

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1-[2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛ]-3,4-ДИНИТРО-1Н-ПИРАЗОЛА

© 2022 г. Б. Л. Корсунский^{1, 2}, В. В. Захаров^{1*}, Т. С. Ларикова¹,
И. Н. Зюзин¹, Н. В. Чуканов^{1**}, В. В. Неделько¹

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

²ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 18.12.2020;

после доработки 15.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

С использованием изотермических и неизотермических методов изучена кинетика термического разложения соединения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1Н-пиразола в широком диапазоне температур. Определены состав газообразных продуктов, теплота плавления и теплота термического разложения. Ниже температуры плавления реакция протекает с ярко выраженным самоускорением и не может быть описана простыми кинетическими законами. Расчетным путем установлены эффективные энергии активации процесса, которые уменьшаются по мере увеличения степени превращения. Полученные результаты объяснены с точки зрения общих представлений о механизме термического разложения твердых органических веществ. В жидкой фазе реакция протекает со слабым самоускорением. Для нее также определены эффективные энергии активации. Выдвинуто предположение, что реакция протекает по последовательному механизму с промежуточным образованием циклического продукта. Сделан вывод о высокой термической устойчивости исследуемого 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1Н-пиразола и о сильной зависимости термостабильности соединений этого класса от числа нитрогрупп в пиразольном цикле.

Ключевые слова: энергоемкие соединения, термическое разложение, алкокси-NNO-азоксисоединения, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X22070081

ВВЕДЕНИЕ

Алкокси-NNO-азоксисоединения (N-алкил-N'-алкоксидазен-N-оксиды) образуют относительно новый класс энергоемких соединений [1–3]. Интересной особенностью этих веществ является то, что они имеют одинаковый с широко применяемыми нитраминами (а именно к числу нитраминов принадлежат наиболее мощные из всех известных взрывчатых веществ) элементный состав, но превосходят их по энтальпии образования [4], а также по термической [5] и химической стабильности [6–10].

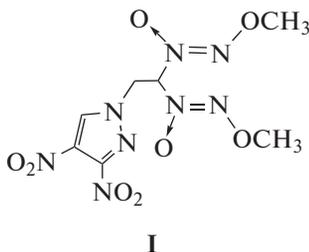
Число выполненных кинетических исследований алкокси-NNO-азоксисоединений невелико, но при этом были получены весьма интересные результаты. В работе [5] изучена кинетика термического разложения N-алкил-N'-метоксидазен-N-оксидов в газовой фазе. Реакция с высокой точностью описывается уравнением первого порядка. Однако выяснилось, что кинетика процесса

сильно зависит от природы алкильного заместителя. При участии алкильных заместителей CH_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ энергии активации лежат в диапазоне 48.8–49.2 ккал/моль, а предэкспоненциальные факторы – $10^{14.5}$ – $10^{14.6}$ с⁻¹. На основании этих результатов, информации по составу образующихся продуктов, а также сравнения с литературными данными для родственных нитросоединений был сделан вывод о том, что лимитирующей стадией распада двух вышеупомянутых веществ является мономолекулярный гомолитический распад связи N–O. Однако при участии алкила $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ситуация резко изменилась: значение энергии активации упало до 35.4 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель составил $10^{13.3}$ с⁻¹. Такой резкий скачок в реакционной способности авторы объяснили тем, что замена алкильного заместителя привела к изменению механизма: теперь уже процесс лимитировался не разрывом связи N–O, а осу-

ществлялся через пятичленное циклическое переходное состояние.

Еще один представитель алкокси-NNO-азоксисоединений, N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразол, исследован в работе [11] методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Из данных по тепловыделению и потере массы авторы, применив формулы Киссинджера и Озавы, определили, что значения энергии активации изученной реакции находятся в диапазоне 40,3–41,4 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор – в интервале $10^{13.1}–10^{13.6}$ с⁻¹. Полученные величины оказались близки к тем, что были найдены в работе [5] для N-алкил-N'-метоксидазен-N-оксидов в газовой фазе. Поэтому, по мнению авторов [11], близки и механизмы.

