

УДК 547.792:541.127

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА БИС-R-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕМ-ДИНИТРОЭТИЛ-N-НИТРАМИНОВ

Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин, О. А. Голубцова

Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М. Ф. Решетнева,
660037 Красноярск, lakruglyakova@sibsau.ru

Термическое разложение бис-R-замещенных гем-динитроэтил-N-нитрамин в растворе дифенилового эфира изучено манометрическим методом в сочетании с масс-спектрометрией и фотоэлектроколориметрией. Реакция протекает по уравнению первого порядка и не осложняется цепными и гетерогенными процессами. Лимитирующей стадией процесса является гомолиз связи C—NO₂ в гем-динитрогруппе. Определены кинетические параметры лимитирующей стадии. Проанализировано влияние строения на реакционную способность изученных соединений. Установлены линейные зависимости между константой скорости, энергией активации термораспада и стерическими константами α-заместителя у реакционного центра.

Ключевые слова: термическое разложение, кинетические параметры, реакционная способность, константа скорости, стерические константы заместителей.

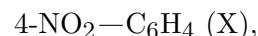
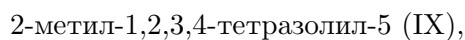
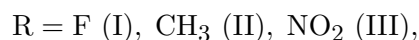
DOI 10.15372/FGV20230106

ВВЕДЕНИЕ

Имеющийся в литературе обширный материал по кинетике термораспада полифункциональных энергетических соединений был обобщен в обзорах [1–4]. Установлено, что лимитирующая стадия и активационные параметры распада зависят от класса соединений, природы реакционного центра и природы заместителей в нем. Наличие определенных заместителей может существенно влиять на термическую стойкость и даже приводить к смене реакционного центра в полифункциональном соединении [5–10]. В продолжение работ [11–13] по влиянию строения на реакционную способность энергоемких нитрамин в исследована кинетика термораспада бис-R-замещенных гем-динитроэтил-N-нитрамин общей формулы



где



с целью выяснения влияния природы заместителя R на скорость, механизм термораспада, а также установления количественных закономерностей между константой скорости, энергией активации и константой заместителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения I–XII, синтезированные известными методами [14, 15] и очищенные двукратной кристаллизацией из подходящих растворителей, были хроматографически чистыми.

Кинетику термораспада изучали манометрическим методом с использованием манометра типа Бурдона в вакууме при остаточном давлении $10^{-1} \div 10^{-2}$ Торр [16]. Анализ газообразных продуктов распада проводили на масс-спектрометре MX-1303 при следующих условиях: ионизирующее напряжение 60 эВ, ток эмиссии 2 мА, температура источника ионов 150 °С, температура баллона напуска 110 °С. Конденсированные продукты термораспада анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020 (растворитель ацетонитрил, энергия ионизации 70 эВ).

Для определения лимитирующей стадии распада использовали фотоколориметрический метод по накоплению диоксида азота [17].

Активационные параметры термораспада бис-гем-динитроэтилнитраминов $[\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2]_2\text{N-NO}_2$ в растворе дифенилового эфира

