

---

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ  
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**


---

УДК 541.127; 547.461

**КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА  
(FOX-7). 3. РЕАКЦИЯ В РАСТВОРАХ**

© 2022 г. Г. М. Назин<sup>1</sup>, В. В. Дубихин<sup>1</sup>, А. И. Казаков<sup>1\*</sup>,  
А. В. Набатова<sup>1</sup>, А. В. Шасти<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021;

после доработки 16.04.2021;

принята в печать 20.04.2021

Манометрическим и калориметрическим методами исследована кинетика термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в растворах при температурах 180–240 °С и концентрации FOX-7 ~ 1 вес.%. В качестве растворителей использованы хлор- и *o*-дихлорбензол, нитробензол и *n*-нитротолуол. Показана независимость скорости разложения от полярности растворителя и определены кинетические параметры реакции в растворе. Полученные данные использованы для обсуждения механизма реакции, а также для прогнозирования величин скоростей превращения FOX-7 в жидком и твердом состояниях.

*Ключевые слова:* 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, кинетика, термическое разложение, раствор.

DOI: 10.31857/S0207401X22010125

**ВВЕДЕНИЕ**

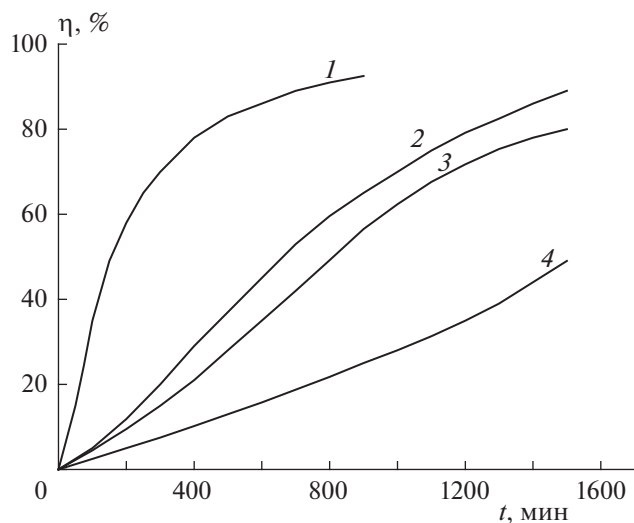
Исследование кинетики разложения взрывчатых веществ (ВВ) в растворах позволяет измерить скорость мономолекулярной стадии разложения, не осложненной воздействием побочных факторов, которые обычно проявляются при проведении реакции в твердой или жидкой (расплав) фазах [1–3]. Перевод реакции в раствор позволяет полностью исключить роль твердой фазы и уменьшить влияние сильных автокаталитических реакций, характерных для жидкофазных процессов. В случае 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) заметными побочными процессами являются сублимация и быстрый распад вещества в паровой фазе [4]. В растворе эти явления также исчезают.

Между скоростями мономолекулярной реакции в газовой фазе, растворах и жидком состоянии существует количественная связь [5]. В отсутствие полярного эффекта растворителя, т.е. при независимости скорости реакции от диэлектрической проницаемости среды, константы скорости и энергия активации в газовой фазе, растворе и в жидком состоянии ( $E_p$ ,  $E_r$  и  $E_j$  соответственно) имеют практически одинаковые значения. Это дает возможность использовать  $E_p$  для сравнения эксперимента с квантовохимическими расчетами  $E_r$  и обсуждения механизма реакции, который согласуется с результатами этих расчетов. В свою очередь, через равенство  $E_p = E_j$  данные, полу-

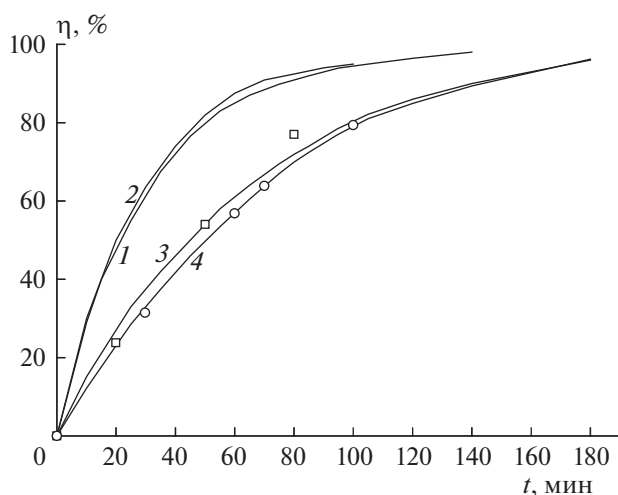
ченные в растворе, оказываются связанными с разложением в твердой фазе. Полуэмпирические модели мономолекулярных реакций в твердой фазе (см. [6]) позволяют, при знании плотности или теплоты плавления вещества, расчетным путем находить разность  $\Delta E = E_{тв} - E_j$  и отношение констант  $k_j/k_{тв}$  при любой температуре.

