

4. Coombes R.G., Moodie R.B., Schofield K. J. Chem. Soc. (B), 1968, p. 800
5. Hughes E.D., Ingold C.K., Reed R.I. J. Chem. Soc., 1950, p. 2400—2440.
6. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992, 688 с.
7. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. М.: Эдиториал УРСС, 2000, 272 с.
8. Kim E.K., Lee K.Y., Kochi J.K. J. Am. Chem. Soc., 1992, v. 114, p. 1756—1770.
9. Peng X, Lu C. Nanjing Ligong Daxue Xuebao, 1996, v. 20, № 2, p. 117.
10. Рыдванский Ю.В., Евтюгин Г.А. и др. Ж. общей химии, 1986, с. 2140—2144.
11. Рудаков Е.С., Лобачев В.Л., Савсуненко О.Б. Кинетика и катализ, 1990, т. 31, вып. 5, с. 1072—1078.
12. Бахвалов О.В. Химия в интересах устойчивого развития, 2003, т. 11, с. 449—459.
13. Патент США № 4104145.
14. Suzuki H. e. a. Chem. Lett., 1993, p. 1421; Suzuki H. e. a. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1991, p. 1409.
15. Патент США № 3966830; Патент США № 4107320 (1978); Патент США № 4426543.
16. Патент США № 6291726.
17. Патент США № 3957889.
18. Патент США № 4112006.
19. Грейш А.А., Демыгин С.С. Катализ в промышленности, 2002, № 4, с. 4—9.
20. Патент США № 3928476.
21. Наги Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1989, № 8, с. 1933—1934.
22. Mileczak T., Jacniacki J., Zawadzki J., Malesa M., Skupinski W. Synth. Commun., 2001, v. 31, № 2, p. 173—187.
23. Наги Ш.М., Зубков Э.А., Шубин В.Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1990, № 7, с. 1650—1652.
24. Yadav J.J. Nair Microporous and Mesoporous Materials, 1999, v. 33, p. 1—48.
25. Kameo T., Hirashima O, Manabe O. J. Chem. Soc. Japan, Chem. Ind. Chem., 1983, № 3, p. 413—419.
26. Marzianj N.C., Tortato C. e. a. Catalysis Letters, 1999, v. 58, p. 81—87.
27. Attina M., Cacace F. Gazz. Chim. Ital., 1988, v. 118, № 4, p. 241—248.
28. Kwok T.J., Jayasuriya K., Damavarapu R., Brodman B.W. J. Org. Chem., 1994, v. 59, p. 4939—4942.
29. Strategic Environmental Research and Development Program (SERDP), Pollution Provention PP-1409, Picatini Arsenal, USA, 2005, www.Serdp.org.
30. Vassena D., Kogelbayer A., Prince R. Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v. 125, p. 501—506.
31. Жилин В.Ф., Збарский В.Л. Химия и технология ароматических нитросоединений. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004, 112 с.
32. Патент США № 3928475
33. PEP Review 78-1-2, May 1979.
34. Evropian Chemical News, 1997, 13-19.10.
35. Frank H.G., Stadelhofer J.W. Industrial Aromatic Chemistry. Berlin: Springer-Verlag., 1988, 466 p.
36. Guenkel A.A., Maloncy T.W. «Nitration». ACS Symposium series, № 623. Am. Chem. Soc. Washinton, 1996, p. 223—233
37. Заявка США № 20030009064; заявка США № 20020193642.
38. Патент США № 4772757, 1988.
39. Kozak G.D., Raikova V.M., Potapov V.V. Proc. of VII Sem. «New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice. Czech. Repub., 2004, p. 124—129.
40. Патент США № 2370558.
41. Quakenbush A.B., Pennington B.T. «Nitration». ACS Symposium series, № 623. Am. Chem. Soc. Washinton, 1996, p. 214—222.
42. Патенты США № 4918250, 1990; № 5001272, 1991; № 5099078, 1992; № 5354924, 1994.
43. Ullmanns Encycl. der tech. Chemie. 4-te Aufl. Bd.17. Weinheim, Verlag Chemie, 1979, S. 383—416.
44. Guenkel A.A., Prime H.C., Rae J.M. Chem. Eng., 1981, № 8, p. 50—51; US Patent № 4021498.

УДК 547.232+542.928.1

## Кинетика и механизм нитрования полинитроалканов

Е. Л. Голод

*ЕФИМ ЛИТМАНОВИЧ ГОЛОД — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии органических соединений азота С.-Петербургского государственного технологического института. Область научных интересов: химия нитросоединений, химия адамантана.*

*190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический университет.*

Нитрование полинитроалканов не является такой широко распространенной реакцией, как синтез ароматических нитросоединений, но тем не менее этот процесс используется для получения ряда практически важных продуктов, таких как тетранитрометан, гексанитроэтан. Тетранитрометан, например, применяется в качестве мягкого нитрующего агента, а также представляет интерес как окислитель в ракетном топливе и как добавка к дизельному топливу (0,5—1,0% тетранитрометана позволяет поднять цетановое число топлива на 10—15 единиц) [1].

В настоящей статье дается обзор работ по изучению кинетики и механизма нитрования полинитроалканов, которые должны стать теоретической основой технологии их нитрования.

### Нитрование тринитрометана

Технологический процесс получения тетранитрометана периодический и состоит из двух стадий: первая — синтез тринитрометана (реакция ацетилен с концентрированной азотной кислотой при 50 °С в присутствии нитрата ртути), вторая — нитрование тринитрометана [1].

Полученный на первой стадии раствор тринитрометана в азотной кислоте обрабатывают концентрированной серной кислотой при 70 °С в течение 2—3 часов. Образовавшийся тетранитрометан отделяют сепарацией и очищают путем нагревания при 90 °С с серной кислотой, которая затем возвращается в процесс. Выход тетранитрометана 60%.

Тринитрометан является сильной СН-кислотой,  $pK_a = 0,17$  [2], и процесс его нитрования смесью серной и азотной кислот очень трудно увязать с имеющимися представлениями о механизме нитрования ароматических соединений как взаимодействие  $\pi$ -электронной системы с нитроний-катионом  $NO_2^+$  [3]. На первый взгляд, возможность атаки нитроний-катиона по атому углерода тринитрометана, испытывающему большой дефицит электронной плотности, кажется противоестественным.

Кинетику нитрования тринитрометана [4] (и других полинитроалканов), как правило, изучали по расходу субстрата. Реакцию проводили в среде серной кислоты при большом избытке второго компонента — азотной кислоты (условия реакции псевдопервого порядка). Константа скорости реакции первого порядка  $k_1$  определялась как тангенс угла наклона полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой.