Соединение	Заместитель R	Условия распада	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\lg A$	$k_{150^\circ\text{C}}, \text{с}^{-1}$	$\frac{\Delta S_{150^\circ\text{C}}^\ddagger}{\text{Дж}} \cdot \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	E_s
I	F	Раствор Раствор [5]	$160 \div 210$ —	168.0 167.0	15.34 14.92	$3.96 \cdot 10^{-6}$ $2.00 \cdot 10^{-6}$	37.5 29.4	1.56 —
II	CH_3	Раствор Расплав	$145 \div 170$ $140 \div 170$	166.2 166.3	15.70 15.78	$1.51 \cdot 10^{-5}$ $1.77 \cdot 10^{-5}$	44.4 45.9	0 —
III	NO_2	Раствор Расплав*	$120 \div 150$ $120 \div 150$	154.1 154.0	15.62 15.74	$3.92 \cdot 10^{-4}$ $5.32 \cdot 10^{-4}$	42.8 45.1	-2.14 —
IV	NCCH_2	Раствор Расплав	$120 \div 160$ $130 \div 150$	153.7 153.1	15.73 15.67	$5.66 \cdot 10^{-4}$ $5.85 \cdot 10^{-4}$	44.9 43.8	-2.25 —
V	Cl	Раствор	$120 \div 160$	148.4	15.57	$1.77 \cdot 10^{-3}$	41.9	-2.81
VI	Br	Раствор	$120 \div 160$	146.6	15.59	$3.09 \cdot 10^{-3}$	42.3	-3.44
VII	3- NO_2 -1,2,4-Tr-1	Раствор	$120 \div 160$	146.0	15.54	$3.26 \cdot 10^{-3}$	41.3	-3.5
VIII	I	Раствор	$120 \div 160$	143.6	15.58	$7.08 \cdot 10^{-3}$	42.1	-3.62
IX	2- CH_3 -Tetr-5	Раствор	$120 \div 140$	141.5	15.70	$1.70 \cdot 10^{-2}$	44.4	-4.25
X	4- NO_2 - C_6H_4	Раствор	$100 \div 120$	137.0	15.54	$4.22 \cdot 10^{-2}$	41.3	-5.1
XI	2- CH_3 -1,2,3-Tr-5	Раствор	$90 \div 110$	136.6	15.97	$1.27 \cdot 10^{-1}$	49.5	-5.26
XII	C_6H_5	Раствор	$80 \div 100$	132.0	15.89	$3.91 \cdot 10^{-1}$	48.0	-6.05

Примечание. *В расплаве по выделению NO_2 ; 3- NO_2 -1,2,4-Tr-1 — 3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил; 2- CH_3 -Tetr-5 — 2-метил-1,2,3,4-тетразол-5-ил; 2- CH_3 -1,2,3-Tr-5 — 2-метил-1,2,3-триазол-5-ил.

Константы скорости распада рассчитывали по уравнению первого порядка методом Гуггенгейма [18]. Ошибка определения константы скорости распада не превышала 6.5 %. Средне-квадратичное отклонение энергии активации составляло 4.0 кДж/моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение кинетики термораспада соединений I–XII проводили в $2 \div 2.5$ % (мас.) растворе дифенилового эфира (ДФЭ). Для определения продуктов термораспада, их влияния на скорость и закон термического разложения, а также для установления механизма реакции исследование кинетики соединений I–IV осуществляли в расплаве. Было установлено, что термораспад соединений I–XII до степени превращения $45 \div 48$ % в растворе и расплаве описывается уравнением реакции первого порядка. Исключение составляет термолитиз соединения IV в расплаве, для которого кинетические кривые имеют S-образный вид. Скорость термораспада

да в расплаве для соединений I–IV не зависит от m/V (m — масса вещества, V — объем реакционного сосуда) и S/V (S — поверхность реакционного сосуда). Это указывает на отсутствие гетерогенных и цепных процессов на стенках реакционного сосуда и свидетельствует о гомогенности реакции. Кроме того, было замечено, что добавки газообразных продуктов, образующихся при степени превращения $12 \div 18$ %, к свежему веществу не влияют на скорость разложения, что предположительно может свидетельствовать об отсутствии автокатализа. Скорее всего, S-образность кинетических кривых при распаде соединения IV обусловлена протеканием последовательных реакций, разделенных во времени.

Для ранее изученных замещенных гем-динитроэтилнитраминов было показано [11], что константа скорости термораспада в растворах не зависит от диэлектрической проницаемости растворителя и концентрации вещества в растворе в пределах $0.8 \div 7.5$ %.

Активационные параметры термораспада

изученных соединений приведены в таблице. В ней представлены также стерические константы E_s заместителей [19] и данные работы [5] по активационным параметрам.