Следует отметить, что при оценке кинетических параметров методами Киссинджера и Озавы первый кинетический порядок реакции постулируется изначально. Поэтому в настоящее время мы ничего не можем сказать о кинетическом поведении алкокси-NNO-азоксисоединений в конденсированном состоянии. В связи с этим в развитие работы [11] мы изучили термическое разложение как в изотермических, так и в неізотермических условиях близкого аналога исследованного в упомянутой работе вещества – 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола (I) [12]. Соединение I было предложено в качестве компонента смесевых твердых ракетных топлив [13]:



Это вещество принадлежит к числу полифункциональных соединений, так как содержит две различные энергоемкие группы – диазеноксидную и 3,4-динитро-1H-пиразольную. Каждая из этих групп может оказывать влияние на кинетику термического разложения. Подобные эффекты наблюдались ранее при исследовании бифункциональных энергоемких веществ, содержащих тринитрометильную и 1,3,5-триазиновую группы [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразол (I) синтезировано по известной методике [12]. Его температура плавления (186 °С), ИК-спектры и ЯМР(¹H, ¹³C

и ¹⁵N)-спектры соответствовали литературным данным [12]. Перед началом работ вещество перекристаллизовывали из этанола. Чистота продукта подтверждена данными элементного анализа. Найдено, %: С – 25,28, Н – 2,97, N – 33,66. С₇H₁₀N₈O₈. Вычислено, %: С – 25,16, Н – 3,02, N – 33,53.

Термическое разложение соединения I в неізотермическом режиме изучено 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 °С, при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, скорости нагрева – 5 °С/мин и массе навески – 1,4 мг. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения соединения I проводился при энергии ионизирующих электронов, равной 70 эВ.

Кинетику термического разложения в изотермических условиях изучали по потере массы с использованием автоматических термовесов АТВ-5 (Россия). Навеска исходного образца в среднем составляла 8,0 мг.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ДСК, ТГ-анализа и масс-спектрометрии, полученные при скорости нагрева образца исследуемого вещества, равной 5 °С/мин. Теплота плавления составила 9,1 ккал/моль.

Разложение соединения I проявляется на кривой ДСК в виде асимметричного экзотермического пика в температурном диапазоне 210–290 °С; теплота разложения найдена равной 83,7 ккал/моль. Конечная потеря массы конденсированного вещества в изученных условиях достигает почти 80%.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения, проведенный синхронно с исследованием тепловых эффектов и потери массы образца соединения I, показал, что при скорости нагрева 5,0 град/мин основными газообразными продуктами являются N₂O, H₂O, NO₂, NO, CH₃OH и N₂. Зарегистрирован также пик при *m/e* = 31, относящийся к катион-радикалу CH₃O⁺.

На рис. 2 приведены кинетические кривые термического разложения I в изотермическом режиме. Как видно из рисунка, в результате реакции масса образца уменьшается в среднем на 72%, и остается твердый остаток. Поэтому именно эту потерю массы (72%) принимали за 100% превращения. Кинетические кривые I–5 на рисунке соответствуют разложению ниже температуры плавления, а кривые 6–10 – выше нее. Масштаб рисунка таков, что кривые 6–10, соответствующие разложению в

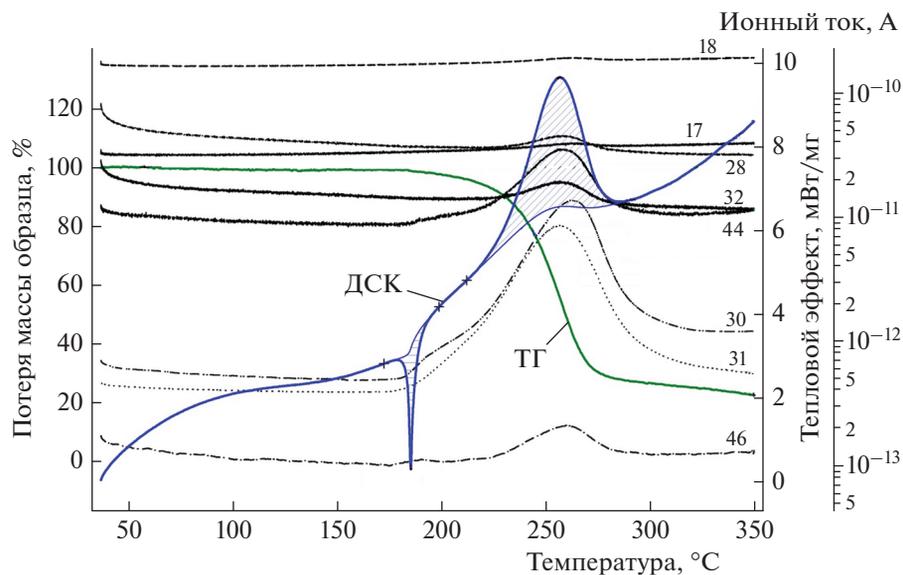


Рис. 1. Кривые ДСК, ТГ-анализа и масс-спектрометрии, иллюстрирующие термическое разложение соединения I при скорости нагрева образца 5°C/мин; цифры при кривых обозначают массы (точнее, m/e), регистрируемые в масс-спектре.

