# ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УЛАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.127; 547.461

# КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 4. СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ FOX-7 И ЕГО ДИАЗАЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 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>, Б. Э. Крисюк<sup>1</sup>, Н. Н. Волкова<sup>1</sup>, А. В. Шастин<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 08.04.2021;
принята в печать 20.04.2021

Манометрическим и калориметрическим методами исследована кинетика термического разложения диазациклических производных 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (FOX-7) в разбавленном растворе нитробензола и в твердой фазе. Данные по энергии активации, полученные для раствора, использованы для сравнения с квантовохимическими расчетами и установления связи стабильности соединений со строением молекул. Разложение этих производных в растворе протекает по такому же механизму, как и разложение FOX-7. Их энергии активации уменьшаются при увеличении длины связи С=С и находятся в хорошем соответствии с литературными данными по квантовохимическим расчетам. По характеру разложения в твердом состоянии эти соединения значительно отличаются от FOX-7. Это различие связано с тем, что конденсированные продукты их разложения являются не твердыми, а жидкими соединениями.

*Ключевые слова:* 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, диазациклические производные **FOX-7**, термическое разложение, раствор, твердая фаза.

DOI: 10.31857/S0207401X22040069

### **ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к кинетическому изучению 2-(динитрометилен)-1,3-диазациклопентана (I), 2-(динитрометилен)-1,3-диазациклогексана (II) и 2-(динитрометилен)-1,3-диазациклогептана (III) (табл. 1) в значительной степени связан с тем, что все они являются аналогами известного взрывчатого вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), при разложении которого в твердом состоянии был обнаружен ряд закономерностей, не свойственных другим нитросоединениям [1—5]. Представляет большой интерес узнать, в какой мере эти необычные закономерности распада FOX-7 сохраняются у его ближайших аналогов — соединений I—III.

Главная особенность FOX-7 заключается в двухстадийном характере его разложения в твердой фазе. Эта особенность в наиболее яркой форме проявляется при исследовании разложения FOX-7 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в потоке инертного газа. При самых разных скоростях линейного нагрева наблюдается два пика тепловыделения, разделенных температурным интервалом, превышающем 50°С, и оба пика обусловлены разложением самого FOX-7.

Было доказано [3], что первая стадия — это побочный процесс, связанный с сублимацией и быстрым разложением вещества в газовой фазе. Уникальность газофазной реакции заключается в том, что одним из ее продуктов является тугоплавкое и нелетучее при температуре опыта соединение, которое осаждается на поверхности кристаллов в виде тонкой пленки, препятствующей сублимации. В условиях потока пленка образуется медленно, и в области первого пика тепловыделения теряется до 40% массы вещества. В замкнутых сосудах первая стадия заканчивается быстро. Доля вещества, распавшегося в первой стадии, зависит от отношения массы навески m к свободному объему Vи может быть очень мала. Дальнейшее разложение идет в твердой фазе "под пленкой", разрушение которой сопровождается резким подъемом скорости.

В отличие от всех других нитросоединений разложение FOX-7 протекает без образования жидкой фазы. Реакция идет по типу "Твердое  $\rightarrow$  твердое + Газ". Твердый остаток представляет собой порошок с частицами наноразмера, который не проявляет каталитической активности.

Таблица 1. Структурные формулы соединений FOX-7 и I—III

| Соединение | Структурная формула |  |  |  |
|------------|---------------------|--|--|--|
| FOX-7      | $C=C$ $NO_2$        |  |  |  |
|            | $H_2N'$ $NO_2$      |  |  |  |
| I          | NH NO <sub>2</sub>  |  |  |  |
|            | NH NO <sub>2</sub>  |  |  |  |
| II         | NH NO <sub>2</sub>  |  |  |  |
|            | NH NO <sub>2</sub>  |  |  |  |
| TIT        | NH NO <sub>2</sub>  |  |  |  |
| III        | NH NO <sub>2</sub>  |  |  |  |

Экспериментальное исследование разложения соединений **I—III** проводилось в работах [6, 7]. В [6] исследование выполнено методом ДСК в потоке аргона. Максимальное тепловыделение для **I—III** происходит при температурах 207—263°С, т.е. находится в области первого пика разложения FOX-7 (235°С). Однако второй пик тепловыделения у всех трех соединений отсутствует. Можно сделать вывод, что в отличие от FOX-7 разложение его аналогов в потоке аргона протекает в одну ста-