При наличии полярного эффекта связь константы  $k_p$  с  $k_r$  теряется, но параметры  $k_j$  и  $E_j$  могут быть определены из данных, полученных в растворе, после внесения поправки на полярный эффект, который определяется экспериментально. Из-за высокой температуры плавления проведение экспериментов с FOX-7 в жидкой фазе невозможно, поэтому исследование кинетики разложения ВВ в растворах является единственным способом нахождения параметров жидкофазной реакции.

Цель данной работы заключалась в том, чтобы исследовать кинетику разложения FOX-7 в разбавленных растворах и определить полярный эффект растворителя. Проблема выбора растворителей, пригодных для изучения С-нитросоединений при повышенных температурах, рассмотрена в работе [7]. Результаты, полученные в [7], будут использованы при выполнении данного исследования.



**Рис. 1.** Примеры кинетических кривых разложения FOX-7 в нитробензоле при следующих значениях температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) и концентрации FOX-7 (вес.%): 1 – 210 и 1.0, 2 – 190 и 1.5, 3 – 190 и 0.5, 4 – 180 и 0.8.



**Рис. 2.** Примеры кинетических кривых разложения FOX-7 в растворах при температурах 140 $^{\circ}\text{C}$  (1, 2) и 130 $^{\circ}\text{C}$  (3, 4). Растворитель и концентрация FOX-7 (мас.%): 1 – нитробензол, 1.0; 2 – о-дихлорбензол, 1.0; 3 – нитробензол, 0.5; 4 – хлорбензол, 1.0. Квадратами и кружками обозначены данные для разложения в о-дихлорбензоле и п-нитротолуоле, соответственно, при 130 $^{\circ}\text{C}$  и  $C = 0.5$  вес.%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно [7], наиболее подходящими растворителями для исследования С-нитросоединений при высоких температурах являются ароматические углеводороды, хлор- и нитропроизводные бензола. Эти растворители термически устойчивы до 300 $^{\circ}\text{C}$ , не взаимодействуют с нитросоединениями и не окисляются диоксидом азота. Ряд по-

лярности, установленный для этих растворителей по значениям диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при комнатной температуре, сохраняется и при высоких температурах и охватывает весь диапазон значений  $\epsilon$ , возможных для нитросоединений.

В связи с очень плохой растворимостью FOX-7 в углеводородах в качестве растворителей использованы только полярные соединения – нитробензол ( $\epsilon = 38.5$  при 25 $^{\circ}\text{C}$ ), хлорбензол ( $\epsilon = 5.0$ ), о-дихлорбензол ( $\epsilon = 5.6$ ) и п-нитротолуол, который по своей полярности, по-видимому, близок к нитробензолу.

Измерения выполнены манометрическим методом. Аппаратура для применения этого метода при повышенных давлениях описана в работе [4].

Реакции проводились при концентрациях FOX-7  $C = 0.5\text{--}1.5$  вес.% (0.034–0.10 моль/л). Все опыты доводились до конца, что позволяло найти такую важную характеристику реакции, как степень разложения  $\eta = P/P_{\infty}$ . Наиболее подробно кинетика разложения исследована в нитробензоле.

Примеры кинетических кривых распада при пониженных температурах приведены на рис. 1. При 210 $^{\circ}\text{C}$  и более низких температурах реакция в нитробензоле идет с небольшим ускорением, величина которого зависит от концентрации вещества, однако начальная скорость остается постоянной, по крайней мере в интервале значений  $C = 0.5\text{--}1.5$  вес.%. При повышении температуры каталитическая реакция становится незаметной, и при 230–240 $^{\circ}\text{C}$  распад описывается уравнением первого порядка (рис. 2). Кинетические кривые, полученные в нитробензоле, хлорбензоле, о-дихлорбензоле и п-нитротолуоле при 230 $^{\circ}\text{C}$ , практически совпадают. То же самое наблюдается для реакции в нитробензоле и в о-дихлорбензоле при 240 $^{\circ}\text{C}$ . Из равенства скоростей в разных растворителях следует, что полярный эффект растворителя при разложении FOX-7 отсутствует.

