

Термическое разложение алифатических нитросоединений

Г.М.Назин, Г.Б.Манелис

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., факс (096) 515 – 3588

Систематизированы и обобщены литературные данные по реакциям термического разложения алифатических нитросоединений. Приведены сведения о влиянии строения молекул на скорость и механизм реакций в газовой фазе и рассмотрены структуры переходных состояний в процессах диссоциации связи С–N и элиминирования HNO_2 . Описаны особенности разложения нитросоединений в конденсированном состоянии. Приведены данные по энергии разрыва связи С–N и влиянию на нее электронных, стерических и конформационных эффектов. Библиография — 86 ссылок.

Оглавление

I. Введение	327
II. Разложение в газовой фазе по молекулярному механизму	328
III. Разложение в газовой фазе по радикальному механизму	330
IV. Реакции в конденсированном состоянии	334

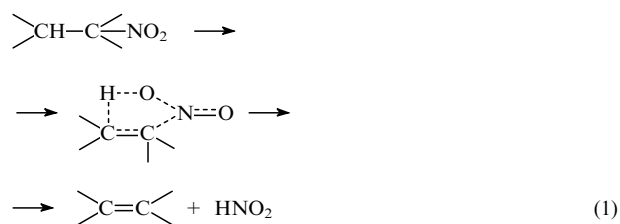
I. Введение

Высокие темпы развития химии алифатических нитросоединений, наблюдавшиеся в последние десятилетия, были связаны в основном с поиском новых взрывчатых веществ и окислителей ракетных топлив. Доминирование этого направления обусловило интенсивное исследование реакций термического разложения как самих высокоэнергетических соединений, так и их многочисленных аналогов и моделей. Изучен термический распад практически всех структурных типов нитросоединений: моно-, *гем*-динитро- и 1,1,1-тринитроалканов, производных пентана, содержащих от 4 до 8 нитрогрупп, непредельных, жирноароматических и α -галогеннитросоединений, а также многочисленных соединений со смешанными функциями, в которых фрагменты С–NO₂ выступают как наиболее реакционноспособные участки молекул. Если в первом (и пока единственном) обзоре на эту тему, вышедшем в 1968 г.,¹ было рассмотрено всего семь соединений, то в настоящее время число изученных объектов превысило 100, причем почти во всех случаях исследования доведены до установления механизма разложения. Это позволяет классифицировать имеющийся материал не только по типам веществ, но и по механизмам реакций. При классификации по механизмам возникают большие реакционные серии, в рамках которых легко прослеживается связь между строением и реакционной способностью и прогнозируется

стабильность новых соединений. Целесообразно также разделять газовую фазу и конденсированное состояние, в котором реакции разложения имеют ряд особенностей.

По совокупности имеющихся данных можно заключить, что в газовой фазе реализуются следующие основные механизмы разложения:

1. Молекулярный, заключающийся в элиминировании HNO_2 через пятичленное переходное состояние;



2. Радикальный, происходящий посредством разрыва связи С–N с образованием свободных радикалов.



По первому механизму при умеренных температурах (до 300°C) разлагаются мононитроалканы, имеющие атом водорода в α -положении, α -галогеннитросоединения типа $\text{RCH}_2\text{CHXNO}_2$ ($\text{X} = \text{Hal}$) и многие α -нитроолефины. У *гем*-динитроалканов, 1,1,1-тринитроалканов, α,α -дигалогенпроизводных RCX_2NO_2 и других нагруженных нитрогруппами соединений из-за пониженной прочности связи С–N распад идет по второму механизму. При достаточно высоких температурах реакция (2) становится преобладающей во всех случаях, поскольку имеет более высокое значение предэкспоненциального множителя в выражении константы скорости, чем у реакции (1).

Г.М.Назин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией реакций в конденсированных системах ИХФЧ РАН. Область научных интересов: механизмы реакций термического разложения и стабилизации органических соединений.

Г.Б.Манелис. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом горения и взрыва того же института. Область научных интересов: кинетика химических реакций в твердой фазе, химическая физика процессов горения и взрыва.

Таблица 1. Характеристики молекулярного распада нитроалканов⁴

Соединение	T, °C	E, кДж·моль ⁻¹	lg A (с ⁻¹)	$\omega_{\text{отн}}$ при 570 К	D(C-N)	Q, ϵ_0 , кДж·моль ⁻¹	
						Q	ϵ_0
Нитроэтан	320–380	188.5	12.24	1.00	237.1	70.3	118.2
1-Нитропропан	320–380	188.1	12.15	1.09	247.2	64.3	123.8
1-Нитробутан	320–380	181.8	11.79	1.47	227.9	67.4	114.4
1-Нитропентан	320–380	181.8	11.82	1.66	—	—	—
1-Нитрогексан	320–380	181.4	11.81	1.79	—	—	—
1-Нитро-2-метилпропан	320–380	182.7	11.65	0.93	—	—	—
1-Нитро-3-метилбутан	320–380	183.9	11.99	1.59	—	—	—
2-Нитропропан	280–340	182.3	12.72	11.7	246.4	81.5	100.8
2-Нитробутан	280–340	181.4	12.70	13.5	251.8	—	—
2-Нитрогексан	280–340	183.1	12.93	15.7	—	—	—
2-Нитро-3-метилбутан	280–320	179.3	12.68	—	—	—	—
2-Нитро-3,3-диметилбутан	280–320	177.2	12.74	36.2	—	—	—
2-Нитро-2-метилпропан	250–320	179.3	13.63	170.0	242.2	84.8	94.5
2-Нитро-2-метилбутан	250–300	173.0	13.30	312.3	—	—	—
2-Нитро-3-метилпропан	250–280	170.5	13.33	363.0	—	—	—
2-Нитро-2,3-диметилбутан	230–280	170.5	13.43	721.0	—	—	—

Примечание. Термодинамические данные для вычисления D и Q взяты из работы¹².

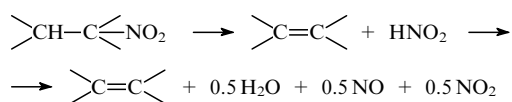
II. Разложение в газовой фазе по молекулярному механизму

1. Мононитроалканы

Газофазный распад мононитроалканов осложняется гетерогенной реакцией на поверхности.^{2,3} Зависимость скорости реакции от отношения площади поверхности к объему сосуда (S/V) является довольно значительной в случае первичных² и практически отсутствует у третичных нитроалканов.³ Соответственно заметный разброс литературных данных, обусловленный неучетом гетерогенных реакций, наблюдается только в случае первичных нитроалканов.¹ «Устранение» гетерогенной реакции достигается расчетом по зависимости наблюдаемой константы скорости (k_n) от параметра S/V.

Характеристики гомогенных газовых реакций приведены в табл. 1.

При разложении нитроалканов образуются соответствующие олефины.^{4–6} В ходе реакции они окисляются, но эти процессы идут неглубоко,³ и во всех случаях конечное газовыделение близко к $2.5 p_0$ (p_0 — начальное давление), т.е. такое же, как для ожидаемого начального процесса.

Таблица 2. Относительный выход (γ) алкена-1 при разложении нитросоединений⁴

Соединение	T, °C	γ , %	
		эксперимент	расчет
2-Нитробутан	250	55	60
	330	56	60
2-Нитрогексан	300	58	60
2-Нитро-3-метилбутан	300	78	75
2-Нитро-2-метилбутан	190	77	75
	250	77	75
3-Нитро-3-метилпентан	250	43	42.8
2-Нитро-2,3-диметилбутан	250	95	85.7

При распаде вторичных и третичных нитроалканов выход алкенов-1 и алкенов-2 близок к статистическому и практически не зависит от температуры (табл. 2). Только в случае 2-нитро-2,3-диметилбутана наблюдается стерическое препятствие образованию алкена-2.

а. Значение предэкспоненциального множителя

Рост скорости при переходе от первичных нитроалканов к третичным в значительной степени обусловлен увеличением предэкспоненциального множителя A. Если учесть изменение статистического фактора реакции σ , который равен удвоенному числу атомов водорода в β -положениях, то в пределах рядов первичных, вторичных, третичных нитроалканов значения $\lg(A/\sigma)$ примерно постоянны и равны в среднем 11.34, 11.80 и 12.35 соответственно. Это различие значений объясняется ступенчатым ростом барьера внутреннего вращения $V_{\text{вн}}$ вокруг связи C-N при α -алкилировании (от <4 для первичных до >40 кДж·моль⁻¹ для третичных нитроалканов). Некоторое влияние на изменение A оказывает и увеличение барьера внутреннего вращения вокруг связи C-C. Потеря этого частично заторможенного вращения обуславливает пониженное (по сравнению с «нормальным» значением A, равным $10^{13.5}$ с⁻¹) значение A/ σ в трет-нитроалкане. Детали расчета A в реакциях элиминирования из первичных нитроалканов приведены в работе⁷.

