нитрогруппы (канал I). Этот путь по энергозатратам выгоднее на 19.8 ккал·моль⁻¹, чем 1,3-сигматропный сдвиг нитрогруппы к атому углерода $C=C$ -связи (канал IV), на 25.7 ккал·моль⁻¹ — чем нитро-нитритная перегруппировка (канал III) и на 28.4 ккал·моль⁻¹ — чем миграция винильного фрагмента к атому кислорода (канал II). Кроме того, следует отметить, что три последних процесса (каналы II–IV) имеют отрицательную энтропию активации в отличие от радикального отрыва нитрогруппы, для которого энтропия активации положительна. Оксид азота(I), зарегистрированный экспериментально при термодеструкции *N*-винил-*N*-метилнитрамина (**31**),¹⁶¹ может возникать на более поздних этапах распада NO_2 ,⁷⁴ образующегося при разложении по каналу I.

К группе II.3 можно отнести также производные азолов, содержащие нитрогруппу при атоме азота цикла. Так, *N*-нитропиразолы, не замещенные по положению 5 гетероцикла,

при температурах 120–190°C в высококипящих органических растворителях претерпевают внутримолекулярную перегруппировку с образованием 3(5)-нитропиразолов.^{162, 163} В качестве первой стадии этой перегруппировки рассматривают 1,2-сигматропный сдвиг нитрогруппы, после которого происходит быстрая реароматизация промежуточного продукта (реакция (12)).¹⁶⁴

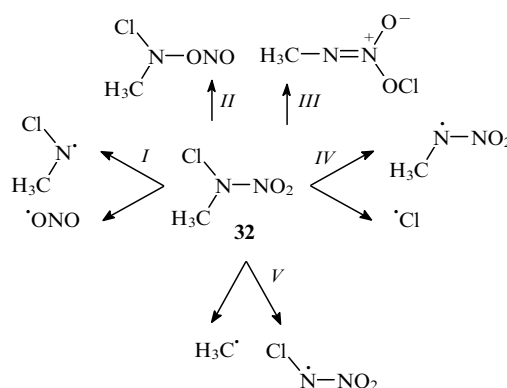


Аналогичные перегруппировки имеют место при термическом воздействии и на другие *N*-нитроазолы,¹⁶⁵ в том числе *N*-нитроимидазолы¹⁶⁶ и *N*-нитро-1,2,4-триазолы.^{74, 167, 168} Для последнего случая выполненные нами расчеты активационных барьеров реакций разложения соединений хорошо согласуются с экспериментальными данными.⁷⁴

г. Соединения группы II.4

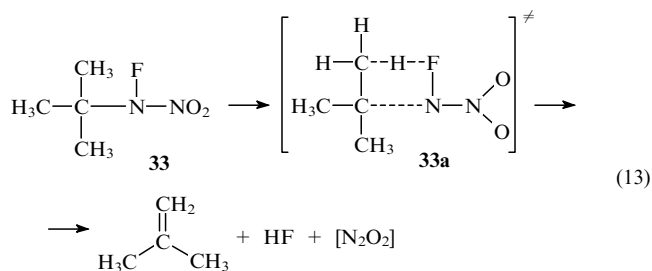
В нитраминах, содержащих гетероатом у аминного атома азота (группа II.4), связи $N-NO_2$ и $N-X$ ослаблены из-за индуктивных эффектов и обменных взаимодействий $pN-\sigma_{N-X}^*$, $pX-\sigma_{N-N}^*$.⁶⁰ Экспериментальные данные по исследованию механизмов термодеструкции таких соединений немногочисленны. Распад может протекать как с гомолитическим отрывом нитрогруппы, так и с разрывом связи между атомом азота и гетероатомом. Схема 9 иллюстрирует возможные пути деструкции *N*-метил-*N*-хлорнитрамина (**32**).

Схема 9

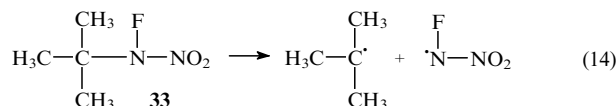


По данным наших расчетов (DFT/B3LYP/6-31G*), для *N*-метил-*N*-хлорнитрамина (**32**) в газовой фазе энергетически наиболее предпочтительным является радикальный отрыв нитрогруппы (канал I на схеме 9, $E_a = 25.3$ ккал·моль⁻¹). Для сравнения, энергозатраты на гомолитическую диссоциацию связи $N-Cl$ в этом соединении (канал IV) составляют 45.1 ккал·моль⁻¹, а на миграцию атома хлора к атому кислорода (канал III) — 55.8 ккал·моль⁻¹.

Экспериментально установлено,^{169, 170} что *N*-фтор-*N*-нитрамина разлагаются при 50–80°C, имеют низкие активационные барьеры распада (23–30 ккал·моль⁻¹) и положительные энтропии активации. Исходя из сложного состава продуктов разложения, предполагают, что распад *N*-трет-бутил-*N*-фторнитрамина (**33**)¹⁶⁹ может протекать одновременно по двум механизмам — молекулярному (реакция (13))



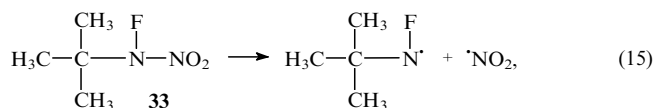
и радикальному (реакция (14)).



Однако распад через циклическое переходное состояние **33a** по уравнению (13) *a priori* предполагает высокую вероятность отрицательной энтропии активации, что противоречит экспериментальным данным.^{169, 170} Рассчитанная нами величина активационного барьера реакции (14) составляет 72.0 ккал·моль⁻¹, что существенно выше (в 2.4–3.1 раза) экспериментально определенных энергий активации распада *N*-фтор-*N*-нитрамина.

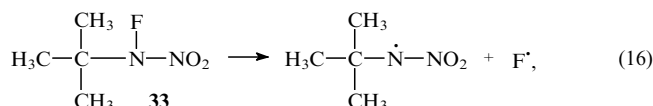
Результаты расчетов активационных барьеров других реакций гомолитического распада *N*-трет-бутил-*N*-фторнитрамина (**33**), характеризующихся положительной энтропией активации, приведены ниже:

для радикального отрыва нитрогруппы



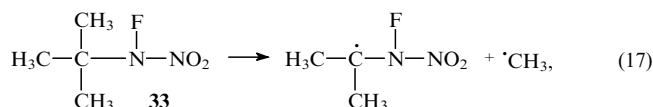
$$E_a = 22.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1};$$

для радикального отрыва атома фтора



$$E_a = 63.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1};$$

для реакции отрыва метильного радикала



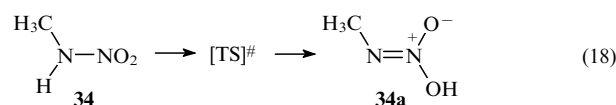
$$E_a = 43.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Из приведенных значений E_a следует, что при термодеструкции *N*-хлор- и *N*-фторнитрамина доминирует радикальный отрыв нитрогруппы (реакция (15)).

По формальным признакам строения к группе II.4 могут быть отнесены и первичные *N*-нитрамина (X = H). Такие соединения часто характеризуются более низкой термической устойчивостью по сравнению с вторичными нитраминами, что объясняется³⁹ различиями в механизмах разложения, обусловленными подвижностью атома водорода N–H.

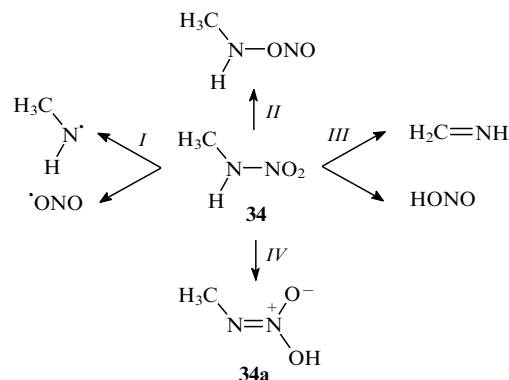
Следует отметить, что термическое разложение первичных нитрамина исследовано в меньшей степени, чем вто-

ричных. Существуют две основные точки зрения на механизм распада первичных нитрамина в газовой фазе. Согласно первой,^{60, 73, 102, 104, 105, 171–174} распад, например, *N*-метил-*N*-нитрамина (**34**) происходит с промежуточным образованием *аци*-формы **34a** (реакция (18)).



Другие направления термолитического разложения этого соединения представлены на схеме 10.

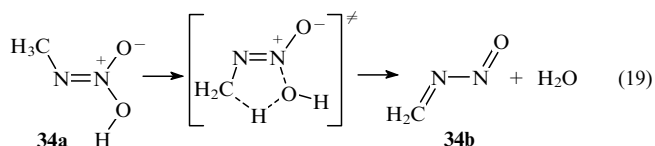
Схема 10



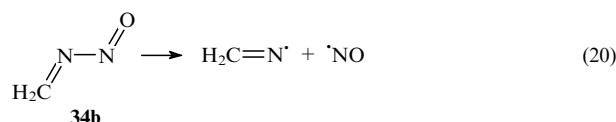
Согласно результатам квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/6-31G*),^{73, 174} активационный барьер образования *аци*-формы *N*-метил-*N*-нитрамина (**34a**) (канал IV на схеме 10) ниже активационных барьеров гомолитического отрыва нитрогруппы (на 10.9 ккал·моль⁻¹, канал I), элиминирования HNO₂ (на 11.7 ккал·моль⁻¹, канал III) и нитро-нитритной перегруппировки (на 46.0 ккал·моль⁻¹, канал II).

Канал	E_a , ккал·моль ⁻¹
I	46.6
II	81.7
III	47.4
IV	35.7

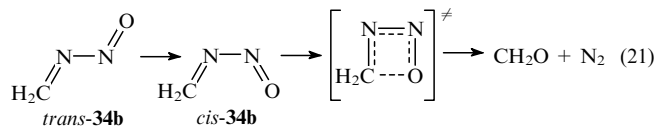
Теоретическое исследование¹⁷⁴ вторичных реакций распада *N*-метил-*N*-нитрамина (**34**) по каналу IV показало, что среди альтернативных вариантов деструкции интермедиата **34a** минимальный активационный барьер имеет реакция элиминирования воды (уравнение (19)). Эта величина составляет в зависимости от используемого расчетного метода 19.2 (MP2/6-311++G**), 30.6 (MP2/6-31G*), 34.9 (B3LYP/6-31++G**) или 39.8 ккал·моль⁻¹ (B3LYP/6-31G*).



