

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ *N*-[2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛ]-4-НИТРОПИРАЗОЛА

© 2019 г. В. В. Захаров^{1,*}, Н. В. Чуканов¹, И. Н. Зюзин¹, В. В. Неделько¹, Б. Л. Корсунский¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 03.11.2017;
после доработки 05.09.2018;
принята к публикации 20.09.2018

С использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии изучено термическое разложение энергоемкого *N*-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразола и определен состав образующихся продуктов. Найден его теплота плавления, теплота и энергия активации термического разложения, а также предэкспоненциальный фактор. Обсужден механизм процесса. Показано, что введение нитропиразольного фрагмента в молекулу диазеноксида не приводит к уменьшению его термической стабильности.

Ключевые слова: энергоемкие вещества, алкоксиазоксисоединения, нитропиразолы, *N*-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразол, термическое разложение, кинетика, ДСК, термогравиметрия, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия.

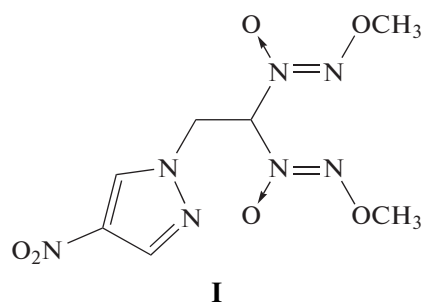
DOI: 10.1134/S0207401X19020146

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к нитропиразолам [1, 2] как потенциальным компонентам перспективных энергетических материалов (взрывчатые вещества, твердые ракетные топлива, пороха). Однако с ростом числа нитрогрупп в цикле растет не только энергетика нитропиразолов, но и их кислотность, которая отрицательно влияет на стабильность и другие эксплуатационные свойства. Основной путь решения этой проблемы состоит в замене кислого NH-протона в пиразольном цикле С-заместителем с энергетическими группами (NO₂, NNO₂, ONO₂, N₃ и др.). В качестве такого заместителя предложена 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильная группа [3–7]. Эта группа принадлежит к относительно малоизвестному классу алкокси-NNO-азоксисоединений [8–10]. Алкоксиазоксисоединения имеют одинаковый с нитраминами элементный состав, но превосходят их по энтальпии образования [11], а также по термической [12] и химической стабильности [13–17]. Недавно эта идея была реализована. Синтезированы *N*-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразол (**I**) и его аналоги с другим числом и положением нитрогрупп [1].

Настоящая работа посвящена изучению термического разложения *N*-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразола (**I**) как модельного соединения, сочетающего в одной молекуле 2,2-

бис(метокси-NNO-азокси)этильную группу и нитропиразольный фрагмент:



При выборе объекта исследования мы учитывали тот факт, что введение в молекулу 4-нитропиразола в качестве *N*-заместителя 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группы позволяет иметь в составе смесового энергоемкого материала высокое содержание водорода при сохранении положительной энтальпии образования, что важно в случае его использования в качестве компонента пороха или твердого ракетного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** синтезировано по известной методике [1]. Его температуры плавления, ИК-спектры и ЯМР-(¹H, ¹³C и ¹⁵N)-спектры соответствовали литературным данным [1]. Перед началом работ **I** перекристаллизовывали из этанола. Чистота **I** под-