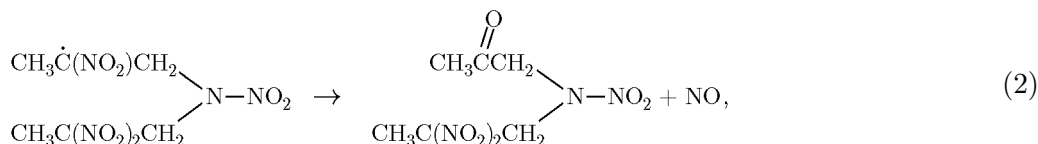
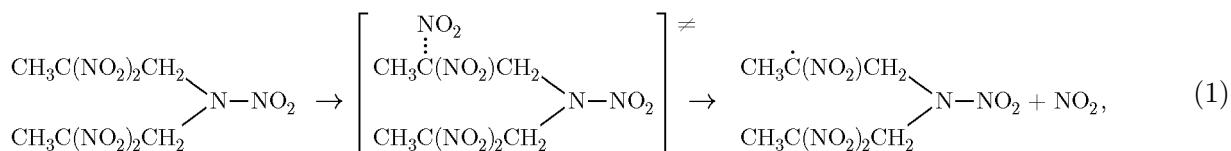
При анализе данных таблицы бросается в глаза сильное увеличение скорости в ряду соединений I–XII (на пять порядков). В то же время энергия активации уменьшается на 34 кДж/моль с изменением абсолютной величины стерической константы заместителей от 0 до 6.05 и практически с постоянной величиной предэкспоненциального множителя 15.66 ± 0.32 . Обращает на себя внимание интересный факт, что константа скорости распада бис-С,N-дизамещенных гем-динитроэтилнитраминов I–XII для односторонних заместителей примерно на порядок больше, чем для С,N-дизамещенных гем-динитроэтилнитраминов [11] из-за «перегрузки» бис-С,N-дизамещенных гем-динитроэтилнитраминов нитрогруппами. Это также находит свое отражение в меньшей энергии активации термораспада соединений I–XII (см. таблицу).

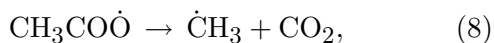
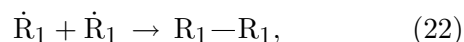
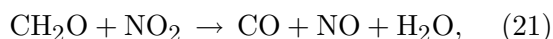
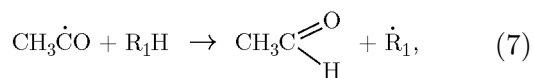
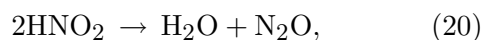
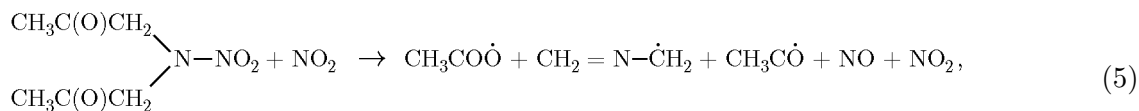
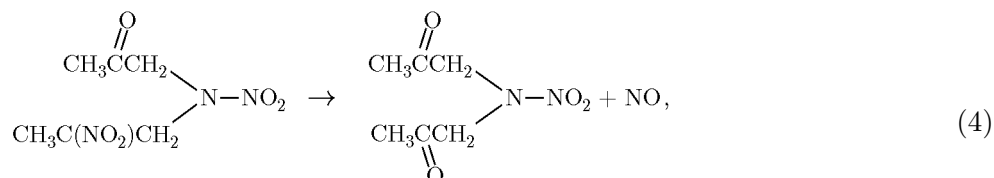
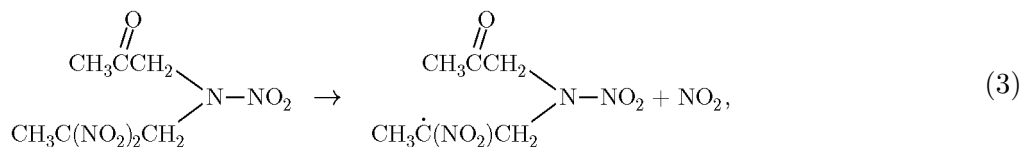
Наличие в молекулах изученных соединений двух потенциально возможных реакционных центров — нитраминной и гем-динитрометильной групп — осложняет установление лимитирующей стадии. Так, ранее было показано [20, 21], что термораспад диметилнитрамина и 2,2-динитропропана характеризуется близкими активационными параметрами и константами скорости. В то же время в работе [22] установлено, что замена двух N-нитраминных групп в 1,3-динитро-1,3-диаза-5,7-диоксациклооктане на динитрометильные группы (1,1,3,3-тетранитро-5,7-