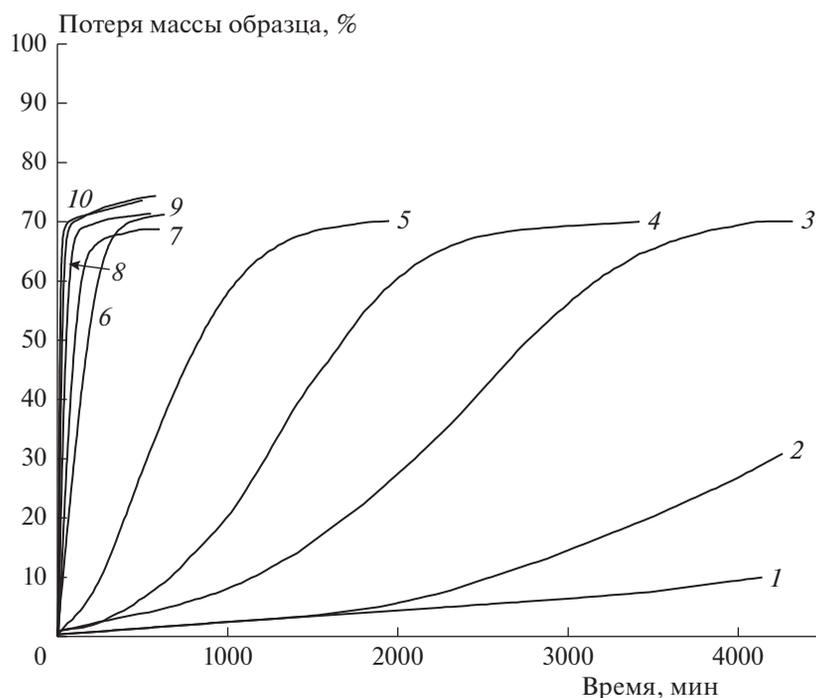


Рис. 2. Кинетические кривые потери массы при термическом разложении соединения I для различных температур (°C): 1 – 160, 2 – 165, 3 – 170, 4 – 175, 5 – 180, 6 – 200, 7 – 210.5, 8 – 220, 9 – 230, 10 – 240.

жидкой фазе, почти сливаются между собой. Поэтому эти кривые выделены в отдельный рис. 3.

Как видно из приведенных рисунков, ниже температуры плавления кинетические кривые имеют ярко выраженный S-образный (самоускоряющийся) характер. В то же время для жидкофазного раз-

ложения такое самоускорение не просматривается. Следовательно, S-образный характер кинетических кривых имеет не химическую, а физическую природу, обусловленную спецификой твердофазного процесса. Известно, что многие твердофазные реакции являются топохимическими. Их протека-

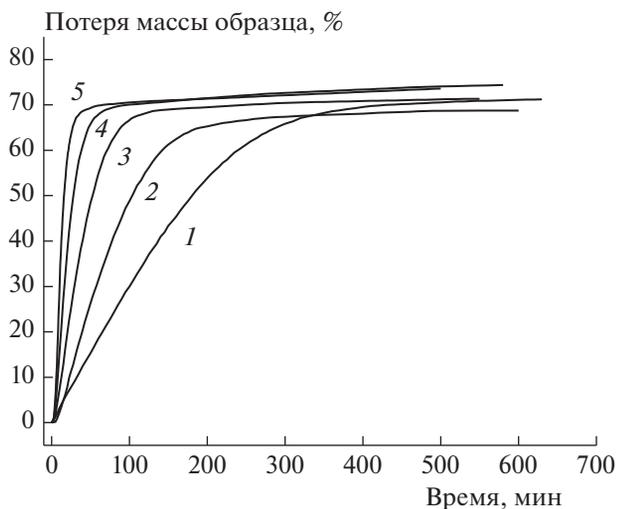


Рис. 3. Кинетические кривые потери массы при термическом разложении соединения I в жидкой фазе для различных температур (°C): 1 – 200, 2 – 210.5, 3 – 220, 4 – 230, 5 – 240.