Изучение кинетики реакции при различном содержании тринитрометана и азотной кислоты показало, что при постоянной концентрации серной кислоты реакция имеет общий второй порядок — первый по тринитрометану и по азотной кислоте. Константа скорости второго порядка  $k_2$  описывается выражением:

$$k_2 = k_1 \alpha / [NO_2^+] \quad (1)$$

где  $k_1$  — экспериментально определяемая константа скорости первого порядка;  $\alpha$  — выход тетранитрометана;  $[NO_2^+]$  — концентрация нитроний-катиона.

В одном из опытов константа скорости была определена как по исходному тринитрометану, так и по тетранитрометану. Полученное хорошее совпадение найденных значений:  $k_1 = 8,19 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  (по тринитрометану) и  $k_1 = 8,40 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  (по тетранитрометану) свидетельствует о корректности кинетического эксперимента.

При расчетах константы  $k_2$  исходили из того, что в 90—100%-ной серной кислоте вся азотная кислота превращается в нитроний-катион [5, 6], а коэффициент активности для него равен единице [7]. Исследования показали, что, в отличие от нитрования ароматических соединений, с увеличением концентрации серной кислоты константа скорости реакции второго порядка  $k_2$  монотонно уменьшается с  $12,98 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$  при концентрации  $H_2SO_4$  87,47% до  $0,31 \cdot 10^{-6}$  — для 100%-ной кислоты (рис. 1). Такую зависимость нельзя объяснить частичной протонизацией тринитрометана, так как основность его слишком низкая — даже нитрометан протонирован в 23%-ном олеуме лишь на 50% [8].

Увеличение скорости нитрования с разбавлением серной кислоты можно объяснить участием в реакции таких частиц, как вода или гидросульфат-ион, содержание которых возрастает с уменьшением концентрации

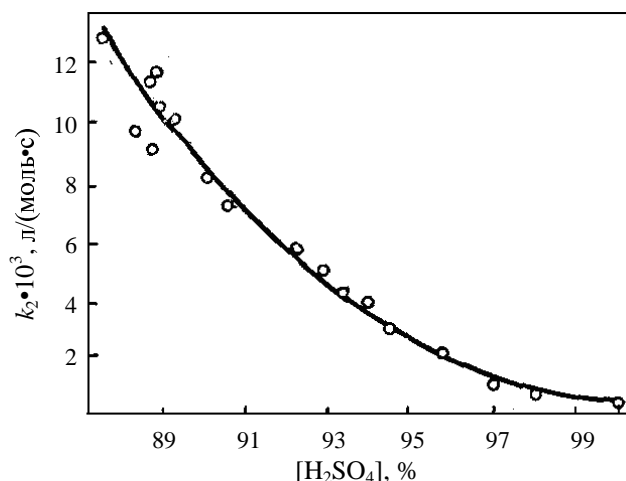


Рис. 1. Зависимость константы скорости второго порядка нитрования тринитрометана от концентрации серной кислоты (70 °С).

Расчет по уравнению (1)

кислоты. Подобная ситуация наблюдалась при изучении кинетики кето-енольной таутомерии в 84—95%-ной серной кислоте [9,10] — в этом процессе вода и гидросульфат-ион выступают как основания.

Если допустить, что вода и гидросульфат-ион принимают участие в реакции нитрования тринитрометана, то процесс можно представить как две параллельные реакции третьего порядка. Тогда уравнение скорости реакции будет иметь вид:

$$v = k_3^{HSO_4^-} [TrHM][NO_2^+][HSO_4^-] + k_3^{H_2O} [TrHM][NO_2^+][H_2O] \quad (2)$$

$$v / [TrHM][NO_2^+] = k_3^{HSO_4^-} + k_3^{H_2O} a_{H_2O} / [HSO_4^-],$$

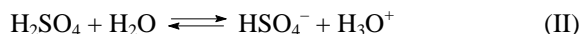
(TrHM — тринитрометан)

где  $k_3^{HSO_4^-}$  и  $k_3^{H_2O}$  — константы скорости третьего порядка с участием гидросульфат-иона и воды, соответственно.

Если обозначить выражение  $v / ([TrHM][NO_2^+])$  через  $k_2$ , то уравнение (1) примет вид:

$$k_2 / [HSO_4^-] = k_3^{HSO_4^-} + k_3^{H_2O} a_{H_2O} / [HSO_4^-] \quad (3)$$

За образование гидросульфат-иона в растворах  $HNO_3$  в серной кислоте ответственны процессы:



Для расчета константы скорости третьего порядка были использованы литературные данные по концентрации  $HSO_4^-$  [11] и по активности воды [12] в системе  $H_2SO_4$ — $H_2O$  при 25 °С (рис. 2).

В области концентраций серной кислоты 92—100% ( $a_{H_2O} / [HSO_4^-] = 0,00 \div 0,57 \cdot 10^{-4}$ ), где соблюдается постоянство коэффициентов активности всех компонентов реакции, наблюдается линейная зависимость  $k_2 / [HSO_4^-]$  от  $a_{H_2O} / [HSO_4^-]$ . При снижении концентрации серной ки-

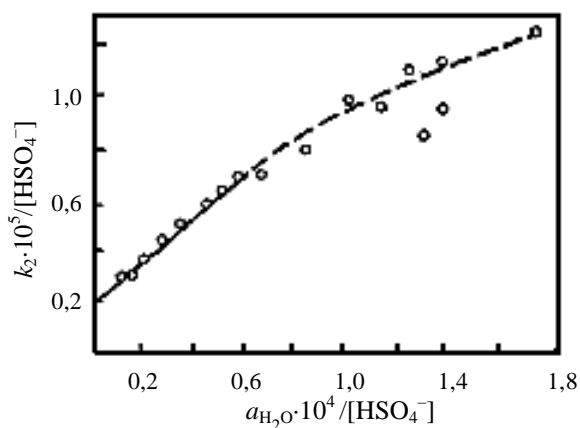


Рис. 2. Зависимость константы скорости нитрования тринитрометана от концентрации гидросульфат-ионов (25 °С).

Расчет по уравнению (3)

слоты до 87—92% ( $a_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{HSO}_4^-] = 0,70 \cdot 10^{-4}—1,77 \cdot 10^{-4}$ ) линейный характер зависимости нарушается (пунктирная кривая), что связано с изменением коэффициентов активности нитроний-катиона в этой области [7].