дию. Температура, при которой достигается максимум скорости, уменьшается в ряду

$$I \gg II \approx FOX-7 > III.$$
 (a)

Этот ряд не совпадает с рядом повышения летучести

$$FOX-7 < I < II \approx III.$$
 (b)

Отсюда можно сделать вывод, что вещества отличаются не только летучестью, но и скоростью разложения в газовой фазе. Соединение I является более летучим, чем FOX-7 [7], и в то же время пик тепловыделения у него находится при более высокой температуре, чем у FOX-7. Поэтому надежный вывод, который можно сделать из работы [6], заключается в том, что соединение I в газовой фазе более стойко, чем FOX-7.

В работе [7] кинетика тепловыделения исследована в замкнутых сосудах. Реакция имеет автокаталитический характер с ярко выраженным периодом индукции, длительность которого уменьшается в ряду

$$FOX-7 \gg I > II \approx III.$$
 (c)

Можно отметить, однако, что этот ряд может и не соответствовать порядку изменения стабильности, так как период индукции в значительной степени зависит от скорости каталитического процесса, а не начальной стадии.

Квантовохимический расчет энергии активации для различных каналов распада [6] показал, что для соединений **I—III** наиболее выгодным каналом является изомеризация в нитроновую кислоту:

$$H_{2}N \longrightarrow C - C \longrightarrow C - C = N \rightarrow O + HNO_{3},$$

$$H_{2}N \longrightarrow NO_{2} \longrightarrow H_{2}N \longrightarrow NO_{2} \longrightarrow H_{2}N$$

$$H_{2}N \longrightarrow NO_{2} \longrightarrow H_{2}N \longrightarrow NO_{3},$$

$$(1)$$

т.е. сохраняется механизм, установленный ранее для FOX-7 [3]. Энергия активации, а следовательно, и стабильность уменьшаются в ряду

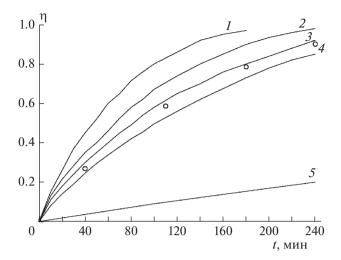
$$I > III > FOX-7 \approx II.$$
 (d)

В данной работе предпринято боле детальное исследование реакций разложения соединений **I—III**. Реакции изучены не только в твердом состоянии, но и в разбавленных растворах инертных растворителей. Ранее было установлено, что общей закономерностью реакций разложения нитроолефинов с аминогруппой в *цис*-положении является независимость скорости реакции разложения от полярности растворителя. Это характерно и для FOX-7 [5].

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в данной работе образцы FOX-7 и аппаратура для манометрических и калориметрических измерений при повышенных давлениях описаны в работах [3, 4]. Вещества синтезированы по методике, описанной в работе [9]

**Разложение в растворе.** Как показано в работах [5, 8], реакции изомеризации амино-нитроолефинов протекают с незначительным изменением дипольного момента, и поэтому их скорость не зависит от полярности среды. В связи с этим разложение соединений I—III было изучено только в одном растворителе, нитробензоле, который отличается высокой стабильностью, инертен к действию  $NO_2$  и хорошо растворяет I—III.

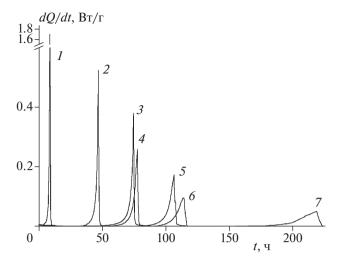


**Рис. 1.** Примеры кинетических кривых разложения соединений **I**, **II** и **III** в растворе нитробензола при концентрации 1.0 мас.% Соединение, температура (°C): I – **II**, 210; 2 – **III**, 210; 3 – **II**, 200; 4 – **III**, 200; 5 – **I**, 220. Кружки соответствуют экспериментальным точкам разложения соединения **I** при 250°C.

Примеры кинетических кривых газовыделения для соединений **I—III** показаны на рис. 1. Видно, что наибольшую скорость разложения имеет соединение **II**, но разница между соединениями **III** и **II** невелика. Разложение **I** идет значительно медленнее, чем разложение соединений **II** и **III**. Соединение **I** имеет при 250°С такую же скорость разложения, как и **II** при 220°С. Все реакции хорошо описываются уравнением 1-го порядка. Кинетические параметры разложения соединений **I—III** в нитробензоле представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены данные для FOX-7, взятые из работы [5].

