

# ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Б. А. Лурье, В. П. Синдицкий, С. П. Смирнов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vpc@rctu.ru

Изучены кинетические закономерности термического разложения 2,4-динитробензофуросана и его аддуктов с гидроксидами К, Na и Cu. Установлены особенности изменения скорости процесса в ходе превращения, влияние на кинетику распада степени заполнения сосуда веществом, агрегатного состояния и температуры. На основании полученных кинетических данных, состава газообразных и некоторых конденсированных продуктов разложения, анализа материального баланса по элементам между исходным веществом и продуктами высказаны предположения о механизме происходящих химических превращений.

Ключевые слова: термический распад, соли 2,4-динитробензофуросана, комплексы Мезенгеймера.

## ВВЕДЕНИЕ

2,4-Динитробензофуросан (ДНБФ), как и многие другие ароматические нитросоединения, образует с такими нуклеофилами, как вода, спирты и амины,  $\sigma$ -комплексы (комплексы Мезенгеймера), характерной особенностью которых является наличие нитрогруппы в аци-форме [1–5]. Комплекс ДНБФ с водой обладает кислыми свойствами [5]. При действии оснований, например, гидроксидов металлов, он дает труднорастворимые соли, которые формально можно считать аддуктами гидроксидов металлов с ДНБФ. Некоторые из этих аддуктов представляют определенный интерес как быстрогорящие взрывчатые вещества, а К-соль нашла применение в качестве инициирующего ВВ, не содержащего экологически вредных металлов [6].

Исследование горения рассматриваемых аддуктов показало [7], что в зависимости от природы иона металла скорость горения этих аддуктов может отличаться в десятки раз. При этом выделяются две группы, внутри которых различие скоростей незначительно. Неожиданным оказалось то, что соли К, Li, Na, Mg, Ca, Sr, Cd, Zn (1-я группа) горят гораздо быстрее, чем комплексы с ионами Pb, Cu, Fe (2-я группа), которые в составе большинства других солей нитросоединений обычно оказывают сильный каталитический эффект. Интересно, что к

1-й группе аддуктов относятся также комплексы с гидроксидами Mn, Co, Ni, а ко 2-й — соли трехвалентных металлов Al, Cr. Для выяснения причин таких аномалий необходимо знать, какими могут быть различия в строении рассматриваемых веществ, в химии и кинетике их термического разложения.

Обращает на себя внимание тот факт, что ИК-спектры быстрогорящих аддуктов сильно отличаются от спектров ДНБФ, тогда как спектры комплексов 2-й группы в диапазоне частот  $700 \div 2000 \text{ см}^{-1}$  остаются очень похожими на него (рис. 1). Особенность спектров К- и Na-солей заключается в наличии двух мощных сложных пиков с несколькими максимумами в области  $1150 \div 1250 \text{ см}^{-1}$ , в сильном поглощении при  $1400 \div 1450 \text{ см}^{-1}$  и существенном изменении полосы  $\approx 1600 \text{ см}^{-1}$ . При этом поглощение, обусловленное связью C—H (в области  $3000 \div 3100 \text{ см}^{-1}$ ), очень мало и наблюдается широкая полоса OH при  $3400 \div 3600 \text{ см}^{-1}$ , где выделяются отдельные (один или два) острые пики.

Для Cu-комплекса изменения спектра минимальны: появляется небольшая дополнительная полоса  $\approx 1150 \text{ см}^{-1}$ , хорошо выражено поглощение C—H в области  $\approx 3100 \text{ см}^{-1}$ , максимальная интенсивность полосы OH несколько меньше по сравнению с соединениями 1-й группы. Наблюдаемые различия связывают с разной координацией катиона с анионом [7]. Многочисленные исследования показали, что для аддуктов 1-й группы предпочтительна структура соли аци-формы нитрогрупп-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 01-03-32575).