Активационный барьер последующего распада нитрозо-метилимина **34b** посредством радикального разрыва связи N–N (реакция (20)) равен 21.1 ккал·моль⁻¹ (B3LYP/6-31G*).¹⁷⁴



Существенно меньшими энергозатратами сопровождается распад интермедиата **34b** по альтернативному молекулярному механизму термоллиза (реакция (21)).



Энергия, необходимая для изомеризации *транс*-изомера **34b** в *цис*-форму, составляет ~ 1.5 ккал·моль⁻¹ (B3LYP/6-31++G**, MP2/6-31G*, B3LYP/6-31G*, MP2/6-311++G**).¹⁷⁴ Превращение интермедиата *цис*-**34b** в формальдегид и азот требует от 3.3 (B3LYP/6-31++G**, MP2/6-31G*) до 4.0 (B3LYP/6-31G*) и 5.9 ккал·моль⁻¹ (MP2/6-311++G**).¹⁷⁴

Таким образом, в цепи реакций распада *N*-метил-*N*-нитрамина (**34**)¹⁷⁴ по каналу IV (см. схему 10) до простейших конечных продуктов (уравнения (19)–(21)) наиболее энергозатратной является первая стадия, т.е. прототропная изомеризация исходного нитрамина **34** в *аци*-форму **34a**.

Согласно другой точке зрения,¹⁷⁵ распад первичных нитрамина в газовой фазе протекает по радикальному механизму с первоначальным разрывом связи N–NO₂ (канал I, см. схему 10). Это заключение сделано на основании экспериментального исследования термического разложения ряда первичных алкилнитрамина в газовой фазе.¹⁷⁵ Выдвигалось предположение,¹⁷⁶ что разложение *N*-метил-*N*-нитрамина (**34**) в газовой фазе включает обратимый разрыв связи N–NO₂. Согласно экспериментальным данным,¹⁷⁵ в интервале температур 230–280°C активационный барьер первой стадии распада *N*-метил-*N*-нитрамина (**34**) в газовой фазе составляет 41.0 ккал·моль⁻¹ и реакция характеризуется положительной энтропией активации. На этом основании было сделано заключение о ее радикальном механизме через гомолитический отрыв нитрогруппы.¹⁷⁵ Рассчитанная величина энергии диссоциации связи N–NO₂ (46.6 ккал·моль⁻¹)^{73,174} довольно близка к экспериментальному значению активационного барьера первичного распада *N*-метил-*N*-нитрамина (**34**) (41.0 ккал·моль⁻¹).¹⁷⁵

Как отмечалось выше, энергозатраты на внутримолекулярный перенос атома водорода в соединении **34** с образованием *аци*-формы **34a** ниже активационного барьера гомолитического отрыва нитрогруппы, что свидетельствует о термической предпочтительности первого направления деструкции соединения **34** по сравнению со вторым. Однако известно,³³ что реакции термического распада являются кинетически контролируруемыми. Именно по этой причине наряду с теоретической оценкой активационных барьеров реакций распада соединений для объективного сравнения с экспериментом должны учитываться и величины предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

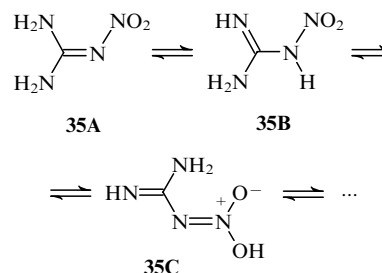
Так, для реакции образования *аци*-формы *N*-метил-*N*-нитрамина (**34a**) в интервале температур 250–350°C расчетное значение предэкспоненциального множителя ($\lg A = 13.4$ (с⁻¹))¹⁷⁴ хорошо согласуется с экспериментальным значением ($\lg A = 13.65$ (с⁻¹)).¹⁷⁵ Для реакции гомолитического отрыва нитрогруппы от соединения **34** расчет¹⁷⁴

дает величину $\lg A$, равную 14.5 (с⁻¹). Тем не менее, на наш взгляд, заключения, сделанные на основании анализа параметра $\lg A$, не бесспорны. Например, в работе⁴¹ интервал изменения $\lg A$ для гомолитического отрыва нитрогруппы от вторичных нитрамина составляет 13.6–15.9 (с⁻¹). Эта величина хорошо коррелирует с экспериментальными данными, приведенными в работе¹⁷⁵, согласно которым интервал изменения $\lg A$ для деструкции первичных нитрамина в газовой фазе составляет 13.55–15.34 (с⁻¹). По-видимому, вопрос о механизме термического разложения первичных нитрамина в газовой фазе требует дальнейшего исследования.

д. Соединения группы II.5

Соединения группы II.5 характеризуются наличием связи C=N при нитрогруппе. Общепринятой точки зрения на механизм термического разложения соединений нитрогуанидинового ряда на сегодняшний день нет. Экспериментальные исследования механизмов термического распада соединений этого типа ограничиваются, главным образом, производными нитрогуанидина как практически наиболее важными.^{45,177–182}

Особенностью нитрогуанидина (**35**) — родоначальника этого ряда — является наличие двух аминогрупп у атома углерода, связанного с нитриминным фрагментом. Для соединения **35** теоретически возможна нитримино-нитраминная таутомерия (**35A** $\rightleftharpoons$ **35B**). Таутомер **35B** может подвергаться последующему гидридному сдвигу, давая *аци*-нитраминоформу **35C**.⁶⁵



Следует отметить, что разными группами исследователей, как правило, рассматривались простейшие гипотетические схемы распада лишь какой-то одной таутомерной формы.⁴⁵ Вместе с тем экспериментальных доказательств доминирующего присутствия, равно как и отсутствия, того или иного таутомера в условиях термоллиза нет.

Теоретически возможно существование десяти таутомерных форм и поворотных изомеров нитрогуанидина (структуры **35A–35J**), различающихся по термодинамической устойчивости (табл. 3).^{65,75} В газовой фазе термодинамически наиболее устойчив нитриминный таутомер **35A**. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о нитриминном строении нитрогуанидина и в твердой фазе.¹⁸³ Тем не менее в условиях термоллиза нельзя исключить взаимного перехода таутомеров. При этом энергетически более предпочтителен распад термически наименее стойкого изомера.

Таутомеру **35A** соответствует полная энергия с поправкой на энергию нулевых колебаний ($E + ZPE$), равная –409.776420 а.е., что на 0.017674 а.е. (11.09 ккал·моль⁻¹) ниже, чем у следующего по устойчивости таутомера **35B** (см. табл. 3). Для *аци*-нитраминоформы нитрогуанидина возможны восемь поворотных изомеров (**35C–35J**), энергии

Таблица 3. Энергетические характеристики таутомеров и поворотных изомеров нитрогуанидина в газовой фазе (расчет методом DFT/B3LYP/6-31G*).

Соединение	Формула	$E + ZPE$, а.е.	ΔE , ккал·моль ⁻¹ (см. ^а)	Соединение	Формула	$E + ZPE$, а.е.	ΔE , ккал·моль ⁻¹ (см. ^а)
35A		-409.776420	0.0	35F		-409.739156	23.4
35B		-409.758746	11.1	35G		-409.743440	20.7
35C		-409.743230	20.8	35H		-409.743129	20.9
35D		-409.743363	20.7	35I		-409.738276	23.9
35E		-409.738131	24.0	35J		-409.736059	25.3

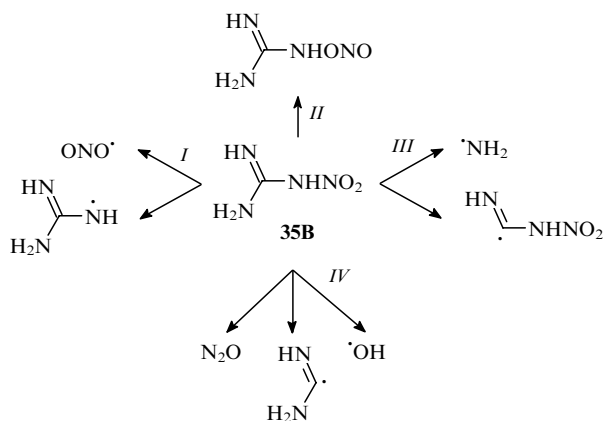
^а Энергию таутомеризации исходной структуры в соответствующий таутомер (ΔE) рассчитывали по формуле

$$\Delta E = [(E + ZPE)_x - (E + ZPE)_y] \cdot 627.5 \text{ (ккал} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)},$$

где ZPE — поправка на энергию нулевых колебаний, x — исходный таутомер, y — другие таутомеры.¹²⁸

таутомеризации которых из структуры **35A** находятся в пределах от 20.7 до 25.3 ккал·моль⁻¹, что свидетельствует об их меньшей термодинамической устойчивости.

Термический распад нитраминной формы нитрогуанидина **35B** возможен по четырем направлениям (схема 11): гомолитический отрыв нитрогруппы (канал *I*), отрыв радикала $\cdot\text{NH}_2$ (канал *III*), нитро-нитритная перегруппировка (канал *II*) и деструкция с выбросом N_2O и отщеплением радикала $\cdot\text{OH}$ (канал *IV*).

Схема 11

Расчетные энергии активации распада по этим каналам приведены ниже:

Канал	E_a , ккал·моль ⁻¹
<i>I</i>	35.8
<i>II</i>	65.1
<i>III</i>	98.2
<i>IV</i>	66.6

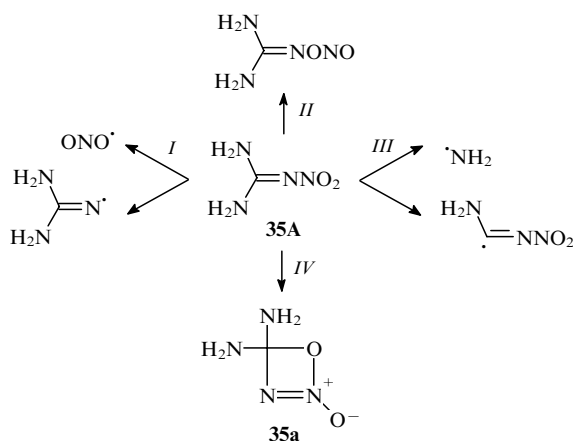
Расчет величин E_a реакций, протекающих на первой стадии термического распада соединения **35B**, свидетельствует о значительной термической предпочтительности гомолитического разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ (канал *I*) по отношению к другим каналам распада.

Возможные направления деструкции нитраминной формы нитрогуанидина (**35A**) приведены на схеме 12.