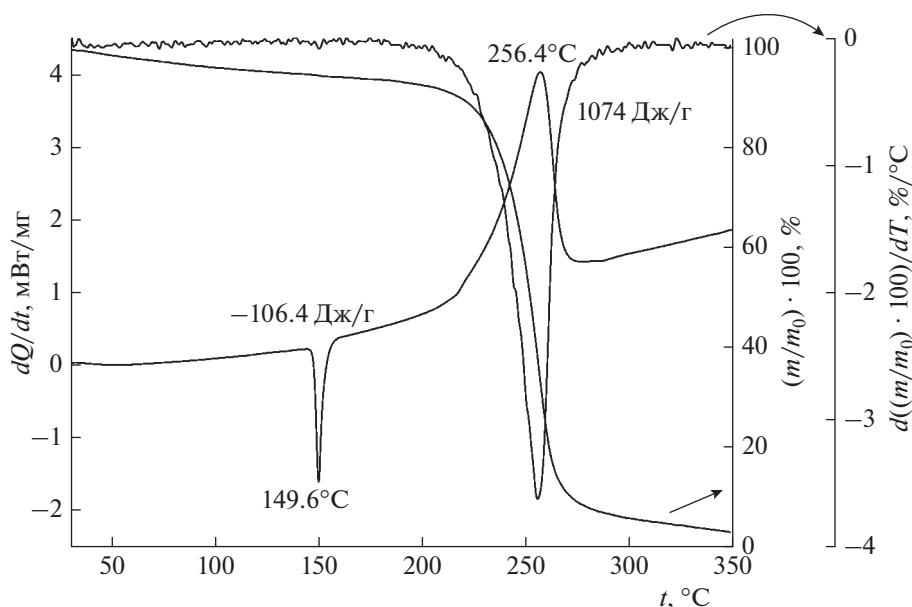


Рис. 1. Кривые ДСК, ТГ и ДТГ для соединения I при скорости нагрева 4.0 град/мин.

тверждена данными элементного анализа. Найдено, %: С 29.03; Н 3.78; N 33.52. $C_7H_{11}N_7O_6$. Вычислено, %: С 29.07; Н 3.83; N 33.90.

Термическое разложение I изучено в неизотермическом режиме методами ДСК и ТГ с использованием синхронного термического анализатора STA 409C Luxx (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия), в диапазоне температур 30–350°C, при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, скоростях нагрева от 2 до 10°C/мин и массе навесок 5.2–9.5 мг.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения I проводился при энергии ионизирующих электронов, равной 70 эВ. ИК-спектры I и конденсированных продуктов его разложения получены с помощью ИК-фурье-спектрометра ALPHA II (Bruker Optics, Германия) в диапазоне 360–3800 cm^{-1} , при разрешающей способности 4 cm^{-1} и количестве сканирований, равном 16. Образцы для съемки ИК-спектров готовили в виде таблеток с KBr. В каждом случае из общего спектра вычитался спектр аналогичной таблетки, приготовленной из чистого KBr.

Отдельные термогравиметрические опыты проведены в открытой реакционной системе (кварцевый стаканчик, подвешенный к коромыслу термовесов АТВ-14М, (Россия) [18] на платиновой нити) в среде сухого аргона (1 атм) при скорости нагрева образцов 4°C/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной (ДТГ), полученные для соединения I при скорости нагрева 4.0 град/мин. Эндотермический пик, наблюдающийся на кривой ДСК при 149.6°C, отвечает плавлению I; теплота плавления составляет (30.0 ± 2.3) кДж/моль. Разложение I проявляется в виде асимметричного экзотермического пика в температурном диапазоне 220–270°C; теплота разложения найдена равной (295.8 ± 16.9) кДж/моль. Конечная потеря массы вещества в изученных условиях достигает 95%.

Для определения кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя) термического разложения I были использованы уравнения Киссинджера [19] (1) и Озавы [20] (2):

$$\ln\left(\frac{v}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \quad (1)$$

$$\lg v + \frac{0.4567E}{RT_{max}} = C, \quad (2)$$

где v — линейная скорость нагрева образца; а T_{max} — значения температур, при которых скорости тепловыделения или потери массы образца имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов; A — предэкспоненциальный множитель; C — константа. Соответствующие значения приведены в таблице 1.

Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения **I**, определенные по уравнению (1), равны соответственно (168.7 ± 11.5) кДж/моль и $10^{(13.1 \pm 1.3)} \text{ с}^{-1}$ ($r = 0.9913$) по тепловыделению и (173.2 ± 11.0) кДж/моль и $10^{(13.6 \pm 1.2)} \text{ с}^{-1}$ ($r = 0.9927$) по убыли массы. Обработка этих же экспериментальных данных по уравнению (2), дает для энергии активации значения (168.8 ± 10.9) кДж/моль ($r = 0.9918$) и (173.1 ± 10.9) кДж/моль, соответственно ($r = 0.9927$), хорошо согласующиеся с результатами расчета по уравнению Киссинджера.

Масс-спектрометрическое изучение газообразных продуктов разложения **I**, проведенное синхронно с исследованием тепловых эффектов и потери массы образца **I**, показало, что при скорости нагрева 2 град/мин основными газообразными продуктами являются N_2O , H_2O , NO_2 , и N_2 (рис. 2). При больших скоростях нагрева фиксируется также пик при $m/e = 31$, относящийся к катион-радикалу OCH_3^+ (рис. 3).

