Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Смирнова Анастасия Дмитриевна

Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Синдицкий Валерий Петрович
заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Пивкина Алевтина Николаевна
заведующая лабораторией федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Кандидат химических наук
Астахов Александр Михайлович
доцент федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

Защита состоится «__» _____ 2022 г. в ____ на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте: http://muctr.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.02. Р.А. Козловский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время во всем мире существует большой интерес к синтезу гибридных соединений, содержащих различные гетероциклические системы. Гетероциклы с высоким содержанием азота и их производные представляют значительный интерес в связи с их многочисленными применениями в качестве экологически чистых высокоэнергетических материалов.

В настоящее время в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН синтезирован ряд соединений, содержащих ковалентно связанные пиразольные и тетразольные кольца. Сочетание тетразольного и пиразольного циклов придает веществам большую положительную энтальпию образования, высокую скорость горения, а также приемлемую термическую стабильность и низкую чувствительность к механическим стимулам. Комбинации пиразол-тетразол, содержащие нитрогруппы, демонстрируют привлекательные параметры детонации, однако данные по другим свойствам (термическая стабильность, закономерности горения) ограничены.

Интересным с энергетической точки зрения представляются гибридные молекулы, в которых ациклические нитрамины сочетаются с фуразановым или тетразольным кольцом. Для фуразанового цикла характерны положительная энтальпия образования, высокая плотность и приемлемая термическая стабильность. Нитрамины являются источником активного кислорода.

Возможность практического использования новых энергетических материалов (ЭМ) зависит от комплекса их свойств. Наряду с энергетическими характеристиками, это, в первую очередь, химическая стабильность, а также закономерности горения. Крайне важны фундаментальные исследования механизмов химических процессов, с помощью которых энергетически материалы выделяют запасенную в них энергию.

Степень разработанности темы. Термическая стабильность, как и закономерности горения производных пиразола, фуразана и тетразола, а также линейных нитраминов широко исследуются во всем мире. Однако информация об этих свойствах для исследуемых гибридных соединений в литературе отсутствует.

Целью работы было исследование термической стабильности и закономерностей горения новых гибридных соединений.

Задачи работы: а) исследовать термическую стабильность новых ЭМ в изотермических и неизотермических условиях; б) изучить закономерности горения новых ЭМ в широком интервале давлений; в) изучить распределение температуры в волне горения, используя тонкие вольфрам-рениевые термопары; г) определить состав продуктов разложения и горения, используя спектроскопический, хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа; д) установить механизмы разложения и горения новых ЭМ.

Научная новизна. Впервые в неизотермических и изотермических условиях детально исследован термический распад новых гибридных соединений, содержащих пиразольные и тетразольные кольца, а также ациклические нитрамины сконденсированные с фуразановым или тетразольным кольцом. Обнаружено, что при термическом распаде N-нитропиразолов скорость разложения определяется

кинетикой предварительного [1,5]-сигматропного сдвига группы NO_2. Установлена лимитирующая стадия термического распада N-(нитропиразолил)тетразолов, также определены кинетические параметры их разложения. Показано, что их стабильность снижается с увеличением электроотрицательности нитропиразольного фрагмента. Энергии активации жидкофазного разложения находятся в разумном согласии с теоретическими расчетами. Кинетика разложения в твердой фазе N-(пиразолил)тетразолов сильно зависит от эффекта подплавления и протекания азидо-тетразольной изомеризации. Анализ влияния структуры на термическую стабильность гибридных соединений на основе ациклических нитраминов показал, что гетероциклическое кольцо снижает термостабильность азациклических нитраминов за счет ослабления связи $N\text{-}NO_2$.

Впервые исследованы закономерности горения N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов совместно с фуразановым или тетразольным кольцом, проведены термопарные исследования. Установлено, что их ведущая реакция горения расположена в конденсированной фазе. Также установлено, что кинетика термического разложения в жидкой фазе хорошо согласуется с кинетическими параметрами, определенными из волны горения. Обнаружено двоякое влияние гетероциклов на скорость горения ациклических нитраминов. С одной стороны, введение гетероциклов в молекулу нитрамина увеличивает его летучесть и снижает температуру поверхности горения, что должно приводить к уменьшению скорости горения. С другой стороны, снижается термостабильность и увеличивается скорость тепловыделения в расплаве, в результате чего скорость горения не падает, а увеличивается. При горении 1,4,5,8-тетранитродифуразано[3,4-c][3,4-h]тетраазадекалина обнаружено редкое явление – температура поверхности горения определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточного стабильного продукта разложения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены кинетические данные по разложению ряда N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом. Полученная корреляция электроотрицательности заместителя и термической стабильности позволяет целенаправленно подходить к синтезу перспективных ЭМ. Предложены условия использования и хранения новых соединений.

Увеличена точность найденной ранее корреляции констант разложения циклических нитраминов и длины связей $N\text{-}NO_2$ (коэффициент регрессии увеличился 0,795 до 0,917), что позволяет прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.

В результате проведенных исследований найдено, что N-пиразолилтетразолы являются быстрогорящими соединениями, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов. На основании термопарных исследований определены такие физико-химические параметры как температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

Методология и методы исследования. Основными методами исследований в диссертационной работе являлись дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, манометрический метод изучения термической стабильности, спектроскопический, хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа продуктов разложения, термопарная методика изучения волны горения и метод определения зависимости скорости горения от давления в приборе постоянного давления. Методология исследований включала определение кинетических параметров разложения новых соединений, их закономерностей и механизма горения.

Положения, выносимые на защиту:

Экспериментальные данные по кинетике разложения N-(нитропиразолил)тетразолов, гибридных соединений на основе ациклических нитраминов сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом, а также N-нитропроизводных пиразола; закономерности горения этих соединений; данные термопарных исследований их волны горения и трактовка полученных результатов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается применением общепринятых методов испытаний, апробированных методик исследований, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: XVI и XV Международном конгрессе по химии и химической технологии (МКХТ-2019 и МКХТ-2020) (Москва 2019 и 2020 г.), 21 и 23 Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (Pardubice, Чехия, 2018 и 2020 г.), Всероссийском конкурсе форсайт проектов «Инженериум-2019», (Казань, 2019 г), VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых "Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов", (Бийск, 2021 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях Всероссийского и международного уровня: опубликовано 3 работы в материалах Всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 142 страницах, содержит 72 рисунка, 22 таблицы и 133 библиографических ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика проблем по теме диссертационной работы и обоснована актуальность темы, излагаются задачи и цель исследования, обосновываются научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен анализ научной литературы свойств некоторых энергонасыщенных классов веществ, которые входят в состав гибридных молекул. Особое внимание уделено закономерностям горения и термического распада тетразолов, фуразанов, пиразолов и циклических нитраминов.