Расчитанные энергии активации для гомолитического отрыва NO_2 (канал *I*), отрыва NH_2 -группы (канал *III*), нитро-нитритной перегруппировки (канал *II*) и распада через 1,2,3-оксадиазет-2-оксидное циклическое переходное состояние (канал *IV*) составляют 46.4, 102.5, 72.7 и 27.7 ккал·моль⁻¹ соответственно.

По данным работы¹⁸⁴, механизм распада нитрогуанидина зависит от условий термоллиза. Так, на основании анализа состава продуктов распада сделано заключение о том, что при медленном нагреве разложение соединения **35A** начинается при 210°C и происходит через разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$ (канал *I* на схеме 12).

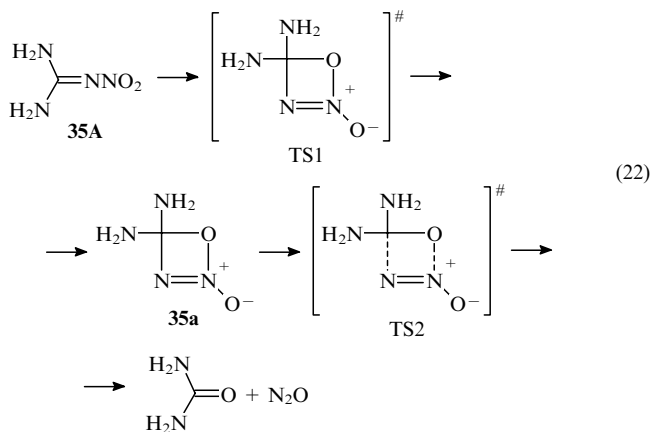
Схема 12



При быстром нагреве деструкция начинается при 240°C с отрыва аминогруппы, т.е. идет через разрыв связи C—N (канал *III*). Подробное описание механизма разпада нитрогуанидина в работе¹⁸⁴ отсутствует.

Согласно расчетам (DFT/B3LYP/6-31G*),⁶⁵ по энергозатратам гомолитический отрыв нитрогруппы от соединения **35A** более чем в два раза выгоднее отрыва радикала NH₂, т.е. первый процесс термически предпочтительнее второго.

По аналогии с нитроолефинами (группа I.2) теоретически возможно разложение нитриминнов через 1,2,3-оксадиазет-2-оксидное циклическое переходное состояние TS1 (реакция (22), в качестве примера приведен распад изомера **35A**). Ранее этот механизм для нитриминнов не рассматривался. В случае нитрогуанидина реализация данного механизма может привести к образованию мочевины и N₂O.



Оксид азота(I) и мочевина зарегистрированы экспериментально в составе продуктов разпада соединения **35**.^{45, 185, 186} Идентифицированные при термоллизе нитрогуанидина соединения — NH₃, HNCO, CO₂ и H₂O — также являются продуктами деструкции мочевины.⁶⁵

Рассчитанный нами (DFT/B3LYP/6-31G*) активационный барьер образования циклического переходного состояния TS1 реакции (22) составляет 27.7 ккал·моль⁻¹, что на 18.7 ккал·моль⁻¹ меньше энергозатрат, необходимых для гомолитического отрыва нитрогруппы от нитрогуанидина. Экспериментально определенная величина активационного барьера начальной стадии разпада соединения **35** равна 31.0 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁸⁷).

Распад циклической структуры **35a** на оксид азота(I) и мочевины энергетически выгоден и сопровождается выделе-

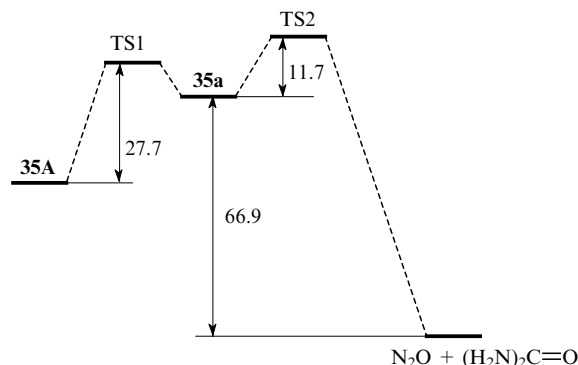


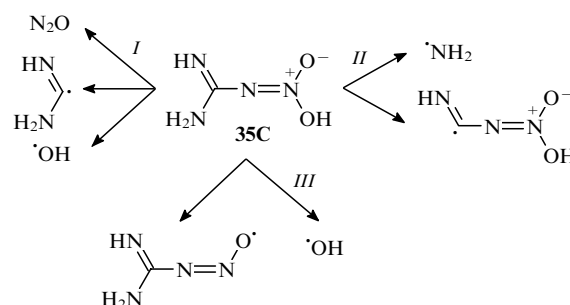
Рис. 1. Энергетическая диаграмма постадийного распада нитрогуанидина (**35A**) на оксид азота(I) и мочевины (энергии даны в ккал·моль⁻¹).

нием 66.9 ккал·моль⁻¹ (рис. 1). Величина активационного барьера синхронного разрыва связей C—N и N—O в соединении **35a**, реализующегося через переходное состояние TS2, составляет всего 11.7 ккал·моль⁻¹. Это на 16.0 ккал·моль⁻¹ ниже величины барьера первичной реакции изомеризации нитрогуанидина (**35A**) в интермедиат **35a**, т.е. первая стадия данного механизма разложения является лимитирующей.

Из представленного выше материала следует, что распад нитриминной формы нитрогуанидина **35A** через циклическое переходное состояние TS1 термически предпочтительнее гомолитического отрыва нитрогруппы (см. схему 12, канал I).

Распад *аци*-форм нитрамина (**35C**–**35J**) может протекать по трем направлениям (схема 13): деструкция с выбросом N₂O (канал I), отрыв радикала NH₂ (канал II) и отрыв гидроксильного радикала (канал III). Рассчитанные энергии активации распада по этим каналам для изомера **35I** составляют 53.6, 118.7 и 42.7 ккал·моль⁻¹ соответственно.

Схема 13



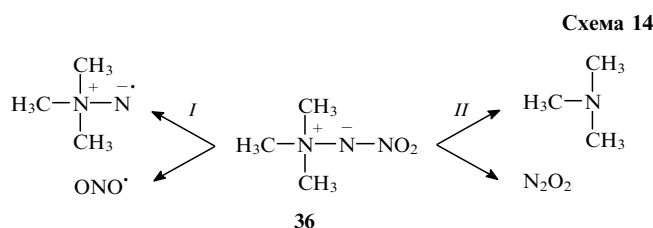
Однако активационный барьер даже для наиболее выгодного пути термоллиза конформера **35I** по каналу *III* (см. схему 13) оказался выше, чем барьер при распаде изомеров **35A** и **35B** по термически наиболее предпочтительным направлениям (канал *IV* на схеме 12 и канал *I* на схеме 11 соответственно). Кроме того, *аци*-нитраминоформы нитрогуанидина **35C**–**35J** термодинамически менее выгодны, чем таутомеры **35A** и **35B**. В целом, термический распад нитрогуанидина через *аци*-нитраминоформы маловероятен.

Таким образом, термически наименее стабильной в условиях термодеструкции нитрогуанидина является нитриминная форма **35A**, для распада которой энергетически предпочтителен механизм через образование 1,2,3-оксадиазет-2-оксидного циклического переходного состояния TS1. Энер-

гозатраты на деструкцию нитраминной формы **35B** по радикальному механизму с гомолитическим отрывом нитрогруппы на 8.1 ккал·моль⁻¹ больше. Вероятно, оба эти направления распада нитрогуанидина следует рассматривать как конкурентные, а кинетическая предпочтительность какого-либо из них будет определяться температурными условиями термоллиза.

е. Соединения группы II.6

В ониевых *N*-нитримидях (группа II.6) связь N—NO₂ более прочная, чем семиполярная (цвиттер-ионная) связь X⁺—N⁻, где X — гетероатом. В качестве примера на схеме 14 представлена схема разложения *N*-нитримиды триметиламмония (**36**). Распад соединений этого типа с разрывом семиполярной связи (канал II) наиболее предпочтителен.

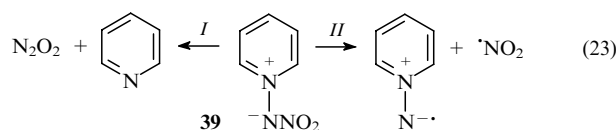


В связи с тем что механизмы термораспада соединений группы II.6 подробно не исследовались, а известны лишь данные по прогнозу их термической устойчивости,^{24,75} мы выполнили теоретическую оценку энергий диссоциации цвиттер-ионной связи атома азота с гетероатомом (X⁺—N⁻) и связи N—NO₂ в соединениях **36–40** (табл. 4).

Как следует из данных табл. 4, энергозатраты, необходимые для разрыва семиполярной связи X⁺—N⁻ в алифатических *N*-нитримидях **36–38**, последовательно увеличиваются при переходе от сульфониевого *N*-нитримиды (**37**) к аммониевому (**36**) и далее к селениевому (**38**). Величина активационного барьера гомолитического отрыва нитрогруппы в соединениях **36–38** возрастает при переходе от сульфониевого *N*-нитримиды (**37**) к селениевому (**38**) и далее к аммониевому (**36**), превышая энергию диссоциации связи X⁺—N⁻ на 6.9, 10.7 и 25.3 ккал·моль⁻¹ для соединений **37**, **38** и **36** соответственно.

Для аммониевых *N*-нитримидов **36**, **39**, **40** различие в энергии диссоциации связи N⁺—N⁻ не превышает 4.6 ккал·моль⁻¹. Прочность связи N⁺—N⁻ ниже, чем связи N—NO₂, на 1.3, 20.9 и 25.3 ккал·моль⁻¹ для соединений **39**, **40** и **36** соответственно. Из этих соединений термически наименее стабилен *N*-нитримид 1,2,4-триазиолия (**40**);⁷⁵ по нашим расчетам, для этого соединения $E_a(N^+-N^-) = 38.3$ ккал·моль⁻¹ (экспериментально найденное значение⁴⁴ составляет 40.0 ккал·моль⁻¹).

Отметим, что для *N*-нитримиды пиридиния (**39**) активационные барьеры обоих направлений распада (реакция (23))



достаточно близки (разница составляет всего 1.3 ккал·моль⁻¹). В этом случае при термоллизе возможны оба пути деструкции при некоторой термической предпочтительности канала I.

Таблица 4. Энергия диссоциации цвиттер-ионной связи X⁺—N⁻ и связи N—NO₂ в ониевых *N*-нитримидях (расчет методом DFT/B3LYP/6-31G*).