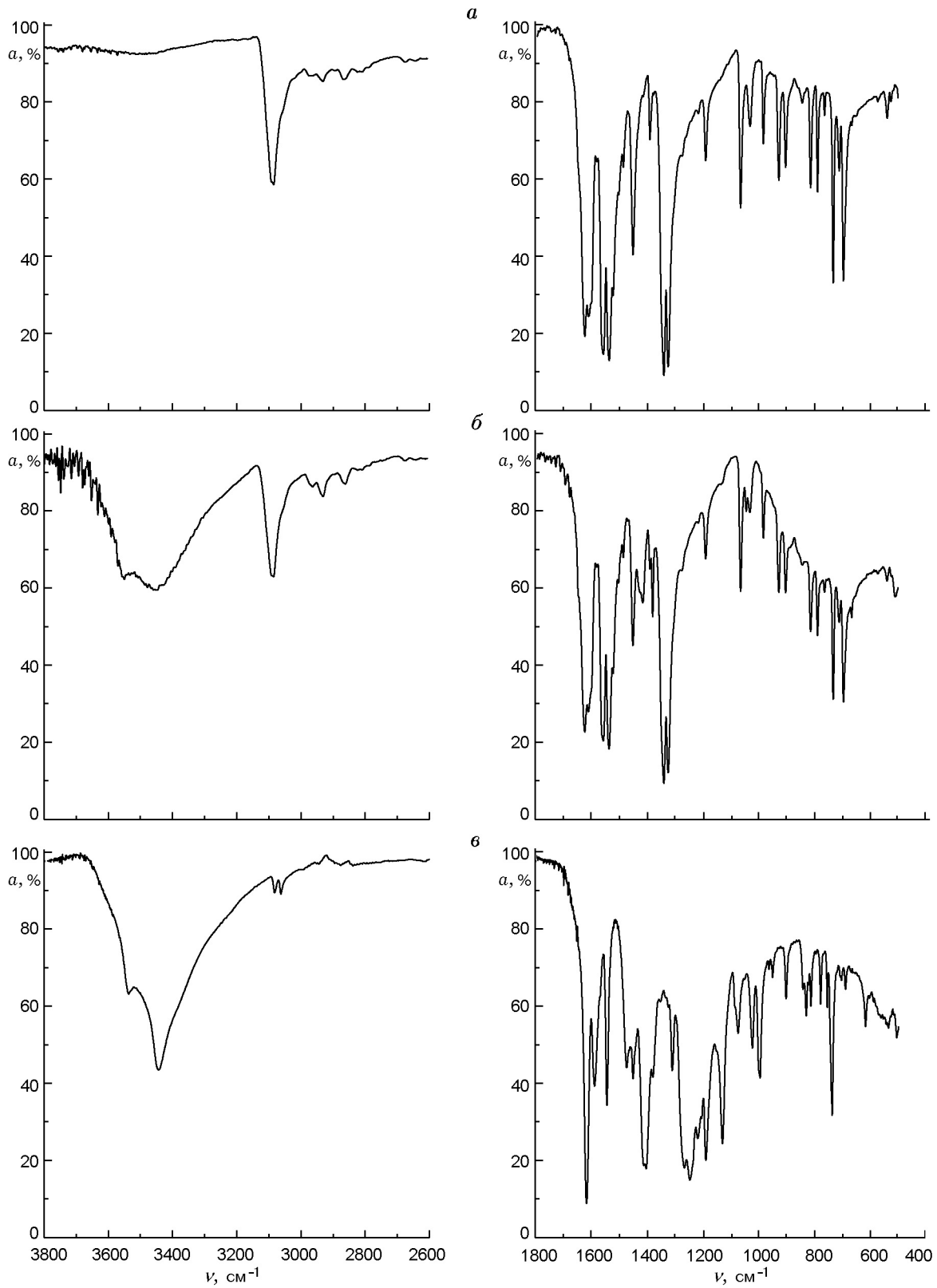
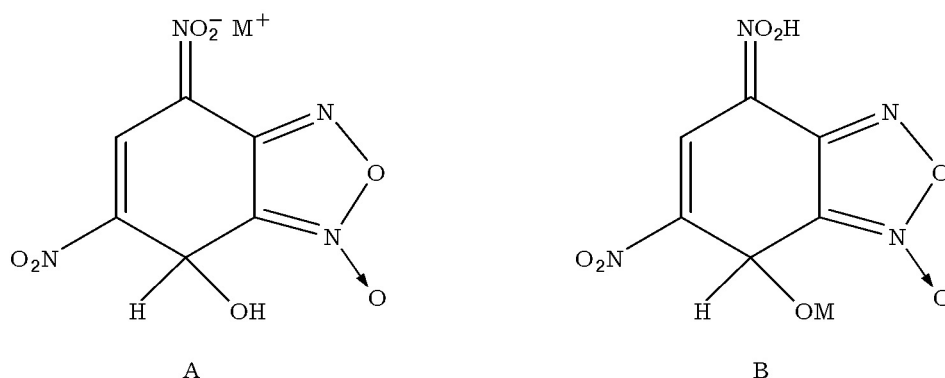


Рис. 1. Инфракрасные спектры ДНБФ (а) и его соединений с гидроксидами Cu (б) и Na (в) ( $a, \%$  — пропускание)



пы (А) [2, 4, 5], для комплексов 2-й группы рассматривается иное расположение катиона в виде соли по фенольному фрагменту (В) [7].

Кинетика термического разложения исследовалась ранее только для одного из рассматриваемых веществ — К-соли ДНБФ. Первые сведения были получены в основном в неизотермических условиях методом дифференциально сканирующей калориметрии. Согласно [8] изменение константы скорости распада с температурой характеризуется выражением

$$\lg k = 17,0 - 179000/RT [c^{-1}],$$

здесь и далее значение  $E$  приведено в Дж/моль.

В работах [9–11] процесс разложения изучался с использованием различных калориметрических методов преимущественно в неизотермических условиях при скоростях нагрева  $0,2 \div 10$  °С/мин, а также термогравиметрически при постоянной температуре в интервале  $T = 150 \div 180$  °С. Отмечается двухстадийность распада аддукта с реализацией 2-го этапа превращения при температурах  $250 \div 280$  °С, на  $50 \div 80$  °С более высоких, чем на 1-м этапе. Потеря в массе по завершении 1-го этапа составляет 22 % (или  $\approx 60$  % общей потери на обоих этапах). Определяемые кинетические параметры первичного разложения существенно зависят от условий эксперимента и метода исследования. В закрытой системе при относительно больших степенях заполнения сосуда веществом проявляется автокатализ. В этом случае энергия активации процесса становится ниже. Кинетические результаты о первичном процессе, полученные различными методами, удовлетворительно согласуются между собой и с данными работы [8]. Согласно [11] обобщенная температурная зависимость скорости начального превращения следует выражению

$$\lg k = 16,13 - 170000/RT [c^{-1}].$$

В работе [11] обращалось внимание на высокое содержание  $CO_2$  в газообразных продуктах, на наличие в них воды,  $N_2O$  и небольших количеств  $(CN)_2$ , однако результаты анализов носят только качественный характер.

В настоящей работе исследован термический распад ДНБФ и представителей каждой из двух групп рассматриваемых соединений: калиевого и натриевого аддукта из 1-й группы и медного — из 2-й.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ДНБФ синтезировали нитрованием бензофураксана, предварительно полученного из ортонитроанилина окислением гипохлоритом [12]. После перекристаллизации из уксусной кислоты, промывки и сушки температура его плавления составляла  $\approx 172$  °С.