Во второй главе приведены используемые в работе методики. В работе исследовался ряд новых гибридных гетероциклических соединений, содержащих фуразановые, пиразольные, и тетразольные циклы, а также циклические нитрамины. Все изученные соединения были получены в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в лабораториях д.х.н. И.Л. Далингера и д.х.н. А.Б. Шереметева.

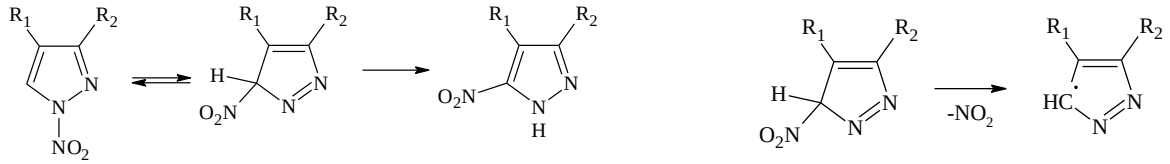
Исследования термической стабильности проводились в неизотермических условиях с использованием термического анализатора DSC 822e Mettler Toledo или микрокалориметра DTAS-1300. В изотермических условиях кинетика термического распада определялась манометрическим методом. Точность определения кинетических параметров: энергия активации ±7-8 кДж моль$^{-1}$, пред-экспоненциальный множитель lgA ±0.8-1.0.

Эксперименты по определению закономерностей процессов горения проводились в бомбе постоянного давления БПД-400, объемом 1.5 в атмосфере азота. Скорость горения образца и его поведение при горении фиксировали с помощью видеокамеры Casio Exilim Pro EX-F1. Заряды были приготовлены из мелкодисперсных порошков с использованием пресса при давлении 150 - 250 МПа в полированную трубку из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм. Ошибка определения скорости горения ± 5%. Термопарные исследования проводились с П-образными ленточными термопарами толщиной 7 мкм, сваренные из проволок 80%W+20%Re и 95%W+5%Re.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов. Данная работа началась с исследования моноциклических 1,3-динитропиразола (1,3-DNP) и 1,4-динитро-пиразола (1,4-DNP), поскольку эти гетероциклы входят в состав гибридных ЭМ, выбранных для исследования. Согласно ДСК при нагревании 1,4-DNP и 1,3-DNP наблюдается один основной экзотермический пик. Кривые газовыделения для 1,3-DNP имеют насыщающийся характер, типичный для реакции первого порядка, в случае 1,4-DNP наблюдается небольшое ускорение распада (Таблица 1).

Известно, что при нагревании N-нитропиразолы претерпевают N→C миграцию нитрогруппы, обусловленную [1,5]-сигматропным сдвигом NO_2 группы. В работе было обнаружено, что распаду подвергается промежуточно образующийся неароматичный 3H-нитропиразол, причем скорость определяющей стадией является не реакция разложения, а его образования.



N-нитропиразолы начинают устойчиво гореть с 0,2 МПа (Таблица 3). Зависимости скоростей горения от давления 1,4-DNP и 1,3-DNP совпадают с зависимостью ранее исследованного C-изомера 3,4-DNP, что необычно, поскольку N-нитропиразолы менее стабильны, чем 3,4-DNP и обладают более высокой летучестью. Данные термопарных исследований позволяют описать давление паров над жидким 1,4-DNP (Таблица 4).

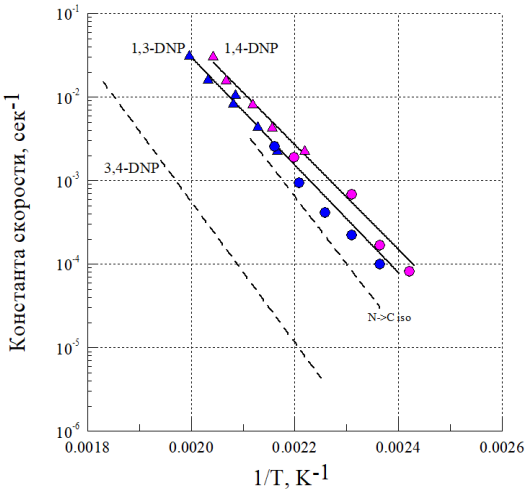


Рисунок 1 - Сравнение кинетики разложения изомерных динитропиразолов.

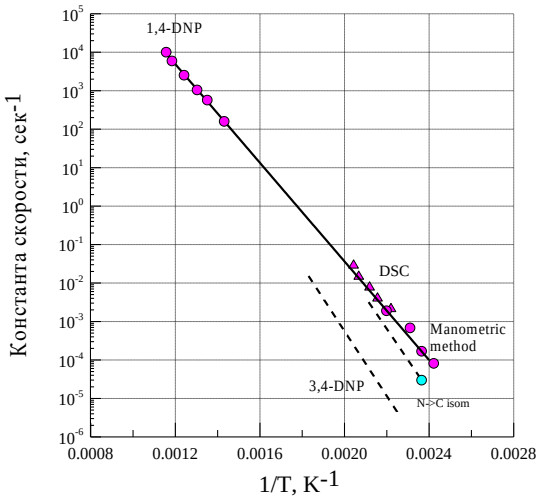
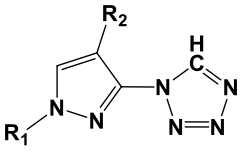


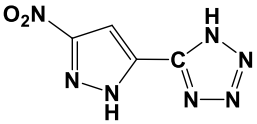
Рисунок 2 - Сравнение кинетики ведущей реакции горения 1,4-DNP с кинетикой разложения

При помощи термопарной методики было установлено, что вещества горят по механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе, а сам процесс горения контролируется реакцией в расплаве. В таком случае из экспериментальных данных может быть получена кинетика ведущей реакции горения по модели Я.Б. Зельдовича. Данные, извлеченные из волны горения 1,4-DNP, согласуются с константами скорости его распада, полученными при низких температурах (Рисунок 2). Таким образом, в широком интервале температур распад 1,4-DNP в жидкой фазе протекает с энергией активации, соответствующей [1,5]-сигматропному сдвигу NO_2 группы (Таблица 4).