Для ИК-спектроскопических исследований два образца продуктов разложения **I** были приготовлены с использованием термовесов АТВ-14М. Образец 1, представляющий собой вязкую смолу темно-коричневого цвета, получили в результате частичного разложения при 222°C в течение

Таблица 1. Значения температур $T_{\max}^Q$ и $T_{\max}^m$, при которых соответственно скорости тепловыделения и уменьшения массы **I** имеют максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов

ν , град/мин	$T_{\max}^Q$, $^\circ\text{C}$	$T_{\max}^m$, $^\circ\text{C}$
2	246.1	246.5
4	256.4	256.0
5	259.1	259.4
10	267.1	266.9

30 мин. При этом потеря массы составила 50%. Образец 2 (хрупкое твердое вещество черного цвета) получили в результате предварительного термостатирования при 222°C в течение 30 мин и последующего разложения при 245°C в течение 2 ч; потеря массы составила 93–95%.

В ИК-спектре **I** (рис. 4, кривая *a*) присутствуют полосы, относящиеся к С–Н-валентным колебаниям пиразольного цикла (при 3137 , 3124 и 3047 см^{-1}) и метоксигрупп (в интервале 2800 – 3000 см^{-1}). Дублет ($1540 + 1507$) см^{-1} отвечает резонансу колебаний пиразольного цикла и антисимметричных N–O-валентных колебаний нитрогрупп. Другие полосы нитрогрупп наблюдаются при

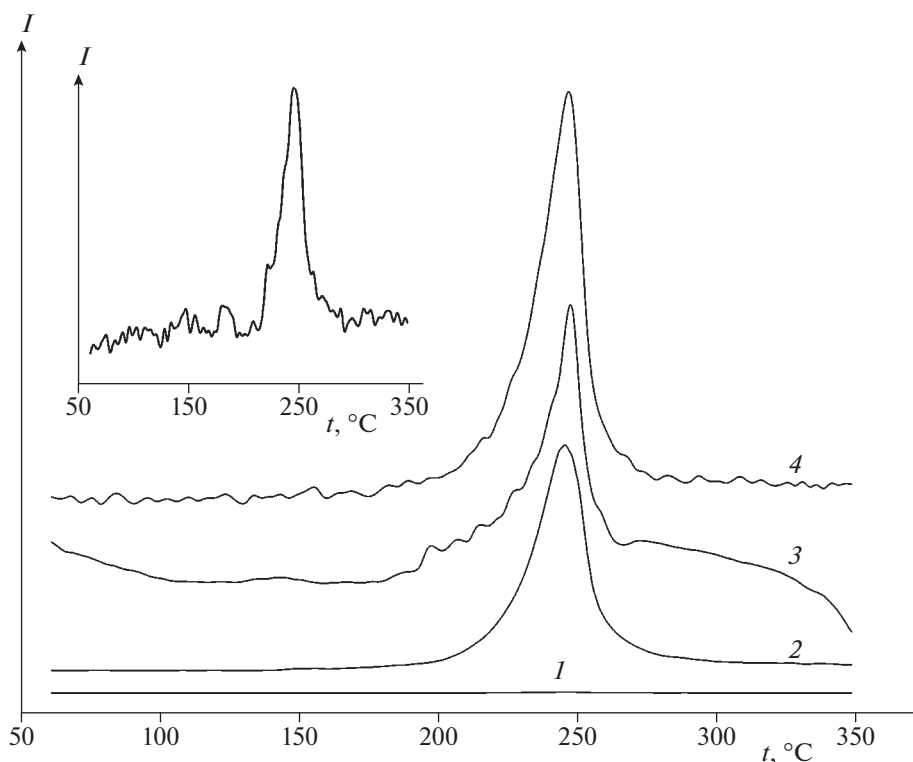


Рис. 2. Зависимости ионных токов (I , усл. ед.) от температуры, наблюдаемые при нагреве соединения **I** со скоростью 2.0 град/мин: $m/e = 46$, NO_2^+ (1); $m/e = 31$, $m/e = 44$, N_2O^+ (2); $m/e = 28$, N_2^+ (3); $m/e = 18$, H_2O^+ (4). На вставке интенсивность ионного тока с $m/e = 46$ (кривая 1) увеличена в 600 раз.

