

УДК 544.431.7+547.332

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 6. ПЕРИОД ИНДУКЦИИ НА РАННИХ СТАДИЯХ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. Г. М. Назин, А. И. Казаков*, А. В. Набатова, Н. Н. Волкова, Г. В. Шилов

ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 09.07.2023;

после доработки 27.11.2023;

принята в печать 20.12.2023

Гравиметрическим методом изучена кинетика термического разложения соединения FOX-7 при температуре 155 °С в полуоткрытой системе в атмосфере воздуха и степени заполнения сосуда веществом в интервале 0.03–0.72 г/см³. Обнаружено, что при максимальном отношении m/V на ранних стадиях реакции наблюдается период индукции, во время которого скорость потери массы образца в десятки раз меньше скорости разложения FOX-7 в твердой фазе. С уменьшением m/V период индукции сокращается и при $m/V = 0.04$ г/см³ исчезает совсем. Установлено, что появление периода индукции связано с тем, что нитроновая кислота, которая является единственным продуктом первой стадии разложения FOX-7, хорошо адсорбируется на поверхности кристаллов FOX-7, при этом практически полностью теряя свою реакционную способность. Найдено, что до окончания процесса адсорбции распад FOX-7 идет без образования газообразных продуктов, и скорость реакции не фиксируется гравиметрическим методом, пригодным для изучения кинетики реакции на ранних стадиях разложения FOX-7.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, разложение при низких температурах, период индукции.

DOI: 10.31857/S0207401X24070015

1. ВВЕДЕНИЕ

Предыдущие работы авторов по кинетике термического разложения соединения FOX-7 показали уникальность механизма его деструкции, которая заключается в том, что процесс может одновременно происходить в твердой и газовой фазах. Интерес представляет и определение вкладов этих реакций в суммарную скорость разложения. На рис. 1 показана схема начальных стадий процесса разложения соединения FOX-7, предложенная в работе [1] на основе квантово-химических расчетов и экспериментальных данных. Первая стадия процесса разложения в этой схеме – мономолекулярная изомеризация соединения FOX-7 в нитроновую кислоту (**1**). В газовой фазе гомогенный распад продукта **1** невозможен, поскольку поворот ОН-группы вокруг двойной связи C=N требует большой энергии активации [2]. Однако эта реакция легко идет по ионному механизму через ионизацию или автопротолиз кислоты, и поэтому высокая скорость разложения

вещества **1** может наблюдаться в конденсированной фазе или в парах за счет гетерогенной реакции на поверхности сосуда [1, 3].

Продукт **1** – это структурный изомер FOX-7, и его физические свойства должны быть подобны свойствам FOX-7. Можно ожидать, что вещество **1** будет представлять собой высокоплавкое соединение с примерно такой же упругостью паров и такой же способностью к образованию водородных связей, как у FOX-7. Сходство структур может быть причиной того, что пары вещества **1**, образующиеся при разложении FOX-7, будут хорошо адсорбироваться на поверхности кристаллов FOX-7. Из-за образования водородных связей эта адсорбция будет носить характер однослойной хемосорбции. Диффузия молекул вещества **1** в таком слое затруднена, и бимолекулярные реакции между ними (автопротолиз и последующее разложение) будут сильно замедлены. Кроме того, в результате адсорбции значительно уменьшится давление паров **1** в сосуде,

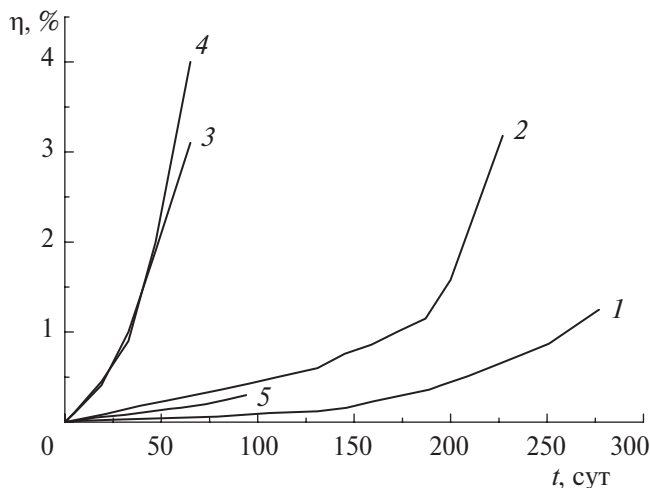


Рис. 2. Кинетические кривые разложения FOX-7 при температуре 155 °С. Цифры у кривых соответствуют номерам опытов из табл. 1.