**Разложение в твердой фазе.** Кинетика разложения соединений **I–III** изучена калориметрическим методом. Первичные кинетические кривые в координатах "скорость тепловыделения — время" при разных температурах для всех трех соединений показаны на рис. 2—4.

Начальная побочная реакция разложения через газовую фазу, отчетливо проявляющаяся в случае FOX-7 [3], заметна также и для соединений



**Рис. 2.** Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении соединения **I.** Температура (°C),  $m/V \cdot 10^3$  (г/см³): I - 210.5, 11.8; 2 - 199.8, 7.3; 3 - 199.8, 3.6; 4 - 197.7, 8.2; 5 - 187.6, 8.3; 6 - 181.2, 8.7; 7 - 175.5, 10.0.

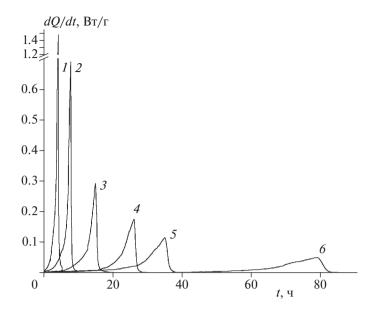
**I–III**. Во всех трех случаях в начале разложения наблюдается тепловыделение, идущее с уменьшающейся скоростью (рис. 5). После окончания этой реакции образец окрашивается в темно-коричневый цвет. Как и у FOX-7, при  $m/V \sim 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> глубина разложения, которая достигается в результате прохождения газофазной реакции, ничтожно мала.

Конденсированные продукты, которые остаются после разложения соединений **I–III**, представляет собой вязкую жидкость черного цвета. На примере соединения **III** было показано, что добавление этого остатка к свежей порции вещества приводит к резкому увеличению скорости разложения (рис. 6), т.е. конечные продукты распада проявляют высокую каталитическую активность.

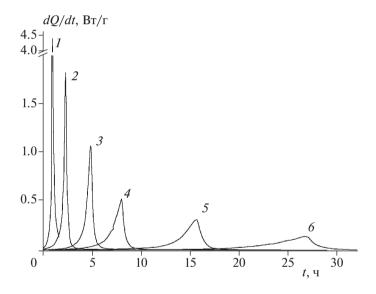
В каждом опыте был определен полный тепловой эффект реакции  $Q_{\infty}$ . После этого кинетические кривые были преобразованы обычным способом к интегральной зависимости  $Q_{\text{тек}}$  (t) и для устранения ошибок, допущенных при определе-

Таблица 2. Кинетические параметры разложения FOX-7 [5] и соединений I—III в растворе и в твердой фазе

|            | _           |                 |                   |              |                 |                   |
|------------|-------------|-----------------|-------------------|--------------|-----------------|-------------------|
| Соединение | ΔT, °C      | E, кДж/моль     | $\log(A, c^{-1})$ | ΔT, °C       | E, кДж/моль     | $\log(A, c^{-1})$ |
|            | нитробензол |                 |                   | твердая фаза |                 |                   |
| FOX-7      | 180-240     | $149.0 \pm 8.4$ | $11.9 \pm 0.9$    | 170-230      | $161.2 \pm 8.4$ | $11.3 \pm 0.9$    |
| I          | 200-220     | $154.5 \pm 5.0$ | $11.3 \pm 0.5$    | 175-210      | $140.6 \pm 1.8$ | $8.7 \pm 0.9$     |
| II         | 180-210     | $130.2 \pm 7.9$ | $10.5 \pm 0.9$    | 160-187      | $136.5 \pm 7.9$ | $10.0 \pm 0.9$    |
| III        | 180-220     | $118.1 \pm 8.8$ | $8.7 \pm 1.0$     | 160-187      | $121.4 \pm 4.6$ | $7.9 \pm 0.5$     |



**Рис. 3.** Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении соединения **II.** Температура (°C),  $m/V \cdot 10^3$  ( $\Gamma/\text{cm}^3$ ): I - 187.2, 8.2; 2 - 181.2, 8.4; 3 - 175.5, 6.3; 4 - 170.6, 9.1; 5 - 166.6, 9.4; 6 - 160.0, 8.6.