Для участка линейной зависимости, соответствующей области концентраций серной кислоты 92—100%, методом наименьших квадратов были рассчитаны значения констант скорости реакции третьего порядка:

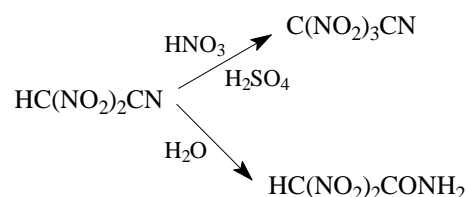
$k_3^{\text{HSO}_4^-} = 0,17 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  и  $k_3^{\text{H}_2\text{O}} = 0,093 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  (при 70 °С).

Кинетику нитрования тринитрометана до тетранитрометана в 93,51—97,98%-ной серной кислоте изучали также при 65,80 и 85 °С, были рассчитаны термодинамические характеристики реакции (табл. 1).[13] Полученные кинетические данные хорошо согласуются с предположением об участии в реакции оснований — воды и гидросульфат-иона, а высокие отрицательные значения энтропии активации указывают на стерические препятствия реакции.

### Нитрование динитроацетонитрила

Динитроацетонитрил  $\text{HC}(\text{NO}_2)_2\text{CN}$  — одна из самых сильных СН-кислот,  $pK_a = -6,3$  [14]. Метод нитрования динитроацетонитрила, приводящий к образованию тринитроацетонитрила с высоким выходом, описан в работе [15].

Изучение кинетики реакции нитрования динитроацетонитрила [16] показало, что существенной побочной реакцией является гидролиз динитроацетонитрила до динитроацетамида, т.е. нитрование и гидролиз динитроацетонитрила — это две параллельно протекающие реакции



Поэтому для расчета константы скорости нитрования динитроацетонитрила были изучены кинетические параметры гидролиза.

Не останавливаясь на кинетике гидролиза динитроацетонитрила, отметим только, что низкая основность этого соединения позволила изучить кинетику гидролиза нитрильной группы вплоть до концентрации серной кислоты 99% и показать, что определяющей стадией гидролиза является атака протонированной формы нитрила молекулой воды. Подробные сведения о кинетике и механизме гидролиза динитроацетонитрила можно найти в [17].

Кинетику нитрования динитроацетонитрила растворами азотной кислоты в 87,8—97,7%-ной серной кислоте изучали по расходу динитроацетонитрила. Реакция проводилась в условиях псевдопервого порядка — при большом избытке азотной кислоты [16]. Константу скорости нитрования первого порядка  $k_1$  рассчитывали как разность между эффективными константами скорости первого порядка нитрования  $k_{\text{эф}}$  и гидролиза  $k_{\text{эф}}^{\text{гидр.}}$ .

Таблица 1

### Константа скорости и термодинамические параметры реакции нитрования полинитроалканов (45 °С)

Обозначения:  $E$  — энергия активации,  $A$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса,  $\Delta H$  — энтальпия активации,  $\Delta S$  — энтропия активации

Субстрат	Основание	$k_3, \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$	$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\lg A$	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \text{э.е.}$
Тринитрометан $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$	$\text{HSO}_4^-$	$3,31 \cdot 10^{-7}$	13,7	2,9	13,1	-47
	$\text{H}_2\text{O}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	9,7	5,2	9,1	-37
Динитроацетонитрил $\text{HC}(\text{NO}_2)_2\text{CN}$	$\text{HSO}_4^-$	$5,13 \cdot 10^{-4}$	10,6	4,0	10,0	-42
	$\text{H}_2\text{O}$	$1,09 \cdot 10^3$	8,8	9,1	8,3	-19
1,1,2,2-Тетранитроэтан $\text{HC}(\text{NO}_2)_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	$\text{HSO}_4^-$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	13,8	5,40	13,2	-40
	$\text{H}_2\text{O}$	0,63	8,1	5,76	7,5	-35
1,1,2,2-Пентанитроэтан $\text{HC}(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	$\text{HSO}_4^-$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
	$\text{H}_2\text{O}$	9,2	—	—	—	—

Константу скорости реакции нитрования второго порядка вычисляли, исходя из условия, что вся азотная кислота находится в виде  $\text{NO}_2^+$ :

$$k_2 = [k_{3\text{ф}} - k_{3\text{ф}}^{\text{гидр.1}}] / [\text{NO}_2^+] \quad (4)$$

В опытах (при 20 °С) с различным содержанием динитроацетонитрила и азотной кислоты было показано, что при постоянной концентрации серной кислоты реакция нитрования имеет общий второй порядок — первый по субстрату и по нитроний-иону.

При увеличении концентрации серной кислоты константа скорости второго порядка  $k_2$  монотонно убывает с  $8,21 \cdot 10^{-2}$  л/(моль · с) (в 87,80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до  $0,22 \cdot 10^{-2}$  (в 97,70%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Это явление нельзя объяснить частичной протонизацией динитроацетонитрила, так как его основность слишком низка. Остается предположить, что, как и в случае нитрования тринитрометана, в реакции участвуют основания ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ), а уменьшение значений константы скорости второго порядка  $k_2$  объясняется снижением активности воды и уменьшением концентрации  $\text{HSO}_4^-$  с увеличением концентрации кислоты.

Тогда реакцию нитрования динитроацетонитрила можно рассматривать как два параллельных процесса, и уравнение скорости реакции примет вид:

$$v = k_3^{\text{HSO}_4^-} [\text{ДНАН}][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-] + k_3^{\text{H}_2\text{O}} [\text{ДНАН}][\text{NO}_2^+][\text{H}_2\text{O}]$$

или

$$v / ([\text{ДНАН}][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-]) = k_3^{\text{HSO}_4^-} + k_3^{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HSO}_4^-] \quad (5)$$

(ДНАН — динитроацетонитрил)

где  $k_3^{\text{HSO}_4^-}$ ,  $k_3^{\text{H}_2\text{O}}$  — константа скорости третьего порядка с участием гидросульфат-иона и воды, соответственно.

Обозначим выражение  $v / ([\text{ДНАН}][\text{NO}_2^+])$  через  $k_2$  и представим уравнение (5) в виде:

$$k_2 / [\text{HSO}_4^-] = k_3^{\text{HSO}_4^-} + k_3^{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HSO}_4^-] \quad (6)$$

Выражение (6) представляет собой уравнение прямой в координатах  $k_2 / [\text{HSO}_4^-]$  —  $a_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HSO}_4^-]$ . Для реакции в 90,0—97,7%-ной серной кислоте ( $a_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HSO}_4^-] = (2,07—0,23) \cdot 10^{-5}$ ) действительно наблюдается линейная зависимость этих величин (рис. 3). С уменьшением концентрации серной кислоты (90,0—87,8%) линейный характер зависимости нарушается, что, вероятно, связано с изменением коэффициента активности нитроний-катиона.