Затем были исследованы гибридные пиразолил(тетразолы):



R_1=NO_2, R_2=H (1-NPT)
R_1=H, R_2=NO_2 (4-NPT)
R_1=R_2=NO_2 (DNPT)
R_1=NH_2, R_2=NO_2 (NAPT)



5-NPT

Согласно данным ДСК распад 1-NPT начинается после плавления, DNPT не плавится до разложения, при его разложении выделяется больше тепла, чем при распаде любого из исследованных пиразолил(тетразолов). При замене группы N-NO_2 на N-NH_2 увеличивается стабильность: NAPT - самое стабильное из всех исследованных N-тетразолов. Исследованное для сравнения производное C-тетразола обладает наименьшими энергетическими характеристиками.

В изотермических условиях все N-пиразолилтетразолы исследовались в твердом состоянии. Распад 1-NPT и 5-NPT описывается уравнением первого порядка с автокатализом (Рисунок 3, Таблица 1). Распад DNPT и NAPT в изотермических условиях до больших глубин разложения описывается уравнением первого порядка (Рисунок 4, Таблица 1). Разложение 1-NTP идет быстрее [1,5]-сигматропного сдвига NO_2 группы в 1,3-DNP, что свидетельствует о другом канале распада 1-NTP - через деструкцию тетразольного цикла. Константы скорости начальной реакции 1-NTP обусловлены распадом вещества в твердой фазе, а причиной ускорения распада является подплавление образца. (Рисунок 5, Таблица 1).

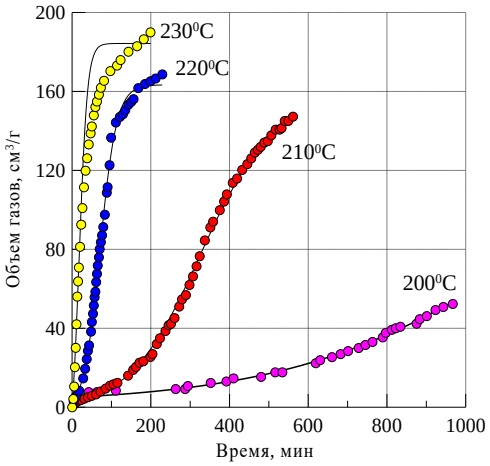


Рисунок 3 - Кривые газовыделения при разложении 5-NPT при различных температурах. Точки - эксперимент, линии – описание

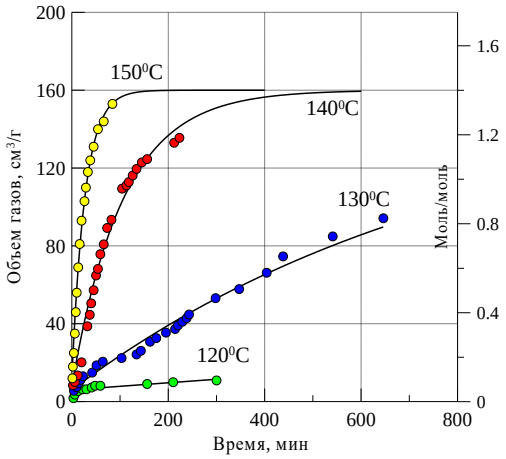


Рисунок 4 - Кривые газовыделения при разложении NAPT при различных температурах. Точки - эксперимент, линии - описание.

Кинетика 5-NPT в жидкой фазе, полученная в ДСК, стыкуется с кинетикой самоускорения (k_{liq}), полученной при помощи манометрического метода (Рисунок 3). Распад в жидкой фазе протекает с разными энергиями активации (Таблица 1), что указывает на смену механизма. С-замещенный изомер обладает высокой термической стабильностью (Рисунок 6, Таблица 1).

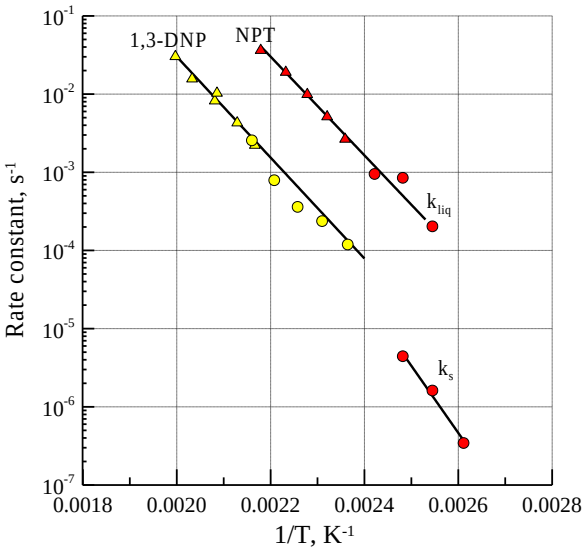


Рисунок 5 - Сравнение констант скорости распада 1-NPT и 1,3-DNP, полученных в изотермических (точки) и неизотермических (треугольники) условиях.

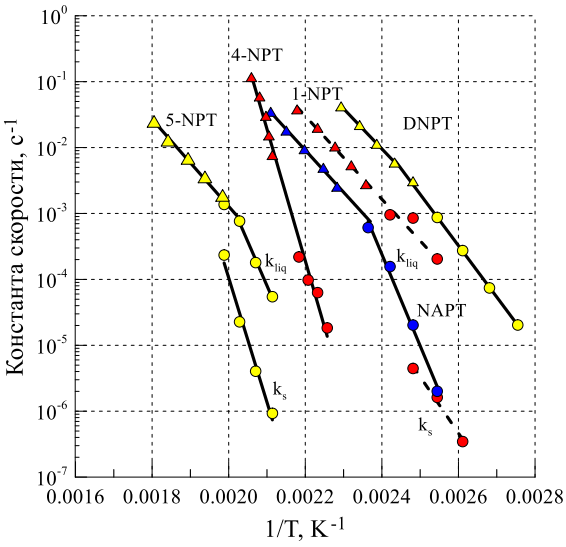


Рисунок 6 - Сравнение констант скорости термического разложения 1-NPT, 4-NPT, 5-NPT, DNPT и NAPT, в изотермических (манометрия - точки) и неизотермических условиях (ДСК - треугольники).