б. Полярный характер реакции элиминирования HNO₂

Реакция (1) является эндотермической, и ее энергия активации равна

$$E = Q + \epsilon_0,$$

где Q — тепловой эффект реакции, а ϵ_0 — энергия активации обратного процесса присоединения HNO₂ к олефину.

Из табл. 1 видно, что Q и ϵ_0 меняются под влиянием алкильных заместителей в противоположных направлениях, поэтому величина E сохраняется почти постоянной.

α -Метилирование сравнительно слабо влияет на скорость реакции (1) (табл. 3), и по этому признаку элиминирование HNO₂ можно отнести (в терминах Маккола⁹) к слабым квазигетеролитическим процессам. Однако по другому признаку этих реакций, согласно которому скорость элиминирования прямо зависит от степени разделения зарядов в переходном состоянии, реакция (1) может быть отнесена к

Таблица 3. Влияние α -метилирования на относительную скорость элиминирования HX из алкилпроизводных RX (см.⁸)

X	R = <i>i</i> -C ₃ H ₇	R = <i>t</i> -C ₄ H ₉
Cl	223	41000
Br	280	78000
I	100	35000
CH ₃ COO	26	1600
HCOO	20	720
SCN	38	800
NO ₂	12	172
H ₂ C=CHO	13	126
OH	10	38

Примечание. Для R = C₂H₅ относительная скорость равна единице.

сильно полярным, так как по скорости превосходит любые другие реакции этого типа. Несомненно, что высокая электроотрицательность NO₂-группы и большой дипольный момент молекулы нитроалкана (~3.5 D), который почти в 2 раза больше, чем у галогеналканов (~2.0 D), облегчают образование сильно полярного переходного состояния. Низкая поляризуемость связи C—N и одновременно большая электроотрицательность NO₂-группы приводят к тому, что уже в нитроэтаноле эта связь почти максимально поляризована и при дальнейшем изменении строения алкильного остатка состояние этой связи и заряд на нитрогруппе практически не меняются, а следовательно, мало меняется и скорость реакции распада. Степень изменения поляризации связи C—N при α -метилировании можно оценить по относительному увеличению дипольного момента $\Delta\mu$ при переходе от CH₃X к *t*-C₄H₉X. Например, при X = Cl величина $\Delta\mu$ составляет 20%, а при X = NO₂ — только 5%. Аналогично, $\Delta\mu$ мало в ряду спиртов, аминов, сложных эфиров и изоцианатов,⁸ и соответственно скорость α -метилирования этих соединений меняется слабо.

По степени изменения ϵ_0 ($\Delta\epsilon_0$) в реакции присоединения к олефинам различного строения HNO₂ не отличается от других HX (табл. 4), и этот процесс количественно соответствует теоретическим расчетам четырехцентровых реакций по модели полярного переходного состояния, образованного из двух сближенных полуионных пар.¹⁰

Используя ϵ_0 для нитроэтанола, данные по $\Delta\epsilon_0$ для олефинов¹¹ и аддитивные схемы расчета энтальпий образования нитросоединений,¹² можно оценить Q и E реакций элиминирования многих нитроалканов. Взаимной компенсацией Q и ϵ_0 (см. табл. 1) объясняется отсутствие преимущественного направления элиминирования *втор*-нитроалканов.

2. α -Галогеннитроалканы

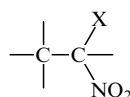
α -Галогенирование нитроалканов приводит к снижению энергии активации и росту скорости реакции (табл. 1 и 5). Однако это снижение невелико (4–12 кДж·моль⁻¹) и только в одном случае (C₂H₅CHClNO₂) достигает 20 кДж·моль⁻¹. В целом же, энергия активации молекулярного распада α -галогеннитроалканов лежит, как и у нитроалканов, в пределах 166–184 кДж·моль⁻¹.

Таблица 5. Характеристики реакций элиминирования HNO₂ из галогеннитроалканов¹³

Соединение	T, °C	E, кДж·моль ⁻¹	lg A (с ⁻¹)	$\omega_{отн}^a$
CH ₃ CHFNO ₂	300–340	184.3	12.62	5.4
C ₂ H ₅ CHClNO ₂	250–300	165.9	12.55	174.0
C ₂ H ₅ CHBrNO ₂	280–320	173.9	12.48	31.6
(CH ₃) ₂ CClNO ₂	240–300	176.8	13.62	24.5
(CH ₃)(C ₂ H ₅)CClNO ₂	250–280	171.8	13.37	36.3
(CH ₃) ₂ CBrNO ₂	250–290	176.8	13.40	14.8
(CH ₃) ₂ CHCl(NO ₂)CH ₃	230–270	167.6	13.20	40.0
(CH ₃) ₂ CHCBr(NO ₂)CH ₃	230–270	165.9	13.19	40.0

^a $\omega_{отн}$ — отношение скорости распада галогеннитроалкана к скорости распада аналогичного незамещенного нитроалкана при температуре, соответствующей $k = 10^{-4}$ с⁻¹ для нитроалкана.

По влиянию на скорость реакции распада галогены располагаются в ряд Cl > Br > F. Такой порядок влияния галогенов можно объяснить в рамках представлений о полярном характере переходного состояния. Индукционное влияние атомов галогенов, приводящее к уменьшению электронной плотности на группе NO₂, должно увеличивать скорость разложения галогеннитроалканов в ряду Br < Cl < F. Наоборот, способность галогенов проявлять положительный мезомерный эффект приводит к уменьшению скорости распада в этом ряду. Мезомерный эффект может выразиться в стабилизации переходного состояния или в подаче электронов к NO₂-группе в основном состоянии.



Следствием наложения этих двух эффектов и является отмеченный выше порядок влияния галогенов. Такой же порядок наблюдается при распаде α -полигалогеналканов.^{8,9,14}

Таблица 4. Абсолютное изменение $\Delta\epsilon_0$ (кДж·моль⁻¹) в реакциях присоединения HX к олефинам⁸

Олефин	Ориентация ^a	Расчет	Эксперимент для HX					
			HCl	HBr	HI	H ₂ O	CH ₃ OH	HNO ₂
C ₂ H ₄	—	0	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₆	M	-17.6	-23.1	-17.2	-19.7	-26.0	—	-17.6
	AM	+1.7	-3.3	-0.8	—	-0.8	—	+5.7
C ₄ H ₈	M	-24.7	-35.2	-31.4	—	—	—	-23.9
	AM	-2.1	-3.3	-3.3	—	—	—	-3.7
<i>i</i> -C ₄ H ₈	M	-50.3	-62.0	-49.4	-42.7	-43.1	-44.0	-23.6

^a Приняты следующие обозначения: M — присоединение по правилу Марковникова, AM — присоединение против правила Марковникова.

Таблица 6. Характеристики молекулярного распада нитроалкенов¹³

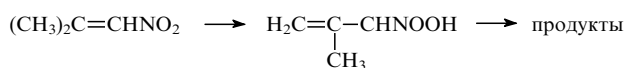
Соединение	T, °C	E, кДж·моль ⁻¹	lg A (с ⁻¹)	ω ₁	ω ₂
CH ₂ =CHNO ₂	340–400	191.9	12.10	1.0	1.3
CH ₃ CH=CHNO ₂	307–360	176.8	11.82	9.2	8.1
C ₂ H ₅ CH=CHNO ₂	290–340	176.0	11.92	13.8	8.3
C ₆ H ₅ CH=CHNO ₂	290–350	176.0	12.04	18.2	—
C ₂ H ₅ C(NO ₂)=CH ₂	323–380	187.3	12.16	2.6	0.25

Примечание. Приняты следующие обозначения: ω₁ — относительная скорость при 350°C; ω₂ — отношение скоростей распада нитроалкена и его насыщенного аналога при температуре, соответствующей значению k = 10⁻⁴ с⁻¹ для нитроалкена.