Все исследуемые аддукты получены по обменной реакции раствора натриевой соли ДНБФ с избытком водорастворимой соли соответствующего металла при слабом нагреве ( $50 \div 65$  °С). Натриевую соль готовили заранее обработкой суспензии ДНБФ водным раствором  $NaHCO_3$  при 60 °С. Осадок каждого синтезируемого аддукта после остывания реакционной массы отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и сушили в вакуумном шкафу при  $50 \div 60$  °С. Для выделения натриевой соли в твердом виде раствор упаривали на водяной бане досуха, помешивая тефлоновой палочкой, затвердевшую кристаллическую массу осторожно извлекали и сушили в вакуумном шкафу при  $50 \div 60$  °С.

Количественный анализ полученных солей ДНБФ проводился методом обратного потенциометрического титрования избытка кислоты (0,2 М  $HCl$ ) щелочью (0,1 М  $NaOH$ ).

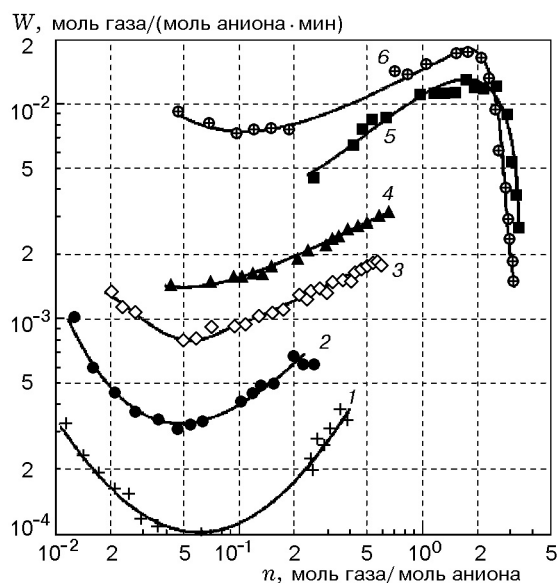


Рис. 2. Изменение скорости газовой выделении в ходе термического разложения ДНБФ в твердом (1 — 160, 2 — 170 °С) и расплавленном (3 — 180, 4 — 190, 5 — 210, 6 — 220 °С) состоянии при  $m/v \approx 0,01$  (1–4) и  $0,001$  г/см<sup>3</sup> (5, 6)

Типичная кривая титрования характеризуется двумя скачками: первый соответствовал титрованию избытка HCl, второй — титрованию ДНБФ. По первому скачку рассчитывали содержание иона металла, по второму — содержание аниона в соли. Результаты титрования хорошо соответствовали теоретическому содержанию катиона и аниона в соли.

Методом электронной растровой микроскопии оценены форма кристаллов и структура поверхности Na- и Cu-аддуктов. Они характеризуются значительной полидисперсностью. Дефектность кристаллической структуры Na-соли с размером частиц  $10 \div 100$  мкм в виде слоистых призм оказалась несколько больше. Поверхность больших частиц — зернистая, чем-то напоминающая следы травления. Cu-соль представляет собой пластинчатые осколки размером  $10 \div 70$  мкм. Ее поверхность гладкая и покрыта мелкими частичками размером  $\approx 1$  мкм.

Кинетику распада изучали в изотермических условиях по газовой выделению в стеклянных мембранных компенсационных приборчиках [13]. Константу скорости термического разложения рассчитывали по минимальным значениям скорости на начальном этапе ( $W_0$ ), от-

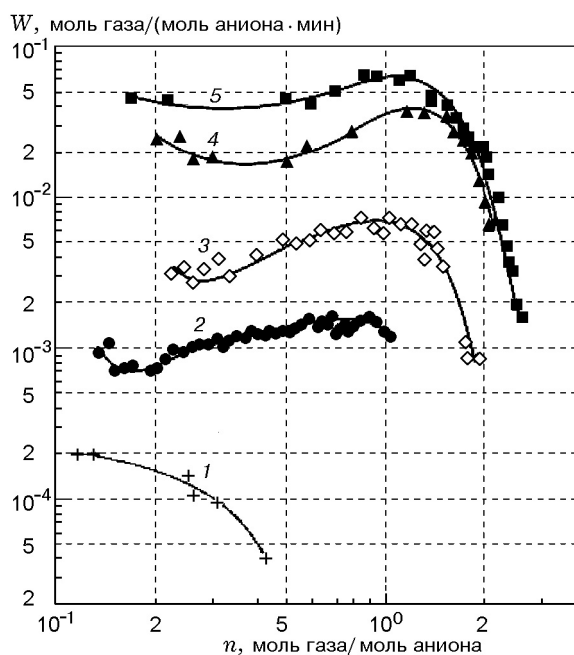


Рис. 3. Изменение скорости термического разложения  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{DNBФ}$  при температурах 150 (1), 160 (2), 180 (3), 200 (4), 210 °С (5) и  $m/v \approx 0,001$  г/см<sup>3</sup>

нося их к количеству газов, выделяющихся при полном распаде вещества ( $V_\infty$ ):  $k = W_0/V_\infty$ . Газообразные продукты, не конденсирующиеся при охлаждении до комнатной температуры, анализировали хроматографически [14]. Природу конденсированного остатка оценивали только при разложении Cu-аддукта. Анализировали его ацетонитрильную вытяжку, используя, с одной стороны, высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием, а с другой — ИК-спектроскопию.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Все исследуемые вещества разлагаются с ускорением (рис. 2–5). Оно невелико (скорость увеличивается всего в 2–3 раза) для ДНБФ и его Cu-соли (см. рис. 2, 3). Максимальные скорости реализуются при степенях превращения  $\approx 50$  %. Для K- и Na-комплексов ускорение зависит от степени заполнения сосуда веществом ( $m/v$  — отношение массы навески к свободному объему), возрастая с его увеличением [15]. Это указывает на химическую активность некоторых из накапливающихся газообразных