Соединение	Формула	$E_a(X^+-N^-)$, ккал·моль ⁻¹	$E_a(N-NO_2)$, ккал·моль ⁻¹
36		42.5	67.8
37		40.9	47.8
38		50.5	61.2
39		42.9	44.2
40		38.3	59.2

* * *

Таким образом, представленная выше дифференциация нитросоединений в зависимости от особенностей функционального окружения нитрогруппы позволила выделить и оценить для каждого из рассмотренных типов структур как возможные, так и наиболее вероятные механизмы начальной стадии их распада.

III. Методология компьютерного моделирования процессов термораспада органических соединений. Основные принципы моделирования

Компьютерное генерирование сетей химических реакций к настоящему времени является довольно хорошо разработанной областью современной математической химии.^{188–194} С учетом специфических механизмов разложения энергоемких соединений мы, основываясь на представленной выше классификации, разработали оригинальную методологию и программный комплекс, позволяющие выполнять компьютерное моделирование механизмов термоллиза нитросоединений различных классов.^{27,65–92} В ее основе лежат два базовых положения. Первое заключается в том, что все протекающие в процессе термоллиза реакции являются потенциально конкурентоспособными. Согласно второму, интермедиаты, образующиеся разными путями, способны реагировать между собой и всеми другими частицами, находящимися в замкнутой химической системе (ХС). Такой подход позволяет составить наиболее полную картину протекающих при термораспаде процессов, приближенную к реальной. Отношения между интермедиатами представляются в виде сложной направленной сети реакций — рекомбинационной реакционной сети (PPC). За основу представления PPC взят двудольный ориентированный граф (рис. 2),

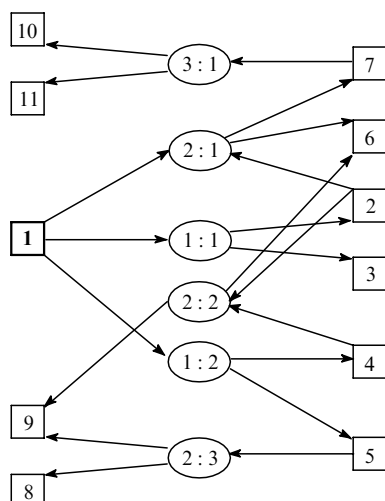


Рис. 2. Фрагмент рекомбинационной реакционной сети.

Вершины двудольного графа, представленные в виде квадратов, обозначают химические соединения (исходные вещества, интермедиаты и продукты). Вершины в виде овалов представляют химические реакции (первая цифра означает номер итерации, на которой была сгенерирована данная реакция, а вторая — соответствующий порядковый номер реакции).

в котором один тип вершин соответствует сгенерированным частицам, а другой — описанию реакций. Вершины соединяются ориентированными ребрами с помощью прямых, что позволяет различать реагенты (прямые, входящие в вершину реакции) и продукты (прямые, исходящие из вершины реакции).

Блок-схема процесса генерирования PPC представлена на рис. 3.

Реакции разложения исходного соединения и взаимодействия интермедиатов описываются в виде экспертных правил (генераторов реакций), сформулированных на основе эмпирических данных и работающих по принципу «Если—То».^{66, 72–74} Эти генераторы могут носить как универсальный, так и специфический характер, т.е. описывать как общие реакции, например рекомбинацию радикалов, так и частные случаи, например нитро-нитритную перегруппировку. Каждому правилу соответствует определенный молекулярный граф с описанием его преобразования.

Генераторы химических реакций определены следующим образом. Химическое соединение (S) представляется в виде множества, состоящего из N атомов (подмножество A) и M химических связей (подмножество B):

$$S = \{A_1, \dots, A_N, B_1, \dots, B_M\}.$$

Каждый атом A_i обладает набором характеристик X , например $X = \{\text{химический элемент, валентность, степень гибридизации и др.}\}$. Соответственно, связи B_j характеризуются собственным набором свойств Y , например $Y = \{\text{энергия связи, ее длина, идентификаторы атомов, соединенных этой связью, и др.}\}$.

Путем комбинаторного перебора из всего имеющегося набора химических структур, сгенерированных из исходного соединения на начальной стадии, составляются неповторяющиеся реакционные системы. Реакционная система может состоять из одной или нескольких (но не более трех) молекул одного либо разных веществ. Тогда химическая реакция (R) представляет собой операцию, описывающую

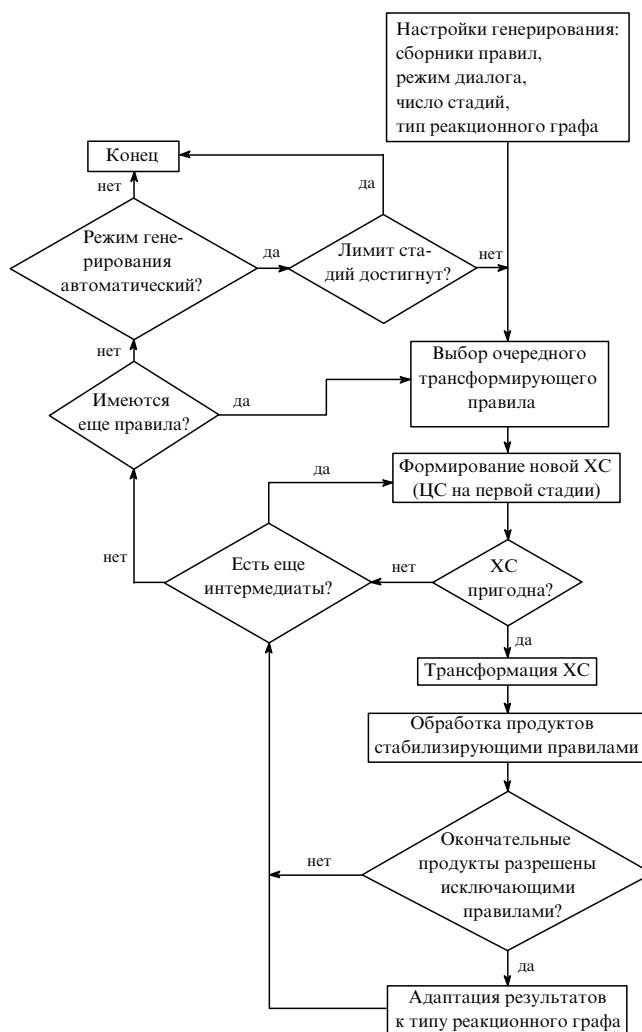


Рис. 3. Блок-схема процесса генерирования рекомбинационных реакционных сетей.

механизм превращения комбинации реакционных центров, удовлетворяющих заданным структурным условиям $C^0(A, B)$, в продукты реакции путем изменения необходимых для этого характеристик атомов и химических связей, например перераспределение электронов, изменение порядка связи и т.п.

Генерирование PPC выполняется с применением программного комплекса CASB (Computer Assisted Structure Building),^{27, 66, 72} который может быть использован для компьютерного моделирования различных процессов в химии и, в частности, для моделирования механизмов разложения органических соединений.

1. Генерирование химических реакций термораспада органических соединений

Как было отмечено в предыдущем разделе, для моделирования любого процесса по разработанной методологии необходимо выполнить параметризацию данного класса веществ, т.е. ввести в генератор программы соответствующие правила их превращений. Эти правила формулируются на основе экспериментальных данных по исследованиям механизмов термолитиза нитросоединений в различных агре-

Таблица 5. Примеры правил «Если – То» для моделирования реакций термораспада С- и N-нитросоединений.

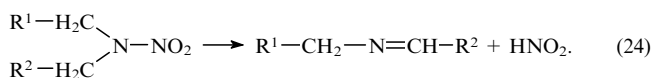
№	Граф	Описание ^a	Режим работы	Установки ^b				
				атом	свойство	отношение	значение	действие
1		Элиминирование HNO ₂	Превращение	1	Тип атома	=	C	Нет
					Гетероатомы	=	1	AB
					Гибридизация	=	sp ³	AB
				2	Тип атома	=	C, N	Нет
				3	Тип атома	=	C	Нет
					Гетероатомы	=	1	AB
					Гибридизация	=	sp ³	AB
					Атомы H	>	0	AB
				4	Тип атома	=	N	Нет
					Заряд	=	1	Установить = 0
2		Замыкание вицинальных бирадикалов	Стабилизация	1	НЭ	>	1	Изменить на – 1
				2	НЭ	>	1	Изменить на – 1
3		Невицинальные бирадикалы	Исключение	1	Валентность	<	2	AB
					НЭ	>	1	Нет
				2	Валентность	<	2	AB
					НЭ	>	1	Нет

Примечание. Приняты следующие сокращения: AB — «автоматическое действие», т.е. действие, выполняемое по умолчанию; НЭ — неспаренные электроны. ^a Название реакции; ^b характеристики действий, которые нужно совершить над каждым атомом.

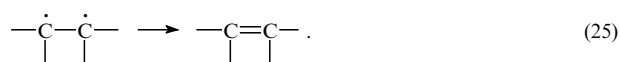
гатных состояниях. Набор правил состоит из трех групп, различающихся по стадиям действия: трансформирующих, стабилизирующих и исключаяющих.

В табл. 5 представлены примеры правил, моделирующих, в частности, элиминирование HNO₂, замыкание вицинальных бирадикалов и исключение из PPC реакций, которые приводят к полирадикалам (перечень основных правил представлен в работах ^{66, 72–74}).

Например, правило №1 является трансформирующим и описывает реакцию элиминирования HNO₂, которая для вторичных нитраминонов имеет следующий вид:



Правило №2 является стабилизирующим и представляет замыкание вицинальных бирадикалов:



Правило №3 относится к исключаяющим и используется для удаления из PPC реакций, которые приводят к нежелательным частицам (в данном случае к полирадикалам).

Статус правила (активное или пассивное) позволяет гибко проводить процесс генерирования реакционных сетей. Предусмотрено временное исключение нежелательных правил путем установки пассивного статуса их использования. Кроме того, ограничение роста сетей производится за счет удаления сгенерированных радикалов и ионов, которые не

удовлетворяют заданным критериям отбора и не участвуют в дальнейшем генерировании реакционной сети.

Созданный набор правил позволяет дифференцировать пути термического распада соединений в зависимости от их молекулярной структуры.

2. Дискриминация гипотез о механизмах разложения веществ

Использование элементов комбинаторики при генерировании гипотетических реакционных схем процесса термического разложения соединений обуславливает определенные требования к вычислительным ресурсам и накладывает ограничения на анализ результатов. Выбор наиболее вероятных механизмов термодеструкции основывается на оценке энергетической предпочтительности элементарных стадий для каждого сгенерированного пути гомолитического и молекулярного разложения, которая определяется по результатам расчетов энергии активации соответствующих реакций.