тельность 0.05 мг. В качестве термостата использовали сушильный электрошкаф СНОЛ-И4М, в котором температура поддерживается с точностью ± 0.2 град.

Для исключения вклада испарения и распада паров FOX-7 в общую скорость разложения необходимо использовать большие отношения m/V_0 , где V_0 — объем сосуда, не занятый образцом. Именно из этого объема происходит испарение FOX-7 и продуктов его разложения, в нем же идет разложение паров этих веществ. Основной опыт проведен при температуре 155 °С и $m/V = 0.72$ г/см³. Также были проведены опыты при более низких отношениях m/V и более высокой температуре 170 °С.

Условия проведения опытов и результаты изменений приведены в табл. 1. Кинетические кривые разложения при 155 °С в координатах “ η , степень превращения (%) — t , время (сут)” приведены на рис. 2. В таблице m — масса образца; V — объем ампулы; $V_{\text{обр}}$ — объем образца при насыпной плотности в 1 г/см³; $V_0 = V - V_{\text{обр}}$ — объем ампулы, не занятый образцом; $k_{\text{тв}}$ и $k_{\text{г}}$ — константы скорости разложения FOX-7 в твердой и газовой фазах; $P_{\text{упр}}$ — давление насыщенного пара FOX-7; $m_{\text{г}}$ — число молей FOX-7 в объеме V_0 ; $m_{\text{тв}}$ — число молей FOX-7 в твердой фазе; $W_{\text{г}} = k_{\text{г}} m_{\text{г}}$ — скорость разложения в парах; $W_{\text{тв}} = k_{\text{тв}} m_{\text{тв}}$ — скорость разложения в твердой фазе; $\tau_{0.1}$ — время разложения образца на глубину 0.1%.

Из рис. 2 и данных табл. 1 видно, что при значениях m/V , равных 0.72 и 0.17 г/см³ (кривые 1

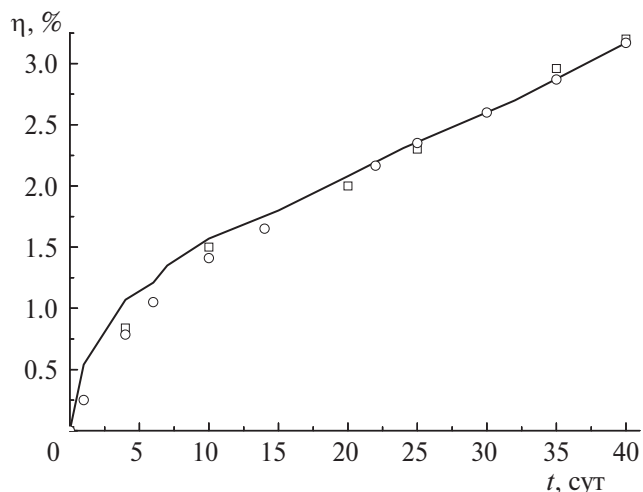


Рис. 3. Кинетическая кривая разложения FOX-7 при температуре 170 °С, построенная по результатам опыта № 6 и данным табл. 1; данные опыта № 7 — □, данные опыта № 8 — ○.

и 2) наблюдается хорошо выраженный период индукции — длительный участок с низкой скоростью, после которого за сравнительно небольшое время скорость реакции многократно возрастает. Длительность периода индукции ($\tau_{\text{инд}}$) в опыте с максимальным отношением m/V составляет 110 сут. За это время масса образца уменьшается на 0.1%. При уменьшении m/V период индукции $\tau_{\text{инд}}$ сокращается, и при $m/V < 0.04$ г/см³ он вырождается в участок с плавным увеличением скорости реакции.

Необходимо отметить, что во всех опытах линейным участкам кинетических кривых предшествует “начальный скачок” уменьшения массы, Δm_0 . Величина Δm_0 достигает 0.2–0.3%, длительность — 3–5 сут. Во избежание пересечения кинетических кривых этот “скачок” на рис. 2 не показан.