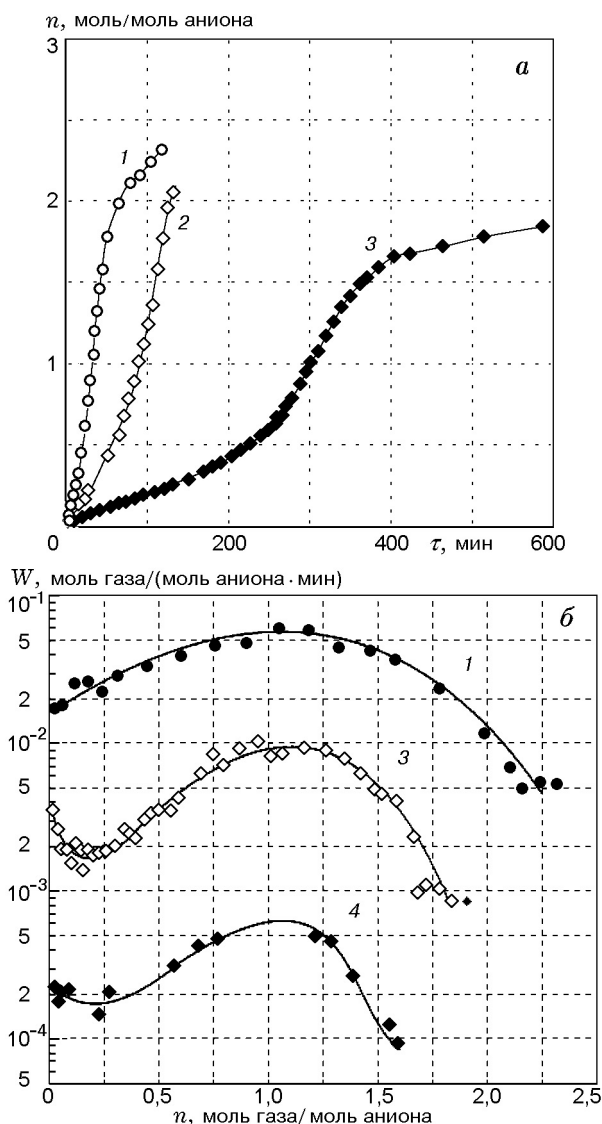


Рис. 4. Кинетика газовыделения при термическом разложении КОН·ДНБФ при температурах 180 (1), 170 (2), 160 (3), 140 °С (4) и  $m/v \approx 0,001 \text{ г/см}^3$ :

*a* — исходные интегральные кинетические кривые, *б* — один из вариантов дифференциальной формы этих кривых

продуктов по отношению к исходному веществу. Экспериментально проверено, что добавка NO не влияет на распад, а введение воды способствует более раннему ускорению процесса.

С наименьшими скоростями разлагается ДНБФ. Его распад изучен в твердом состоянии (140 ÷ 170 °С) и в расплаве (180 ÷ 220 °С) при  $m/v = 0,01 \text{ г/см}^3$ . Разложение ДНБФ до конца при температурах 210 ÷ 220 °С (и  $m/v = 0,001 \text{ г/см}^3$ ) сопровождается выделением  $\approx 3,5$

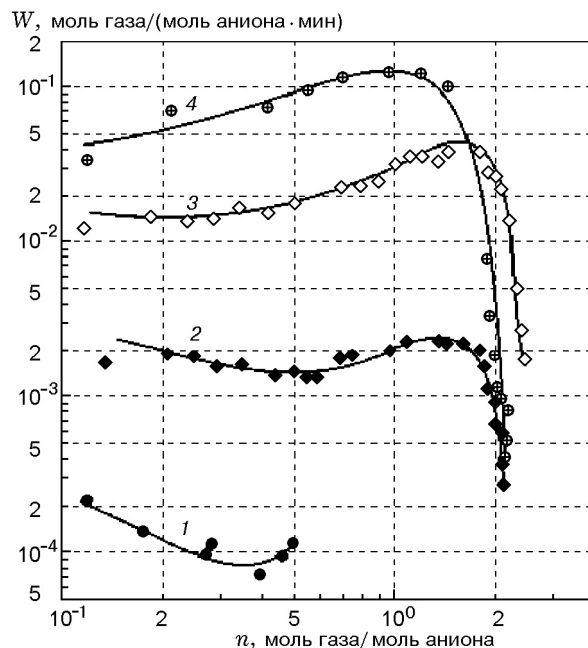


Рис. 5. Изменение скорости термического разложения NaOH·ДНБФ при температурах 110 (1), 120 (2), 130 (3) и 140 °С (4) и  $m/v \approx 0,001 \text{ г/см}^3$

молей газов на моль исходного вещества. Газообразование на начальном (незначительном по степени превращения) этапе, где выделяется всего 0,06 ÷ 0,08 молей газов на моль исходного ДНБФ (что соответствует степени распада  $\approx 2 \%$ ), происходит со скоростью, слегка понижающейся во времени (см. рис. 2). Затем следует основной участок превращения до выделения почти 2 молей газов на моль аниона, когда скорость процесса постепенно нарастает. Температурная зависимость константы скорости разложения в твердом состоянии (рис. 6) описывается выражением

$$\lg k = 11,9 - 149800/RT \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

Постепенное ожижение твердого вещества в ходе его распада при температурах, близких к температуре плавления [16, 17], не приводит к интенсивному ускорению процесса. Обычное большое различие скоростей термического превращения кристаллического и жидкого (расплав) веществ [16–18] для ДНБФ отсутствует (см. рис. 2, 6). Температурная зависимость скорости его разложения в расплавленном виде (см. рис. 6) соответствует уравнению

$$\lg k = 6,64 - 104000/RT \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