**Рис. 4.** Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении соединения **III.** Температура (°C),  $m/V \cdot 10^3$  (г/см³): I - 187.2, 8.9; 2 - 180.6, 8.9; 3 - 175.5, 10.2; 4 - 170.6, 9.5; 5 - 166.2, 5.2; 6 - 160.0, 8.3.

нии m/V, они приведены к виду  $\eta(t)$ , где  $\eta$  — степень разложения, равная отношению текущей теплоты к полному тепловому эффекту реакции:  $\eta = Q_{\text{тек}}/Q_{\infty}$ . Для соединения  $\mathbf{I}$  эти данные приведены на рис. 7. Сравнение кинетических кривых тепловыделения для соединений  $\mathbf{II}$  и  $\mathbf{III}$  приведено на рис. 8. Из рис. 7 и 8 видно, что, в твердой фазе, как и в растворе, наименее стабильным является соединение  $\mathbf{II}$ . При этом различие между соединениями  $\mathbf{III}$  и  $\mathbf{II}$  невелико, и оба этих вещества по стабильности в твердой фазе значительно уступают  $\mathbf{I}$ .

Разложение **I—III** в твердой фазе характеризуется сильным ускорением. Скорость каталитической реакции сильно зависит от величины отношения m/V. В то же время на начальных участках, как видно из рис. 2, на котором приведены результаты опытов при 198 °C и двух значениях m/V, влияния отношения m/V на начальную стадию не наблюдается. Значение констант скорости начальной стадии,  $k_1$ , были определены путем экстраполяции удельной скорости  $d\eta/dt(1-\eta)$  к значению t=0. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 9.

Из сравнения рис. 1 с рис. 7 и 8 следует, что скорость разложения на стадии ускорения в твердой фазе намного превышает скорость реакции в растворе. Константа скорости, описывающая стадию ускорения разложения, например, вещества  $\mathbf{I}$ , в сотни раз больше, чем  $k_1$ . Кроме того, необходимо отметить, что максимум скорости разложения в твердой фазе наблюдается в конце реакции.

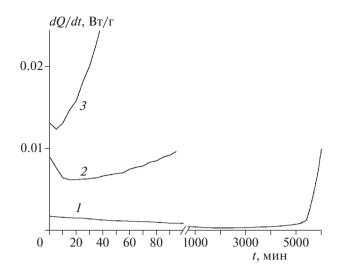
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Независимость  $k_1$  от полярности растворителя позволяет использовать экспериментальные данные, полученные в растворе, для сравнения с квантовохимическими расчетами энергии активации, выполненными для реакции в газовой фазе. Соответствующие данные приведены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что наименьшее экспериментальное значение  $k_1$  имеет соединение **I**. При 200 °C  $k_1$  увеличивается в ряду

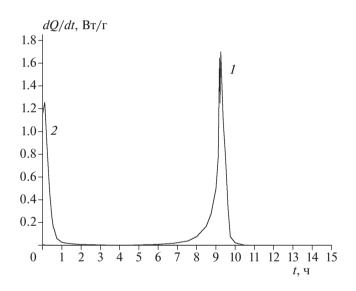
$$I \leq FOX-7 < III \approx II.$$
 (e)

причем между FOX-7 и III различие в значениях  $k_1$  является небольшим. Самое заметное приращение энергии активации и, соответственно, уменьшение скорости наблюдается для соединения I. Такой же вывод следует из рассмотрения расчетных данных работы [6] по энергии активации для реакции переноса атома Н на атом кислорода нитрогруппы, т.е. для реакции (1). Отметим, что ряд (е) не совпадает ни с одним из рядов (а), (c), (d), построенных по данным работ [6, 7]. В то же время последовательность (е), по-видимому, наиболее правильно отражает связь стабильности со строением молекулы. По крайней мере она лучше, чем другие ряды, коррелирует с такой важной структурной характеристикой молекулы, как длины связи  $C=C(l_{C=C})$ .

Реакция (1) представляет собой согласованный процесс, идущий через шестичленное переходное состояние, в котором наряду с образованием новых связей происходит одновременный разрыв связи N-H и  $\pi$ -связи между атомами углерода. Как показано в работах [6, 11], длина, а сле-



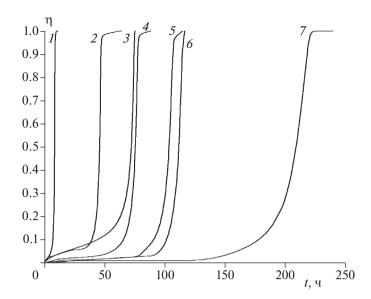
**Рис. 5.** Начальные участки скоростных кривых тепловыделения соединений **I** (*I*), **III** (*2*) и **II** (*3*) при 181.2 °C.