При нагревании до 170 °С (рис. 3) первичный участок, характеризующийся быстрой потерей массы образца, выражен значительно сильнее, чем при 155 °С. Величина Δm_0 достигает 1%. После завершения этого примесного процесса реакция идет с постоянной скоростью, не зависящей от отношения m/V .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главный экспериментальный результат исследования заключается в том, что реакция разложения FOX-7 в твердой фазе на ранних стадиях имеет, как и предсказано на основании ее механизма, период индукции. Наибольшая длитель-

Таблица 1. Экспериментальные результаты и расчетные параметры реакции разложения FOX-7 в различных условиях, соответствующие опытам № 1–8

Параметры	Значения параметров							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5*	№ 6	№ 7	№ 8
$T, ^\circ\text{C}$	155					170		
$m, \text{г}$	0.61	0.138	0.0317	0.122	0.20	0.61	0.155	0.2175
$V, \text{см}^3$	0.85	0.8	0.9	10.5	0.9	0.85	0.8	0.4
$V_{\text{обр}}, \text{см}^3$	0.61	0.138	0.0317	0.122	0.20	0.61	0.155	0.2175
$V_o, \text{см}^3$	0.24	0.66	0.87	10.4	0.7	0.24	0.65	0.18
$m/V, \text{г/см}^3$	0.718	0.172	0.035	0.107	0.222	0.718	0.194	0.544
$k_r \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$ [3]	0.52					2.1		
$k_{\text{ТВ}} \cdot 10^8, \text{с}^{-1}$ [4]	0.4					2.0		
$P_{\text{упр}}, \text{Торр}$ [3]	3.1					5.1		
$m_r \cdot 10^8, \text{моль}$	2.7	7.6	9.8	120	0.6	4.5	12	3.3
$m_{\text{ТВ}} \cdot 10^3, \text{моль}$	4.1	0.93	0.21	0.8	1.3	4.1	1.0	1.5
$W_r \cdot 10^{14}, \text{моль/с}$	1.4	3.9	5.1	62	0.36	9.4	25	6.9
$W_{\text{ТВ}} \cdot 10^{11}, \text{моль/с}$	1.6	0.45	0.084	0.0036	0.54	820	200	3.0
$10^4 w_r/w_{\text{ТВ}}$	8.7	84	600	4000	70	0.1	1	2
$\tau_{\text{инд}}, \text{сут}$	130	90	—	—	75	Нет	Нет	Нет
$\tau_{0.1}, \text{сут}$	3	3	3	3	3	0.58	0.58	0.58
Расчет по выражению (1):								
$\tau_{0.1}, \text{сут}$	110	22	—	—	32	~0.7	~0.7	~0.75
Эксперимент:								
$P_{\text{упр}}^{**}, \text{Торр}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
$10^3 k_r^{**}, \text{с}^{-1}$	1	1	1	1	1			
$m_r^{**} \cdot 10^9, \text{моль}$	0.9	2	3	38	2.1			
$W_r^{**} \cdot 10^{11}, \text{моль/с}$	0.09	0.2	300	380	0.21			
$W_r^{**}/W_{\text{ТВ}}$	0.056	0.54	3.57	105	0.37			

Примечание. Обозначения в первом столбце объяснены в тексте.

* Образец, очищенный возгонкой.

** Данные для соединения 1.

ность периода индукции ($\tau_{\text{инд}}$) наблюдается в опыте № 1 при $m/V = 0.72 \text{ г/см}^3$ (см. табл. 1) и составляет более 100 сут. Потеря массы при этом составляет 0.1%. Для реакции разложения FOX-7 в твердом состоянии время превращения на 0.1% ($\tau_{0.1}$) равно 3 сут (табл. 1). Таким образом, наблюдаемая скорость распада образца в периоде индукции в 30 раз меньше истинной скорости реакции.

Тот факт, что в периоде индукции происходит небольшая потеря массы, можно объяснить сублимацией и выходом паров FOX-7 из реакционного сосуда. Испарение идет из объема V_o , в котором пары имеют свободный доступ к поверхности ампулы, и поэтому скорость испарения зависит от величины этого объема. Чем меньше V_o , тем меньше скорость испарения. Кроме того, на скорость уменьшения массы может влиять распад FOX-7 в газовой фазе. Для оценки вклада этой

реакции в изменение массы образца необходимо знать упругость паров соединения FOX-7, константу скорости реакции в газовой фазе и объем V_o , в котором в основном и протекает разложение паров FOX-7. Все необходимые для расчета величины известны [1, 3, 4] и приведены в табл. 1. Результаты расчета, представленные в этой же таблице, показывают, что в опыте № 1 скорость газофазной реакции разложения (W_r) на три порядка меньше скорости разложения FOX-7 в твердой фазе ($W_{\text{ТВ}}$). Поэтому разложение FOX-7 в парах не может быть причиной изменения веса в периоде индукции в этом опыте.