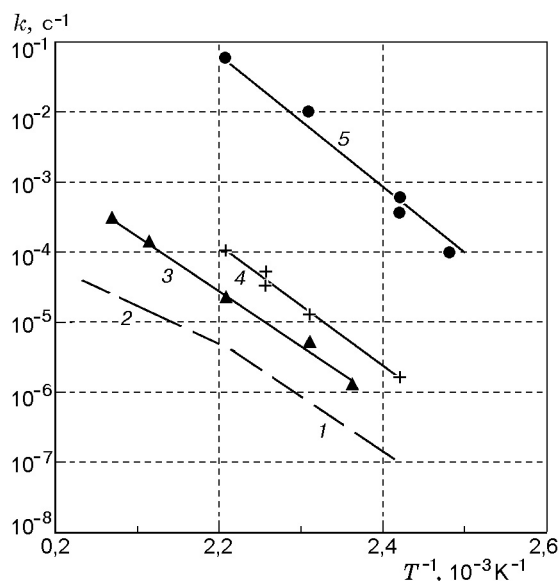


Рис. 6. Зависимость константы скорости термического разложения ДНБФ от температуры:

1 — в твердом состоянии, 2 — расплаве, 3 —  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{ДНБФ}$ , 4 —  $\text{KOH} \cdot \text{ДНБФ}$ , 5 —  $\text{NaOH} \cdot \text{ДНБФ}$

$\text{Cu}$ -соль разлагается в 5–6 раз быстрее кристаллического ДНБФ (см. рис. 3). Зависимость константы скорости распада от температуры в интервале  $150 \div 210 \text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 6) следует выражению

$$\lg k = 12,7 - 150000/RT \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

В ходе распада вещество чернеет, а стенки сосуда над ним покрываются коричневатым налетом, который легко растворяется в ацетонитриле. Его ВЭЖХ-анализ показывает наличие двух веществ: ДНБФ (молекулярная масса 226) и динитробензофуразана (молекулярная масса 210). Содержание последнего в 4–5 раз ниже. Один из основных конечных конденсированных продуктов —  $\text{CuO}$ .

$\text{K}$ -соль разлагается в  $\approx 4$  раза быстрее  $\text{Cu}$ -комплекса (см. рис. 6). Зависимость скорости распада температуры в интервале  $140 \div 180 \text{ }^\circ\text{C}$  при малой степени заполнения сосуда веществом ( $m/v = 0,001 \text{ г/см}^3$ ) описывается уравнением

$$\lg k = 15,0 - 164200/RT \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

Константы скорости, рассчитанные по газовой выделению в изотермических условиях, оказываются примерно в два раза меньше, чем в [11].

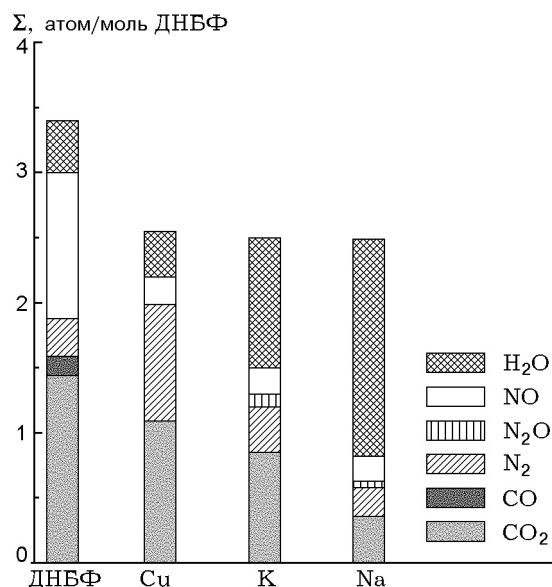


Рис. 7. Состав газообразных продуктов термического разложения ДНБФ и его аддуктов: количество  $\text{H}_2\text{O}$  соответствует массе конденсата, образующегося при охлаждении газа до комнатной температуры

При малых значениях отношения  $m/v$  энергия активации процесса практически не меняется в ходе превращения, несмотря на его ускорение. Из зависимостей максимальной скорости ( $W_{\text{max}}$ ) и длительности индукционного периода до развития ускорения ( $\tau_{\text{ind}}$ ) от температуры [15]

$$\lg W_{\text{max}} = 17,75 - 179500/RT$$

$$\text{[моль/(моль аниона} \cdot \text{с)]},$$

$$\lg(1/\tau_{\text{ind}}) = 19,5 - 180000/RT \text{ [мин}^{-1}\text{]}$$

следуют близкие значения энергии активации кинетически ведущей стадии. Индукционный период сокращается с ростом отношения  $m/v$  [15]. Это изменение пропорционально величине  $(m/v)^{0,5}$ .

$\text{Na}$ -аддукт оказался наименее стойким из всех изученных. Уже при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  он разлагается столь быстро, что даже при  $m/v \approx 0,0005 \text{ г/см}^3$  процесс протекает в форме мягкой вспышки. При температурах  $130$  и  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  вещество очень быстро плавится в ходе разложения. Изменение скорости распада с температурой в координатах уравнения Аррениуса описывается одной прямой линией

(см. рис. 6). Формально полученные результаты можно описать выражением

$$\lg k = 19,45 - 90364/RT \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

При разложении всех исследуемых аддуктов до конца выделяется  $\approx 2,5$  моля газов на моль аниона. Это на 1 моль/моль меньше, чем для ДНБФ (рис. 7). Возможно, что ион металла связывает часть газообразных продуктов в виде солей, например, карбоната, нитрита или других С- и N-содержащих соединений. Состав газообразных продуктов распада соединений 1-й группы существенно отличается от Cu-соли и ДНБФ, во-первых, высоким выходом конденсирующихся при охлаждении газов, который в случае Na-аддукта достигал 1,5 моль/моль аниона, а для K-соли — 1 моль/моль, и, во-вторых, заметным меньшим выходом азот- и углеродсодержащих газов (рис. 7, 8). При охлаждении газообразных продуктов до комнатной температуры часть продуктов конденсируется. Газы, не конденсирующиеся при охлаждении до комнатной температуры, представляют собой  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2$  (см. рис. 7), а конденсирующиеся, по всей видимости, являются водой. Среди первых доля  $\text{CO}_2$  составляет  $\approx 50\%$ . При разложении аддуктов не образуется  $\text{CO}$  и значительно ниже выход  $\text{NO}$ . Медный комплекс разрушается преимущественно с образованием  $\text{N}_2$ . Состав газообразных продуктов почти не меняется в ходе превращения и не зависит от температуры. Пересчет измеряемого газовойделения на потерю массы при распаде K-соли дает очень близкий результат ( $\approx 24\%$  на первом этапе) к наблюдаемому в [9].