ние связано с появлением и ростом зародышей. Для таких реакций как раз и характерна S-образная кинетика.

Попытки описания твердофазного разложения единой кинетической зависимостью (применялись уравнения автокатализа с разными кинетическими порядками, Праута–Томпкинса, Ерофеева) не увенчались успехом. Впрочем, это не удивительно, учитывая как сложность химического механизма, так и особенности топохимического процесса. Есть еще одна причина столь сложного кинетического поведения. В термовесовом методе, который фак-

тически фиксирует кинетику образования конечных продуктов, априорно предполагается, что в ходе процесса состав образующихся продуктов не меняется. Между тем из рис. 1 видно, что в нашем случае это далеко не так: состав газообразных (а следовательно, и конденсированных) продуктов заметно меняется. В литературе описано множество подобных случаев, когда кинетику термического разложения твердого вещества не удастся описать единым уравнением [13]. Напомним, что применение часто используемого в твердофазной кинетике уравнения Аврами предполагает использование разных его вариантов при различных степенях превращения [16].

С учетом вышесказанного для получения количественной информации мы построили в аррениусовских координатах температурные зависимости скоростей и времен при заданной степени превращения (метод изоконверсионной кинетики). Примеры таких зависимостей показаны на рис. 4 и 5. Как видно, экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах уравнения Аррениуса.

Величины эффективных энергий активации, определенные упомянутыми способами, приведены в табл. 1 и 2. В целом данные обеих таблиц не вполне совпадают. Это связано с тем, что приведенные в них значения энергий активации являются не истинными, а эффективными величинами, а суммарная скорость реакции не подчиняется закону действующих масс. Тем не менее прослеживается общая тенденция: с увеличением степени превращения эффективная энергия активации (с учетом экспериментальных погрешностей) уменьшается. Такой результат можно объяснить как особенно-

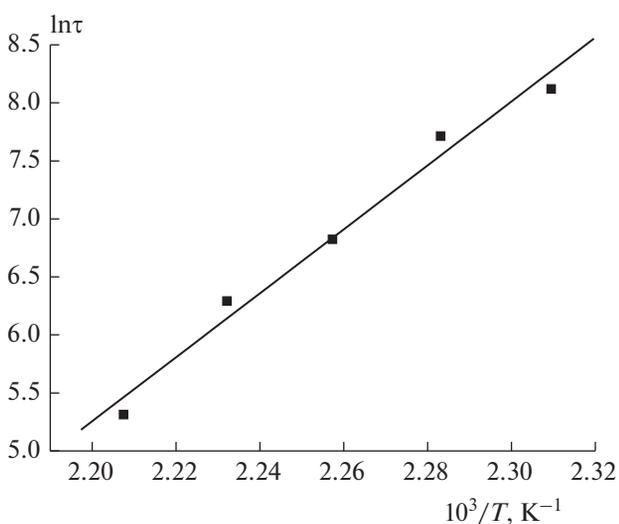


Рис. 4. Температурная зависимость времени превращения τ соединения I при $\eta = 10\%$ (η – степень превращения).

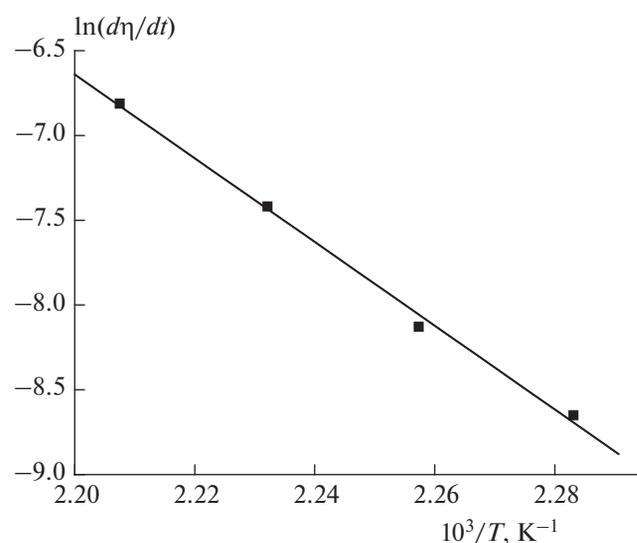


Рис. 5. Температурная зависимость скорости термического разложения соединения I при $\eta = 30\%$.