Для участка линейной зависимости ( $r = 0,994$ ,  $s = 1,56 \cdot 10^{-4}$ ,  $n = 8$ ) рассчитаны значения константы скорости третьего порядка:  $k_3^{\text{HSO}_4^-} = 1,24 \cdot 10^{-4}$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup> · с) (20 °С.)

Реакция нитрования динитроацетонитрила изучалась также при температурах 5, 8, 10 и 25 °С и методом наименьших квадратов были вычислены термодинамические параметры реакции [13] (см. табл. 1).

### Нитрование 1,1,2,2-тетранитроэтана

Нитрование тетранитроэтана азотной кислотой в среде серной кислоты приводит к гексанитроэтану с выходом 90% [18].

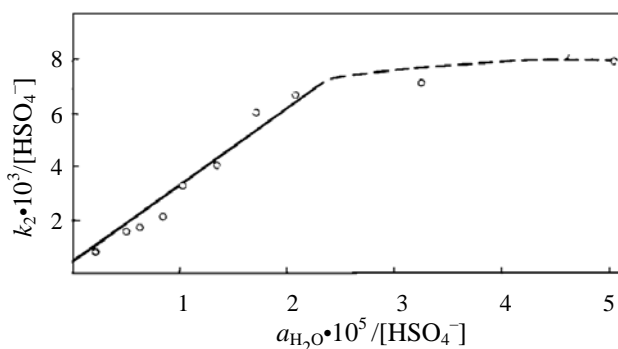
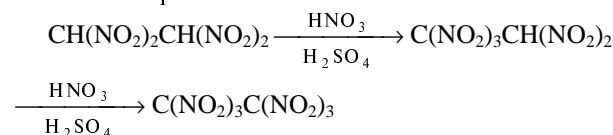


Рис. 3. Зависимость константы скорости нитрования динитроацетонитрила азотной кислотой в сернокислотной среде от концентрации гидросульфат-ионов (20 °С).

Расчет по уравнению (6)

Механизм процесса не изучался, но естественно предположить, что реакция протекает через образование пентанитроэтана:



Первым этапом исследования было изучение кинетики нитрования тетранитроэтана до пентанитроэтана [13]. Кинетику процесса исследовали по расходу исходного тетранитроэтана. Нитрование проводилось при 45 °С растворами азотной кислоты в концентрации 0,594—0,826 моль/л в 90,0—97,0%-ной серной кислоте при 30—40-кратном мольном избытке азотной кислоты. Это позволило рассматривать процесс как реакцию псевдопервого порядка.

Эффективные константы скорости вычисляли по уравнению первого порядка методом наименьших квадратов. Так как в молекуле тетранитроэтана два равноценных реакционных центра, то истинная константа скорости первого порядка  $k_1$  будет равна половине эффективной константы скорости.

Константу скорости второго порядка рассчитывали по уравнению  $k_2 = k_1 / [\text{NO}_2^+]$ . При этом принимали, что при содержании серной кислоты более 90% азотная кислота целиком превращается в нитроний-катион.

Как и в случае нитрования тринитрометана и динитроацетонитрила, с увеличением концентрации серной кислоты константа скорости нитрования второго порядка  $k_2$  убывает, что также обусловлено участием в реакции оснований — воды и гидросульфат-иона. Тогда уравнение скорости расхода тетранитроэтана принимает вид:

$$v = k_3^{\text{HSO}_4^-} [\text{ТНЭ}][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-] + k_3^{\text{H}_2\text{O}} [\text{ТНЭ}][\text{NO}_2^+][\text{H}_2\text{O}]$$

или

$$v / ([\text{ТНЭ}][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-]) = k_3^{\text{HSO}_4^-} + k_3^{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HSO}_4^-] \quad (7)$$

(ТНЭ — тетранитроэтан)

Преобразуем уравнение (7) к виду:

$$k_2 / [\text{HSO}_4^-] = k_3^{\text{HSO}_4^-} + k_3^{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HSO}_4^-] \quad (8)$$

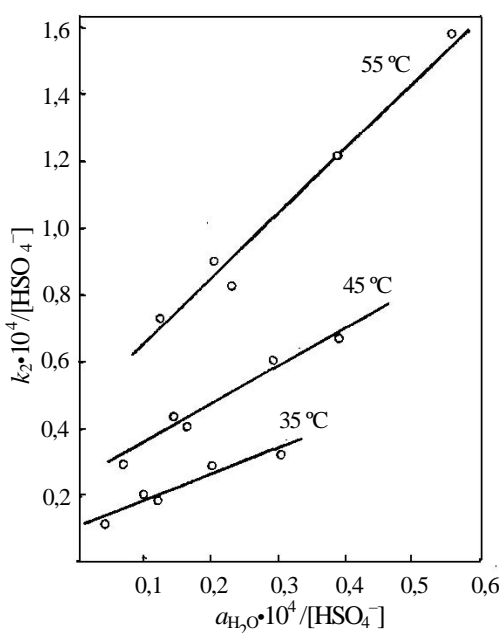


Рис.4. Зависимость константы скорости для нитрования тетранитроэтана азотной кислотой в среде серной кислоты от концентрации гидросульфат-ионов.

Расчет по уравнению (6)

В соответствии с уравнением (8) по экспериментальным результатам нитрования тетранитроэтана был построен график линейной зависимости  $k_2/[\text{HSO}_4^-]$  от  $a_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{HSO}_4^-]$  (рис. 4) и методом наименьших квадратов вычислены значения констант скорости третьего порядка:  $k_3^{\text{HSO}_4^-} = 0,11 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  и  $k_3^{\text{H}_2\text{O}} = 0,63 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  (при 45 °C).

Кинетика нитрования тетранитроэтана изучалась также при 35 и 55 °C и были рассчитаны термодинамические параметры реакции (см. табл. 1).

Превращение тетранитроэтана в пентанитроэтан и последнего в гексанитроэтан можно рассматривать как процесс двухстадийного нитрования [19]. Накопление конечного продукта С в двухстадийном последовательном процессе описывается уравнением:

$$[\text{C}] = A_0[1 - e^{-k_1 t} k_2(k_2 - k_1) + e^{-k_2 t} k_1(k_2 - k_1)] \quad (9)$$

где  $A_0$  — концентрация исходного продукта;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости отдельных стадий [20].

В литературе описаны только частные случаи расчета константы скорости двухстадийных последовательных реакций первого порядка по кинетической кривой накопления конечного продукта [21—23]. Для определения константы скорости отдельных стадий реакции нитрования тетранитроэтана была использована методика расчета, основанная на определении концентрации конечного продукта при времени  $t$  и  $2t$  [19].