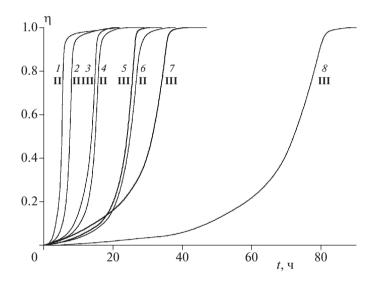
**Рис. 6.** Влияние конечных продуктов на скорость разложения соединения **I** при 210.5 °C: 1- исходное вещество, m=30.7 мг; 2- смесь соединения **I** (11.7 мг) с продуктами разложения (6 мг).

|         | _ | _                                 |
|---------|---|-----------------------------------|
| Таблица | 3 | Спавнение эксперимента с расчетом |
|         |   |                                   |

| Соединение | $E_{ m pacts},$ кДж/моль   | 10 <sup>5</sup> k₁, с <sup>−1</sup><br>при 200°С | $E_{ m pac 	ext{\tiny 4}},$ кДж/моль | Длина связи C=C, Å |                    | Угол поворота            |
|------------|----------------------------|--|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
|            |                            |  |                                      | расчет [7]         | в кристалле        | нитрогрупп,<br>град [11] |
|            | эксперимент в нитробензоле |  | [6]                                  | pae iei [/]        | <i>B</i> RPHOTODIC | трад [11]                |
| FOX-7      | 149.0                      | 2.8  | 131.3                                | 1.4248             | 1.450 [10]         | _                        |
| I          | 154.5                      | 0.17   | 140.3                                | 1.4115             | 1.439 [11]         | 2.0                      |
| II         | 130.2                      | 13.0   | 130.2                                | 1.4401             | 1.473 [11]         | 89.0                     |
| III        | 118.1                      | 4.8  | 136.8                                | 1.4361             | 1.473 [11]         | 79.3                     |



**Рис. 7.** Зависимость глубины реакции  $\eta$  от времени при термическом разложении соединения **I** в твердой фазе. Температура (°C),  $m/V \cdot 10^3$  (г/см<sup>3</sup>): I - 210.5, 11.8; 2 - 199.8, 7.3; 3 - 199.8, 3.6; 4 - 197.7, 8.2; 5 - 187.6, 8.3; 6 - 181.2, 8.7; 7 - 175.5, 10.0.

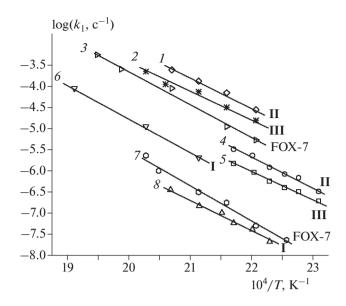


**Рис. 8.** Сравнение кинетических кривых разложения соединений **II** и **III** в твердой фазе при 175.5 (1, 3), 170.6 (2, 5), 166.6 (4, 7) и 160°C (6, 8) при  $m/V = (5 \div 10) \cdot 10^3$  г/см<sup>3</sup>.

довательно, и прочность связи C=C сильно зависят от строения молекул. В свою очередь, уменьшение прочности связи C=C приводит к снижению энергии активации разложения.

Длина связи  $l_{C=C}$  в FOX-7 и его аналогах имеет промежуточное значение между  $l_{C=C}$  в этилене (1.33 Å) и в этане (1.54 Å), т.е. длина связи C=C в этих соединениях близка к полуторной. Причиной удлинения связи C=C является сопряжение (перекрывание) p-орбиталей атомов углерода с неподеленной парой электронов, которая занимает одну из  $sp^3$ -орбиталей атомов азота как в

амино-, так и в нитрогруппе. При этом в аминогруппе  $sp^3$ -орбиталь, несущая неподеленную пару электронов, расположена в вершине тригональной пирамиды и наклонена относительно вертикальной линии p-орбиталей атомов C, что затрудняет взаимодействие электронных орбиталей атомов C и N. При уплощении диазацикла сопряжение между аминогруппой и связью C=C будет усиливаться. В нитрогруппе неподеленная пара электронов образует донорно-акцепторную связь с атомами кислорода. Ее орбиталь охватывает оба атома кислорода и имеет форму диска, лежащего



**Рис. 9.** Аррениусовская зависимость константы скорости начальной стадии разложения соединений **I**, **II**, **III** и FOX-7 в растворе (1, 2, 3, 6) и в твердой фазе (4, 5, 7, 8).