Если после достижения насыщения кривой газовойделения реакционный сосуд поместить в термостат с более высокой температурой, то происходит выделение дополнительного количества газообразных продуктов. «Вторичное» газовойделение есть результат дальнейшего термического превращения конденсированного остатка, образовавшегося на первом этапе. Так, в случае когда разложенный при  $210^\circ\text{C}$  Cu-аддукт термостатировали при значительно более высокой температуре ( $280^\circ\text{C}$ ), наблюдалось дальнейшее его химическое превращение, сопровождаемое газовойделением со скоростью, близкой к характерной скорости распада ДНБФ. Суммарное количество газов, накапливающихся после повторного разложения при более высокой температуре, достигает

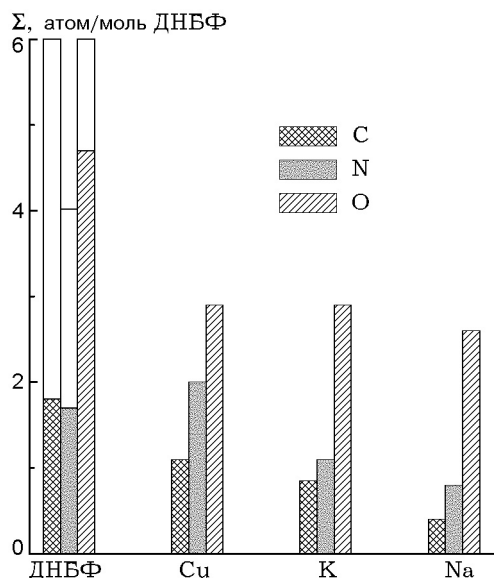


Рис. 8. Сравнение элементного состава в исходной молекуле ДНБФ (незаштрихованные части полос на диаграмме) с элементным составом газообразных продуктов термического разложения его самого и его аддуктов

в этом случае почти 5 моль/моль аниона, что в два раза больше, чем при температуре  $210^\circ\text{C}$ . Аналогичный распад остатка для соединений 1-й группы пока не исследован. Они не образуют ДНБФ при первичном разрушении. Но если разложение конденсированного остатка от Cu-соли начинается при температуре  $\approx 220^\circ\text{C}$ , то для аддуктов 1-й группы это происходит при  $\approx 190^\circ\text{C}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика термического разложения ДНБФ по сравнению с другими фуросанами [19] необычна: довольно низко значение энергии активации начального процесса ( $104 \text{ кДж/моль}$ ) в расплаве, скорость распада при переходе от жидкого состояния к твердому меняется слабо, скорость превращения в расплаве значительно больше, чем в парах (если имеющиеся в литературе данные по газофазному разложению [20] считать надежными).

Анализируя скорости распада разных функциональных групп в молекуле ДНБФ по кинетическим закономерностям разложения индивидуальных веществ, можно отметить, что фуросаны в сравнимых условиях на

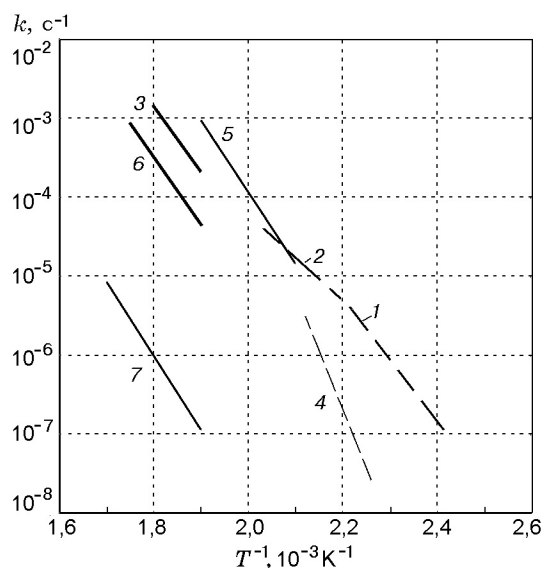


Рис. 9. Зависимость от температуры константы скорости термического разложения ДНБФ в разных агрегатных состояниях (1 — твердый, 2 — расплав, 3 — газ [19, 20]) в сравнении с бензотрифуроксаном [21] (4 — твердый, 5 — расплав), бензофуроксаном [19] (6 — газ) и тринитробензолом [19] (7 — расплав)

несколько порядков величины менее стабильны, чем ароматические С-нитросоединения [19] (рис. 9). Поэтому в присутствии этих функциональных группировок в одной молекуле предпочтение формально следует отдавать первичному разрушению фуросанового фрагмента. Обычно для его термического распада типичен гомолитический разрыв связи в кольце с энергией активации  $165 \div 175$  кДж/моль [19]. Однако полученное значение энергии активации распада жидкого ДНБФ значительно меньше.

По имеющимся в литературе данным интересно сопоставить распад ДНБФ с распадом бензотрифуроксана (БТФ, температура плавления  $191^\circ\text{C}$ ) [21]. Твердый БТФ, являясь типичным представителем своего класса соединений, гораздо более стойкий, чем ДНБФ (см. рис. 9), и в отличие от него демонстрирует классическую картину изменения скорости разложения при переходе от твердого состояния к жидкому. В то же время расплав БТФ разлагается со скоростями, соизмеримыми со скоростями разложения ДНБФ.