диоксациклооктан) приводит к увеличению скорости реакции на два порядка и уменьшению энергии активации на 35 кДж/моль, что свидетельствует о меньшей стойкости динитрометильной функции по сравнению с нитраминной при одинаковой базовой структуре соединений.

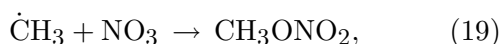
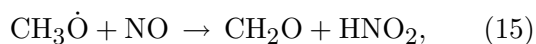
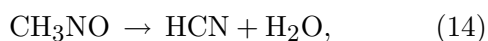
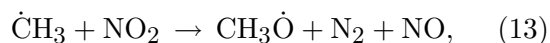
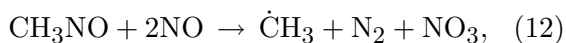
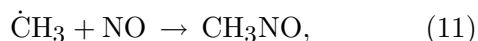
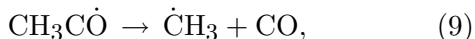
Для выяснения лимитирующей стадии и химического механизма распада на примере соединения II масс-спектрометрически были изучены газообразные и конденсированные продукты, образующиеся в ходе реакции. В газообразных продуктах термораспада соединения II в расплаве при 150 °С и степени превращения 7 ÷ 10 % были обнаружены NO_2 , NO , N_2O , N_2 , CO_2 , CO , HCN (следы), H_2O , а в конденсированном остатке — $\text{O}_2\text{N}-\text{N}[\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$, CH_3COOH , CH_3NO , CH_3ONO_2 , CH_3OH , CH_3ONO , позволяющие предположить первичный распад гем-динитрометильной группы.

Принимая во внимание все вышеизложенное — кинетические закономерности термораспада, увеличение константы скорости распада с одновременным уменьшением энергии активации в зависимости от стерической константы заместителя у гем-динитрогруппы, совпадение энергии активации по манометрическим измерениям и накоплению диоксида азота (см. таблицу), а также состав продуктов термораспада соединения II, можно предположить, что реакция термораспада протекает гомолитически и, вероятнее всего, лимитируется разрывом связи $\text{C}-\text{NO}_2$ в гем-динитрогруппе:





где RH — растворитель.



Предложенный механизм (1)–(22) базируется на общепринятых в химической литературе радикальных реакциях [2] и логично объясняет образование идентифицированных газообразных и конденсированных продуктов распада.

Как отмечалось ранее, константа скорости лимитирующей стадии гомолиза соединений I–XII зависит от природы заместителя, находящегося в α -положении к реакционному центру. Поэтому представляет интерес установление зависимости между константой скорости, энергией активации и стерической константой заместителя у гем-динитрометильной группы. Были построены графики $\lg k_{150^\circ\text{C}} = f(E_s)$ и $E_a = f(E_s)$, из которых следует, что точки хорошо укладываются на прямые линии (рис. 1, 2).