3. α-Нитроолефины

α-Нитроолефины по скорости и кинетическим параметрам реакций разложения близки к своим насыщенным аналогам (табл. 6). β-Алкилирование влияет на скорость и энергию активации сильнее, чем α-алкилирование. Величина lg(A/σ) для распада нитроалкенов фактически равна таковой для распада втор-нитроалканов. В случае нитроалкенов при образовании циклического переходного состояния теряется внутреннее вращение относительно связи C—N, а в случае нитроалканов — относительно связей C—N и C—C. Следовательно, потенциальный барьер внутреннего вращения нитрогруппы в нитроалкенах выше, чем во втор-нитроалканах.

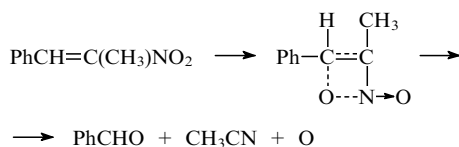
Распад непредельных нитросоединений может протекать и по другим механизмам, но тоже молекулярного типа. На примере 2-метил-3-нитропропена-2 показано,¹⁵ что при вынужденном *cis*-расположении групп NO₂ и CH₃ происходит легкий распад через изомеризацию.



Для этого соединения

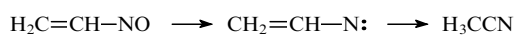
$$k = 10^{11.8} \exp\left(-\frac{151680}{RT}\right).$$

В работе¹⁶ определен состав продуктов разложения PhCH=C(CH₃)NO₂ при 600°C и давлении 10⁻³ Торр. Главными продуктами являются PhCHO и CH₃CN, поэтому можно заключить, что реакция идет по механизму внутри-молекулярного окисления.



Однако для подтверждения такого механизма необходимо дальнейшее исследование этой реакции, прежде всего определение ее кинетических параметров, влияния *r*₀ на состав продуктов и скорость, изучение аналогов нитростирола.

В работе¹⁷ показано, что на горячих (650°C) поверхностях железа и никеля нитроэтилен теряет атом кислорода и переходит в нитрозэтилен. Реакцию проводили при низких давлениях в условиях активации при столкновениях с поверхностью. Именно этим методом впервые получен нитрозэтилен и определена реакция его превращения на поверхности.

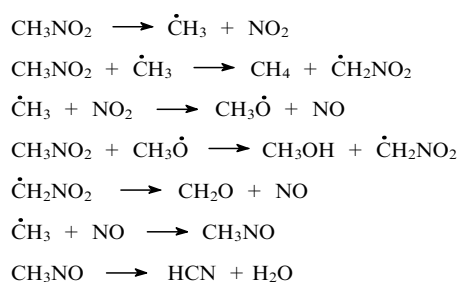


III. Разложение в газовой фазе по радикальному механизму

1. Химический механизм

Реакции распада, первой стадией которых является диссоциация связи C—N, осложняются цепными процессами только в случае моонитросоединений, таких как нитрометан^{18–21} и хлорпикрин.²² Для нитрометана существенное значение имеет также гетерогенный распад на поверхности.¹⁸ Схема, описывающая разложение нитрометана при всех температурах вплоть до температуры воспламенения,^{23–25} включает как минимум 26 реакций. Некоторые реакции, приведенные на схеме 1, имеют кинетическое значение и объясняют образование главных промежуточных (CH₂O, NO, NO₂) и конечных (CH₄, CH₃OH, HCN, H₂O) продуктов при умеренных температурах.

Схема 1



Полинитросоединения, начиная с *gem*-динитроалканов, разлагаются мономолекулярно. Поверхность, давление, примеси, как правило, не оказывают влияния на скорость. Оксид и диоксид азота, образующиеся при распаде, ингибируют все свободно-радикальные процессы. Процессы на поверхности характерны только для веществ типа ди- и тринитрометана, имеющих атом водорода в α-положении.²⁶ Типичные реакции распада полинитросоединений приведены на схеме 2. В основу построения схемы положен состав продуктов разложения 1,1,1-тринитроэтана (табл. 7).²⁷ Все стадии этой схемы, кроме четвертой, соответствуют общепринятым представлениям о реакциях свободных радикалов в среде NO₂ и NO. Четвертая реакция является новой, она наблюдается только у соединений, имеющих, по крайней мере, две нитрогруппы у одного атома углерода. Выход нитрилов растет при добавлении NO. Из RCCl(NO₂)₂ образуется RCN, а не ClCN (см.¹⁴). При добавлении иода к C(NO₂)₄ и ClC(NO₂)₃ в первом случае образуется ICN, во втором — только ClCN (см.²⁸).

Таблица 7. Зависимость выхода продуктов разложения 1,1,1-тринитроэтана от глубины реакции при 170°C (см.²⁷)

Продукт	Глубина реакции, %						
	2	10	20	37	48	86	100 ^a
CH ₃ NO ₂	0.09	0.10	0.13	0.15	0.09	0.16	0.11
CH ₃ CN	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	—
CH ₃ OH	0.02	0.04	0.02	0.05	0.04	0.04	0.01
CH ₃ ONO ₂	0.34	0.24	0.22	0.13	0.12	0.12	0.47
CH ₃ COOCH ₃	—	0.001	0.004	0.008	0.005	0.005	—
CH ₃ COOH	—	0.10	0.13	0.34	0.42	0.52	—
CH ₃ NO	0.20	0.04	0.02	—	—	—	—
CH ₃ ONO	—	Следы	Следы	—	—	—	0.01

^a В избытке NO₂.

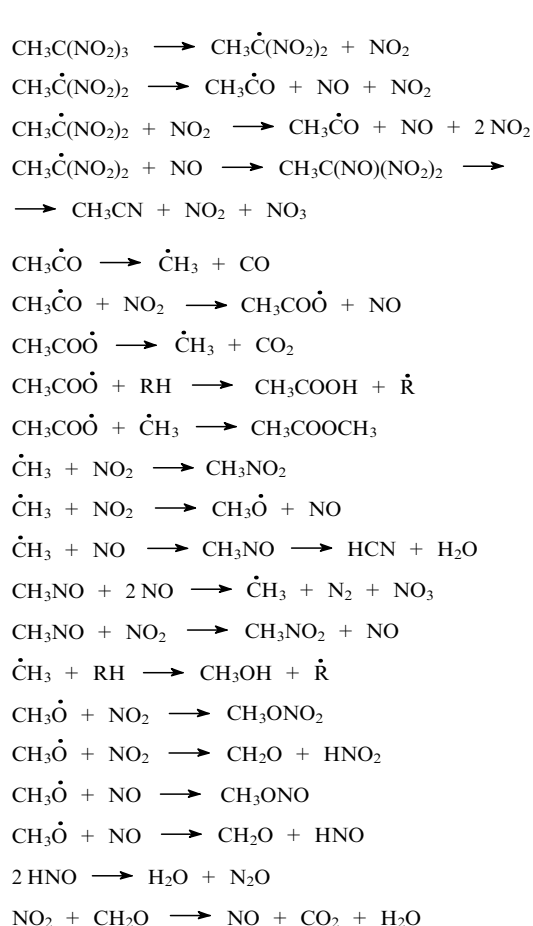


Схема 2

При распаде соединений типа гексанитроэтана с вицинальным расположением нитрогрупп образуются олефины. Так, в работе²⁹ показано, что импульсный вакуумный пиролиз гексанитроэтана дает с высоким выходом тетранитроэтилен. Поскольку кинетические параметры разложения этого соединения соответствуют отрыву NO_2 , а не элиминированию N_2O_4 , следует признать, что олефин образуется в результате вторичной реакции выброса NO_2 из радикала $(\text{NO}_2)_3\text{CC}(\text{NO}_2)_2$. Аналогичным образом можно объяснить отщепление двух молекул NO_2 при разложении 1,2-дифтортетранитроэтана в газовой фазе при низких давлениях³⁰ или другие случаи распада вицинальных динитроалканов.

В статье³¹ прослежены реакции превращения 1-адамантильного радикала, образующегося при радикальном распаде 1-нитроадамантина (600°C).