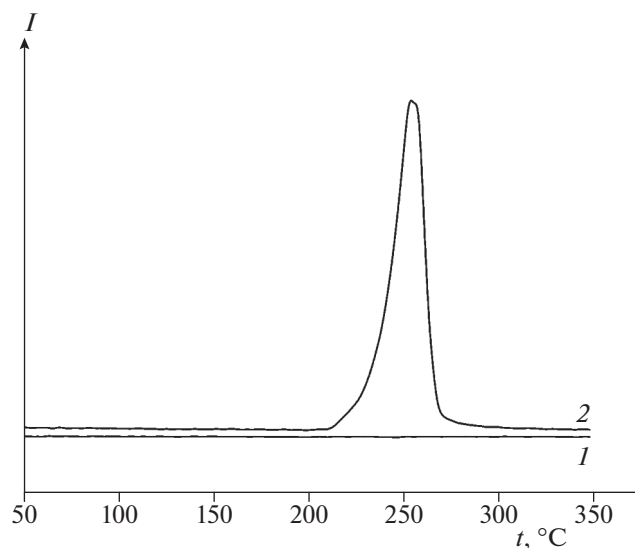


Рис. 3. Зависимости ионных токов (I , усл. ед.) от температуры, наблюдаемые для $m/e = 31$ (OCH_3^+) при нагреве соединения **I** со скоростями 2.0 (**1**) и 4.0 град/мин (**2**).

1318 см^{-1} (симметричные N—O-валентные колебания) и в диапазоне $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (C—N-валентные и ONO-деформационные колебания). В последнем диапазоне проявляются также полосы с существенным вкладом валентных колебаний групп N $\rightarrow$ O и смешанных мод пиразольного цикла, поэтому точное отнесение этих полос затруднительно. Еще одна полоса пиразольного цикла наблюдается при 1412 см^{-1} . Сильные полосы при 1068 и 1055 см^{-1} отвечают валентным колебаниям одинарных (или очень слабо сопряженных) связей C—N. Отнесение спектральных полос произведено в соответствии с данными работ [21, 22].

Частичное разложение **I** (образец **1**, рис. 4, кривая **б**) сопровождается появлением полос O—H-, N—H- и C $\equiv$ N-групп при 3614 , 3473 и $\sim 2220\text{ см}^{-1}$ соответственно. В ИК-спектре продукта полного разложения **I** (образец **2**, рис. 4, кривая **в**) сохраняются полосы нитрогрупп и пиразольного цикла (при 1538 , 1510 , 1407 , 1309 , 818 и 751 см^{-1}), наблюдающиеся на фоне широкого гало в области $1100\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, отвечающего системе полисопряженных связей, тогда как полосы несопряженных