Константы скорости разложения DNPT, полученные изотермическим и неизотермическим способом, описываются двумя Аррениусовскими прямыми. Предположено, что снижение энергии активации при более высоких температурах связано с полным переходом DNPT в жидкую фазу (Рисунок 6, Таблица 1).

На основании значений пиков разложения ДСК термическая стабильность

изученных пиразолил(тетразолов) увеличивается в следующем порядке: DNPT <1-NPT <NAPT <4-NPT <5-NPT. Сравнение кинетических параметров всех изученных N-пиразолил(тетразолов), показывает, что энергии активации в жидкой фазе имеют близкие значения 116-122 кДж моль$^{-1}$ (Рисунок 6, Таблица 1).

Таблица 1 – Некоторые параметры термического распада исследованных веществ.

Соединение (шифр)	Температурный интервал, °C	Агрегатное состояние	Метод	log A	E_a, кДж моль$^{-1}$	Кол-во выделившихся газов, моль	Кол-во конденсир. газов, моль моль$^{-1}$
1,3-DNP	150-228	ж	М, ДСК	11,20	123,6	0,60	0,06
1,4-DNP	140-178	ж	М, ДСК	11,40	120,0	1,34	0,44
1-NPT	140-186	ж	М, ДСК	11,88	116,7	1,30	0,06
4-NPT	170-212	тв	М, ДСК	42,35	401,7	1,30	0,06
NAPT	120-150	тв	М	33,38	294,1	1,40	0,00
	150-201	ж	М, ДСК	11,99	122,3		
DNPT	90-138	тв	М, ДСК	16,78	149,4	2,2	0,10
	138-163	ж	ДСК	12,58	116,4		
5-NPT	200-230	тв	М	33,79	361,5	1,53	0,20
	200-220	ж	М	23,97	255,6		
	220-281	ж	М, ДСК	11,17	134,4		
FRDX	110-130	тв	М	23,58	220,1	6,40	1,00
	120-178	ж	М, ДСК	19,30	184,9		
FTNAD	80-160	ж	М, ДСК	16,6	133,1	3,60	0,60
TRDX	125-135	тв	М	27,12	250,4	4,80	0,75
	125-174	ж	М, ДСК	19,69	179,2		

Кинетические параметры разложения этих соединений позволяют делать прогнозы термической безопасности, которые очень важны для практического применения, например, оценить температуру самоускоряющегося разложения в адиабатических условиях. ТСУР – это самая низкая температура, при которой соединение может подвергнуться самоускоряющемуся разложению. Только 1-NPT (и менее стабильный DNPT) требует особых условий хранения, все остальные пиразолил(тетразолы) обладают удовлетворительной стабильностью (Таблица 2).

Таблица 2 - Температура самоускоряющегося разложения (ТСУР) (пиразолил)тетразолов в адиабатических условиях

Соединение	$T_{разл}$, °C (10 град мин$^{-1}$)	ТСУР, °C
1-NPT	168	79,7
NAPT	184	100,4
4-NPT	217	128,6
5-NPT	266	177,0

Все N-замещенные пиразолил(тетразолы) являются быстрогорящими

веществами, скорость горения которых выше, чем у самого мощного ВВ - CL-20. Самым быстрогорящим является DNPT, а скорость горения С-замещенного 5-NPT самая низкая (Таблица 3, Рисунок 7).

Таблица 3 - Баллистические характеристики исследованных соединений

Соединение (шифр)	Плотность запрессовки, г см$^{-1}$	МТП, %	Давление, МПа	Закон горения $U=B\cdot p^{\nu}$, мм с$^{-1}$		$U_{10МПа}$, мм с$^{-1}$
				B	N	
1,3-DNP	1,58	0,89	0,6-10	2,88	0,88	21,21
1,4-DNP	1,51	0,90	0,6-10	2,97	0,86	22,73
1-NPT	1,59	0,95	0,1-10	14,8	0,75	83,8
4-NPT	1,60	0,91	0,1-10	24,6	0,54	84,4
NAPT	1,50	0,92	0,1-10	21,1	0,51	68,3
DNPT	1,65	0,94	0,1-10	34,9	0,47	106,0
5-NPT	1,54	0,89	0,1-10	3,26	0,66	14,9
FRDX	1,67	0,88	0,1-5,1	5,57	0,81	37,2
FTNAD	1,67	0,88	0,1-2,1	5,96	0,83	58,3
			5,1-10,1	11,48	0,71	
TRDX	1,59	0,88	0,1-7,1	7,15	0,8	44,5

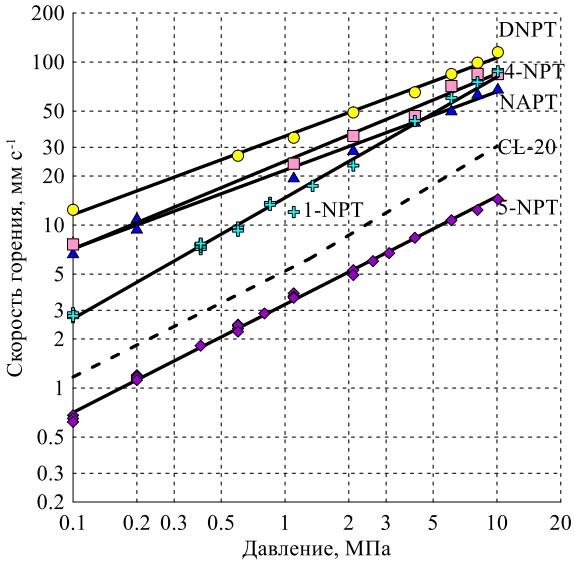


Рисунок 7 - Сравнение скоростей горения 1-NPT (кресты), 4-NPT (квадраты), NAPT (треугольники), DNPT (кружки), CL-20 – пунктирная линия