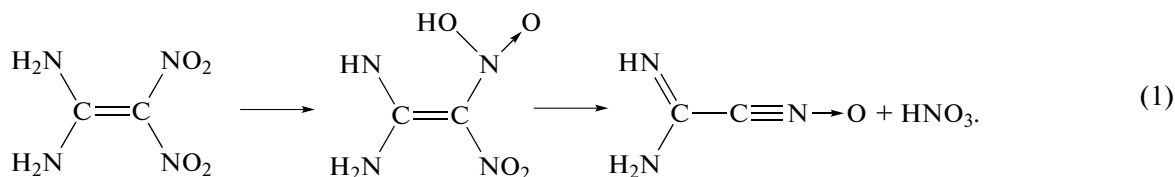
В координатах уравнения Аррениуса константы скорости в нитробензоле представлены на рис. 3. Там же приведены данные для твердой фазы, взятые из работы [8]. Видно, что прямые для раствора и твердой фазы идут практически параллельно, т.е. энергии активации в растворе и в твердом состоянии различаются незначительно. Данные в растворе описываются уравнением  $k_p = 10^{11.9 \pm 0.9} \times \exp(-149.0 \pm 8.4)/RT$ . Ранее [8] было получено  $k_{\text{тв}} = 10^{11.3 \pm 0.9} \exp(-161.2 \pm 8.4)/RT$ , где  $R = 8.314$  Дж/моль  $\cdot$  град.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Независимость скорости разложения FOX-7 от полярности растворителя свидетельствует о том, что структура переходного состояния в лимитирующей стадии процесса соответствует диполь-

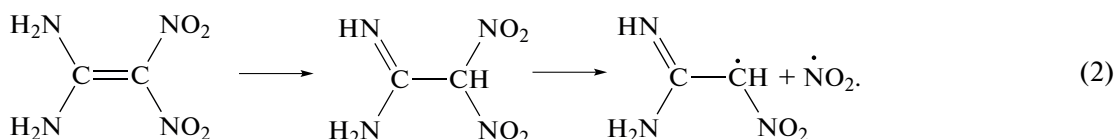
ному моменту, близкому к аналогичному параметру для FOX-7. Это согласуется с механизмом реакции,

который заключается в изомеризации FOX-7 в *аци*-форму [4]:



В переходном состоянии первичного акта происходит перенос водорода от аминогруппы к нитрогруппе, при этом общий дипольный момент изменяется мало.

В теоретических работах [9, 10] обсуждается также возможность такого канала реакции, как перенос атома водорода от аминогруппы на атом углерода с образованием динитросоединения:



Эта реакция имеет энергию активации около 200 кДж/моль. Экспериментальное значение  $E_p \approx E_r = 149$  кДж/моль лучше соответствует реакции (1).

В твердой фазе разложение FOX-7 идет с энергией активации 161.2 кДж/моль, что на 12 кДж/моль больше, чем для жидкой фазы. Эта разница лежит в пределах экспериментальной ошибки. Константа скорости разложения в твердой фазе при 200°C в 100 раз меньше, чем в растворе. Найденное отношение  $k_p/k_{тв}$  и близость значений  $E_p$  и  $E_{тв}$  согласуются с существующими в настоящее время полуэмпирическими моделями мономолекулярных реакций в твердой фазе.

Первая модель, разработанная Боном [11], основывается на весьма веском предположении, что реакции разложения в молекулярных кристаллах идут на поверхности микроблоков, т.е. в местах скопления всех дефектов кристаллической решетки. Модель включает два постулата: 1) все молекулы, лежащие на поверхности, имеют одинаковую реакционную способность; 2) энергия активации в твердой фазе  $E_{тв}$  остается такой же, как в жидкой фазе, т.е.  $\Delta E = E_{тв} - E_{ж} = 0$ , а скорость реакции уменьшается из-за снижения числа реакционноспособных молекул. Формально это сводится к уменьшению предэкспоненциального множителя в  $n$  раз,  $A_{ж}/A_{тв} = n$ , где  $n$  – доля молекул микроблока, лежащих на его поверхности.