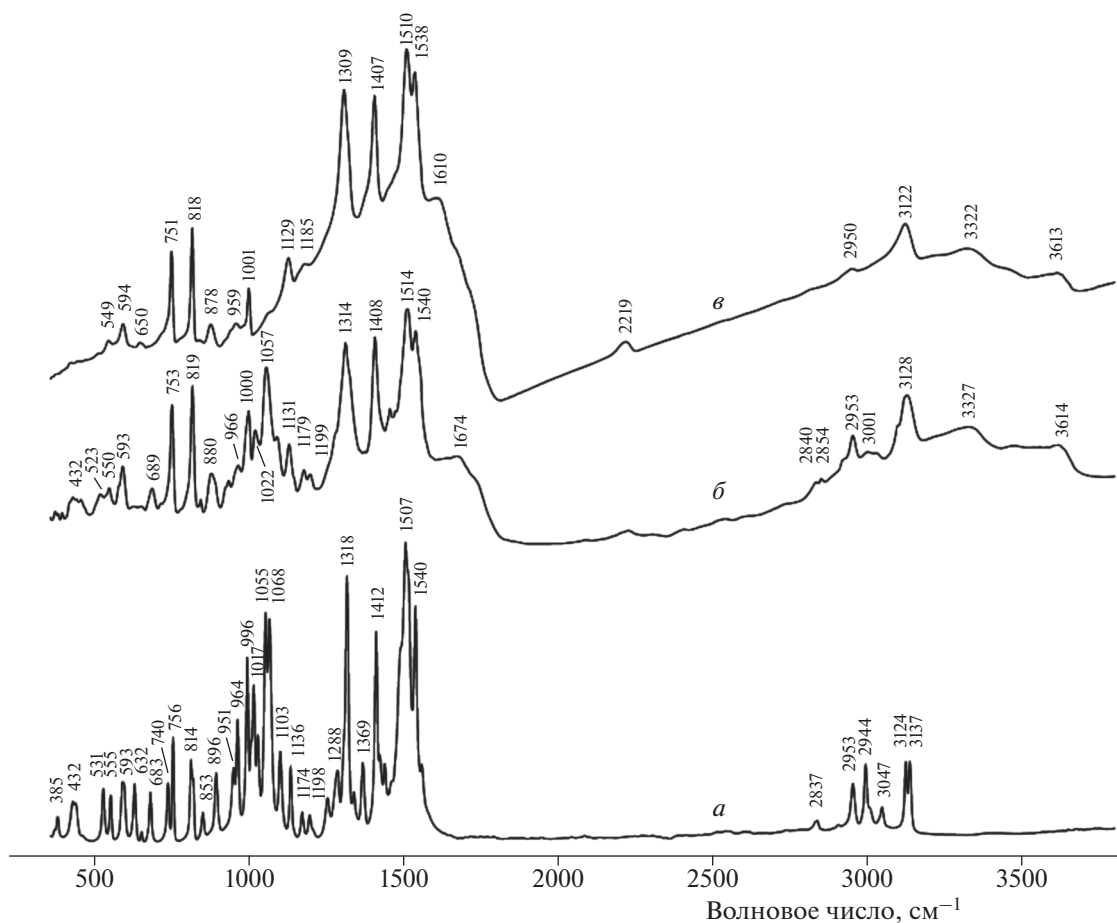


Рис. 4. ИК-спектры исходного соединения **I** (**а**) и продуктов его термолиты — образцов **1** (**б**) и **2** (**в**).

связей C—N (в интервале 1020 – 1100 см⁻¹) отсутствуют. Наличие системы полисопряженных связей в образце 2 подтверждается его сильным рассеянием в области высоких частот, а также черным цветом. Полосы при 3513, 3322, 3122, 2950 и 2219 см⁻¹ относятся к связям O—H, N—H, C—H (пиразольный цикл) C—H (метоксигруппа) и C≡N, соответственно, причем полоса метоксигруппы значительно ослаблена по сравнению с аналогичной полосой исходного I.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что при термическом разложении в данных условиях нитропиразольный фрагмент сохраняется, а 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильный фрагмент полимеризуется с образованием системы полисопряженных связей, а также нитрильных, гидроксильных и аминогрупп.

В методах Киссинджера и Озавы, использованных для определения активационных параметров распада I, априорно предполагается, что кинетика процесса описывается уравнением первого порядка. Исследование термического разложения близких по структуре алкоксидазен-N-оксидов [23] показало, что эти вещества действительно распадаются в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка.

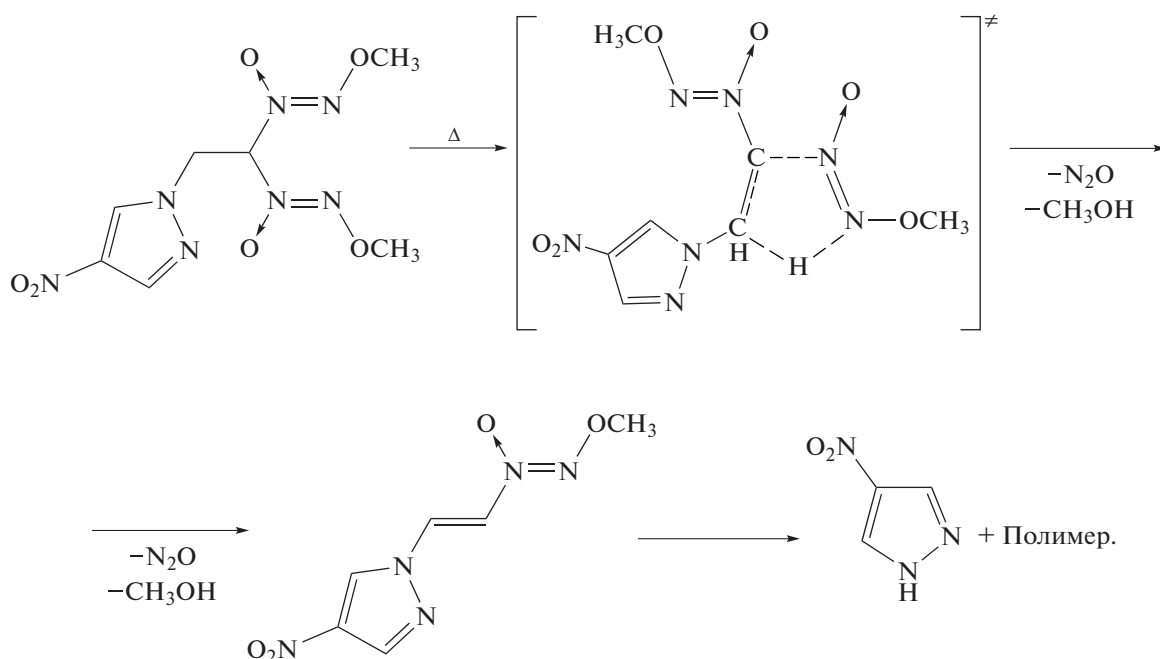
В той же работе высказано логичное предположение, что слабейшей связью в молекуле I является связь N—O. Разрыв этой связи и является лимитирующей стадией процесса. Образующийся при этом метоксильный радикал, отрывая атом водорода от молекулы I, превращается в метанол,