2. Энергия активации распада и прочность связей C—N в полинитросоединениях

Данные по радикальному распаду нитросоединений приведены в табл. 8. Энергия активации распада определяется прочностью связи C—N, $D(\text{C—N}) = E - RT_{\text{cp}}$ и изменяется в широких пределах. Несомненно, что на значение $D(\text{C—N})$ влияют индукционные, стерические и резонансные эффекты заместителей. Резонансный эффект стабилизирует переходное состояние с плоским радикалом, остающимся после отрыва нитрогруппы. Мезомерным эффектом объясняется резкое снижение $D(\text{C—N})$ при переходе от CH_3NO_2 к PhCH_2NO_2 . Возможно, что с этим же эффектом связано и очень сильное влияние на $D(\text{C—N})$ атома серы из α -положения (соединения 43–50, табл. 8). Стерический эффект объемных α -заместителей заметен по возрастанию скорости в ряду $\text{H} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ в производных метана (соединения 6–10, 14–16, 24–26, табл. 8).

В работе⁷ влияние всех α -заместителей на $D(\text{C—N})$ приписано только стерическому эффекту, что представляется маловероятным. Известно, что в полинитросоединениях происходит взаимная поляризация нитрогрупп. Кроме того, заместители Cl, Br и NO_2 одинаково влияют на прочность связей C—H и C—F, не испытывающих стерических затруднений.⁴⁴ В статье⁴⁵ показано, что на скорость реакции влияют прежде всего электронные заряды на реакционном центре. В однотипной серии соединений без α -стерических эффектов (соединения 1, 2, 17, 27–32, табл. 8) в чистом виде проявляется индукционное влияние, которое выражается в зависимости

$$D(\text{C—N}) = 220 - 15.2 \sigma^* \quad (3)$$

Значения σ^* для заместителей, содержащих нитрогруппы, могут быть рассчитаны по данным работ^{46,47}. Так, для $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, $\text{C}(\text{NO}_2)_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2$ значения σ^* соответственно равны 4.65, 4.54 и 2.93.

Отметим также, что в работе⁴⁸ предложена методика оценки величины энергии активации реакции радикального распада C-нитросоединений, основанная на эмпирической корреляции

$$E = 46.73 + 2.52(\Delta H_{\text{CN}} - 70) + 0.22(\Delta H_{\text{CN}} - 70)^2,$$

где ΔH_{CN} — упрощенная энергетическая характеристика связи C—N,⁴⁹ которая рассчитывается методом MINDO/3 с небольшой затратой машинного времени.

Исследование влияния молекулярного строения на величину $D(\text{C—N})$ показывает, что существуют еще две закономерности. Первая заключается в том, что атом фтора в α -положении действует на связь не как электроотрицательный заместитель, а как нейтральный атом водорода или алкильная группа. Если при замене NO_2 -группы на Cl, Br или I величина $D(\text{C—N})$ снижается последовательно на 2–4 кДж·моль⁻¹, то замена NO_2 на F приводит к повышению $D(\text{C—N})$ на 20 кДж·моль⁻¹. С этим фактом связана повышенная стабильность α -фторнитросоединений. Особое поведение фтора как α -заместителя характерно не только для связи C—N, но и для связей C—H и C—Hal. Эквивалентность водорода и фтора как α -заместителей впервые отмечена в работе⁵⁰ и может быть прослежена по данным справочника⁴⁴.

Вторая закономерность касается проявления эффекта поля (F -эффект, анхимерное участие) у сильно перегруженных нитрогруппами производных пентана (соединения 33–36 и 38–42, табл. 8). В основной конформации этих соединений,⁵¹ которая фиксируется под влиянием стерических напряжений, один из атомов кислорода γ -нитрогруппы сближен с концевым атомом углерода на расстояние ван-дер-ваальсовых радиусов. Это приводит к ослаблению связи C—NO₂ из-за стабилизации радикала, образующегося при отрыве NO₂, электронной плотностью кислорода γ -нитрогруппы. Эффект усиливается при увеличении объема второго γ -заместителя ($\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$).

Исходя из найденных кинетическим методом значений $D(\text{C—N})$, можно определить энтальпии образования свободных нитроалкильных радикалов (табл. 9) и затем $D(\text{C—H})$, $D(\text{C—C})$ или $D(\text{C—Hal})$ (табл. 10) в нитросоединениях. Вычисленные таким образом значения D несколько отличаются от найденных термодимическим методом¹² из закономерностей изменения энтальпий образования соединений и дополняют их. Отметим, что при увеличении числа нитрогрупп $D(\text{C—H})$ возрастает (из-за поляризации связи C—H). При одностороннем нагружении электроотрицательными заместителями $D(\text{C—C})$ растет, при симметричном — резко падает.

Таблица 8. Кинетические характеристики радикального распада алифатических нитросоединений

№	Соединение	T , °C	E , кДж·моль ⁻¹	$\lg(A/\sigma)$ (с ⁻¹)	ΔS^\ddagger , э.е.	Ссылки
1	CH ₃ NO ₂	360–390 620–1200	227.5 245.1	14.34 16.21	4.2 12.72	18 21
2	C ₂ H ₅ NO ₂	490–555	233.1	15.90	15.9	32
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇ NO ₂	600–900	245.1	15.36	8.8	33
4	<i>i</i> -C ₃ H ₇ NO ₂	600–900	226.3	15.38	8.9	33
5	PhCH ₂ NO ₂	380–430	176.4	13.75	1.4	См. ^a
6	Cl ₃ CNO ₂	140–170	156.7	15.35	8.8	22
7	Cl ₂ C(NO ₂) ₂	110–150	143.7	14.96	7.0	34
8	ClC(NO ₂) ₃	120–165	152.5	15.27	8.4	34
9	BrC(NO ₂) ₃	110–160	151.7	15.58	10.0	34
10	IC(NO ₂) ₃	113–150	144.1	14.77	6.1	34
11	FC(NO ₂) ₃	178–236 —	175.6 (178.0)	14.92 (15.20)	6.8 (8.8)	35 —
12	HFC(NO ₂) ₂	244–264 —	203.2 (199.0)	16.38 (15.98)	13.5 (11.4)	26 —
13	F ₂ C(NO ₂) ₂	235–270	198.6	15.88	9.8	35
14	FCIC(NO ₂) ₂	170–214	173.9	15.44	9.0	36
15	FBrC(NO ₂) ₂	170–210	165.5	15.00	7.2	36
16	FIC(NO ₂) ₂	160–197	166.3	15.40	9.0	36
17	HC(NO ₂) ₃	180–200	177.6	15.46	9.3	26
18	C(NO ₂) ₄	86–177	160.1	15.70	10.4	37
19	CH ₃ CH(NO ₂) ₂	197–260	197.4	16.44	13.8	38
20	C ₂ H ₅ CH(NO ₂) ₂	215–265	201.1	16.60	14.5	38
21	C ₃ H ₇ CH(NO ₂) ₂	220–265	201.7	16.70	15.0	38
22	CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₃	175–210 —	211.6 (199.0)	18.20 (16.81)	21.8 (15.5)	39 —
23	CH ₃ CF(NO ₂) ₂	214–262	199.9	16.70	15.0	35
24	CH ₃ CBr(NO ₂) ₂	160–190	169.9	15.84	11.0	14
25	CH ₃ CCl ₂ NO ₂	190–235	178.5	15.22	8.2	14
26	C ₂ H ₅ CCl ₂ NO ₂	200–258	178.9	15.15	7.9	14
27	CH ₃ C(NO ₂) ₃	160–210	181.0	16.70	15.0	40
28	C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₃	160–200	177.2	16.32	13.5	40
29	C ₃ H ₇ C(NO ₂) ₃	160–200 —	182.7 (178.1)	17.22 (16.72)	17.3 (15.00)	40 —
30	FC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₂ F	107–180	176.8	17.4	18.2	35
31	FC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₃	88–140	152.9	16.60	14.5	35
32	(NO ₂) ₃ CC(NO ₂) ₃	90–135	150.0	16.52	14.1	37
33	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CHNO ₂	120–140	148.5	15.08	7.5	41
34	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CFNO ₂	120–140	147.2	15.42	9.1	41
35	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CCINO ₂	120–140	146.2	15.43	9.1	41
36	[(NO ₂) ₃ CCH ₂] ₂ CBrNO ₂	120–140	143.3	15.15	7.7	41
37	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂	150–200	192.7	15.84	11.0	41
38	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CHNO ₂	180–220	172.6	15.00	7.1	41
39	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CFNO ₂	160–200	165.5	14.77	6.1	41
40	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CCINO ₂	160–200	165.5	15.48	9.4	41
41	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ CBrNO ₂	160–200	162.1	15.12	7.7	41
42	[F(NO ₂) ₂ CCH ₂] ₂ C(NO ₂) ₂	130–160	152.1	15.22	8.2	41
43	CH ₃ SC(NO ₂) ₃	50–80	129.0	15.72	10.5	42
44	PhSC(NO ₂) ₃	80–100	194.0	15.52	9.6	42
45	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SC(NO ₂) ₃	75–90	133.2	15.72	10.5	42
46	CH ₃ SC(NO ₂) ₂ CH ₃	120–150	161.3	17.45	18.4	42
47	PhSC(NO ₂) ₂ CH ₃	120–150	160.0	17.70	19.5	42
48	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ SC(NO ₂) ₂ CH ₃	120–135	157.1	17.25	18.2	42
49	CH ₃ SO ₂ C(NO ₂) ₂ CH ₃	160–190	164.7	14.85	6.5	42
50	PhSO ₂ C(NO ₂) ₂ CH ₃	170–195	163.0	14.70	5.8	42
51	ClCH ₂ OCH ₂ C(NO ₂) ₂ F	210–256	196.3	16.50	14.0	43
52	O ₂ NCH ₂ CH ₂ C(NO ₂) ₂ F	200–235	194.0	16.55	14.3	43