Величина  $n$  зависит от формы и размеров как микроблоков, так и молекул. Поэтому расчеты  $k_{ж}/k_{тв}$ , выполненные в рамках модели Бона, являются приближенными. В то же время эта модель позволяет достаточно надежно оценить практически важную величину – максимальное изменение  $k_{ж}/k_{тв}$ , которое может быть достигнуто при переходе реакции из жидкого состояния в твер-

дое. Это значение, равное примерно 100, должно наблюдаться для веществ с молекулярным весом  $M < 500$  г/моль и с размером микроблоков не менее 500 нм.

Условия, при которых реакция локализуется на поверхности микроблоков, позволяет определить модель расплавленной клетки (см. [6]), которая рассматривает реакцию в ненарушенной кристаллической решетке, т.е. в объеме кристалла: для этого случая  $A_{тв} = A_{ж}$  и  $\Delta E = 0.6Q_{пл}$ , где  $Q_{пл}$  – теплота плавления. При  $Q_{пл} > 25$  кДж/моль  $k_{ж}/k_{тв} > 100$ , торможение реакции в объеме становится слишком большим и преобладает реакция на по-

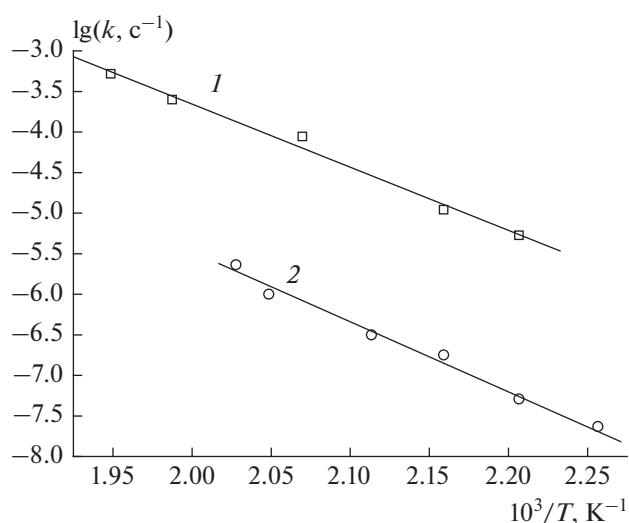


Рис. 3. Аррениусовская зависимость констант скорости разложения FOX-7 в растворе нитробензола (1) и в твердом состоянии (2).

верхности. Для многих взрывчатых веществ, особенно для соединений, имеющих высокие температуры плавления, условие  $Q_{пл} > 25$  кДж/моль выполняется, и разложение идет только на поверхности.

Максимально возможное снижение скорости в твердом состоянии, предсказанное в рамках модели Бона, экспериментально найдено для таких известных и хорошо изученных ВВ, как гексоген, октоген, ТЭН, тетрил и CL-20 [6]. По тормозящему влиянию кристаллической решетки на скорость реакции разложения FOX-7 не отличается от этих соединений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Константа скорости разложения FOX-7 в растворах не зависит от полярности растворителя, что дает возможность считать кинетические параметры реакции, измеренные в растворе ( $E = 149$  кДж/моль,  $A = 10^{11.9} \text{ с}^{-1}$ ), близкими к аналогичным параметрам при разложении FOX-7 в газовой и жидкой фазах. Опытное значение  $E_r = E_p$  близки к величине, полученной квантовохимическим расчетом (131 кДж/моль), сделанным для реакции изомеризации FOX-7 в *аци*-форму.

Энергия активации  $E_{ж} \approx E_p$  отличается от энергии активации в твердом состоянии  $E_{тв}$  на 12 кДж/моль, что не превышает ошибку эксперимента. Близость величин  $E_{ж}$  и  $E_{тв}$ , предсказанная моделью твердофазных реакций, локализованных на дефектах кристаллической решетки, подтверждает найденное в работе [8] значение  $E_{тв}$ .

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках госзаданий (регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119100800130-0).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146>
2. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040137>
3. Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Захаров В.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080065>
4. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
6. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1417; <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0215-7>
7. Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30.
8. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
9. Kiselev V.G., Gritsan N.P. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 36. P. 8002; <https://doi.org/10.1021/jp507102x>
10. Krisyuk B. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2020. V 17. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.22211/cejem/118513>
11. Химия твердого состояния / Под ред. Гарнера В.Е. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.