являющийся одним из продуктов реакции. Если считать лимитирующую стадию рассматриваемой реакции мономолекулярной, то приведенное выше значение энергии активации является одновременно энергией диссоциации связи N—O. Что касается предэкспоненциального фактора $10^{13.4 \pm 1.8} \text{ с}^{-1}$, то его величина типична для мономолекулярных реакций.

Полученные значения активационных параметров термического разложения I близки к соответствующим значениям, найденным для жидкофазного разложения алкоксидазен-N-оксидов, не содержащих нитропиразольного заместителя [23]. Таким образом, введение в молекулу алкоксидазен-N-оксида нитропиразольной группы практически не сказывается на термической стабильности. Оценка, сделанная путем экстраполяции аррениусовских зависимостей в область низких температур, показывает, что глубина разложения I при 25°C в течение одного года составляет около 10^{-5} .

Радикалы, образующиеся при разрыве связи N—O в I, вступают в дальнейшие, весьма сложные превращения. Характер этих превращений рассмотрен в работе [23]. На основании приведенных выше данных ИК-спектроскопии, эта схема может быть дополнена процессом полимеризации. В пользу этого механизма говорит нормальная для мономолекулярных процессов разрыва химической связи величина предэкспоненциального множителя.

Альтернативный возможный механизм разложения I предполагает образование циклического переходного состояния в соответствии со следующей схемой:



В настоящее время трудно сказать, какой из двух возможных механизмов распада (гомолитический разрыв связи N—O или циклическое переходное состояние) более предпочтителен.

Весьма специфической чертой термического разложения **I** является большое количество газа, выделяющегося в ходе реакции. Выше отмечалось, что при разложении **I** теряется до 95% массы. Количественный состав образующихся газов неизвестен. Однако если принять, что средний молекулярный вес газообразных продуктов разложения приблизительно равен 40, то легко рассчитать, что из одного моля **I** выделяется около семь молей газообразных продуктов. Это в два раза больше, чем для типичных взрывчатых нитросоединений, и свидетельствует о том, что диазеноксиды в большей степени, чем нитросоединения, склонны к газообразованию.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема “Создание высокоэнергетических материалов”) при частичной финансовой поддержке программой № 31 Президиума РАН “Фундаментальные основы технологий двойного назначения” (тема “Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности”) и Министерством образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 702.
2. Зайцев А.А., Далингер И.Л., Шевелев С.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 7. С. 643.
3. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 619.
4. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 2108.
5. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б., Шилов Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1875.
6. Zyuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // J. Heterocyclic. Chem. 2012. V. 49. № 3. P. 561; doi: 10.1002/jhet.811
7. Зюзин И.Н. // Журн. орган. химии. 2015. Т. 51. № 2. С. 187.
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 831.
9. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И. и др. // Там же. 1997. № 8. С. 1486.
10. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С. и др. // Там же. 2003. № 3. С. 726.
11. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В. и др. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
12. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506.
13. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 9. С. 1473.
14. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 19.
15. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 6. С. 947.
16. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Там же. № 11. С. 1928.
17. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Там же. 2014. Т. 84. № 5. С. 738.
18. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Зеленов Н.А. // Измер. техника. 1981. № 4. С. 23.
19. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
20. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. P. 1881.
21. Smith A.L. Applied infrared spectroscopy. New York: John Wiley and Sons, 1979.
22. Rezhikova K.I., Churakov A.M., Shlyapochnikov V.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. № 11. P. 2093.
23. Zyuzin I., Lempert D., Prokudin V. et al. // Proc. 36th Intern. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, FRG, 2005. P. 162/1.