Примечание. σ — Статистический фактор реакции, равный числу эквивалентных нитрогрупп. Значения ΔS^\ddagger вычислены для 200°C из соотношения $A = \sigma(ekT/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$. В скобках приведены данные, скорректированные по уравнению (3).

^a Неопубликованные данные авторов.

Таблица 9. Энтальпии образования нитроалкильных радикалов

Радикал R	$D(R-NO_2)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_f^\circ(\dot{R})$, кДж·моль ⁻¹	
		по $D(C-N)$	данные ¹²
CH ₂ NO ₂	230.5	103.5	132.4
CH(NO ₂) ₂	173.9	139.1	157.1
CH ₃ CHNO ₂	193.6	62.0	76.3
C ₂ H ₅ CHNO ₂	197.3	21.4	24.7
(CH ₃) ₂ CNO ₂	199.0	90.9	91.3
CH ₃ C(NO ₂) ₂	177.2	65.8	62.4
C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₂	173.5	44.4	36.7
(NO ₂) ₃ CC(NO ₂) ₂	147.1	276.5	271.1
FC(NO ₂) ₂	174.3	-42.7	-
F ₂ CNO ₂	194.4	-243.0	-
FC(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₂	150.0	30.2	-
ClC(NO ₂) ₂	153.3	160.0	-
BrC(NO ₂) ₂	148.3	120.7	-
C(NO ₂) ₃	140.7	10.9	-

Примечание. Значения ΔH_f° соединений RNO₂, необходимые для расчета $\Delta H_f^\circ(\dot{R})$, взяты из работ^{12, 52, 53}.

Таблица 10. Значения энергий разрыва связей в нитросоединениях (кДж·моль⁻¹)

Связь	По данным табл. 8	По данным работы ¹²
H-CH ₂ NO ₂	375.8	-
H-CH(NO ₂)CH ₃	380.4	395.1
H-CH(NO ₂)C ₂ H ₅	394.7	397.6
H-CH(NO ₂)C ₃ H ₇	383.4	387.2
H-C(NO ₂)(CH ₃) ₂	393.4	396.4
H-CH(NO ₂) ₂	416.9	434.9
H-C(NO ₂) ₂ CH ₃	410.2	411.9
H-C(NO ₂) ₂ C ₂ H ₅	393.9	400.6
H-C(NO ₂) ₂ C ₃ H ₇	405.2	398.0
H-C(NO ₂) ₃	419.4	427.4
F-C(NO ₂) ₃	426.1	-
F-C(NO ₂) ₂ F	474.7	-
F-C(NO ₂) ₂ CH ₃	442.4	-
F-C(NO ₂) ₂ C(NO ₂) ₃	486.9	-
F-C(NO ₂)FC(NO ₂) ₂ F	495.2	-
F-C(NO ₂) ₂ C(NO ₂)F	447.5	-
Cl-C(NO ₂) ₃	306.3	-
Br-C(NO ₂) ₃	221.2	-
I-C(NO ₂) ₃	145.0	-
H ₃ C-CH ₂ NO ₂	348.2	371.2
C ₂ H ₅ -CH ₂ NO ₂	333.5	362.4
C ₃ H ₇ -CH ₂ NO ₂	323.0	352.0
CH ₃ -CH(NO ₂)CH ₃	344.4	354.5
C ₂ H ₅ -CH(NO ₂)CH ₃	329.7	357.4
CH ₃ -CH(NO ₂)C ₂ H ₅	357.0	355.3
CH ₃ -C(NO ₂)(CH ₃) ₂	356.1	357.4
CH ₃ -CH(NO ₂) ₂	384.2	397.6
C ₂ H ₅ -CH(NO ₂) ₂	356.1	381.3
C ₃ H ₇ -CH(NO ₂) ₂	357.4	375.4
C ₄ H ₉ -CH(NO ₂) ₂	348.6	365.5
CH ₃ -C(NO ₂) ₂ CH ₃	363.3	359.5
CH ₃ -C(NO ₂) ₃	395.9	399.7
C ₂ H ₅ -C(NO ₂) ₃	382.1	390.5
C ₄ H ₉ -C(NO ₂) ₃	372.5	380.5
O ₂ NCH ₂ -CH ₂ NO ₂	302.9	360.8
(CH ₃) ₂ (NO ₂)C-C(NO ₂)(CH ₃) ₂	294.1	306.3
CH ₃ (NO ₂) ₂ C-C(NO ₂) ₂ CH ₃	266.5	267.3
CH ₃ (NO ₂) ₂ C-C(NO ₂) ₃	257.7	266.0
(NO ₂) ₃ C(NO ₂) ₂ C-CH ₃	385.1	375.4
(NO ₂) ₃ C-C(NO ₂) ₃	246.8	262.7
F(NO ₂) ₂ C-C(NO ₂) ₂ F	267.3	-
F(NO ₂) ₂ C-C(NO ₂) ₃	244.3	-

3. Закономерности изменения предэкспоненциального множителя

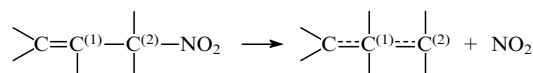
Предэкспоненциальный множитель в выражении константы скорости реакции разрыва связи R₃C-NO₂ достигает больших величин из-за нескольких факторов.⁵⁴ Основными из них являются:

1. Понижение частот деформационных колебаний, ассоциированных со связью C-N. Судя по вторичному кинетическому дейтериевому изотопному эффекту,⁵⁵ частота деформационного колебания, переходящего во внеплоскостное колебание радикала R₃C, уменьшается в 2 раза. Вдвое понижаются частоты двух маятниковых колебаний группы R₃C и аналогичных колебаний группы NO₂.

2. Освобождение внутреннего вращения относительно связи C-N. Максимальный вклад в энтропию активации ΔS^\ddagger от этого фактора равен 3 э.е. (0.6 lg A).

3. Понижение частот крутильных колебаний (вплоть до свободного вращения) групп R, соседних с реакционным центром. В случае нитросоединений в качестве R могут выступать алкильные группы и NO₂. Эффект соседних групп может быть очень большим, но ранее он никогда не наблюдался.

4. В непредельных и жирноароматических соединениях возможен отрицательный эффект соседних групп из-за сопряжения двойной связи со свободной валентностью на реакционном центре. Так, в реакции



связь C⁽¹⁾-C⁽²⁾ в переходном состоянии будет иметь порядок 1.5, вследствие чего частота крутильного колебания увеличится и ΔS^\ddagger уменьшится.

В случае нитрометана, для которого барьер внутреннего вращения $V_{\text{вн}}$ очень мал,⁵⁶ факторы 2-4 не играют роли, и небольшой рост ΔS^\ddagger по сравнению с нормальным значением $\Delta S^\ddagger = 0$ обусловлен только первой причиной. Уменьшение частот одного несимметричного деформационного колебания (1482 см⁻¹) и четырех маятниковых колебаний (1087, 1100, 605 и 477 см⁻¹)⁵⁷ в 2-2.5 раза приводит к увеличению ΔS^\ddagger на 6 э.е., что соответствует опытному значению.¹⁸

Детальный расчет по теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса предэкспоненциального множителя реакций разложения CH₃NO₂, HC(NO₂)₃, F₂C(NO₂)₂, HFC(NO₂) и CH₃CF(NO₂)₂ выполнен квантовохимическим методом MINDO/3 в работе⁵⁸. Наилучшее соответствие с экспериментом достигнуто в рамках модели полужесткого активированного комплекса с критической длиной связи C-N, равной 2.45 Å.