Таблица 1. Кинетические параметры термического разложения соединения I, определенные по температурной зависимости времен при заданной степени превращения

Степень превращения, %	Эффективная энергия активации, ккал/моль	
	твердая фаза	расплав
10	55.1 ± 4.4	19.4 ± 2.1
20	59.2 ± 7.2	24.2 ± 1.4
30	57.4 ± 7.1	27.0 ± 1.3
40	55.6 ± 6.4	28.6 ± 1.1
50	51.3 ± 11.5	29.7 ± 0.8
60	48.9 ± 10.6	30.2 ± 0.7
70	46.1 ± 10.1	30.5 ± 0.6
80	43.8 ± 8.8	31.2 ± 0.6

Таблица 2. Кинетические параметры термического разложения соединения I, определенные по температурной зависимости скорости реакции при заданной степени превращения

Степень превращения, %	Эффективная энергия активации, ккал/моль	
	твердая фаза	расплав
7	56.4 ± 2.0	27.2 ± 1.4
30	49.1 ± 2.1	33.6 ± 0.8

стями химического механизма реакции (а именно сменой доминирующей реакции на промежуточной стадии разложения — например, вследствие вовлечения в реакцию промежуточного продукта разложения), так и физическими факторами, которые являются специфическими особенностями кинетики термического разложения многих твердых органических веществ [17]. Дело в том, что по мере разложения твердого органического вещества нередко образуются жидкие продукты, в которых твердый субстрат частично растворяется. Таким образом, уже при малых степенях превращения реакция приобретает двухфазный характер: она протекает как в твердой, так и в жидкой фазе, причем с увеличением степени превращения вклад жидкофазного превращения возрастает. Соответственно происходит постепенное уменьшение эффективной энергии активации. Аналогичное влияние на кинетику разложения могут оказывать и другие физические факторы, например, увеличение степени дефектности кристаллов вплоть до их аморфизации или возрастание механических напряжений в кристалле вследствие образования зародышей новой фазы.

Перейдем к рассмотрению термического разложения в жидкой фазе. Выше говорилось, что, в отличие от твердофазного процесса, в расплаве реакция протекает практически без самоускорения (см. рис. 2). Точнее, самоускорение есть, но оно чаще проявляется лишь как замедление снижения скорости разложения с течением времени по сравнению с реакцией первого порядка.

В качестве примера на рис. 6 приведена кинетическая кривая разложения при 230°C в укрупненном масштабе. Подобного рода зависимости характерны для последовательных реакций. В частности, они наблюдались и для термического разложения нитросоединений [18]. То обстоятельство, что с увеличением степени превращения энергия активации возрастает (см. табл. 1 и 2), может свидетельствовать о том, что вторая стадия реакции протекает медленнее первой. Таким образом, плавление не объясняет самоускорения (иначе энергия активации уменьшалась бы вследствие снятия тормозящего эффекта).

Представляется, что при применении метода изоконверсионной кинетики к двух- или многостадийным реакциям использование скорости при данной степени превращения (как температурно-зависимого параметра) более корректно, чем использование времени достижения данной степени превращения, τ . Действительно, величина τ зависит как от констант скорости процессов, протекающих на начальных стадиях разложения, так и от кинетических параметров последующих стадий. В то же время скорость реакции отражает главным образом вклад реакции, доминирующей при данной степени превращения. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными: эффективная энергия активации, определенная по температурной зависимости величины τ для степени превращения, равной 10%, в расплаве имеет нерационально низкое значение — 19.4 ккал/моль (табл. 1), тогда как использование величины скорости ре-