в плоскости нитрогруппы. При перпендикулярном расположении этой плоскости относительно направления p-орбиталей атомов углерода сопряжение  $\pi$ -связи с нитрогруппой невозможно. Для возникновения этого сопряжения необходимо, чтобы произошел разворот плоскостей нитрогрупп относительно друг друга или поворот нитрогрупп относительно связи C=C.

По данным работы [11] в 1,1-дииод-2,2-динитроэтилене, который имеет плоское строение,  $l_{\rm C=C}=1.33~{\rm \AA}$ , т.е. в этом соединении влияние нитрогрупп на  $l_{C=C}$  отсутствует. В соединении I нитрогруппы также практически не выходят из плоскости, перпендикулярной направлению р-орбиталей атомов углерода. Угол ф, определяемый как угол между CNN-плоскостями 1,1- и 2,2-заместителей, равен всего 2°, как и аналогичный угол в дииодпроизводном. Тем не менее из-за сопряжения двойной связи с аминогруппами  $l_{\mathrm{C=C}}$  в  $\mathbf{I}$  значительно увеличена. В соединениях II и III нитрогруппы фиксируются в положениях, которые соответствует увеличению угла ф до 79° и 89°. При таком повороте нитрогрупп, по-видимому, создаются условия для их сопряжения со связью С=С. По сравнению с  $I_{C=C}$  в этих соединениях увеличивается, хотя и не очень сильно. Сам поворот нитрогрупп может быть простимулирован образованием сильных внутримолекулярных водородных связей [12]. Прочность этих связей зависит от расстояния между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода нитрогрупп. Самое большое расстояние между Н и О и, соответственно, самая слабая водородная связь наблюдаются в соединении I [12].

При разложении соединений **I—III** в твердой фазе порядок изменения скорости реакции в их ряду сохраняется таким же, как в растворе. Однако при сравнении этих соединений с FOX-7 наблюдаются значительные различия. Отношение констант  $k_{\text{раств}}/k_{\text{тв}}$  для соединений **I—III** не превышает 10, в то время как для FOX-7 оно равно 100. Скорость разложения **I** в растворе на два порядка ниже, чем в случае с FOX-7, а в твердом состоянии эта разница уменьшается до двух раз. Обычно энергия активация в твердой фазе ( $E_{\text{тв}}$ ) равна или незначительно выше, чем в жидкой ( $E_{\text{ж}}$ ), а в случае **I**, наоборот,  $E_{\text{тв}} < E_{\text{ж}}$ . При этом ошибка эксперимента значительно меньше наблюдаемой разницы в энергиях активации.

Все эти аномалии, проявляющиеся в твердой фазе, связаны с тем, что, в отличие от FOX-7, конденсирующиеся продукты, образующиеся при разложении I—III, являются не твердыми, а жидкими (даже при комнатной температуре) соединениями. Взаимодействуя с этими продуктами, исходные вещества сами переходят в жидкое состояние. Кроме того, жидкие продукты проявляют высокую каталитическую активность.

В соответствии с детальным механизмом реакций, установленным в [3], в продуктах распада соединений I-III должны появляться первичные аминосоединения алифатического ряда. Будучи достаточно сильными основаниями, эти вещества могут взаимодействовать с гем-динитроолефинами с образованием термически неустойчивых молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа, предельной формой которых являются комплексы с переносом заряда. Можно ожидать, таким образом, что катализ разложения соединений I-III имеет кислотно-основную природу. Отсутствие автокатализа в случае FOX-7 связано, скорее всего, с тем, что продуктами его разложения являются твердые высокоплавкие соединения, которые образуют с мелкими кристаллами FOX-7 сыпучие смеси со слабым контактом между частицами.