Можно предположить, что термическое разложение ДНБФ в конденсированном состоянии протекает преимущественно не по класси-

ческому пути гомолитического разрушения фуросанового цикла, а идет через специфическое химическое превращение электрофильной конфигурации молекулы [4], способной появляться в результате ее самоассоциации. Эта гипотеза неочевидна и требует экспериментальной проверки. Возможно, что подобное явление наблюдалось при термическом распаде нитроароматических соединений в работе [22], где показано, что в расплавленном состоянии эти вещества могут разлагаться быстрее, чем в парах, при этом обнаружено сильное замедление их разложения при разбавлении жидкого вещества растворителем [23]. В пользу высказываемого предположения говорит тот факт, что ДНБФ уже при комнатной температуре реагирует с такими слабыми нуклеофилами, как 1,3,5-триметоксибензол или анилин, образуя стабильные С-связанные  $\sigma$ -комплексы с нитрогруппой в аци-форме [5, 24].

Материальный баланс по элементам между исходным веществом и газообразными продуктами распада, где  $\Sigma\text{N} = 2\text{N}_2 + 2\text{N}_2\text{O} + \text{NO}$ ,  $\Sigma\text{C} = \text{CO}_2 + \text{CO}$ ,  $\Sigma\text{H} = 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Sigma\text{O} = \text{NO} + \text{N}_2\text{O} + \text{CO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , дает определенную информацию о природе происходящих химических превращений. Интересно, что полное разложение ДНБФ приводит к выделению в газовую фазу менее половины азота исходной молекулы (см. рис. 8), большей части кислорода ( $\approx 4,7$  из 6 моль/моль) и почти половины водорода (0,8 из 2 моль/моль). Распад протекает с разрушением хиноидного цикла, с конечной потерей двух атомов углерода из шести, преимущественно в виде  $\text{CO}_2$ . Соотношение  $\Sigma\text{O}/\Sigma\text{N} \approx 2,8$  значительно превосходит характерное для исходного вещества (1,5). Это говорит о том, что обе группы  $\text{NO}_2$  в ДНБФ разрушаются, теряют кислород, а азот в конденсированном остатке находится, возможно, в виде С—N-структур.

Все исследовавшиеся соли разлагаются быстрее ДНБФ (см. рис. 6). Кинетика и состав продуктов разложения указывают на большое различие механизмов химического превращения двух групп аддуктов как между собой, так и по сравнению с ДНБФ. Специфика термического разложения Си-комплекса проявляется в образовании и накоплении больших количеств более стойкого ДНБФ. Складывается впечатление, что только один анион из двух в исходной молекуле претерпевает окислительно-восстановительное разрушение, а другой трансформируется в электро-



нейтральную молекулу. Еще одна особенность термического распада Cu-аддукта — высокий выход  $N_2$ . Он может быть обусловлен известным каталитическим действием ионов Cu на реакции окисления — восстановления, в частности при разложении нитросоединений [25], восстановлении  $NO_2$  [26] и  $NO$  [27].

Разложение аддуктов дает значительно меньший выход углерода и кислорода в газах по сравнению с ДНБФ (см. рис. 8). Это может быть следствием связывания их части ионом металла в виде солей. Распад Cu-комплекса приводит к выделению в виде газов  $\approx 2$  атомов азота с 1 аниона. Если иметь в виду, что 1 анион исходной молекулы трансформируется в ДНБФ, то другой, разрушающийся, теряет весь азот и почти весь кислород ( $\approx 6$  атомов из 7). Таким образом, в этом случае соли практически не образуются. Ион металла остается в форме  $CuO$ .

При разложении аддуктов 1-й группы выход азота в виде газообразных продуктов минимален:  $\approx 1$  моль/моль аниона для K-соли и 0,5 моль/моль аниона для натриевой (см. рис. 8). Именно в этом случае большая часть азота остается в конденсированной фазе и выделяется на 2-м этапе превращения параллельно с C- и O-содержащими продуктами при более высокой температуре. Еще одна особенность распада соединений 1-й группы — образование больших количеств воды. Формально чем выше скорость разложения, тем больше ее выход. Природа процессов, ответственных за это, пока непонятна.

Более высокие значения скорости термического распада аддуктов 1-й группы по сравнению со 2-й, вероятно, обусловлены возможностью их первичного разрушения (из-за сильных различий в строении исходных веществ) по другому пути, например, через неизвестное пока специфическое превращение ади-формы группы  $NO_2$  в анионе. Оно сопровождается неполным окислением — восстановлением и приводит к накоплению конденсированного остатка, способного к дальнейшему термическому превращению при более высокой температуре.

Сравнение скоростей термического разложения и горения рассматриваемых соединений показывает, что между ними нет прямой взаимосвязи. Различие скоростей разложения соединений 1-й и 2-й групп в одинаковых условиях, например, между твердой калиевой и мед-

ной солями не столь велико (всего 4 раза), как при горении (до 100 раз). В то же время скорости распада соединений 1-й группы (Na и K) различаются очень сильно (из-за разного агрегатного состояния), тогда как скорости горения почти одинаковы. Вероятным объяснением этого может быть различие температур ведущих зон при горении данных соединений. Если поверхность горения данных солей формируется путем разрушения сплошности конденсированной фазы образующимися при распаде газами, то, возможно, температура поверхности менее стойкого вещества будет более низкой, и наоборот. Конечным результатом такого режима химического превращения может быть близость скоростей горения этих веществ.

Еще одна особенность исследуемых аддуктов заключается в их способности к двухэтапному термическому превращению. Сейчас изучен только первый из них, в ходе которого полностью исчезает исходное вещество и образуется конденсированный остаток, который может разлагаться далее при более высокой температуре. Соединения 1-й группы переходят ко второму этапу распада при существенно меньших температурах (см. рис. 9). Максимальная интенсивность их тепловыделения достигается на первом этапе, здесь же выделяется значительная часть (более половины) всей энергии [10, 11]. Именно это обстоятельство может быть причиной больших скоростей горения. Более низкие скорости горения веществ 2-й группы можно связывать с тем, что ведущую роль при их горении играет тепловой эффект высокотемпературной стадии термического превращения, где разлагается преимущественно образующийся на первом этапе более стабильный ДНБФ.