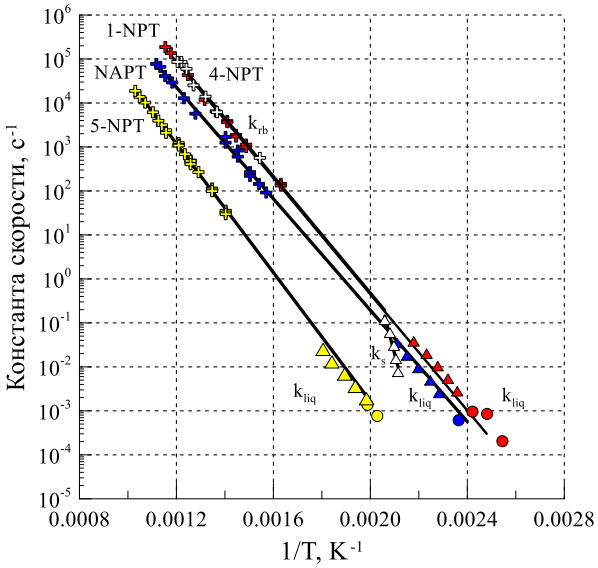


Рисунок 8 - Константы скорости ведущей реакции горения 1-NPT, NAPT и 5-NPT (k_{br}, кресты и сплошная линия), и константы скорости распада 1-NPT, NAPT и 5-NPT в неизотермических (треугольники) и изотермических условиях (точки)

Исследование распределения температуры в волне горения проводилось для всех пиразолил(тетразолов) за исключением DNPT, скорость горения которого находится выше возможностей термопарного метода. Оказалось, что во всех случаях

максимальная измеренная температура пламени пиразолил(тетразолов) значительно ниже расчетной адиабатической температуры пламени. Количество тепла, выделяемого в пламени, близко к тепловому эффекту, зарегистрированному в ДСК. Было установлено, что для исследованных соединений эти значения значительно ниже, чем количество тепла, необходимое для нагрева образца до температуры поверхности и последующего плавления, что указывает на ведущую роль тепловыделяющих реакций в расплаве (к-фазная модель горения). Термопарные данные позволили определить коэффициенты температуропроводности и давление паров над расплавленными веществами (Таблица 4), которые использовались для расчета скорости тепловыделяющей реакции в волне горения. На графике (Рисунок 8) представлены константы скорости ведущей реакции горения, которые хорошо согласуются с кинетикой разложения этих веществ в расплаве, полученной другими методами. Для всех изученных веществ наблюдается хорошая сходимость, что подтверждает корректную обработку экспериментальных данных. Температурная зависимость констант скорости для 4-NPT, полученная из модели горения, пересекается с экспериментальными константами скорости в твердой фазе (k_s) при температуре близкой к ожидаемой точке плавления 4-NPT (Рисунок 8).

Таблица 4 - Некоторые уравнения и параметры, извлеченные из волны горения

Соединение (шифр)	Уравнение давления паров	Уравнение в широком интервале температур	E_a, кДж моль$^{-1}$	Lv, кДж моль$^{-1}$
1,4-DNP	lnP = -7860/T+13,6	$k_{rb} = 9.3\cdot10^{10}\cdot\exp(-14190/T)$	118	65,0
1-NPT	lnP = -9360/T+15,3	$k_{rb}=3.4\cdot10^{12}\cdot\exp(-14720/T)$	122,2	77.8
4-NPT	lnP = -13590/T+21,0	$k_{rb}=8.3\cdot10^{12}\cdot\exp(-15250/T)$	122,2	113.0
DNPT	lnP = -14900/T+22,8	-	116,3	123.8
NAPT	lnP = -14400/T+20,8	$k_{rb}=0.9\cdot10^{12}\cdot\exp(-14590/T)$	121,2	119.7
5-NPT	lnP = -12380/T+17,4	$k_{rb}=0.7\cdot10^{12}\cdot\exp(-16860/T)$	140,2	102.9
FRDX	lnP = -13460/T+25,5	$k_{rb}=1.3\cdot10^{19}\cdot\exp(-21390/T)$	177,9	113,4
FTNAD	lnP = -13920/T+21,5	$k_{rb}=4,0\cdot10^{17}\exp(-16875/T)$	140,3	117,3
FDNAD	lnP = -10090/T + 21,7	-	-	83,7
TRDX	lnP = -14090/T+27,0	$k_{rb}=1.58\cdot10^{21}\exp(-23180/T)$	192,7	117,0

В работе показано, что все пиразолил(тетразолы) разлагаются по общепринятому механизму: сначала протекает тетразоло-азидоиминная изомеризация, в результате образуется промежуточное соединение с азидогруппой, от которой отщепляется молекула азота. Получившийся нитрен внедряется либо по связи C–H, либо, в случае 5-NPT, по связи C(пиразольное кольцо)-C(тетразольное кольцо). Однако полученные энергии активации были значительно ниже характерных величин для производных тетразола. Чтобы понять механизм термического распада пиразолил (тетразолов), по нашей просьбе В.Г. Киселевым (НГУ) были проведены квантово-химические расчеты методом CCSD(T)-F12 основных реакций разложения тетразольного кольца. Расчет выполнен для газовой фазы, а поправки на энергию

сольватации не превышают 8 кДж моль$^{-1}$.

Оказалось, что для всех изученных пиразолил(тетразолов) скорость лимитирующей стадией в жидкой фазе является отщепление азота от азидоимина, который при этих температурах является доминирующим компонентом. Активационные барьеры увеличиваются в следующем порядке: DNPT <1-NPT~1-NPT <NAPT, и соответствуют экспериментальным значениям энергии активации распада в расплаве (Таблица 1). Наблюдаемое разумное согласие между теорией и экспериментом подтверждает изложенное выше предположение о термолизе N-замещенных тетразолов.

Анализ продуктов разложения с помощью ВЭЖХ показывает, что в отличие от C-замещенных тетразолов среди продуктов разложения N-замещенных тетразолов отсутствуют триазолы и тетразины, что обусловлено тем, что молекулярное отщепление азидопиразола **10** не может конкурировать с более быстрым разложением азидокарбимина **8** (Рисунок 9). Наличие вещества **17** предполагает образование изонитрилпиразола.