При разложении твердых соединений **I–III** наблюдается, как и в случае с FOX-7, быстрый побочный процесс сублимации и разложения в газовой фазе. При проведении опытов в запаянных сосудах часть продуктов газофазного разложения конденсируется на поверхности кристаллов и подавляет сублимацию. Тот факт, что эти продукты являются жидкими соединениями, не препятствует быстрому образованию защитной пленки. В результате этого побочная реакция при разложении соединений **I-III** подавляется не менее эффективно, чем в случае FOX-7. По данным работы [6], при исследовании распада соединений I-III в режиме линейного нагрева в потоке аргона торможения первой побочной стадии не наблюдается совсем. Это может быть связано с высокой летучестью низкоплавких продуктов разложения, которые сдуваются потоком аргона с поверхности кристаллов.

Из-за перехода вещества в жидкое состояние и автокаталитического действия продуктов разложение первоначально твердых соединений **I—III** заканчивается намного быстрее, чем это происходит в растворе. При соотношении констант скоростей каталитической и начальной стадий, превышающем два порядка, вклад каталитического распада в скорость реакции может стать заметным на глубине превращения менее 1%, и уже в момент прогрева наблюдаемая скорость разложения может значительно превысить скорость начальной твердофазной реакции. Последнее обстоятельство может быть причиной сравнительно слабого тормозящего эффекта твердой фазы, обнаруженного для соединений **I—III**.

После полного растворения исходного вещества в продуктах кинетика разложения должна подчиняться закономерностям жидкофазных автокаталитических реакций с выгоранием [13]. В этих реакциях концентрация катализатора дополнительно увеличивается из-за уменьшения объема жидкой фазы. Максимум скорости разложения в таких процессах наблюдается в конце реакции, что и наблюдается на опыте для соединений **I—III**.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью известного приема проведения реакции в разбавленном растворе инертного растворителя определены значения констант скорости  $k_1$  и энергии активации первой, некаталитической стадии разложения соединений **I—III**. По механизму разложения эти соединения не отличаются от FOX-7. Константа скорости  $k_1$  растет в ряду  $\mathbf{I} \ll \text{FOX-7} < \mathbf{III} \approx \mathbf{II}$  и коррелирует с увеличением длины связи C=C. Последняя зависит от степени сопряжения двойной связи C=C с амино- и нитрогруппами. Самую большую стабильность имеет соединение  $\mathbf{I}$ , в котором связь C=C является наиболее прочной.

По характеру разложения в твердой фазе соединения **I—III** значительно отличаются от FOX-7.

Продукты разложения **I—III** являются жидкими (даже при комнатной температуре), а не твердыми, как у FOX-7, соединениями. Кроме того, эти продукты сильно катализируют реакцию разложения. Автокатализ проявляется на самых ранних стадиях разложения, что затрудняет измерение истинных констант скоростей разложения в твердой фазе.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках выполнения госзаданий (регистрационные номера AAAA-A19-119101690058-9 и AAAA-A19-119100800130-0).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bellamy A.J.* // Struct Bond. 2007. V. 125. P. 1; https://doi.org/10.1007/430 2006 054
- Ticmanis U., Kaiser M., Pantel G. et al. // Proc. 35th Intern. Annual Conf. ICT. Karlsruhe: ICT, 2004. P. 70/1.
- 3. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. //* Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
- 4. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
- 5. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. С. 48.
- Krisyuk B.E., Zakarov V.V., Chukanov N.V. et al. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. V. 17. № 1. P. 20; https://doi.org/10.22211/cejem/118513
- 7. Volkova N.N., Kazakov A. I., Danilchik A.V. et al. // New Trends Res. Energ. Mater. Proc. 21th Semin. Czech Republic: Univ. Pardubice, 2018. P. 1143.
- Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30.
- 9. Шастин А.В., Корсунский Б.Л., Лодыгина В.П. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 10. С. 1653; https://doi.org/10.1134/S1070427209100115
- 10. *Crawford M.-J., Evans J., Cöbel M. et al.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2007. V. 32. № 6. P. 478; https://doi.org/10.1002/prep.200700240
- 11. *Baum K., Bigelow S.S., Nguyen N. V., et al.* // J. Org. Chem. 1992. V. 57. № 1. P. 235; https://doi.org/10.1021/jo00027a042
- 12. *Крисюк Б.Э.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 3; https://doi.org/10.31857/S0207401X20010057
- 13. Дубовицкий Ф.И., Манелис Г.Б. Мержанов А.Г. // ДАН СССР. 1958. Т. 121. № 6. С. 668.