IV. Моделирование термического разложения нитросоединений

При генерировании механизмов разложения мы руководствовались следующими положениями:

- 1) рассматривали гомолитические и молекулярные реакции;
- 2) охватывали весь спектр возможных экспериментальных условий протекания процесса;

3) использовали экспериментальные данные, полученные с помощью пиролиза, масс-спектрометрии и других методов исследований термического распада нитросоединений в различных агрегатных состояниях.

1. Термический распад С-нитросоединений

Нами выполнено моделирование механизмов термического разложения представителей всех типов С-нитросоединений, в том числе гипотетических структур (прочерк означает неопубликованные данные авторов).

Группа	Соединение	Ссылки
I.1	Нитрометан (1)	72
	Нитроэтан (2)	72, 78, 91
I.2	Нитроэтилен (4)	78, 91
	1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен	89
	5-Динитрометил-4,5-дигидро-1,2,4-триазол	—
I.3	5-Нитро-1,2,4-триазол (16C)	74
	3- <i>аци</i> -Нитро-1,2,4-триазол (16D)	74
I.4	1-Динитрометилид 1,2,4-триазолия	—
I.5	1,1-Динитроэтан (22)	—
	1,1,1-Тринитроэтан (23)	78, 91
	1-Динитрометил-1,2,4-триазол	—
	5-Динитрометил-1,2,4-триазол	—

Для иллюстрации применения разработанного подхода и программного комплекса в качестве примера приведем результаты моделирования механизмов термического распада 3(5)-нитро-1,2,4-триазола (**16**).⁷⁴

В соединении **16** метиленовый фрагмент, связанный с нитрогруппой, входит в состав гетероароматического цикла (группа I.3). В этом случае возможно существование нескольких изомерных структур (см. выше). В газовой фазе термодинамически наиболее устойчив таутомер **16C** (табл. 6).

Поскольку при тепловом воздействии облегчается миграция протона в соединении **16**, моделирование механизмов термического разложения осуществлено для всех изомеров **16A**–**16G**. Установлено, что механизмы распада структур **16A**–**16G** схожи.⁷⁴ Например, на первой стадии термодеструкции изомера **16C** могут протекать следующие процессы (схема 15): гомолитический отрыв нитрогруппы (канал I), разрыв связи N–N в гетероцикле (канал III) или C–N (каналы II, V) и нитро-нитритная перегруппировка (канал IV).

Оценка направлений распада соединения **16C** дает следующие значения энергозатрат для каждого канала:

Канал	E_a , ккал·моль ^{–1}
I	67.4
II	104.7
III	67.8
IV	60.1
V	93.3

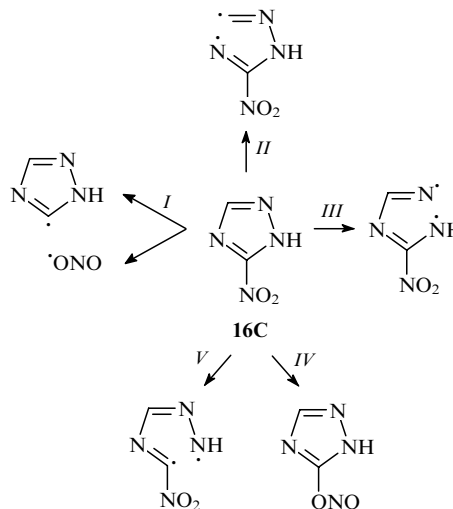
Из представленных данных следует, что термораспад соединения **16C** наиболее предпочтителен через нитро-нитритную перегруппировку (канал IV).

Таблица 6. Энергетические характеристики таутомеров **16A**–**16G**.

Соединение	$E + ZPE$, а.е.	ΔE , ккал·моль ^{–1} (см. ^a)
16A	–446.67369	0.8
16B	–446.66551	5.9
16C	–446.67490	0.0
16D	–446.63714	22.9
16E	–446.63057	27.8
16F	–446.63636	24.2
16G	–446.63048	27.9

^a См. пояснение к табл. 3.

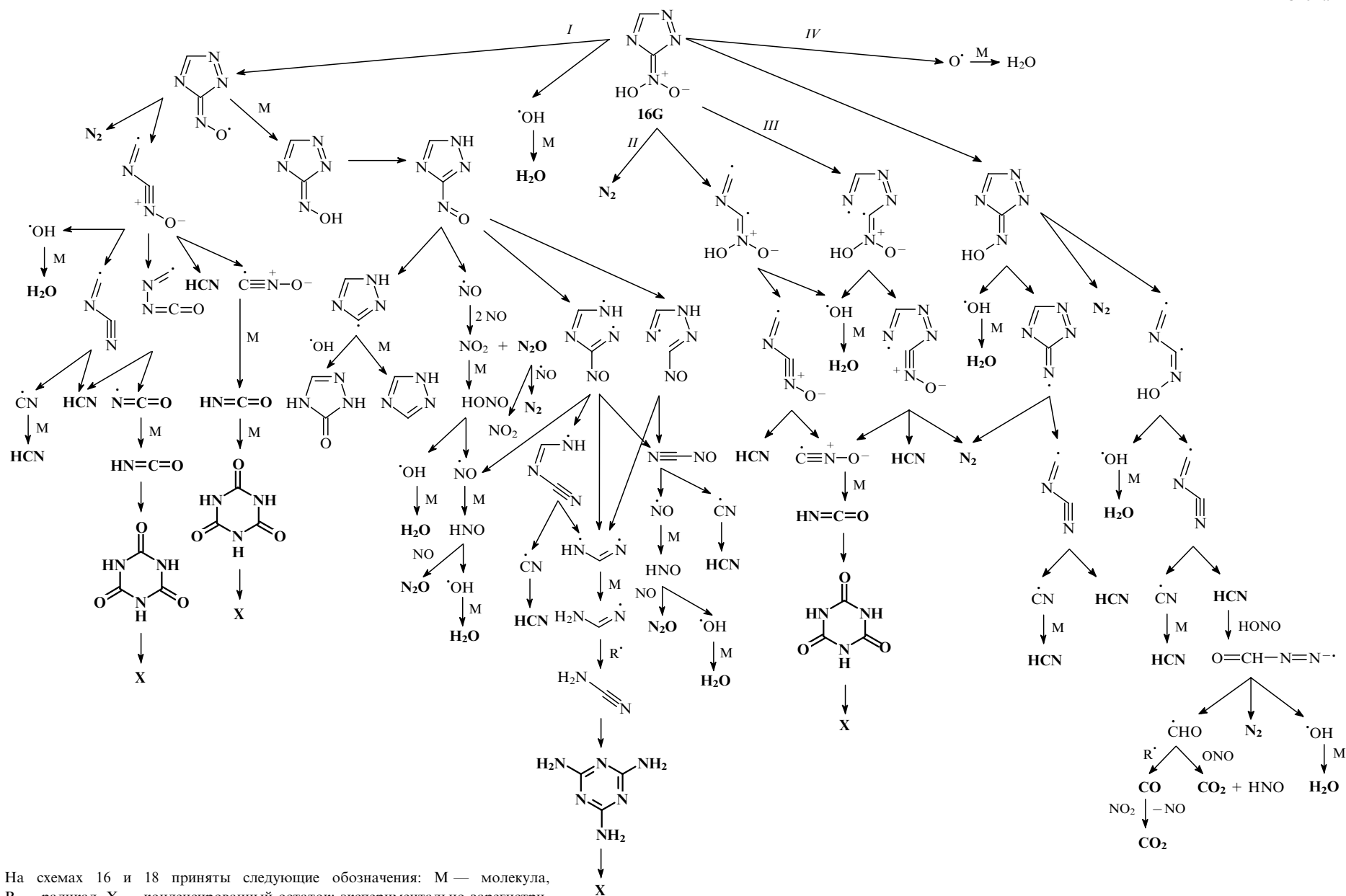
Схема 15



Подобный механизм термического разложения характерен и для изомеров **16D**–**16G**.⁷⁴ В качестве примера на схеме 16 представлен фрагмент сгенерированного механизма термодеструкции структуры **16G** или **16F**. В этом случае наиболее вероятными направлениями первой стадии распада являются гомолитический отрыв гидроксильного радикала (канал I), деструкция 1,2,4-триазольного цикла с выбросом азота (канал II), разрыв связи C–N (канал III) и отрыв атома кислорода в *аци*-нитрофрагменте (канал IV) с энергиями активации, равными 46.4, 55.4, 91.0 и 73.7 ккал·моль^{–1} соответственно. Следовательно, для данного изомера при термическом разложении предпочтителен гомолитический отрыв гидроксильного радикала (канал I).

На основании выполненных расчетов можно констатировать, что термически наименее устойчивой в условиях термического разложения оказывается *аци*-форма 3(5)-нитро-1,2,4-триазола **16G**. Следовательно, термораспад соединения **16** через *аци*-нитро-таутомер **16G** энергетически предпочтителен.

Моделирование возможных механизмов термораспада соединения **16G** показало (см. схему 16), что кроме экспериментально¹³⁵ зарегистрированных продуктов (N_2 , N_2O , NO , CO_2 , HCN , $HNCO$, 3(5)-нитрозо-1,2,4-триазола и 1,2,4-триазолона) возможно образование и других продуктов термического разложения (H_2O , CO , NO_2 , цианамид, изоциануровой кислоты, меламина, 1,2,4-триазола). То, что эти соединения не были



зафиксированы, может быть связано как с ограниченностью используемых методик, так и с несовершенством приборов.

При термораспаде органических соединений, содержащих несколько атомов азота (в том числе и энергоемких материалов), обычно образуются конденсированные продукты триазинового типа.^{59, 195–197} Помимо представленных на схеме 16 меламина и изоциануровой кислоты, могут образовываться аммелин, аммелид, гептазин и полимеры на основе последнего.^{198, 199} Все эти соединения входят в состав приведенного на схеме конденсированного остатка X.

Расчеты энергий активации всех реакций, сгенерированных для термического распада 3-*аци*-нитро-1,2,4-триазола **16G**,⁷⁴ свидетельствуют о том, что конечные продукты термолитического распада этого соединения образуются по прогнозируемым каналам распада, которые являются термически выгодными процессами.