Введение в молекулу нитрометана атомов галогенов или NO₂ приводит к росту $V_{\text{вн}}$ и увеличению ΔS^\ddagger еще на 2 э.е.

Положительный эффект соседних групп проявляется незначительно для NO₂-группы (соединения 11-13, 17, 18, табл. 8) и очень сильно — для алкильных заместителей (соединения 19-23, 27-29, табл. 8). Данные ЯМР свидетельствуют о сильной заторможенности вращения вокруг связи C-C в 1,1,1-тринитроэтаноле.⁵⁹ При разложении этого соединения наблюдается β-дейтериевый изотопный эффект,⁵⁵ что указывает на изменение частот колебаний группы CH₃ в переходном состоянии.

Положительного эффекта соседних NO₂- и алкильных групп нет в соединениях, имеющих в α-положении большие атомы хлора, брома, иода (соединения 24-26, табл. 8), которые препятствуют вращению групп не только в исходной тетраэдрической форме, но и в плоской структуре радикала R₃C. Как уже отмечалось, стерические факторы влияют в этих соединениях и на величину $D(C-N)$.

Таблица 11. Конкуренция радикального и молекулярного механизмов разложения

Соединение	Радикальный распад				Молекулярный распад				$T_{\text{равн}}$, °C
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
CH ₃ CH ₂ NO ₂	—	—	233	15.9	—	—	189	12.2	340
(CH ₃) ₂ CHNO ₂	238	15.0	—	—	—	—	182	12.7	1000
(CH ₃) ₃ CNO ₂	234	15.2	—	—	—	—	179	13.6	1500
CH ₃ CH(NO ₂) ₂	—	—	197	16.7	176	13.0	—	—	80
C ₂ H ₅ CH(NO ₂) ₂	—	—	201	16.9	176	12.8	—	—	50
C ₂ H ₅ CHCINO ₂	200	15.0	—	—	—	—	165	12.5	550
CH ₃ CHFNO ₂	239	14.8	—	—	—	—	184	12.6	960
CH ₃ CF(NO ₂) ₂	—	—	200	17.0	172	13.0	—	—	100
C ₂ H ₅ C(NO ₂) ₃	—	—	177	16.8	168	13.5	—	—	—130
CH ₃ CCl ₂ NO ₂	—	—	179	15.1	163	13.2	—	—	160
CH ₃ CBr ₂ NO ₂	178	15.2	—	—	167	13.2	—	—	10
CH ₃ CF ₂ NO ₂	239	14.8	—	—	176	12.2	—	—	1000
CH ₂ =CHNO ₂	272	14.5	—	—	—	—	191	12.1	1600

Примечание. Приняты следующие обозначения: I, III — E , кДж·моль⁻¹, II, IV — $\lg A$ (с⁻¹); I, II — расчетные значения, III, IV — экспериментальные.

У PhCH₂NO₂ значение ΔS^\ddagger меньше, чем у CH₃NO₂, из-за отрицательного эффекта Ph-группы.

4. Конкуренция радикального и молекулярного механизмов

Описанные выше количественные закономерности позволяют предсказать характеристики разных путей распада и найти температуру $T_{\text{равн}}$, при которой скорости элиминирования HNO₂ и разрыва связи C—N будут равны. Выше этой температуры будет преобладать радикальный распад. Данные для типичных соединений приведены в табл. 11. Приближенные оценки $T_{\text{равн}}$ для некоторых моно- и динитросоединений сделаны также в работе⁶⁰.

5. Нитро-нитритная перегруппировка

Кроме описанных выше процессов, идущих при газофазном превращении нитроалканов,^{15,16} на протяжении нескольких лет активно обсуждалась возможность нитро-нитритной перегруппировки (ННП) как альтернативы радикальному распаду. Так, при исследовании⁶¹ разложения нитрометана в молекулярном пучке при лазерном нагреве (1078 см⁻¹) наблюдали образование CH₂O, который мог быть продуктом ННП. Скорость перегруппировки составила 60% от скорости разрыва связи C—N, а ее энергия активации (233 кДж·моль⁻¹) оказалась близкой к энергии разрыва связи C—N. Первый теоретический расчет методом MINDO/3 (см.⁶²) дал для ННП значение энергии активации, равное 188 кДж·моль⁻¹. Однако более поздние и строгие расчеты⁶³ не подтвердили этот результат и свидетельствуют о том, что энергия активации ННП на 40 кДж·моль⁻¹ выше, чем энергия разрыва связи C—N.

В принципе, ННП может осуществляться реально, но не как кинетически самостоятельный процесс, а как реакция, сопровождающая разрыв связи C—N. Это возможно в том случае, когда распад идет через свободное переходное состояние,⁶⁴ в котором разделяющиеся фрагменты R и NO₂ удалены друг от друга на значительное расстояние и совершают свободное трехмерное вращение. В этом состоянии и может происходить рекомбинация R с NO₂ через атом кислорода с одновременным отрывом NO. Возникающее при этом свободное переходное состояние аналогично образующемуся при распаде нитробензола и его производных ($D(C-N) > 288$ кДж·моль⁻¹), для которых, кстати, и наблюдается ННП.⁶⁵ В случае алифатических нитросоединений разложение всегда идет через полужесткое переходное состояние (о чем свидетельствуют константы рекомбинации

алкильных радикалов с NO₂),⁶⁶ и для них перегруппировка маловероятна даже как побочный процесс, сопровождающий разрыв связи C—N. Экспериментальное решение вопроса о наличии ННП можно получить при исследовании распада CH₃NO₂ в присутствии N¹⁸O₂ (в среде доноров водорода RH) по зависимости соотношения CH₃OH/CH₃¹⁸OH от концентрации N¹⁸O₂.

IV. Реакции в конденсированном состоянии

Мононитро- и галогеннитроалканы, имеющие атом водорода в α -положении, динитросоединения с терминальными группами CH(NO₂)₂ и нитроформ разлагаются в жидком состоянии значительно быстрее, чем в парах, по-видимому, из-за изомеризации в нитроновые кислоты или из-за ионизации и автопротолиза. Например, жидкий нитроформ разлагается с заметной скоростью при 80°C, в то время как в парах реакция начинается только при 180°C. Жидкофазные реакции подвержены довольно сильному автокатализу с помощью NO и NO₂. Возможна их стабилизация при подкислении, препятствующем образованию аци-форм и ионизации.

Влияние аци-формы на разложение и детонационную способность жидких нитросоединений убедительно показано на примерах нитрометана и нитроэтана.⁶⁷ Характерной чертой этих соединений является сокращение критического диаметра детонации под влиянием малых добавок оснований (диметилентриамин, пиридин), высокого давления, сдвигающего равновесие в сторону образования аци-формы (молярный объем которой на 15% меньше, чем у кето-формы), и УФ-облучения, под действием которого также происходит изомеризация. При давлении 10 кбар наблюдается сильный изотопный эффект распада CD₃NO₂ (см.⁶⁸).

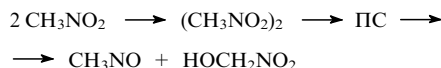
Для жидкого нитрометана определены формально-кинетические закономерности и получено выражение для скорости распада этого соединения при максимальном заполнении сосуда веществом

$$\frac{d\eta}{dt} = 10^{12.42} \exp\left(-\frac{173900}{RT}\right)(1-\eta) + 10^{3.64} \exp\left(-\frac{62850}{RT}\right)(1-\eta)\eta^2$$

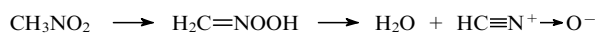
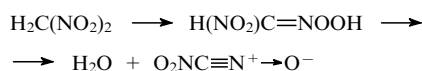
Еще более низкую энергию активации (136 кДж·моль⁻¹) наблюдали для реакции первого порядка разложения нитрометана в жидкой фазе при давлениях 40–50 кбар и темпера-

турах порядка 140°C (см.⁷⁰). В этой же работе обнаружено, что при низких давлениях и температурах ниже 120°C распад нитрометана подчиняется уравнению второго порядка.

Для объяснения снижения энергии активации распада нитрометана в жидком состоянии по сравнению с газовой фазой предложен^{69,70} бимолекулярный механизм распада, который был обоснован квантовохимическими расчетами.