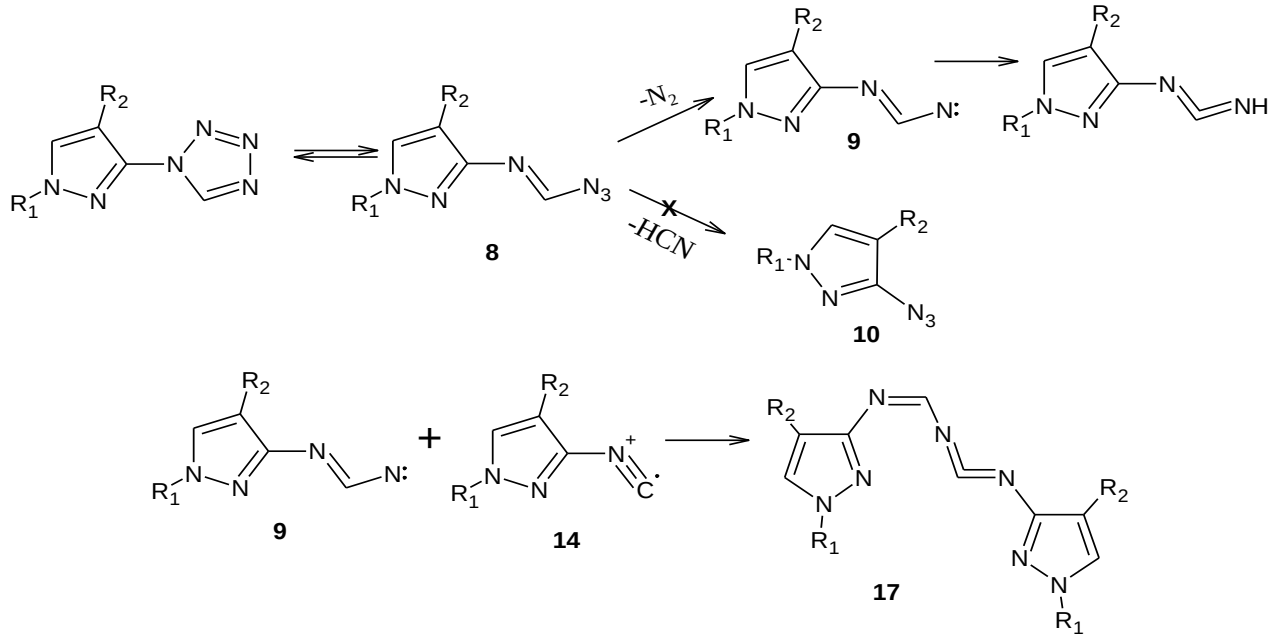


Рисунок 9 - Механизм термического разложения изученных N-(пиразолил)тетразолов.

Разложение до соединения **14** дает 2 моля газа. Однако, в случае 1-NPT, 4-NPT и NAPT выделяется меньшее количество газов (Таблица 1). Этот факт указывает на то, что канал с образованием **14** является побочным, а основным каналом разложения является присоединение нитрена **9** по связи C–H. Это подтверждается исчезновением колебаний связи C–H тетразола в ИК-спектрах продуктов разложения, и появлением колебаний связи N–H и новой связи C=N.

Разложение 5-NPT также происходит через промежуточное раскрытие тетразольного цикла. Дальнейшие термические превращения первичных продуктов разложения 5-NPT аналогичны описанным для арилтетразолов. Анализ твердых продуктов распада 5-NPT при помощи ВЭЖХ позволяет предположить, что в отличие от N-замещенных тетразолов в случае 5-NPT отщепление N_2 конкурирует с отщеплением HN_3. Разложение азидогруппы дает 1 моль газов, в то время как

отщепление HN_3 с переходом в конечные продукты N_2 и H_2 дает 2 моля, соответственно. При распаде 5-NPT обнаружено 1,53 моля газов, что подтверждает наличие двух каналов распада (Таблица 1).

Были исследованы термическая стабильность и закономерности горения гибридных гетероциклических соединений на основе фуразана и циклических нитраминов: 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидрго-6Н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепина (FRDX) и 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано-[3,4-c][3,4-h]-декалина (FTNAD). Характеристики конденсированных фуразанов сопоставлялись с ранее изученными аналогами, в которых фуразановое кольцо замещено звеньями CH_2 или C=O.

Согласно данным ДСК FRDX не плавится до разложения. Кривые газовыделения FRDX до глубин разложения 0.5-0.6 описываются уравнением первого порядка с автокатализом. Константы ускорения, полученные с помощью манометрической методики (k_2) согласуются с данными неизотермического распада (см. Рисунок 10, Таблица 1). Это характерно для процесса с подплавлением. В таком случае (k_2) характеризует распад вещества в жидкой фазе, а (k_1) в твердой.

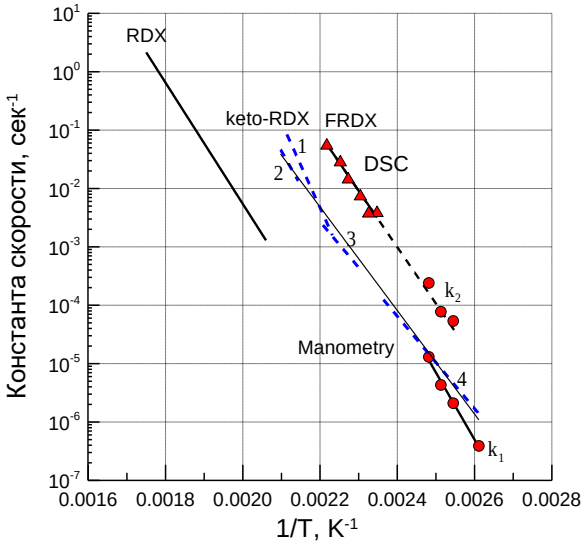


Рисунок 10 - Сравнение кинетики разложения FRDX (k_1, k_2, DSC), keto-RDX (пунктирные линии 1, 2, 3 и 4) и RDX в изотермических (k_1, k_2, пунктирные линии 3 и 4) и в неизотермических условиях (DSC, пунктирные линии 1 и 2)