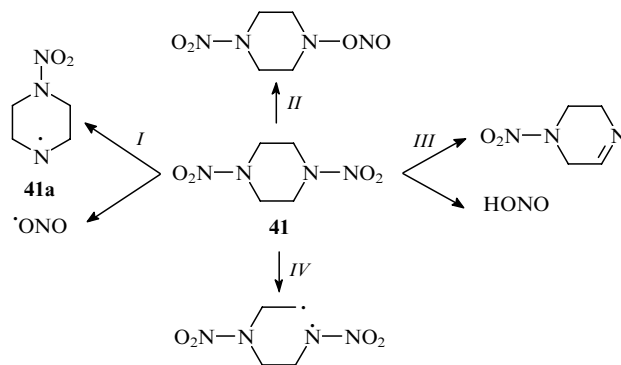
2. Термический распад N-нитросоединений

Нами выполнено моделирование полных постадийных механизмов термического распада следующих N-нитросоединений (некоторые полифункциональные соединения могут быть отнесены сразу к двум группам):

Группа	Соединение	Ссылки
II.1	<i>N,N</i> -Диметилнитрамин (26)	73, 77, 87
	<i>N,N</i> -Динитропиперазин (41)	73, 81
	<i>транс</i> -1,4,5,8-Тетранитродекагидропиперино[2,3- <i>b</i>]пиперазин	79, 92
II.2	<i>N</i> -Метил- <i>N</i> -хлорметилнитрамин (27)	73, 77, 87
	1,3,5-Тринитро-1,3,5-триазадициклогексан (гексоген, 28)	72
	1,3,5,7-Тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктан (октоген, 29)	72
	Гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20, 30)	88
	1,3-Динитро-1,3-дизадициклобутан (тетроген)	73
	1-Нитро-1-азадициклобутан	72
	1,3-Динитро-1-азадициклобутан	72
	1,3,3-Тринитро-1-азадициклобутан (тринитроазетидин)	72
II.3	<i>N</i> -Винил- <i>N</i> -метилнитрамин (31)	73, 77, 87
	<i>N</i> -Нитро-1,2,4-триазол	74
	<i>N,N'</i> -Динитрофурано[3,4- <i>b</i>]пиперазин	73, 81
	<i>N</i> -Метилнитрамин (34)	73
	Цвиттер-ионная форма 3-нитрамино-1,2,4-триазола	75
II.3, II.4	3-Нитрамино-1,2,4-триазол	75
	3- <i>аци</i> -Нитрамино-1,2,4-триазол	75
	Нитраминная форма <i>N</i> -нитрогуанидина	65
II.4	<i>N</i> -Метил- <i>N</i> -хлорнитрамин (32)	73, 81
	<i>N-трет</i> -Бутил- <i>N</i> -фторнитрамин	73
	4-Нитрамино-1,2,4-триазол	75
	4- <i>аци</i> -Нитрамино-1,2,4-триазол	75
	4-Нитримид 1,2,4-триазолия	75
II.5	5-Нитримино-1,2,4-триазол	75
	<i>N</i> -Нитрогуанидин (35)	65

В качестве примера исследования генерирования механизмов термодеструкции *N*-нитраминов рассмотрим термо-

Схема 17



лиз *N,N'*-динитропиперазина (**41**), относящегося к соединениям группы II.1 (см. выше).^{73, 81} Сгенерированный механизм (схемы 17, 18) включает следующие направления первой стадии распада этого соединения: радикальный отрыв нитрогруппы (канал *I*), внутримолекулярное элиминирование азотистой кислоты (канал *III*), нитро-нитритная перегруппировка (канал *II*) и гомолитический разрыв связи C—N (канал *IV*). Энергетические характеристики этих процессов приведены ниже:

Канал	E_a , ккал · моль ^{−1}
<i>I</i>	40.7
<i>II</i>	68.7
<i>III</i>	69.4
<i>IV</i>	80.4

Энергетически предпочтительным направлением термолитического распада этого соединения является гомолитический отрыв нитрогруппы (канал *I*), что подтверждают и экспериментальные данные.²⁰⁰ Рассчитанные нами энергезатраты на гомолитический отрыв нитрогруппы наиболее близки к экспериментально определенному активационному барьеру реакции термического распада *N,N'*-динитропиперазина (38.2 ккал · моль^{−1}).⁴¹

Отметим, что для ряда циклических нитраминов (в том числе для *N,N'*-динитропиперазина) обсуждалась возможность элиминирования азотистой кислоты на первом этапе распада.²⁰¹ Однако было показано,^{73, 81} что HONO образуется вследствие вторичных процессов. Это подтверждает и величина рассчитанного нами активационного барьера распада соединения **41** по каналу *III*, которая на 28.7 ккал · моль^{−1} превышает энергезатраты на его деструкцию по каналу *I*. Моделирование механизмов более глубоких стадий термолитического распада *N,N'*-динитропиперазина (**41**) дает сложную картину превращений. Схема 18 иллюстрирует вторичные процессы, в которых участвует интермедиат **41a**, образующийся на первом этапе распада соединения **41** лишь по каналу *I*.

Смоделированный полный механизм деструкции соединения **41** позволяет прогнозировать весь спектр возможных реакций. Он хорошо согласуется с экспериментальными данными и объясняет образование таких продуктов, как N₂, N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, пиперазин, *N*-нитрозопиперазина и *N,N'*-динитрозопиперазина.⁵⁶ Согласно расчетам, возможно также образование CH₃OH, HCN, CH₄, C₂H₄ и C₂H₆, которые не были идентифицированы в условиях эксперимента.

В. Заключение

Таким образом, на основании экспериментальных данных по термораспаду органических нитросоединений выявлены взаимосвязи структура – свойство применительно к механизмам термоллиза, проанализированы и систематизированы реакции термического разложения полифункциональных С- и N-нитросоединений, в результате чего разработаны формально-логические генераторы таких реакций. В обзоре представлена эффективная схема дифференциации С- и N-нитросоединений в зависимости от функционального окружения нитрогрупп, позволяющая на основе данной классификации веществ предсказывать механизмы их термоллиза, а также облегчать интерпретацию экспериментальных данных.

Разработанная методика компьютерного генерирования механизмов термодеструкции нитросоединений дает возможность прогнозировать полный спектр потенциальных продуктов деструкции. Сгенерированные механизмы термораспада могут быть использованы для расчета кинетических параметров термоллиза и оценки устойчивости энергоемких соединений в плане решения проблемы их безопасного использования.

Литература

1. К.К.Андреев, А.Ф.Беляев. *Теория взрывчатых веществ*. Оборонгиз, Москва, 1960
2. А.Г.Горст. *Пороха и взрывчатые вещества*. Машиностроение, Москва, 1972
3. *Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь*. (Под ред. Б.П.Жукова). (2-е изд.). Янус К, Москва, 2000
4. Л.Н.Акимов, Г.Т.Афанасьев, В.Г.Щербинин, В.И.Пепекин. *Хим. физика*, **21**, 93 (2002)
5. С.Б.Викторов, С.А.Губин, И.В.Маклашова, В.И.Пепекин. *Хим. физика*, **24**, 23 (2005)
6. В.И.Пепекин, Г.Т.Афанасьев. *Хим. физика*, **24**, 66 (2005)
7. В.И.Пепекин, С.А.Губин. *Физика горения и взрыва*, **43**, 99 (2007)
8. В.И.Пепекин. *Докл. АН*, **414**, 781 (2007)
9. В.И.Пепекин, Б.Л.Корсунский, Ю.Н.Матюшин. *Физика горения и взрыва*, **44**, 123 (2008)
10. В.И.Пепекин, Б.Л.Корсунский, А.А.Денисаев. *Докл. АН*, **420**, 193 (2008)
11. О.А.Лукьянов, В.А.Тартаковский. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 5 (1997)
12. В.Д.Николаев, М.А.Ищенко. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 14 (1997)
13. Е.Л.Голод, И.К.Кукушкин, И.К.Моисеев, И.В.Целинский. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 22 (1997)
14. М.А.Ищенко, В.Д.Николаев. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 31 (1997)
15. Е.Л.Голод, И.К.Моисеев, Т.А.Мратхузина. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 36 (1997)
16. А.Б.Шереметев. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 43 (1997)
17. Н.Н.Махова, Т.И.Годовикова. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 54 (1997)
18. М.С.Певзнер. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 73 (1997)
19. В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Рос. хим. журн.*, **41**(2), 84 (1997)
20. P.F.Pagoria, G.S.Lee, A.R.Mitchell, R.D.Schmidt. *Thermochim. Acta*, **384**, 187 (2002)
21. A.K.Sikder, N.Sikder. *J. Hazard. Mater.*, **112**, 1 (2004)
22. М.В.Талавар, Р.Сивабалан, С.Н.Астана, Х.Сингх. *Физика горения и взрыва*, **41**, 29 (2005)
23. D.M.Badgujar, M.B.Talawar, S.N.Asthana, P.P.Mahulikar. *J. Hazard. Mater.*, **151**, 289 (2008)
24. V.A.Tartakovskii. In *Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials. Vol. 418. (Symposium Proceedings)*. (Eds T.B.Brill, T.P.Russell, W.C.Tao, R.B.Wardle). Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1996. P. 15
25. G.A.Olah, R.Squire. In *Chemistry of Energetic Materials*. (Ed. G.A.Olah). Academic Press, San Diego, 1991. P. 212
26. P.L.Marinkas. In *Organic Energetic Compounds*. (Ed. P.L.Marinkas). Nova Sci. Publ., New York, 1996. P. 425
27. A.A.Porollo, D.E.Lushnikov, T.S.Pivina, V.P.Ivshin. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **391**, 117 (1997)
28. M.S.Molchanova, T.S.Pivina, E.A.Arnautova, N.S.Zefirov. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **465**, 11 (1999)
29. M.E.Grice, D.Habibollahzaden, P.Politzer. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4706 (1994)
30. P.Politzer, M.C.Concha, M.E.Grice, J.S.Murray, P.Lane. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **452**, 75 (1999)
31. *High Energy Density Materials. (Ser. Structure and Bonding. Vol. 125)*. (Ed. T.V.Klapötke). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2007
32. J.P.Agrawal, R.D.Hodgson. *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, Chichester, 2007
33. Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Наука, Москва, 1996
34. Л.П.Смирнов. *Успехи химии*, **73**, 1210 (2004)
35. Б.Л.Корсунский, Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, П.Н.Столяров. *Рос. хим. журн.*, **41**(4), 49 (1997)
36. К.К.Андреев. *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. Наука, Москва, 1966
37. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Успехи химии*, **37**, 1443 (1968)
38. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Успехи химии*, **63**, 327 (1994)
39. Ф.И.Дубовицкий, Б.Л.Корсунский. *Успехи химии*, **50**, 1828 (1981)
40. Г.М.Храпковский, Г.Н.Марченко, А.Г.Шамов. *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. ФЭН, Казань, 1997
41. Ю.Шу, Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин. *Успехи химии*, **73**, 321 (2004)
42. Е.В.Николаева. Дис. канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 2002
43. Д.В.Чачков. Дис. канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 2005
44. А.М.Астахов. Дис. канд. хим. наук. СибГТУ, Красноярск, 1999
45. А.А.Нефедов. Дис. канд. хим. наук. СибГТУ, Красноярск, 2004
46. Y.Q.Guo, M.Greenfield, A.Bhattacharya, E.R.Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **127**, 154301 (2007)
47. R.Añez, R.Izquierdo, A.Vidal, T.Cordova, A.Sierraalta, G.Chuchani. *J. Phys. Org. Chem.*, **19**, 836 (2006)
48. A.Bhattacharya, Y.Q.Guo, E.R.Bernstein. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 811 (2009)
49. R.Cohen, Y.Zeiri, E.Wurzberg, R.Kosloff. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 11074 (2007)
50. A.Osmont, L.Catoire, I.Gökalp, V.Yang. *Combust. Flame*, **151**, 262 (2007)
51. C.Tarver, T.D.Tran. *Combust. Flame*, **137**, 50 (2004)
52. I.S.O.Pimienta, S.Elzey, J.A.Boatz, M.S.Gordon. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 691 (2007)
53. V.G.Kiselev, N.P.Gritsan. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4458 (2008)
54. L.Qui, X.D.Gong, H.M.Xiao. *Chin. J. Chem.*, **26**, 2165 (2008)
55. M.A.Johnson, T.N.Truong. *J. Phys. Chem.*, **109**, 8840 (1999)
56. J.C.Oxley, A.B.Kooh, R.Szekeres, W.Zheng. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7004 (1994)
57. S.Okovytyy, Y.Kholod, M.Qasim, H.Fredrickson, J.Leszczynski. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2964 (2005)