Авторы выражают благодарность студентам Е. А. Никитиной и М. Э. Доббагх, принимавшим участие в выполнении эксперимента по кинетике термического разложения, М. Ю. Соловьеву и В. И. Колесову, проводившим анализ конденсированных продуктов распада медного аддукта, Л. К. Астаховой и С. В. Мухачеву, выполнявшим электронно-микроскопические измерения исследовавшихся соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Norris W. P. and Osmundsen J. 4,6-Dinitrobenzofuroxan. I. Covalent hydration // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 2407–2409.

2. **Brown N. E. and Keyes R. T.** Structure of salts of 4,6-dinitrobenzofuroxan // *J. Org. Chem.* 1965. V. 30. P. 2452–2454.
3. **Boulton A. J. and Clifford D. P.** Two explosive compounds: the potassium salt of 4,6-dinitrobenzofuroxan, and 3,4-dimethyl-(3,4-dimethyl-5-isoxazolyazo)isoxazolin-5-one // *J. Chem. Soc.* 1965. P. 5414–5416.
4. **Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Г. И.** Химия фуроксанов. Т. 1: Строение и свойства. М.: Наука, 1996.
5. **Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Г. И.** Химия фуроксанов. Т. 2: Реакции и применение. М.: Наука, 1996.
6. **Spear R. J., Norris W. P.** Structure and properties of the potassium hydroxide-dinitrobenzofuroxan adducts (KDNBF) and related explosive salts // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1983. V. 8. P. 85–88.
7. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Serushkin V. V., et al.** Study on combustion of metal-derivatives of 4,6-dinitrobenzofuroxan // *Proc. of 4th Intern. Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics.* Shaoxing, China, 2001. P. 69–77.
8. **Whelan D. J., Spear R. J., Read R. W.** The thermal decomposition of some primary explosives as studied by differential scanning calorimetry // *Thermochim. Acta.* 1984. V. 80. P. 149–163.
9. **Jones D. E. G., Feng H. T., Fouchard R. C.** Kinetic studies of thermal decomposition of KDNBF, a primer for explosives // *Proc. of the 26th Intern. Pyrotechn. Seminar.* Nanjing, China, 1999. P. 195.
10. **Jones D. E. G., Feng H. T., Fouchard R. C.** Kinetic studies of the thermal decomposition of KDNBF, a primer for explosives // *J. Therm. Anal. and Calorimetry.* 2000. V. 60. P. 917.
11. **Jones D. E. G., Lightfoot P. D., Fouchard R. C., Kwok Q., Turcotte A.-M., Ridley W.** Hazard characterization of KDNBF using a variety of different techniques // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 384. P. 57–69.
12. **Bailey A. S., Case J. R.** 4,6-Dinitrobenzofuroxan, dinitrobenzofurazan and benzotri-furoxan // *Tetrahedron.* 1953. V. 3. P. 113–131.
13. **Гольбиндер А. И.** Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. М.: Росвузиздат, 1963.
14. **Лурье Б. А., Михно А. В.** Взаимодействие сажи с  $\text{NO}_2$  // *Кинетика и катализ.* 1997. Т. 38, № 4. С. 535.
15. **Lurie B., Nikitina E., Sinditskii V.** Thermal decomposition of dinitrobenzofuroxan adducts with metal hydroxides // *Proc. of the 29th Annual Conf. on Thermal Analysis and Applications,* St. Louis, Missouri, USA, 2001, September 24–26, P. 703–709.
16. **Манелис Г. Б., Дубовицкий Ф. И.** Термическое разложение взрывчатых веществ ниже температуры плавления // *Докл. АН СССР.* 1959. Т. 126, № 4. С. 813.
17. **Максимов Ю. Я.** Об аномалии температурной зависимости скорости распада взрывчатых веществ ниже точки плавления // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41, № 5. С. 1193.
18. **Максимов Ю. Я., Когут Э. Н.** Термическое разложение высокоплавких ароматических полинитросоединений в растворе // *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева.* 1979. Т. 104. С. 30.
19. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение ВВ и порохов. М.: Наука, 1996.
20. **Никишев Ю. Ю., Сайфуллин И. Ш., Ключников О. Р.** Квантово-химический индекс реакционной способности гетероароматических соединений в реакциях гомолитического циклораспада // *Кинетика и катализ.* 1993. Т. 34. С. 969.
21. **Максимов Ю. Я., Когут Э. Н., Сорокина Е. Г.** Термическое разложение бензотрифуроксана // *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева.* 1979. Вып. 104. С. 19.
22. **Максимов Ю. Я.** О влиянии агрегатного состояния пар — жидкость на скорость термического распада ароматических полинитросоединений // *Журн. физ. химии.* 1971. Т. 45. С. 793.
23. **Максимов Ю. Я., Когут Э. Н.** О соотношении моно- и бимолекулярной составляющих в процессе термического разложения жидких ароматических нитросоединений // *Журн. физ. химии.* 1978. Т. 52. С. 1400.
24. **Terrier F., Kizilian E., Halle J., Buncel E.** 4,6-Dinitrobenzofuroxan: a stronger electrophile than the *p*-nitrobenzenediazonium and  $\text{H}^+$  cations // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114, N 5. P. 1740–1742.
25. **Лурье Б. А., Серегин В. В., Светлов Б. С.** Распад этилнитрата на оксидах металлов переменной валентности // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31, № 2. С. 401.
26. **Lurie B., Mikhno A., Seregin V., Smirnov S.** Model investigation of  $\text{NO}_2$  catalytic reduction in catalysis of propellant combustion // *Proc. of the 28th Intern. Conf. of ICT.* Karlsruhe, Germany, 1997. Paper. 65. P. 1–15.
27. **Боресков Г. К.** Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.