При уменьшении отношения m/V в 4 раза (опыт № 2), скорость реакции на линейном участке возрастает примерно в 5 раз, а период индукции сокращается вдвое. Вклад газофазного распада FOX-7 в скорость на линейном участке по-прежнему остается незначительным, а ее уве-

личение можно объяснить ростом скорости испарения FOX-7 из сосуда при увеличении свободного объема V_0 . Однако испарение не может влиять на $\tau_{\text{инд}}$. Явная зависимость этой величины от V_0 указывает на связь $\tau_{\text{инд}}$ с реакциями, идущими в газовой фазе. Самой эффективной из этих реакций является гетерогенный распад продукта **1** на стенке сосуда.

Равновесное давление ($P_{\text{равн}}$) паров вещества **1** над адсорбентом должно быть значительно меньше упругости паров FOX-7. Константа скорости гетерогенной реакции продукта **1** в паровой фазе по приближенным оценкам, сделанным на основании данных работ [4–6], должна быть как минимум на 4 порядка выше, чем у реакции разложения FOX-7 в газовой фазе. То же самое касается сравнения констант скорости разложения соединений FOX-7 и **1** в твердом состоянии. Для проведения оценочных расчетов примем, что при температуре 155 °С для соединения **1** $k_r = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $P_{\text{равн}} = 0.1$ Торр. Результаты расчета показывают (табл. 1), что в опыте № 1 при $m/V = 0.72 \text{ г/см}^3$ скорость разложения соединения **1** в парах (W_r^{**} в обозначениях табл. 1), составляет 6% от скорости разложения FOX-7 в твердой фазе, $W_{\text{тв}}$. При уменьшении отношения m/V в 4 раза (опыт № 2) эта цифра увеличивается до 50%, и при дальнейшем уменьшении m/V скорость распада вещества **1** в парах становится уже в разы больше $W_{\text{тв}}$. Газофазный распад соединения **1** конкурирует с адсорбцией, уменьшая долю адсорбированного вещества **1** и тем самым сокращая $\tau_{\text{инд}}$. При некотором значении $W_r^{**} > W_{\text{тв}}$ период индукции должен “исчезнуть”. Этот модельный расчет дает возможность объяснить зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от отношения m/V ростом скорости гетерогенной реакции распада паров вещества **1** при увеличении V_0 . Опыт № 3 показывает, что при $m/V < 0.04 \text{ г/см}^3$ период индукции не фиксируется, вырождаясь в участок с плавным нарастанием скорости.

При температуре 170 °С (рис. 3, опыты № 6–8) увеличивается Δm_0 – изменение массы образца в начальном побочном процессе, который связан с десорбцией атмосферных газов и воды с поверхности кристаллов образца FOX-7 [3]. Причиной увеличения Δm_0 до 1% вместо 0.2–0.3% при температуре 155 °С может быть полиморфный переход $\beta \rightarrow \gamma$, протекающий при 165 °С. Этот переход сопровождается перестройкой кристаллической решетки, что способствует выходу летучих при-

месей из микроскопических газовых пузырьков, захваченных кристаллической решеткой [3].

Длительность побочной реакции при 170 °С составляет ~5 сут. За это время степень превращения FOX-7 достигнет 1%. Поэтому можно полагать, что еще до окончания побочного процесса период индукции закончится и разложение FOX-7 начнет идти с обычной скоростью твердофазной реакции, определяемой уравнением (1). Необходимо также учитывать, что в отсутствие адсорбции внешняя поверхность образца будет быстро покрыта пленкой продуктов газофазного распада FOX-7 [1, 3], после чего сублимация и газофазная реакция разложения FOX-7, так же как и его испарение из сосуда, прекратятся. Наблюдаться будет только реакция разложения в твердой фазе, скорость которой, по крайней мере на ранних стадиях, не зависит от отношения m/V [4].