58. A.Gindulyté, L.Massa, L.Huang, J.Karle. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11045 (1999)
59. A.Gao, A.L.Reingold, T.B.Brill. *Propell., Explos., Pyrotechn.*, **16**, 97 (1991)
60. В.П.Ившин, А.А.Поролло, Т.С.Пивина. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей V Всерос. конф.*. Йошкар-Ола; Казань; Москва, 1998. С. 8
61. Г.М.Назин, В.Г.Прокудин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 231 (2000)
62. H.Hiraoka, R.Hardwick. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2361 (1963)
63. J.N.Bradley. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1750 (1961)
64. А.А.Борисов, С.М.Когарко, Г.И.Скачков. *Кинетика и катализ*, **7**, 589 (1966)
65. T.S.Pivina, V.L.Korolev, E.A.Bakhmatova. In *Proceedings of the 35th North American Thermal Analysis Society (NATAS) Conference*. East Lansing, 2007. P. 23/1
66. А.А.Поролло, Д.Е.Лушников, Т.С.Пивина, В.П.Ившин, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1869 (1999)
67. A.A.Porollo, T.V.Petukhova, V.P.Ivshin, T.S.Pivina, D.E.Lushnikov. In *Proceedings of the 30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 15/1
68. T.S.Pivina, A.A.Porollo, T.V.Petukhova, V.P.Ivshin. In *Proceedings of the 26th International Pyrotechnics Seminar*. Nanjing, 1999. P. 438
69. T.S.Pivina, A.A.Porollo, T.V.Petukhova, V.P.Ivshin. In *Proceedings of the 5th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion (5-ISICP)*. Stresa (Lake Maggiore), Italy, 2000. P. 343
70. А.А.Поролло, Т.В.Петухова, В.П.Ившин, Т.С.Пивина, Е.А.Смоленский. В кн. *Тезисы докладов 2-й Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование»*. Москва, 2001. С. 94
71. A.Porollo, T.Petukhova, V.Ivshin, T.Pivina, B.Korsunskii, O.Golovanov. In *Proceedings of the 32nd International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2001. P. 87/1
72. А.А.Поролло. Дис. канд. хим. наук. МарГУ, Йошкар-Ола, 1999
73. Т.В.Петухова. Дис. канд. хим. наук. МарГУ, Йошкар-Ола, 2004
74. В.Л.Королев, Т.В.Петухова, Т.С.Пивина, А.А.Поролло, А.Б.Шереметев, К.Ю.Супоницкий, В.П.Ившин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1338 (2006)
75. В.Л.Королев, Т.В.Петухова, Е.А.Бахматова, Т.С.Пивина, А.Б.Шереметев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1467 (2006)
76. E.A.Bakhmatova, V.L.Korolev, T.S.Pivina. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **3**, 3 (2006)
77. T.V.Petukhova, V.P.Ivshin, V.L.Korolev, T.S.Pivina. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **3**, 13 (2006)
78. E.A.Bakhmatova, V.L.Korolev, T.S.Pivina. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **4**, 67 (2007)
79. V.L.Korolev, T.S.Pivina, T.V.Petukhova, V.P.Ivshin. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.*, **4**, 77 (2007)
80. Y.Surikova, T.Pivina, A.Sheremetev, E.Arnautova, I.Yudin, N.Shubina, V.Korolev, V.Ivshin, V.Lebedev, Y.Matyushin. In *Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 59/1
81. T.Petukhova, A.Porollo, V.Korolev, V.Ivshin, Y.Surikova, T.Pivina. In *Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2002. P. 60/1
82. T.V.Petukhova, V.P.Ivshin, V.L.Korolev, A.A.Porollo, T.S.Pivina. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 110/1
83. T.V.Petukhova, V.P.Ivshin, V.L.Korolev, V.M.Danilenko, T.S.Pivina, A.A.Porollo, Y.N.Surikova. In *Proceedings of the 35th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2004. P. 111/1
84. E.A.Bakhmatova, T.V.Petukhova, V.L.Korolev, T.S.Pivina, V.P.Ivshin. In *Proceedings of the 8th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*. Pardubice, 2005. P. 130
85. V.L.Korolev, E.A.Bakhmatova, T.V.Petukhova, T.S.Pivina, V.P.Ivshin. In *Proceedings of the 36th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2005. P. 128/1
86. E.A.Bakhmatova, V.L.Korolev, T.S.Pivina. In *Proceedings of the 9th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*. Pardubice, 2006. P. 90
87. T.V.Petukhova, V.P.Ivshin, V.L.Korolev, T.S.Pivina. In *Proceedings of the 9th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*. Pardubice, 2006. P. 260
88. V.L.Korolev, T.S.Pivina, T.V.Petukhova, V.P.Ivshin, A.A.Porollo, F.S.Volk, B.L.Korsunsky. In *Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2006. P. 30/1
89. V.L.Korolev, E.A.Bakhmatova, T.S.Pivina, T.V.Petukhova, V.P.Ivshin. In *Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2006. P. 155/1
90. В.Л.Королев, Т.В.Петухова, Т.С.Пивина, А.А.Поролло, В.П.Ившин, В.А.Тартаковский. В кн. *Тезисы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной и технической химии»*. Казань, 2006. С. 28
91. E.A.Bakhmatova, V.L.Korolev, A.A.Porollo, T.S.Pivina. In *Proceedings of the 10th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*. Pardubice, 2007. P. 96
92. T.V.Petukhova, V.L.Korolev, V.P.Ivshin, T.S.Pivina. In *Proceedings of the 10th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*. Pardubice, 2007. P. 846
93. В.Л.Королев, Т.С.Пивина, Е.А.Смоленский, Н.Д.Чувылкин. В кн. *Тезисы докладов X Молодежной конференции по органической химии*. Уфа, 2007. С. 239
94. A.D.Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
95. C.Lee, W.Yang, R.G.Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
96. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
97. R.Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople. *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971)
98. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J.A.Montgomery Jr., R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D.Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayala, Q.Cui, K.Morokuma, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortiz, A.G.Baboul, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komazomi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, C.Gonzales, M.Head-Gordon, E.S.Replogle, J.A.Pople, *GAUSSIAN 98. Revision A.9*. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998
99. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высшая школа, Москва, 1984
100. Ю.А.Лебедев, Е.А.Мирошниченко, Ю.К.Кнобель. *Термохимия нитросоединений*. Наука, Москва, 1970
101. Т.Кларк. *Компьютерная химия*. Мир, Москва, 1990
102. Ю.А.Орлова. *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Химия, Ленинград, 1981
103. J.Kohler, R.Meyer. *Explosives*. (4th Ed.). VCH, Weinheim, 1993. P. 457
104. *Химия нитро- и нитрозогрупп*. Т. 2. (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва, 1973
105. С.С.Новиков, В.В.Севостьянова, В.А.Шляпочников. *Химия алифатических и алициклических нитросоединений*. Химия, Москва, 1974
106. H.A.Taylor, V.V.Vesselovsky. *J. Phys. Chem.*, **39**, 1095 (1935)
107. T.L.Cottrell, T.E.Graham, T.J.Reid. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 584 (1951)
108. T.L.Cottrell, T.J.Reid. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1306 (1950)
109. K.H.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3459 (1955)