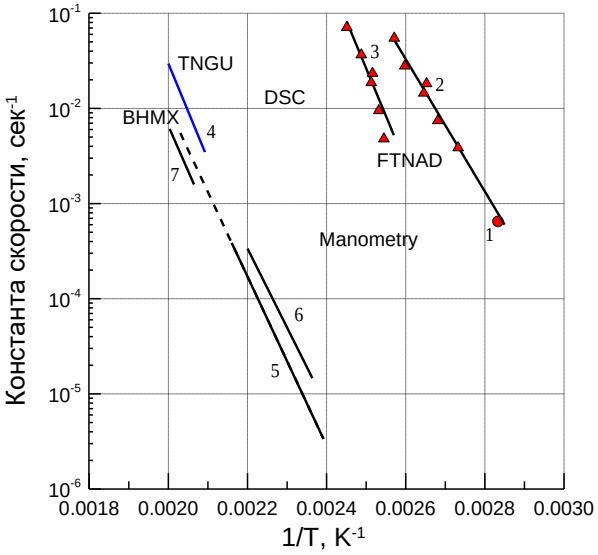


Рисунок 11 - Сравнение кинетики разложения FTNAD (1-3), TNGU (4) и BHMX (5, 6, 7) в изотермических (1, 5, 6) и неизотермических условиях (2 ,3, 4 и 7)

В условиях ДСК распад FTNAD протекает необычно. После начала тепловыделения наблюдается локальный максимум, а затем наблюдается резкий пик тепловыделения. Можно предположить, что между пиками происходит плавление вещества и резкий пик обусловлен переходом вещества в жидкое состояние. Кривая газовыделения, описывается уравнением первого порядка. Константа скорости разложения FTNAD, полученная в изотермических условиях, попадает на продолжение зависимости констант неизотермического распада (пик 1) (Рисунок 11, Таблица 1).

Как видно из сравнения констант разложения FRDX, кетогексогена и RDX (Рисунок 10) и FTNAD, тетрагликольурила (TNGU) и бициклооктогена (BHMX) (Рисунок 11) замена в этих аналоговых цепочках CH_2 или C=O на фуразановый цикл приводит к падению стабильности. Квантово-химический расчет полуэмпирическим методом AM1 показывает, что введение фуразанового цикла приводит к удлинению связи $N\text{-}NO_2$.

На основании полученных данных было предположено, что распад FRDX начинается с разрыва связи $N\text{-}NO_2$ с последующим разрушением нитраминового кольца (Рисунок 12), а начальная стадия разложения FTNAD в низкотемпературной области включает отщепление двух молей HNO_2 с образованием промежуточного динитросоединения FDNAD (Рисунок 13).

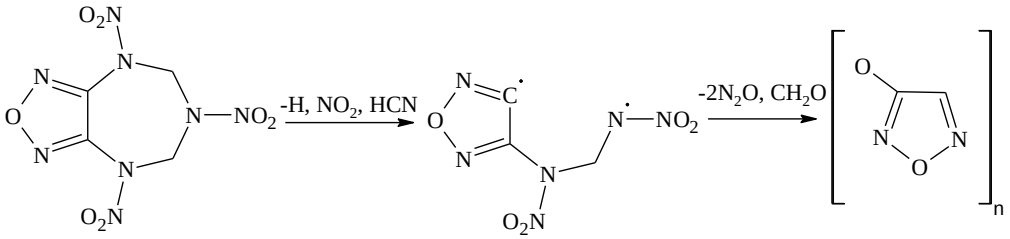


Рисунок 12 - Начальная реакция распада FRDX

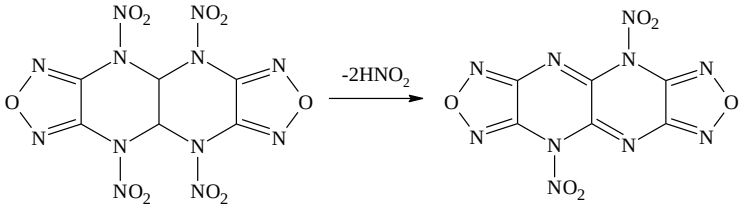


Рисунок 13 - Начальная реакция распада FTNAD

При исследовании закономерностей горения FRDX и FTNAD был обнаружен ряд интересных явлений. В интервале давлений 0,1-5,1 МПа FRDX горит послойно, при более высоких давлениях горение переходит в конвективный режим. В интервале давлений 0.1-2.1 МПа скорости горения FTNAD практически совпадают с FRDX, затем наблюдается переходной участок, и в интервале давлений 5-10 МПа закон горения меняется (Рисунок 14). Оба соединения горят быстрее обычного циклического нитрамина - RDX (Таблица 3, Рисунок 14). При исследовании распределения температуры в волне горения было обнаружено, что температура поверхности FRDX значительно ниже, чем температура поверхности RDX и кетогексогена, то есть, несмотря на увеличение молекулярного веса, введение фуразанового цикла увеличивает летучесть вещества. Термопарные исследования показывают, что тепловыделение в конденсированной фазе FRDX способно обеспечить распространение горения. Полученные константы скорости ведущей реакции горения хорошо согласуются с низкотемпературной кинетикой и превосходят скорость разложения RDX более чем на 2 порядка (Рисунок 16, Таблица 4).

На температурных профилях горения FTNAD хорошо заметны характерные точки при 370–390 °C. И значения температур, и зависимость температуры от давления хорошо подходят для температуры кипения такой большой молекулы как FTNAD (Таблица 4). Однако, принять эти параметры за параметры горящего FTNAD невозможно, поскольку при этих температурах глубина разложения превосходит 100%.