Нитрование тетранитроэтана проводили при 45 °C растворами азотной кислоты в концентрации 0,318—0,674 моль/л в 89,1—96,0%-ной серной кислоте. О скорости реакции судили по накоплению гексанитроэтана,

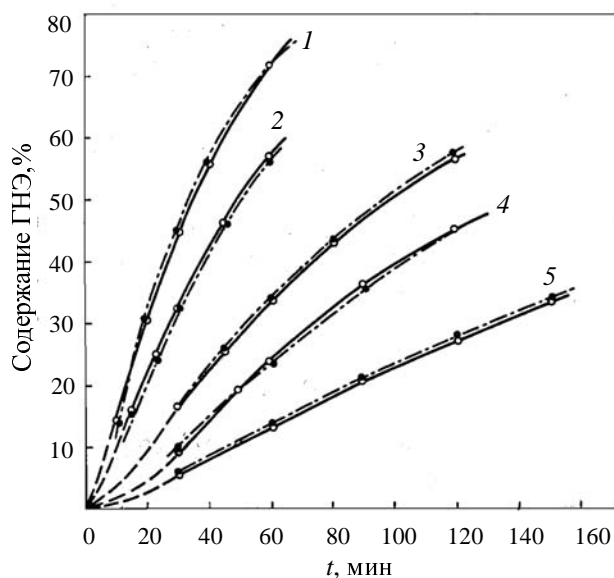


Рис. 5. Кинетические кривые накопления гексанитроэтана (ГНЭ) при нитровании 1,1,2,2-тетранитроэтана азотной кислотой в среде серной кислоты: 1 — 89,10; 2 — 89,60; 3 — 91,08; 4 — 92,57; 5 — 96,00%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Штрих-пунктир — расчетные кривые)

который анализировали спектрофотометрически в виде комплекса с *n*-хлоранилином [24]. На рис.5 приведены кривые накопления гексанитроэтана во времени.

В работе использовали 30—50-кратный мольный избыток азотной кислоты, что позволяет рассматривать процесс как реакцию псевдопервого порядка. Эффективные константы скорости псевдопервого порядка первой стадии  $k_1$  (образования пентанитроэтана) и второй стадии  $k_2$  (образования гексанитроэтана) нитрования были рассчитаны с помощью метода, описанного в работе [19].

Кинетические кривые образования гексанитроэтана (рис. 5) имеют четко выраженную S-образную форму, что характерно для последовательных реакций. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых подтверждает достоверность найденных значений констант.

Так же, как в реакциях нитрования других описанных полинитроалканов, константы скорости второго порядка образования пентанитроэтана  $k_1^{\text{II}}$  и гексанитроэтана  $k_2^{\text{II}}$  вычисляли по уравнениям  $k_1^{\text{II}} = k_1/[\text{NO}_2^+]$  и  $k_2^{\text{II}} = k_2/[\text{NO}_2^+]$  (рис. 6). Концентрацию нитроний-катиона для выбранных условий принимали равной концентрации азотной кислоты. Так как тетранитроэтан имеет два равноценных реакционных центра, то для первой стадии истинная константа скорости второго порядка  $k_1^{\text{II}}$  будет равна половине эффективной константы скорости реакции.

Как видно из рис. 6, с увеличением концентрации серной кислоты константы скорости  $k_1^{\text{II}}$  и  $k_2^{\text{II}}$  уменьшаются. Как и в случае нитрования тринитрометана и динитроацетонитрила, это обусловлено участием в реак-

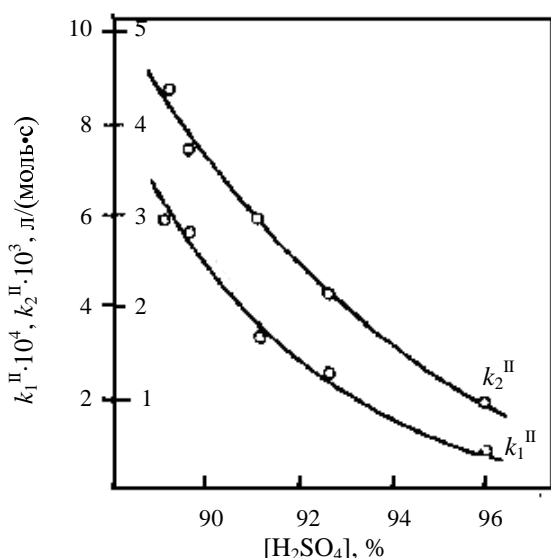


Рис. 6. Зависимость констант скорости второго порядка образования гексанитроэтана от концентрации серной кислоты для стадий нитрования I ( $k_1^{II}$ ) и II ( $k_2^{II}$ )

ции воды и гидросульфат-иона. Уменьшение концентрации этих частиц с ростом концентрации серной кислоты и приводит к снижению констант скорости второго порядка. Тогда уравнение скорости I стадии нитрования тетранитроэтана будет иметь следующее выражение:

$$v^I = k_3^{I, HSO_4^-} [ТНЭ][NO_2^+][HSO_4^-] + k_3^{I, H_2O} [ТНЭ][NO_2^+][H_2O]$$

или

$$v^I / ([ТНЭ][NO_2^+][HSO_4^-]) = k_3^{I, HSO_4^-} + k_3^{I, H_2O} a_{H_2O} / [HSO_4^-] \quad (9)$$

Обозначим выражение  $v^I / ([ТНЭ][NO_2^+])$  через  $k_2^I$  и перепишем уравнение (9) так:

$$k_2^I / [HSO_4^-] = k_3^{I, HSO_4^-} + k_3^{I, H_2O} a_{H_2O} / [HSO_4^-] \quad (10)$$

Аналогично для II стадии можно записать:

$$k_2^{II} / [HSO_4^-] = k_3^{II, HSO_4^-} + k_3^{II, H_2O} a_{H_2O} / [HSO_4^-] \quad (11)$$

где  $k_3^{I, HSO_4^-}$ ,  $k_3^{I, H_2O}$ ,  $k_3^{II, HSO_4^-}$  и  $k_3^{II, H_2O}$  — константы скорости реакций третьего порядка с участием гидросульфат-иона и воды для первой и второй стадии, соответственно.

Проведя расчеты по уравнениям (10) и (11), построили графики линейной зависимости  $k_2^I / [HSO_4^-]$  и  $k_2^{II} / [HSO_4^-]$  от  $a_{H_2O} / [HSO_4^-]$  (рис. 7) и методом наименьших квадратов вычислили значения констант скорости третьего порядка нитрования тетранитроэтана до пентанитроэтана:

$k_3^{I, HSO_4^-} = 0,49 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ ,  $k_3^{I, H_2O} = 0,46 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  и пентанитроэтана до гексанитроэтана (ГНЭ):  $k_3^{II, HSO_4^-} = 3,37 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  и  $k_3^{II, H_2O} = 9,16 \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ .

Линейный характер графиков полученных зависимостей отношения  $k_2 / [HSO_4^-]$  от отношения  $a_{H_2O} / [HSO_4^-]$  для первой и второй стадий нитрования 1,1,2,2-

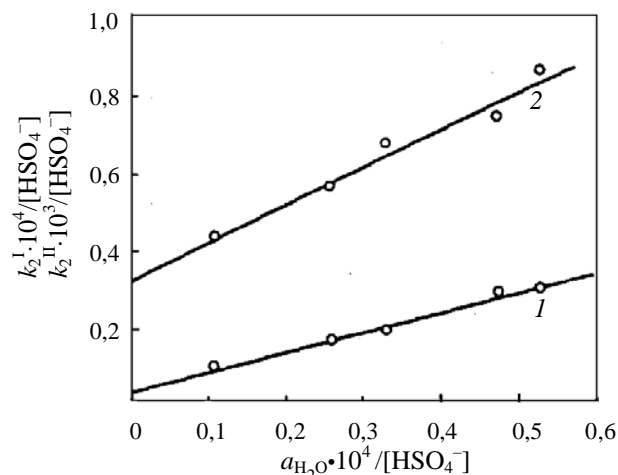


Рис. 7. Зависимость  $k_2 / [HSO_4^-]$  от соотношения  $a_{H_2O} / [HSO_4^-]$  для первой (1) и второй (2) стадий нитрования тетранитроэтана.

Расчет по уравнениям (10) и (11)

тетранитроэтана подтверждает, что нитрование тетранитроэтана и пентанитроэтана протекает по той же кинетической схеме, что и нитрование тринитрометана и динитроацетонитрила.

Как было показано в работе [20], уравнение (10) симметрично относительно  $k_1$  и  $k_2$ , т.е. полученные константы скорости нельзя приписать какой-то определенной стадии. Чтобы установить значения констант скорости каждой стадии, для области совпадающих концентраций серной кислоты сопоставили величины эффективных констант скорости второго порядка первой стадии (нитрование тетранитроэтана до пентанитроэтана), найденные по расходу тетранитроэтана, с константами, определенными для двухстадийного процесса (табл. 2). Значения последних получили интерполяцией зависимости констант скорости второго порядка от концентрации серной кислоты (см. рис. 6).

Таблица 2

Значения констант скорости нитрования второго порядка 1,1,2,2-тетранитроэтана (ТНЭ), рассчитанные по расходу исходного соединения и по накоплению гексанитроэтана (ГНЭ)

Нитрование азотно-серной смесью при разном содержании серной кислоты

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	По расходу ТНЭ $k^{II} \cdot 10^4$ , л/(моль · с)	По накоплению ГНЭ	
		$k_1^{II} \cdot 10^4$ , л/(моль · с)	$k_2^{II} \cdot 10^4$ , л/(моль · с)
90,0	6,92	4,80	73
91,8	5,46	3,02	53
94,2	2,72	1,78	31
94,9	2,70	1,50	26

Из данных табл. 2 следует, что самой медленной стадией является нитрование тетранитроэтана до пентанитроэтана, и этой стадии следует приписать значения констант  $k_2^1$  (расхождения в константах скорости первой стадии, полученных разными способами, по-видимому, обусловлены летучестью и частичным разложением гексанитроэтана в условиях опыта).

### О механизме нитрования полинитроалканов

Из представленного выше материала следует, что кинетику нитрования изученных полинитроалканов азотной кислотой в среде серной кислоты можно описать двумя параллельными реакциями третьего порядка, в которых помимо субстрата и нитроний-катиона участвуют основания — вода и гидросульфат-ион:

$$v = k_3^{\text{HSO}_4^-} [S][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-] + k_3^{\text{H}_2\text{O}} [S][\text{NO}_2^+][\text{H}_2\text{O}]$$

где S — субстрат (тринитрометан, динитроацетонитрил, тетранитроэтан, пентанитроэтан).

Для оценки роли депротонизации полинитроалканов в процессе нитрования изучали кинетический изотопный эффект реакции нитрования тринитрометана [25]. В предварительных опытах с помощью спектров ПМР дейтерированного тринитрометана нашли, что изотопный обмен дейтерия в концентрированной серной кислоте протекает достаточно быстро. Измеряли скорость нитрования тринитрометана в 92,53—97,38%-ной дейтерированной серной кислоте, содержащей 0,801—0,994 моль/л азотной кислоты, при 70 °С. Было показано, что при одинаковых концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{D}_2\text{SO}_4$  отношение констант скорости нитрования второго порядка в серной и дейтеросерной кислотах  $k_2^{\text{H}}/k_2^{\text{D}}$  возрастает с 3,05 (в 92,53%-ной кислоте) до 4,39 (в 97,38%-ной кислоте). Из-за отсутствия данных по концентрации  $\text{DSO}_4^-$  и активности  $\text{D}_2\text{O}$  в концентрированной  $\text{D}_2\text{SO}_4$  мы не могли вычислить значения кинетических изотопных эффектов отдельно для реакций с участием  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{DSO}_4^-$ , но полученные данные показывают, что при нитровании тринитрометана наблюдается высокий кинетический изотопный эффект, т.е. отщепление водорода происходит в кинетически определяющей стадии.

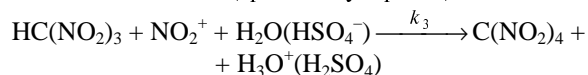
Кинетический изотопный эффект нитрования был определен также для динитроацетонитрила [16]. Реакцию проводили в 92,3 и 94%-ной  $\text{D}_2\text{SO}_4$ , содержащей соответственно  $3,80 \cdot 10^{-2}$  и  $3,86 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{HNO}_3$ . Расчеты константы скорости второго порядка  $k_2$  проводили по уравнению (6), причем предварительно была определена константа гидролиза  $k_{3\text{ф}}^{\text{гидр}^1}$  динитроацетонитрила в  $\text{D}_2\text{SO}_4$  ( $k_{3\text{ф}}^{\text{гидр}^1}(\text{H}_2\text{SO}_4)/k_{3\text{ф}}^{\text{гидр}^1}(\text{D}_2\text{SO}_4) = 1,15$ ).