В опытах № 6–8 время разложения FOX-7 на 0.1% ($\tau_{0.1}$) на участке с постоянной скоростью составляет 43 ч, что втрое превышает расчетную величину $\tau_{0.1} = 14$ ч. Следует, однако, учесть, что после окончания периода индукции разложение FOX-7 должно идти по схеме (рис. 1), включающей распад продукта **1** на нитрилоксид **2** и HNO_3 . В полуоткрытых системах азотная кислота испаряется, а вещество **2** остается в твердом остатке. Потеря массы вследствие улетучивания HNO_3 составляет 40%, и изменение массы образца на 1% будет соответствовать изменению глубины реакции на 2.5%. С учетом этого замечания получаем $\tau_{0.1} \approx 17$ ч. Таким образом, при 170 °С время разложения образца FOX-7 на 0.1%, а значит и константа скорости реакции, измеренные гравиметрическим методом и рассчитанные по уравнению (1), практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании кинетики разложения соединения FOX-7 гравиметрическим методом при температуре 155 °С установлено, что в сосуде с объемом $V = 0.8 \text{ см}^3$ при $m/V = 0.72 \text{ г/см}^3$ на глубине реакции до 0.1% в течение 100 сут наблюдается период индукции ($\tau_{\text{инд}}$), во время которого скорости потери массы образца в десятки раз меньше скорости разложения FOX-7. Появление периода индукции можно считать следствием адсорбции нитроновой кислоты (**1**) – первичного продукта разложения FOX-7 – на поверхности кристаллов FOX-7. Адсорбция сильно снижает

реакционную способность вещества **1**, в результате чего распад FOX-7 ограничивается накоплением этого продукта в адсорбированном состоянии и не сопровождается образованием газообразных продуктов. При снижении отношения m/V , которое происходит за счет уменьшения массы образца m , $\tau_{\text{инд}}$ сокращается, так как при увеличении свободного объема растет скорость гетерогенной реакции разложения паров **1** на стенке сосуда. Из-за конкуренции этой реакции с адсорбцией, количество адсорбированного вещества **1** снижается, и при $m/V < 0.04$ г/см³ период индукции не фиксируется.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
2. Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 10. С. 980.
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n10ABEH004053>
3. Назин Г.М., Казаков А.И., Ларинова Т.С. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 5. С. 12.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X24050027>
4. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070050>
5. Hodge E.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 5. P. 2341.
6. Химия нитро- и нитрозогрупп / Пер. с англ; под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1972. Ч. 1.

KINETICS OF DECOMPOSITION OF 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHYLENE (FOX-7). 6. THE INDUCTION PERIOD AT THE EARLY STAGES OF THE REACTION IN THE SOLID STATE

G. M. Nazin, A. I. Kazakov*, A. V. Nabatova, N. N. Volkova, G. V. Shilov

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

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

The kinetics of thermal decomposition of FOX-7 compound at 155 °C under semi-open conditions in vessels with a volume of $V = 0.8\text{--}0.9\text{ cm}^3$ in an air atmosphere and the degree of filling of the vessel with substances $m/V = 0.03\text{--}0.72\text{ g/cm}^3$ has been studied by gravimetric method. It was found that at the largest m/V , an induction period is observed at the early stages of the reaction, during which the rate of mass loss of the sample is ten times less than the rate of decomposition of FOX-7 in the solid phase. With a decrease in m/V , the induction period is shortened and at $m/V = 0.04\text{ g/cm}^3$ disappears altogether. The appearance of the induction period is due to the fact that nitronic acid, which is the only product of the first stage of decomposition of FOX-7, is well adsorbed on the surface of FOX-7 crystals. At the same time, it almost completely loses its reactivity. As a result, until the end of the adsorption process, the decomposition of FOX-7 proceeds without the formation of gaseous products, and the reaction rate is not fixed by the gravimetric method suitable for studying the kinetics of the reaction at the early stages of decomposition FOX-7.

Keywords: 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene, decomposition at low temperatures, induction period.

REFERENCES

1. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, T.K. Goncharov, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova, A.V. Shastin, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 483 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030283>
2. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov. Russ. Chem. Rev. **78**, 903 (2009).
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n10ABEH004053>
3. Nazin G.M., Kazakov A.I., Larikova T.S., Nabatova A.V., Volkova N.N., Kinetics of decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7). 5. Vapor pressure and reaction in the gas phase, Russ. J. Phys. Chem. B **18**, 663 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124700118>
4. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, T.K. Goncharov, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova, A.V. Shastin, Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 604 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040059>
5. Hodge E.B. // J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2341 (1951).
6. The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Ed. by Feuer H., (Interscience Publishers, New York—London—Sidney—Toronto, 1969, Part 1).