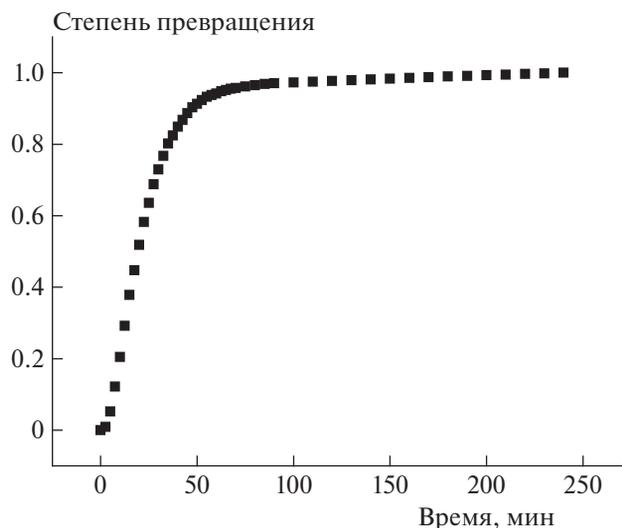
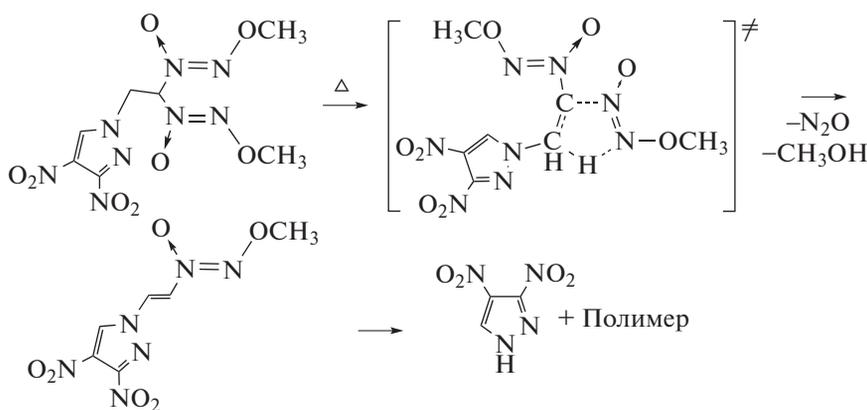


Рис. 6. Кинетика термического разложения соединения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола при 230°C.

акции на глубине реакции 7% (как температурно-зависимого параметра) приводит к более реалистичному значению эффективной энергии активации, равному 27.2 ккал/моль (см. табл. 2).

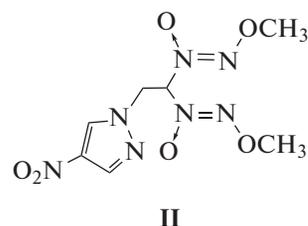
В работе [5] обсуждаются два возможных механизма термического разложения алкокси-NNO-азоксисоединений: через гомолитический разрыв связи N—O и через циклическое переходное со-

стояние. В нашем случае гомолитический разрыв связи N—O исключен, ибо энергия диссоциации связи N—O близка к 50 ккал/моль, что значительно больше величин, представленных в табл. 1 и 2. Поэтому наиболее вероятным представляется протекание реакции по последовательному механизму с образованием промежуточного продукта, возможно, того же типа, что и предложенный в работе [5]:



Подтверждением такого механизма термического разложения соединения I могут служить также обнаруженные в масс-спектрах газообразных продуктов разложения пики, соответствующие CH₃OH и N₂O (см. рис. 1).

Кстати, именно такой механизм (без подробного кинетического анализа) предлагается для описания процесса распада родственного исследованному в настоящей работе вещества — N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразолу (II) [11]:



Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что соединение I обладает высокой термической устойчивостью. В то же время сопостав-

ление результатов, представленных на рис. 1 с соответствующими данными работы [11] показывает, что это вещество – менее стабильно, чем соединение II. Таким образом, введение второй нитрогруппы в пиразольный цикл приводит к заметно-му снижению термостабильности. Это согласуется с выводами авторов работы [5] о сильной зависимости термической стабильности алкокси-NNO-азоксисоединений от природы заместителей.

Работа выполнена по теме государственного задания ИПХФ РАН, регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9 и по теме государственного задания ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова, регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 831.
2. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И. и др. // Там же. 1997. № 8. С. 1486.
3. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С. и др. // Там же. 2003. № 3. С. 726.
4. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В. и др. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
5. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506.
6. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 9. С. 1473.
7. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 19.
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 6. С. 947.
9. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Там же. № 11. С. 1928.
10. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Там же. 2014. Т. 84. № 5. С. 738.
11. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н., Неделько В.В., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146>
12. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 702.
13. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
14. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Малков Г.В., Шастин А.В., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040137>
15. Корсунский Б.Л., Ларинова Т.С., Захаров В.В., Неделько В.В., Чуканов Н.В., Шастин А.В., // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080065>
16. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с фр. М.: Мир, 1976.
17. Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. № 4. С. 813.
18. Корсунский Б.Л., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 2. С. 402.