Вычисленные значения кинетического изотопного эффекта  $k_2(\text{H}_2\text{SO}_4)/k_2(\text{D}_2\text{SO}_4)$  нитрования динитроацетонитрила равны 4,07 (для 92,3%-ной  $\text{D}_2\text{SO}_4$ ) и 4,16 (для 94,0%-ной  $\text{D}_2\text{SO}_4$ ). Из-за отсутствия в литературе данных по активности  $\text{D}_2\text{O}$  и концентрации  $\text{DSO}_4^-$  не представляется возможным вычислить значения констант скорости третьего порядка, однако, как и в случае тринитрометана, полученные данные однозначно показывают, что имеется значительный изотопный эффект, т.е.

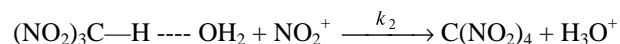
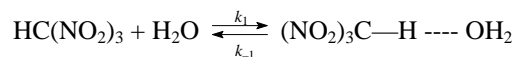
отщепление протона происходит в стадии, определяющей скорость процесса.

На основании полученных данных по кинетике реакции и изотопному эффекту можно предположить два вероятных механизма нитрования полинитроалканов [25].

1. Одностадийный (тримолекулярный) механизм:



2. Двухстадийный механизм, протекающий через образование промежуточного соединения, например, комплекса полинитроалкана с водой:



Как известно, если  $k_2 \ll k_{-1}$ , то скорость реакции также будет описываться уравнением третьего порядка [26]:

$$v = K[\text{ТрНМ}][\text{NO}_2^+][\text{H}_2\text{O}], \text{ где } K = k_1 \cdot k_2 / k_{-1}$$

Условию двухстадийного механизма удовлетворяет предположение об образовании ассоциата между полинитроалканом и основанием —  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{HSO}_4^-$ .

О взаимодействии полинитроалканов с гидросульфат-ионом или водой в среде серной кислоты можно судить по коэффициенту распределения субстрата между неполярным растворителем и серной кислотой. Были определены коэффициенты распределения  $D$  тринитрометана между четыреххлористым углеродом и серной кислотой (90—101%):

$$D = [\text{ТрНМ}]_{\text{CCl}_4} / [\text{ТрНМ}]_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Если бы тринитрометан образовывал в серной кислоте достаточно стабильный ассоциат с водой, то в изученном интервале концентраций кислоты с увеличением ее концентрации, когда активность воды уменьшается на 4—5 порядков, коэффициент распределения должен возрасти. На самом деле коэффициент распределения с увеличением концентрации кислоты монотонно уменьшается с 1,82 до 1,18 [27]. Это можно объяснить тем, что определяющим характером взаимодействия тринитрометана с серной кислотой является не комплексобразование с основаниями, а образование водородных связей между атомами кислорода нитрогрупп и серной кислотой.

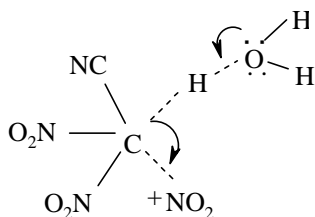
Подобная ситуация наблюдается и с динитроацетонитрилом (ДНАН), для которого изучали коэффициент распределения между дихлорэтаном (ДХЭ) и 74,0—99,9%-ной серной кислотой ( $D = [\text{ДНАН}]_{\text{ДХЭ}} / [\text{ДНАН}]_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) [16]. В интервале концентраций кислоты 74,0—85,3% коэффициент распределения возрастает с увеличением концентрации кислоты, что объясняется уменьшением степени кислотной диссоциации динитроацетонитрила. С дальнейшим ростом концентрации кислоты (85,3—99,94%) коэффициент распределения начинает уменьшаться. Естественно предположить, что такое взаимодействие с серной кислотой связано, как и в случае тринитрометана, с образованием водородных связей между атомами кислорода нитрогрупп и серной кислотой. Образование подобных водородных связей описано также для нитрометана [28].

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что образования комплексов тринитрометана или динитроацетонитрила с основаниями ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{HSO}_4^-$ ) в 85,3—99,94%-ной серной кислоте не происходит или прочность комплексов столь незначительна, что по коэффициенту распределения они не определяются.

Провести четкую границу между истинной тримолекулярной реакцией и двухстадийным взаимодействием трех частиц трудно. Если промежуточный комплекс представляет собой лабильную частицу, характеризующую соединение с низкой энергией активации и малым периодом жизни, то такой продукт не является химическим соединением в обычном понимании этого слова, и процесс можно рассматривать как тримолекулярный [29].

Нитрование полинитроалканов — это первый пример изучения электрофильного замещения в ряду алифатических соединений, не содержащих атома металла (ранее замещение у насыщенного атома углерода было изучено в основном для металлоорганических соединений). Как и в случае металлоорганических соединений, при нитровании полинитрометанов необходимость нуклеофильного содействия сохраняется, но так как эти соединения не способны к комплексообразованию с реагентами, то реакция протекает не через образование предкинетического комплекса, а по механизму, близкому к тримолекулярному.

Реакцию можно представить как процесс согласованной атаки  $\text{NO}_2^+$  по углероду и нуклеофила — по атому водорода. По мере смещения электронной плотности от нуклеофила, ослабления связи  $\text{C}-\text{H}$  и увеличения электронной плотности на атоме углерода происходит образование новой связи  $\text{C}-\text{NO}_2$ . Движущей силой процесса является высокая электрофильность  $\text{NO}_2^+$  и подвижность водорода. Переходное состояние процесса можно представить следующей схемой:



Такое представление о механизме реакции нитрования согласуется с приведенными данными по кинетике нитрования тринитрометана, динитроацетонитрила, тетранитроэтана до пентанитроэтана и тетранитроэтана до гексанитроэтана (через пентанитроэтан).

Высокие отрицательные значения энтропии активации (см. табл. 1) при сравнительно низкой энтальпии, а также низкие значения предэкспоненциального множителя  $\lg A$  в уравнении Аррениуса указывают на высокие требования по ориентации реагентов и согласуются с предположением о тримолекулярном механизме процесса [13, 16].

Несколько отличная ситуация наблюдается при нитровании динитроацетонитрила с участием воды. Най-

денную в этом случае энтропию активации ( $-19$  э.е.) трудно приписать тримолекулярному процессу, хотя энергия активации близка к найденному значению для реакции с участием  $\text{HSO}_4^-$ . Возможно это объясняется тем, что динитроацетонитрил как особенно сильная  $\text{CH}$ -кислота образует более прочные ассоциаты с молекулой воды.

Механизм реакции, аналогичный нитрованию, был предложен для дейтерообмена тринитрометана в среде концентрированной серной кислоты [30]. Авторы показали, что дейтерообмен — это электрофильное замещение  $\text{CH}$ -протона при специфическом катализе водой или  $\text{D}_2\text{O}$ .