Уравнения регрессии имеют вид:

$$\lg k_{150^\circ\text{C}} = -(0.728 \pm 0.022)E_s - (4.890 \pm 0.084), \quad (23)$$

$$r = 0.996, \quad S_y = 0.372, \quad n = 11;$$

$$E_a = (5.66 \pm 0.15)E_s + (165.73 \pm 0.58), \quad (24)$$

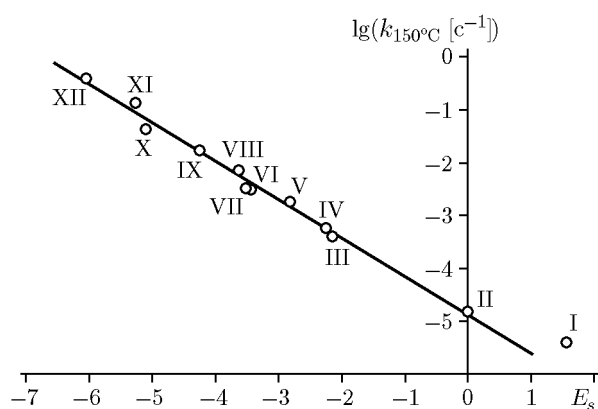


Рис. 1. Зависимость $\lg k_{150^\circ\text{C}} = f(E_s)$ для соединений $[\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2]_2\text{N}(\text{NO}_2)$:

номера точек соответствуют номерам соединений в таблице

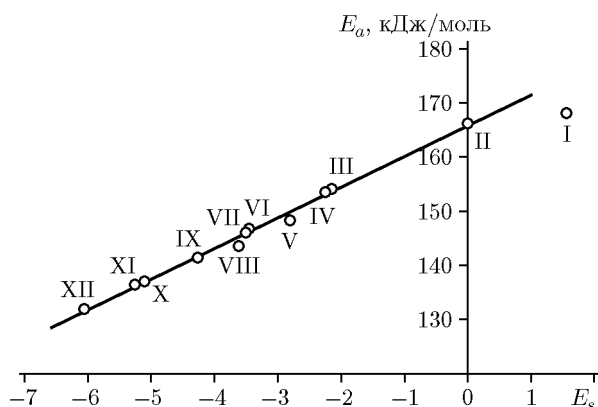


Рис. 2. Зависимость $E_a = f(E_s)$ для соединений $[\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2]_2\text{N}(\text{NO}_2)$

$$r = 0.995, \quad S_y = 2.55, \quad n = 11.$$

Полученные зависимости также свидетельствуют в пользу первичного разрыва связи $\text{C}-\text{NO}_2$ в соединениях II–XII.

Из рис. 1 и 2 видно, что точка, соответствующая соединению I, выпадает из обеих зависимостей, что обусловлено переносом реакционного центра с атома углерода на атом аминного азота, где в этом случае инициируется реакция термораспада. Аналогичное явление наблюдается в случае нитраминов, содержащих фтординитрометильную группу [11].

Уравнения (23), (24) позволяют прогнозировать не только химическую стойкость неизученных C, N -дизамещенных гемдинитроэтилнитраминов, но и смену механизма термораспада.

В заключение отметим, что термораспад соединений II–XII протекает гомоли-

тически и лимитируется разрывом связи $\text{C}-\text{NO}_2$ в гемдинитрометильной группе. Исключение составляет соединение I, термораспад которого лимитируется гомолитическим разрывом связи $\text{N}-\text{NO}_2$. Химический механизм (1)–(22) объясняет появление обнаруженных продуктов разложения, а корреляционные уравнения (23), (24) позволяют прогнозировать синтез C, N -дизамещенных гемдинитроэтилнитраминов с заданными параметрами по химической стойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
2. Назин Г. М., Манелис Г. Б. Термическое разложение алифатических нитросоединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63, № 4. — С. 327–337.
3. Шу Ю., Корсунский Б. Л., Назин Г. М. Механизм термического разложения вторичных нитраминов // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, № 3. — С. 320–335.
4. Смирнов Л. П. Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы // Успехи химии. — 2004. — Т. 71, № 11. — С. 1210–1232.
5. Назин Г. М., Прокудин В. Г., Манелис Г. Б. Термическая стабильность высокоэнергетических соединений // Изв. АН. Сер. хим. — 2000. — № 2. — С. 231–234.
6. Yan Q.-L., Künzel M., Zeman S., Svoboda R., Bartoskova M. The effect of molecular structure on thermal stability, decomposition kinetics and reaction models of nitric esters // Thermochim. Acta. — 2013. — V. 566. — P. 137–148. — DOI: 10.1016/j.tca.2013.05.032.
7. Назин Г. М., Прокудин В. Г., Дубихин В. В., Алиев З. Г., Юдин Н. В., Шастин А. В., Збарский В. Л. Соотношение между длиной связи $\text{N}-\text{NO}_2$ и стабильностью вторичных нитраминов // Журн. общей химии. — 2013. — Т. 83, вып. 6. — С. 940–945.
8. Sinditskii V. P., Smirnova A. D., Serushkin V. V., Aleksandrova N. S., Sheremetev A. B. Furazan-fused azacyclic nitramines: Influence of structural features on the combustion and the thermolysis // Chem. Select. — 2020. — V. 5, N 44. — P. 13868–13877. — DOI: 10.1002/slct.202004081.
9. Корсунский Б. Л., Ларинова Т. С., Захаров В. В., Неделько В. В., Чуканов Н. В., Шастин А. В. Кинетика термического разложения 2,4-бис(N, N -диметиламино)-6-тринитрометил-1,3,5-триазины // Хим. физика. — 2019. — Т. 38, № 8. — С. 64–68.