Энтальпии образования димера и переходного состояния (ПС) оказались равными -88.4 и 89.7 кДж·моль⁻¹ соответственно.⁶⁹ Таким образом, вычисленное значение энергии активации (178 кДж·моль⁻¹) совпало с экспериментальной величиной. Возможно, однако, что это всего лишь совпадение. Снижение энергии активации в жидкой фазе легко может быть объяснено и разложением нитрометана через аци-форму и автопротолиз, а не через перенос кислорода. Отметим, что расчет, выполненный в работе⁶⁹, относится к свободным молекулам и никак не учитывает специфику конденсированного состояния. В газовой же фазе бимолекулярное взаимодействие отсутствует. По-видимому, прояснить вопрос о механизме распада нитрометана можно, как указывают авторы работы⁶⁹, путем детального изучения кинетики разложения нитрометана в растворах. Для идентификации реакций, связанных с изомеризацией нитроалканов, желательно иметь сведения о превращениях нитроновых кислот. К сожалению, кинетика и механизм этих реакций до сих пор не исследованы. Известно, что эти вещества являются нестабильными.^{71,72} Для нитроалканов, имеющих два атома водорода в α -положении, на основании квантовохимических оценок предложено⁷ отщепление воды.



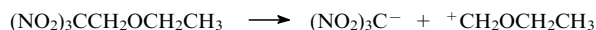
Для нитроновых кислот типа $\text{ArCH}=\text{NOOH}$ допускается превращение в ArCHO и $\text{ArCH}=\text{NOH}$ (см.⁷³).

Через аци-форму протекает, по-видимому, разложение нитрометана в газовой фазе при больших давлениях и температурах 400–860°C,⁷⁴ т.е. в надкритических условиях. При плотности паров 0.6 г·см⁻³ объем активации равен $-25 \div -15$ см³·моль⁻¹, т.е. имеет то же значение, что и для изомеризации.

Ионный механизм разложения обнаружен^{75,76} для соединений, содержащих тринитрометильную группу в структурах типа $\text{ROCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$. Анализ значений объемов газовой выделение (см³·г⁻¹) за 48 ч при 100°C, приведенный в работе⁷, показывает, что такие соединения резко отличаются по стабильности от своих $\text{RCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ -аналогов.

$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	0.5
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	> 25
$(\text{CN})(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	$\gg 25$
$(\text{CN})(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$	> 25
$(\text{CN})(\text{NO}_2)_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OAc})_2$	$\gg 25$
$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{NH}]_2\text{C}=\text{O}$	0.8
$[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{NH}]_2\text{C}=\text{O}$	> 25 (5 ч, 90°C)
$(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{OAc})\text{CH}_3$	19 (20 мин, 100°C)

Для них предложена следующая реакция:



Разветвление на β -углеродном атоме также стабилизирует положительный заряд и способствует гетеролитическому расщеплению связи C—C.

Можно ожидать, что для полинитросоединений, имеющих удаленные заместители и не содержащих α -атома водорода, разложение в жидкой фазе будет идти с такими же скоростями, как в парах. Прямые измерения сделаны для $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, $\text{IC}(\text{NO}_2)_3$ и $\text{MeC}(\text{NO}_2)_3$ (см.⁷⁷). Энергии активации и скорости распада для них в жидкой и газовой фазах практически совпадают с газофазными параметрами. В табл. 12 приведены данные по разложению некоторых нитросоединений в растворах.^{78,79} Распад всех приведенных в таблице соединений за исключением гексанитроэтана практически не отличается от их распада в газовой фазе и не зависит от природы растворителя. В случае гексанитроэтана такая зависимость проявляется. Можно предположить, что будучи сильнейшим акцептором, гексанитроэтан способен испытывать воздействие даже слабых доноров из-за образования комплексов с переносом заряда.

В работах^{80,81} сделана попытка прямого определения влияния сольватации и других межмолекулярных взаимодействий на энергию активации мономолекулярных реакций диссоциации связей с помощью метода ИК-спектроскопии. Методика основана на использовании соотношения

$$E = \frac{c\hbar\omega_0^2}{4(\chi_{11})},$$

где ω_0 — частота колебания связи, а χ_{11} — коэффициент ангармоничности колебания, в котором эта связь участвует с достаточно большим весом (валентное колебание C—N связи с $\omega_0 = 920$ см⁻¹ в нитрометане). В эксперименте с нитрометаном получены следующие значения E : для жидкого состояния — 211, для раствора в CCl_4 — 193 и для твердой фазы (опыты при -173°C) — 377 кДж·моль⁻¹. По-видимому, этот метод нуждается в более строгом обосновании и проверке.

Влияние комплексобразования, механизм разложения нитроновых кислот и кинетическое изучение предложенных гетеролитических реакций — это, по-видимому, не все проблемы, которые надо исследовать для понимания сущности жидкофазного разложения нитросоединений. Новые аспекты

Таблица 12. Характеристики процесса разложения полинитросоединений в растворах^{78,79}

Соединение	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$E,$ кДж·моль ⁻¹	$\lg A$ (с ⁻¹)	$\omega_{\text{отн}}$ при 85°C
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	Четыреххлористый углерод	85–150	166.3	16.7	1
	Фреон-114В	120–135	173.0	17.7	—
	Фреон-113	100–135	166.7	16.8	—
$\text{ClC}(\text{NO}_2)_3$	Четыреххлористый углерод	85–146	159.9	16.5	8.5
		85–131	155.9	16.6	17
$\text{BrC}(\text{NO}_2)_3$	»	85–131	155.9	16.6	17
$\text{ClC}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$	Фреон-113	45–85	129.9	16.6	$1.8 \cdot 10^6$
$\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Четыреххлористый углерод	70–120	158.3	18.6	860
	Гептан	70–120	119.3	13.0	3296
	Циклогексан	70–120	88.0	9.1	6593

могут появиться при исследовании соединений со смешанными функциями, в которых ди- и тринитрометильные группы являются наиболее реакционноспособными частями молекул. Такие исследования уже проводятся.^{82–85} Так, в работе⁸² описаны процессы выделения газообразных продуктов при быстром (до 200 К · с⁻¹) нагревании соединений (NO₂)₃CCH₂N(NO₂)CH₂C(NO₂)₃, [(NO₂)₃CCH₂N(NO₂)CH₂]₂ и Cl(NO₂)₂CCH₂N(NO₂)CH₂C(NO₂)₂Cl. Для первых двух веществ несомненным является первичное разрушение тринитрометильной группы.

Введение нитраминных, азидных или нитратных групп в молекулы нитроалканов приводит к повышению температур плавления и усилению взрывчатых свойств соединений. Сопоставляя кинетические характеристики распада монофункциональных соединений можно заключить, что при отсутствии взаимного влияния тринитрометильная группа всегда будет иметь более высокую скорость разложения, чем такие активные группы, как —CH₂N(NO₂)CH₂—, —CH₂ONO₂ и —CH₂N₃. Наоборот, фтординитрометильная группа будет стабильнее этих фрагментов. В этот прогноз существенную поправку могут внести внутримолекулярные взаимодействия и твердая фаза. В ряду нитроалканов распад в твердом состоянии изучен только для одного соединения — гексанитроэтана,⁷⁹ имеющего температуру плавления 135°C и легко измеримые скорости разложения в твердом состоянии. Кристаллы этого вещества находятся в пластическом состоянии, и кристаллическая решетка слабо тормозит распад: скорость в твердом состоянии в 5–7 раз меньше, чем в парах.⁷⁹ У соединений с высокими температурами плавления и сильными межмолекулярными взаимодействиями эффект твердой фазы может быть более значительным,⁸⁶ причем кристаллическая решетка может по-разному влиять на распад различных групп. В этом случае удобными моделями для экспериментальных исследований могут служить полинитросоединения смешанного типа.