На первый взгляд, трудно объяснить подход  $\text{NO}_2^+$  к блокированному нитрогруппами атому углерода, несущему к тому же  $\delta^+$  заряд. Но эта ситуация не является исключительной для нитрования — электрофильное замещение  $S_E2$  у металлоорганических соединений протекает с сохранением стереохимической конфигурации.

Из представлений о механизме нитрования как электрофильном замещении при нуклеофильном содействии следует, что способность соединения к нитрованию прежде всего определяется подвижностью замещаемого атома водорода. Если судить о подвижности протона в производных динитрометана  $\text{RCH}(\text{NO}_2)_2$  по значениям индукционных констант Тафта  $\sigma^*_R$  для радикала  $\text{R}$ , то можно понять, почему легко нитруется тринитрометан ( $\sigma^*_{\text{NO}_2}=4,8$ ), динитроацетонитрил ( $\sigma^*_{\text{CN}}=3,6$ ), динитрометан ( $\sigma^*_{\text{H}}=0,49$ ), но не нитруется, например, 1,1-динитроэтан ( $\sigma^*_{\text{CH}_3}=0$ ).

Однако картина в целом более сложная. Большое влияние на реакционную способность субстрата оказывают, по-видимому, стерические факторы. Например, замена объемной нитрогруппы на линейную  $\text{CN}$ -группу приводит к возрастанию скорости нитрования, хотя значения  $\sigma^*$  для первого субстрата значительно выше. Легко нитруется динитрометан, но в реакцию нитрования не вступает хлординитрометан ( $\sigma^*_{\text{Cl}}=2,9$ ). Пока можно сказать, что совместное влияние всех этих факторов весьма сложно и не удается установить корреляционную зависимость между константами скорости реакции и каким-либо структурным параметром.

#### Препаративные и технологические аспекты процесса нитрования

Реакция нитрования полинитроалканов имеет технологическое приложение. Выше говорилось о получении тетранитрометана. Гексанитроэтан также получают нитрованием калиевой соли 1,1,2-тетранитроэтана [13] или деструктивным нитрованием 1,1,1-тринитропентанона-4 серно-азотной кислотной смесью [31], последней стадией этих процессов является превращение пентанитроэтана в гексанитроэтан.

Полученные данные по кинетике нитрования полинитроалканов раскрывают принципиальные различия в сернокислотном нитровании ароматических соединений и полинитроалканов. В традиционных для производства взрывчатых веществ процессах нитрования ароматиче-



ских соединений скорость реакции возрастает с увеличением концентрации кислоты, так как в системе увеличивается концентрация нитроний-катиона.

В реакциях нитрования тринитрометана и других полинитроалканов с увеличением концентрации кислоты скорость нитрования падает, так как в реакции принимают участие основания — вода и гидросульфат-ион, содержание которых с ростом концентрации кислоты уменьшается. Из этого следует, что в отличие от нитрования ароматических соединений увеличение нитрующей способности среды надо связывать не с олеумом или с высококонцентрированной кислотой, а с областью умеренных концентраций серной кислоты (85—95%), где образуется нитроний-катион и достаточно высоко содержание воды и гидросульфат-иона.

\* \* \*

Автор выражает благодарность проф. И.В. Целинскому за ценные консультации при написании статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Hager K.F. *Ind. Eng. Chem.*, 1949, v. 41, № 10, p. 2168—2172.
- Словецкий В.И., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А., Новиков С.С. *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 1961, т. 6, № 2, с. 599—600.
- Ингольд К.К. *Механизмы реакций и строение органических соединений*. М., 1959.
- Миц Е.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. орган. химии*, 1969, т. 5, № 7, с. 1203—1209.
- Feneant J., Chedin M.J. *Compt. rend.*, 1947, v. 224, № 7, p. 1008—1011.
- Deno N.C., Peterson J., Sacher E. *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, № 1, p. 199—202.
- Грабовская Ж.Е., Винник М.И. *Ж. физ. химии*, 1967, т. 41, № 11, с. 2269—2273.
- Deno N.C., Gaugler P.W., Schulze T. *J. Org. Chem.*, 1966, v. 31, № 10, p. 1968—1971.
- Swain C.G., Rosenberg A.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, № 8, p. 2154—2157.
- Ogata Y., Furuya Y., Ito M. *Ibid.*, 1963, v. 85, № 10, p. 3649—3653.
- Зарахани И.Г., Винник М.И. *Ж. физ. химии*, 1963, т. 37, № 2, с. 503—508.
- Винник М.И., Зарахани Н.Г. Там же, 1964, т. 38, № 3, с. 907—912.
- Лукашевич О.В., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. орган. химии*, 1971, т. 7, № 7, с. 1332—1337.
- Hall T.N. *J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, № 12, p. 3587—3591.
- Parker C.O., Emmons W.D., Rojewicz H.A., Mac Calum K.S. *Tetrahedron.*, 1962, v. 17, p. 79—82.
- Миц Е.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. орган. химии*, 1970, т. 6, № 6, с. 1137—1143.
- Миц Е.С., Теслер Р.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. орган. химии*, 1970, т. 6, № 4, с. 698—701.
- Will. W. *Chem. Ber.*, 1914, Bd. 47, S. 961—976.
- Лукашевич О.В., Новацкий Г.Н., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. орган. химии*, 1972, т. 8, № 5, с. 908—913.
- Rakowski A. *Z. phys. Chem.*, 1906, Bd. 57, S. 321—335.
- Lotka A.Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, v. 42, № 4, p. 1595—1602.
- Bunnet M.Y. *Ibid.*, 1955, v. 77, № 22, p. 5051—5053.
- Swain C.G. *Ibid.*, 1944, v. 66, № 6, p. 1696—1706.
- Матвеева О.В., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. общей химии*, 1969, т. 39, № 5, с. 1131—1132.
- Миц Е.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Ж. орган. химии*, 1969, т. 5, № 9, с. 1579—1582.
- Беккер Г. *Введение в электронную теорию органических соединений*. М.: Мир, 1977, с. 140.
- Миц Е.С., Михайлова Т.Л., Голод Е.Л., Багал Л.И. *Реакц. способность орган. соедин.*, 1968, т. 5, вып. 1, с. 187—189.
- Deno N.C., Perizzolo C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, № 3, p. 1345—1349.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. *Курс химической кинетики*. М.: Высшая школа, 1974, с. 92.
- Marshall H.P., Borgardt P.G., Noble P., Bhaca N.S. *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, № 4, p. 499—504.
- Голод Е.Л., Кукушкин И.К., Мусеев И.К., Целинский И.В. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 1997, т. 41, № 2, вып. 1, с. 22—31.