110. Makovsky, L.Lenji. *Chem. Rev.*, **58**, 627 (1958)
111. L.J.Hillenbrand Jr., M.L.Kilpatrick. *J. Chem. Phys.*, **19**, 381 (1951)
112. L.J.Hillenbrand Jr., M.L.Kilpatrick. *J. Chem. Phys.*, **21**, 525 (1953)
113. P.Gray, A.D.Yoffe, L.C.Rosenlaar. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1489 (1955)
114. J.C.Nicholson. *Nature (London)*, **190**, 143 (1961)
115. I.M.Napier, R.G.W.Norrish. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **299**, 317 (1967)
116. H.W.Brown, G.C.Pimentel. *J. Chem. Phys.*, **29**, 883 (1958)
117. J.J.McGarvey, W.D.McGrath. *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2196 (1964)
118. M.J.C.Dewar, J.P.Ritchie, J.Alster. *J. Org. Chem.*, **50**, 1031 (1985)
119. C.G.Crawforth, D.J.Waddington. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1334 (1969)
120. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Г.М.Храпковский. *Журн. общ. химии*, **74**, 1327 (2004)
121. Г.М.Храпковский, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, А.Г.Шамов. *Журн. общ. химии*, **74**, 983 (2004)
122. A.M.Wodtke, E.J.Hints, J.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **84**, 1044 (1986)
123. A.M.Wodtke, E.J.Hints, J.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3549 (1986)
124. E.D.Raczynska, R.Kosinska, B.Osmialowski, R. Gawinecki. *Chem. Rev.*, **105**, 3561 (2005)
125. J.Elguero, A.R.Katritzky, O.V.Denisenko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 1 (2001)
126. V.I.Minkin, A.D.Garnovskii, J.Elguero, A.R.Katritzky, O.V.Denisenko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 157 (2001)
127. I.Shcherbakova, J.Elguero, A.R.Katritzky. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **77**, 51 (2001)
128. P.Politzer, M.E.Grice, J.M.Seminario. *J. Quantum. Chem.*, **61**, 389 (1997)
129. T.H.Kinstle, J.G.Stam. *J. Org. Chem.*, **35**, 1771 (1970)
130. A.G.Shamov, G.M.Khrapkovskii. *Mendeleev Commun.*, 163 (2001)
131. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей VIII Всерос. конф.)*. Йошкар-Ола, 2001. Ч. 2, С. 194
132. А.Г.Шамов, Е.В.Николаева, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей XV Всерос. конф.)*. Казань, 2003. Ч. 3, С. 233
133. A.G.Shamov, G.M.Khrapkovskii. In *Proceedings of the 30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 60/1
134. А.Ф.Шамсутдинов, Д.В.Чачков, Г.М.Храпковский, А.Г.Шамов. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей XIV Всерос. конф.)*. Казань; Москва, 2007. С. 733
135. Р.С.Степанов, Л.А.Круглякова, М.А.Степанова. *Журн. общ. химии*, **67**, 324 (1997)
136. Р.С.Степанов, Л.А.Круглякова. *Кинетика и катализ*, **37**, 339 (1996)
137. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2629 (1968)
138. Г.М.Назин, Г.Н.Нечипоренко, Д.Н.Соколов, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 315 (1968)
139. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2631 (1968)
140. В.Н.Гребенников, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН. Сер. хим.*, 649 (1995)
141. G.M.Khrapkovskii, A.G.Shamov, G.A.Shamov, V.A.Shlyapochnikov. *Mendeleev Commun.*, 169 (1997)
142. В.П.Ившин, О.А.Яшукова, В.А.Шляпочников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1295 (1986)
143. S.E.Nigenda, D.F.McMillen, D.M.Golden. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1124 (1989)
144. P.H.Stewart, J.B.Jeffries, J.-M.Zellweger, D.F.McMillen, D.M.Golden. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3557 (1989)
145. Y.G.Lazarou, P.Papagiannakopoulos. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7114 (1990)
146. Ю.М.Буров, Г.М.Назин. *Кинетика и катализ*, **23**, 12 (1982)
147. T.R.Botcher, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9149 (1993)
148. T.R.Botcher, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **98**, 5441 (1994)
149. R.Shaw, F.E.Walker. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2572 (1977)
150. Н.Е.Ермолин, В.Е.Зарко. *Физика горения и взрыва*, **33**, 10 (1997)
151. С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова, Ю.Т.Черникова, Г.В.Сакович. *Успехи химии*, **74**, 830 (2005)
152. С.В.Сысолятин, Г.В.Сакович, В.Н.Сурмачев. *Успехи химии*, **76**, 724 (2007)
153. R.B.Wardle, J.C.Hinshaw, P.Braithwaite, M.Rose. In *Proceedings of the 27th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1996. P. 27/1
154. D.G.Patil, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **87**, 145 (1991)
155. D.G.Patil, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **92**, 456 (1993)
156. L.R.Ryzhkov, J.M.McBride. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4826 (1997)
157. S.Löbbecke, M.A.Bohn, A.Pfeil, A.Krause. In *Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1998. P. 145/1
158. B.Korsounskii, V.Nedelko, N.Chukanov, T.Larikova, F.Volk. In *Proceedings of the 30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 1999. P. 64/1
159. Б.Л.Корсунский, В.В.Неделько, Н.В.Чуканов, Т.С.Ларикова, Ф.Фольк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 815 (2000)
160. Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, В.И.Лосенова. *Журн. физ. химии*, **43**, 1159 (1969)
161. В.П.Ившин, В.Ф.Смирнов, О.А.Яшукова. *Журн. орг. химии*, **19**, 1416 (1983)
162. М.И.Канищев, Н.В.Корнеева, С.А.Шевелев, А.А.Файнзильберг. *Химия гетероцикл. соединений*, 435 (1988)
163. С.А.Шевелев, И.Л.Далингер. *Журн. орг. химии*, **34**, 1127 (1998)
164. J.W.A.M.Janssen, C.L.Habraken, R.Louw. *J. Org. Chem.*, **41**, 1758 (1976)
165. J.H.Boyer. *Nitroazoles*. VCH, Deerfield Beach, FL, 1986
166. M.R.Grimmet, S.-T.Hua, K.-C.Chang, S.A.Foley, J.Simpson. *Aust. J. Chem.*, **42**, 1281 (1989)
167. C.L.Habraken, P.Cohen-Fernandez. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 37 (1972)
168. М.С.Певзнер, Т.Н.Кулибабина, С.Л.Иоффе, И.А.Маслина, Б.В.Гидаспов, В.А.Тартаковский. *Химия гетероцикл. соединений*, 550 (1979)
169. M.Graff, C.Gotzmer, W.E.McQuiston. *J. Org. Chem.*, **32**, 3827 (1967)
170. M.Graff, C.Gotzmer Jr., W.E.McQuiston. *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 513 (1969)
171. C.F.Melius, J.S.Binkley. In *Proceedings of the 9th International Symposium on Gas Kinetics*. Bordeaux, 1986. P. 52/1
172. А.Л.Фридман, В.П.Ившин, С.С.Новиков. *Успехи химии*, **38**, 1448 (1969)
173. А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский, Г.А.Шамов. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. (Сб. статей V Всерос. конф.)*. Йошкар-Ола; Казань; Москва, 1998. С. 183
174. Е.А.Мазилев, Е.В.Николаева, А.Г.Шамов, Г.М.Храпковский. *Mendeleev Commun.*, 359 (2007)
175. Ю.В.Кекин, В.Н.Шанько, Р.С.Степанов. *Кинетика и катализ*, **30**, 963 (1989)
176. А.Н.Павлов, А.А.Федотов, Л.Л.Павлова, Ю.В.Гамера, Ф.И.Дубовицкий. В кн. *Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций*. ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1989. С. 103

177. Э.Л.Метелкина, Т.А.Новикова. *Журн. орг. химии*, **38**, 1429 (2002)
178. A.D.Vasiliev, A.M.Astachov, M.S.Molokoev, L.A.Kruglyakova, R.S.Stepanov. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **59**, 550 (2003)
179. А.М.Астахов, А.Д.Васильев, М.С.Молокеев, Ю.В.Кекин, Л.А.Круглякова, Р.С.Степанов. *Журн. структ. химии*, **44**, 364 (2003)
180. А.А.Астратъев, Д.В.Дашко, Л.Л.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **39**, 537 (2003)
181. Э.Л.Метелкина. *Журн. орг. химии*, **43**, 1447 (2007)
182. Э.Л.Метелкина. *Журн. орг. химии*, **44**, 500 (2008)
183. А.М.Астахов, А.Д.Васильев, М.С.Молокеев, Л.А.Круглякова, Р.С.Степанов. В кн. *Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы»*. Черногловка, 2006. С. 18
184. Y.Oyumi, A.L.Rheingold, T.B.Brill. *Propell., Explos., Pyrotechn.*, **12**, 46 (1987)
185. T.L.Davis, A.-J.J.Abrams. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **61**, 437 (1926)
186. F.Volk. *Propell., Explos., Pyrotechn.*, **10**, 139 (1985)
187. А.И.Медведев, Г.В.Сакович, В.В.Новоселов. В кн. *Термический анализ. Т. 2. (Тез. докл. 7-го Всесоюзн. совещания)*. Рига, 1979. С. 79
188. E.Fontain, K.Reitsam. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31**, 96 (1991)
189. F.P.Di Maio, P.G.Lignola. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2713 (1992)
190. J.Gasteiger, U.Hondelmann, P.Rose, J.Witzenbichler. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 193 (1995)
191. R.L.G.M.Eggels, L.P.H.de Goey. *Combust. Flame*, **100**, 559 (1995)
192. Л.Г.Брук, С.Н.Городский, А.В.Зейгарник, Р.Е.Вальдес-Перес, О.Н.Темкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 882 (1999)
193. С.И.Шалгунов, А.В.Зейгарник, Л.Г.Брук, О.Н.Темкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1891 (1999)
194. A.Németh, T.Vidóczy, K.Héberger, Z.Kúti, J.Wagner. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **42**, 208 (2002)
195. A.Gao, Y.Oyumi, T.B.Brill. *Combust. Flame*, **83**, 345 (1991)
196. T.B.Brill. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **18**, 91 (1992)
197. T.B.Brill, H.Ramanathan. *Combust. Flame*, **122**, 165 (2000)
198. В.М.Карлик, В.И.Заграничный, Л.Н.Альтшулер. *Хим. пром-сть*, **8**, 16 (1981)
199. А.И.Финкельштейн, Н.В.Спиридонова. *Успехи химии*, **33**, 900 (1964)
200. Y.Oyumi, A.L.Rheingold, T.B.Brill. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4686 (1986)
201. T.B.Brill, Y.Oyumi. *J. Phys. Chem.*, **90**, 6848 (1986)

DIFFERENTIATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF NITRO COMPOUNDS AS THE BASIS FOR SIMULATION OF THEIR THERMAL DESTRUCTION PROCESSES

V.L.Korolev, T.S.Pivina, A.A.Porollo, T.V.Petukhova, A.B.Sheremetev, V.P.Ivshin

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5328
University of Cincinnati
3223, Eden Avenue, 45267 Cincinnati, OH, USA, Fax +1(513)558–4397
Mari State University
1, Pl. Lenina, 424001 Yoshkar-Ola, Russian Federation, Fax +7(8362)565–781*

Data on the experimental and theoretical studies of thermal decomposition of C- and N-nitro compounds of aliphatic, alicyclic, aromatic and heteroaromatic compounds, which formed the grounds for the development of *ab initio* approach to the prediction of the mechanisms of thermolysis of energetic compounds, are described systematically. The relationships between the structures and thermolysis mechanisms of compounds based on differentiation of the structural fragments depending on the functional surrounding of nitro groups are identified. Using the RRN (Recombination Reaction Network) strategy and original CASB (Computer Assisted Structure Building) software, full reaction mechanisms for the thermal destruction of nitro compounds at different thermal decomposition levels (including extensive ones) are simulated. The full set of possible mechanisms of thermal decomposition of 38 chemically different nitro compounds is presented.

Bibliography — 201 references.

Received 31st March 2009

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 14.10.09. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 11.0. Уч.-изд. л. 11.5. Тираж 500 экз. Заказ 1584.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