10. **Oxley J. C.** A survey of the thermal stability of energetic materials // *Theor. Comput. Chem.* — 2003. — V. 12, pt 1. — P. 5–48. — Ch. 1. — DOI: 10.1016/S1380-7323(03)80003-1.
11. **Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М.** Термическое разложение *гем*-динитроэтилнитроаминов // *Журн. общей химии.* — 2004. — Т. 74, вып. 10. — С. 1669–1673.
12. **Krugliakova L., Stepanov R., Pekhotin K., Golubtsova O.** Kinetics and mechanism of 6-R-*gem*-dinitro substituted 1,3-dinitro-1,3-diaza-5,7-dioxacyclooctane thermal decomposition // *Proc. 23d Int. Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*, Pardubice, The Czech Republic, 2020. — P. 508–513.
13. **Круглякова Л. А., Степанов Р. С., Пехотин К. В., Голубцова О. А.** Кинетика термического разложения бис-гем-динитроэтилпроизводных N-нитраминоуксусной кислоты // *Журн. СФУ. Химия.* — 2020. — Т. 13, вып. 2. — С. 167–174.
14. **Frankel M. B., Klager K.** Polynitro aliphatic nitramine // *J. Chem. Eng. Data.* — 1962. — V. 7, N 7. — P. 412–413.
15. **Feuer H., Swarts W. A.** Chemistry of trinitromethane. IV. Preparation of N-nitro-N-trinitroethylamino alcohols // *J. Org. Chem.* — 1962. — V. 27, N 4. — P. 1455–1457.
16. **Степанов Р. С.** Физико-химические испытания взрывчатых веществ. Раздел 1. — Красноярск: КПИ, 1989.
17. **Булатов М. И., Калинин И. К.** Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972.
18. **Guggenheim E. A., Prue J. E.** *Physicochemical Calculations.* — Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1956.
19. **Шанько В. Н., Степанов Р. С., Гидаспов Б. В.** О применении корреляционных уравнений к реакции термического разложения полинитроалканов // *Материалы конф. по итогам науч.-исслед. работ. Секция орг. химии.* — Красноярск: Изд-во СТИ, 1971. — С. 41–45.
20. **Flournoy J. M.** Thermal decomposition of gaseous dimethylnitramine // *J. Chem. Phys.* — 1962. — V. 36, N 5. — P. 1106–1107.
21. **Flournoy J. M.** Thermal decomposition of gaseous 2,2-dinitropropane // *J. Chem. Phys.* — 1962. — V. 36, N 5. — P. 1107–1108.
22. **Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М.** Термическое разложение *гем*-динитроэтилнитроаминов // *Журн. общей химии.* — 2006. — Т. 76, вып. 3. — С. 499–500.

Поступила в редакцию 15.03.2022.

После доработки 15.04.2022.

Принята к публикации 22.06.2022.