Литература

- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Успехи химии*, **37**, 1443 (1968)
- В.В.Дубихин, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1412 (1971)
- В.В.Дубихин, Д.Н.Соколов, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1416 (1971)
- В.В.Дубихин, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1554 (1971)
- D.J.Waddington, M.A.Warriss. *J. Phys. Chem.*, **75**, 2427 (1971)
- C.D.Weis, G.R.Newkome. *J. Org. Chem.*, **55**, 5801 (1990)
- G.M.Khrapkovskiy, Yu.I.Rubtsov, V.A.Rafeev, G.N. Marchenko, G.B.Manelis. In *Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar. V.1*. Beiying Inst. of Technology Press, Beiying, 1991. P. 424
- В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1345 (1974)
- А.Маккол. В кн. *Теоретическая органическая химия*. (Под ред. Р.Х.Фрейдлиной). Изд-во иностр. лит., Москва, 1963. С.289
- S.W.Benson, G.R.Naugen. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3336 (1966)
- G.R.Naugen, S.W.Benson. *Int. J. Chem. Kinet.*, 235 (1970)
- Ю.А.Лебедев, Е.А.Мирошниченко, Ю.К.Кнобель. *Термохимия нитросоединений*. Наука, Москва, 1970
- В.В.Дубихин, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 923 (1974)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1239 (1971)
- В.Г.Матвеев, В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Кинетика и катализ*, **17**, 280 (1976)
- Т.Н.Kinstle, J.G.Stam. *J. Org. Chem.*, **35**, 1771 (1970)
- H.Egsgaard, L.Carisen. *J. Chem. Res. (S)*, 18 (1987)
- В.В.Дубихин, Г.М.Назин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1339 (1971)
- G.G.Crawforth, D.J.Waddington. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1334 (1969)
- А.А.Борисов, С.М.Когарко, Г.И.Скачков. *Кинетика и катализ*, 589 (1966)
- K.Glenzer, J.Troe. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2884 (1972)
- В.В.Дубихин, Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1338 (1971)
- A.R.Perche, J.C.Tricot, M.Lucquim. *J. Chem. Res. (S)*, 116 (1979)
- A.R.Perche, J.C.Tricot, M.Lucquim. *J. Chem. Res. (S)*, 304 (1979)
- A.Perche, M.Lucquim. *J. Chem. Res. (S)*, 306 (1979)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1035 (1969)
- Г.М.Назин, Г.Н.Нечипоренко, Д.Н.Соколов, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 315 (1968)
- G.M.Nazin, G.B.Manelis, G.N.Nechiporenko, F.I.Dubovitsky. *Combust. Flame*, **12**, 102 (1968)
- K.Baum, D.Tzeng. *J. Org. Chem.*, **50**, 2736 (1985)
- K.Baum, T.G.Archibald, D.Tzeng, R.Gilardi, J.L.Flippen-Ander-son, C.Georee. *J. Org. Chem.*, **56**, 537 (1991)
- A.I.Feinstein, E.K.Fields. *J. Org. Chem.*, **36**, 996 (1971)
- K.Glanzer, J.Troe. *Helv. Chim. Acta*, **56**, 577 (1973)
- K.Glanzer, J.Troe. *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1691 (1973)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Докл. АН СССР*, **177**, 1387 (1967)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2631 (1968)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2801 (1968)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Докл. АН СССР*, **177**, 1128 (1967)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2629 (1968)
- J.M.Flournoy. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1107 (1962)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 389 (1968)
- В.Н.Гребенников, В.В.Прокудин, Г.М.Назин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2822 (1984)
- В.Н.Гребенников, В.И.Ерашко, Г.М.Назин, А.В.Султанов, С.А.Шевелев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 310 (1977)
- В.Н.Гребенников, Г.М.Назин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1635 (1978)
- Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. В кн. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник*. Наука, Москва, 1974. С.64
- Ю.Ю.Никишев, И.Ш.Сайфуллин, И.Ф.Фаляхов. *Кинетика и катализ*, **32**, 749 (1991)
- В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 989 (1962)
- В.А.Пальм. *Успехи химии*, **30**, 1069 (1961)
- В.А.Шляпочников, К.И.Резчикова, В.Н.Солкан, С.В.Захаркинская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1420 (1983)
- В.А.Шляпочников, К.И.Резчикова, В.Н.Солкан, С.В.Захаркинская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2399 (1982)
- В.И.Веденев, А.П.Пурмаль. *Журн. физ. химии*, **32**, 1472 (1958)
- Н.Г.Юнда, И.Ю.Козырева, Г.В.Лагодзинская, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1772 (1983)
- В.И.Пепекин, Ю.А.Лебедев, А.Я.Апин. *Докл. АН СССР*, **208**, 153 (1973)
- G.A.Carpenter, M.F.Zimmer, E.E.Boroody, R.A.Robb. *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 553 (1970)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 811 (1972)
- Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2627 (1969)
- Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Мир, Москва, 1971
- D.C.Smith, G.Y.Ran, J.R.Nielsen. *J. Chem. Phys.*, **18**, 706 (1950)
- К.И.Резчикова, В.Н.Солкан, С.Л.Кузнецов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 339 (1990)
- А.В.Киссенях, С.А.Шевелев, А.А.Файнзильберг. В кн. *Радиоспектроскопические и квантовомеханические методы в структурных исследованиях*. (Под ред. Л.А.Блюменфельда). Наука, Москва, 1967. С.194
- R.Shaw. *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 261 (1973)
- A.M.Wodtke, E.J.Hintsa, Y.T.Lee. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3549 (1986)
- M.J.S.Deuar, P.Pitchie, J.Alster. *J. Org. Chem.*, **50**, 1031 (1985)

63. M.L.McKee. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7365 (1989)
64. В.М.Рисе, D.L.Thompson. *J. Chem. Phys.*, **93**, 7986 (1990)
65. Б.Л.Корсунский, Г.М.Назин, В.Р.Степанов, А.А.Федотов. *Кинетика и катализ*, **34**, 775 (1993)
66. Г.М.Назин. *Успехи химии*, **41**, 1537 (1972)
67. R.Engelke, W.L.Earl, C.M.Rohlfing. *Int. J. Chim. Kinet.*, **18**, 1205 (1986)
68. R.Shaw, P.S.Decarli, D.S.Ross, E.L.Lee, S.D.Stromberg. *Combust. Flame*, **50**, 123 (1983)
69. Г.М.Храпковский, П.Н.Столяров, В.П.Дорожкин, Е.А.Ермаков, А.М.Розин, Г.М.Марченко. *Хим. физика*, **9**, 648 (1990)
70. G.J.Piermarini, S.Block, P.J.Miller. *J. Phys. Chem.*, **93**, 457 (1989)
71. E.V.Hadge. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2341 (1951)
72. А.Т.Нильсен. В кн. *Химия нитро- и нитрозосоединений. Т. 1.* (Под ред. Г.Фойера и С.С.Новикова). Мир, Москва, 1972. С. 284
73. C.F.Allen, G.P.Harr. *Can. J. Chem.*, **42**, 650 (1964)
74. K.R.Brower. *J. Org. Chem.*, **53**, 3776 (1988)
75. H.G.Adolph. *Combust. Flame*, **70**, 343 (1987)
76. Т.В.Брилл, R.Subramanan. *Combust. Flame*, **80**, 150 (1990)
77. Г.М.Назин, Г.Б.Манелис, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2628 (1968)
78. Н.Р.Marshall, F.G.Borgardt, P.Noble, jr. *J. Phys. Chem.*, **69**, 25 (1965)
79. Н.Р.Marshall, F.G.Borgardt, P.Noble, jr. *J. Phys. Chem.*, **72**, 1513 (1968)
80. Н.В.Чуканов, Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, О.В.Ананьина. *Докл. АН СССР*, **265**, 1445 (1982)
81. Н.В.Чуканов, Б.Л.Корсунский, Ф.И.Дубовицкий, О.В.Ананьина. *Докл. АН СССР*, **277**, 1181 (1984)
82. R.Subramanian, Т.В.Брилл. *Propellants, Explos.*, **15**, 187 (1990)
83. Y.Oyumi, Т.В.Брилл, A.L.Rheingold. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4824 (1985)
84. Y.Oyumi, Т.В.Брилл. *Combust. Flame*, **62**, 225 (1985)
85. Y.Oyumi, Т.В.Брилл. *Combust. Flame*, **68**, 209 (1987)
86. Ю.М.Буров, Г.Б.Манелис, Г.М.Назин. *Докл. АН СССР*, **275**, 1142 (1984)

THERMAL DECOMPOSITION OF ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS

G.M.Nazin, G.B.Manelis

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588*

The review covers in systematic form the literature data on the thermal decomposition of aliphatic nitrocompounds amassed over the past 25 years. Molecular structure effects on the rate and mechanism of gas phase reactions, transition state structures of bond dissociation and HNO₂ elimination, the main features of decomposition in condensed phase, the data on C—N bond energy and its dependence from electronic, steric and conformational effects are considered.

Bibliography — 86 references.

Received 8th February 1994