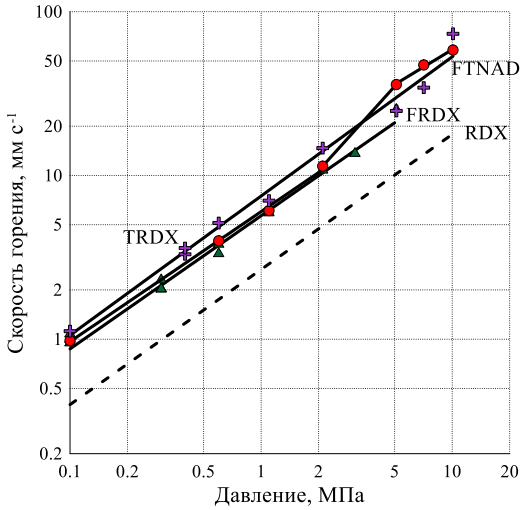


Рисунок 14 - Сравнение скоростей горения FRDX (треугольники), TRDX (кресты) FTNAD (кружки) и RDX (пунктир)

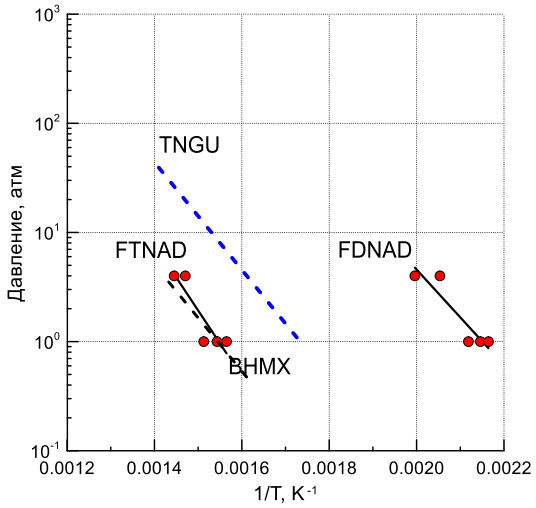


Рисунок 15 - Сравнение температур поверхности FTNAD (точки и линия), FDNAD (точки и линия), TNGU (пунктир) и BHMX (пунктир)

Кроме того, на профилях обнаружены характерные точки в области ~195 °C. При этой температуре глубина разложения FTNAD оценивается в 50%. Скорее всего, эта температура обусловлена испарением продукта разложения FTNAD, например, 4,9-динитро-4H,9H-дифуразано[3',4':5,6]тетраазадекалина (FDNAD), см. Рисунок 15.

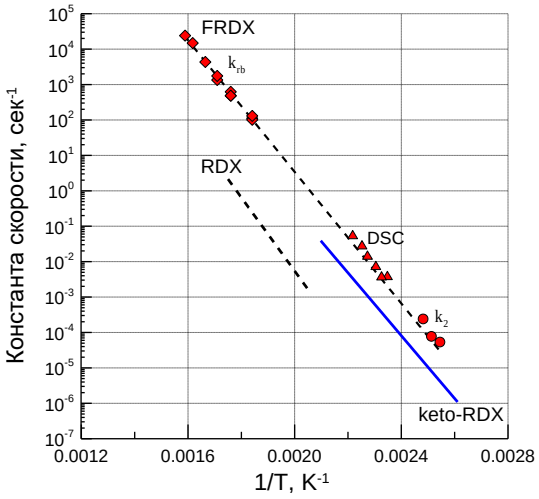


Рисунок 16 - Константы скорости ведущей реакции горения (k_{rb}, ромбы и пунктир) и разложения FRDX в неизотермических (DSC) и изотермических условиях (k_2) в сравнении с кинетикой разложения RDX (пунктир) и keto-RDX (линия)

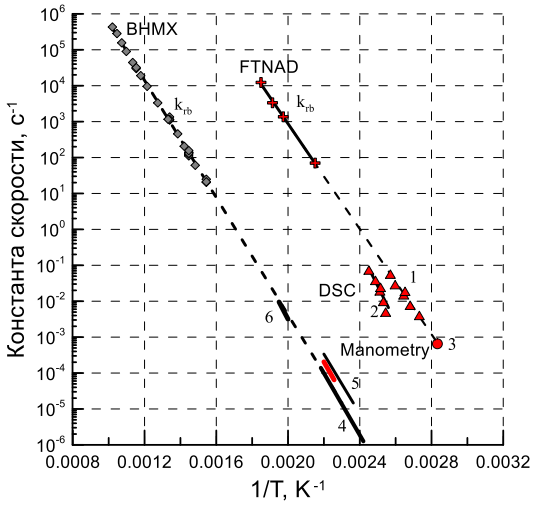


Рисунок 17 - Сравнение кинетики ведущих реакций горения FTNAD и BHMX (k_{br}, квадраты и пунктир) и констант скорости их разложения в неизотермических (1, 2 и 6) и изотермических условиях (3, 4 и 5).

Термопарные данные свидетельствуют, что тепловыделение в конденсированной фазе FTNAD способно обеспечить распространение горения, а приходящее из газовой фазы тепло тратится на испарение 50% образовавшегося FDNAD. Неразложившийся FTNAD диспергируется в газовую фазу и испаряется при своей температуре кипения. Константы ведущей реакции горения FTNAD

согласуются с кинетикой его разложения, полученной при более низких температурах, и превышают скорость разложения BHMX более чем на 5 порядков (Таблица 4, Рисунок 17). Следовательно, именно высокая скорость разложения FTNAD обеспечивает его высокую скорость горения, несмотря на низкую температуру поверхности.

Также в данной работе было исследовано гибридное гетероциклическое соединение на основе тетразола и циклического нитрамина - 4,6-динитро-4,5,6,7-тетрагидротетразоло[1,5-a] [1,3,5]триазин (TRDX). Согласно ДСК, разложение TRDX протекает в две стадии. Кривые газовыделения описываются первым порядком с ускорением до глубины разложения ~40%. Скорости разложения TRDX, полученные с помощью манометрической методики попадают на продолжение зависимости констант неизотермического распада (пик 1). Скорее всего, как и в случае с FRDX скорость ускорения распада характеризует распад вещества в жидкой фазе (Таблица 1).

TRDX горит быстрее, чем FRDX. При давлении более 7,1 МПа горение переходит в конвективный режим (Таблица 3, Рисунок 14). Исследование распределения температуры в волне горения TRDX показали, что тепловыделение в конденсированной фазе способно обеспечить распространение горения, следовательно, вещество горит по к-фазной модели.

Термопарные исследования показывают, что температура поверхности TRDX, как и в случае FRDX, значительно ниже, чем температура поверхности RDX. Полученные константы ведущей реакции горения хорошо согласуются с низкотемпературной кинетикой разложения TRDX (Рисунок 19, Таблица 4).

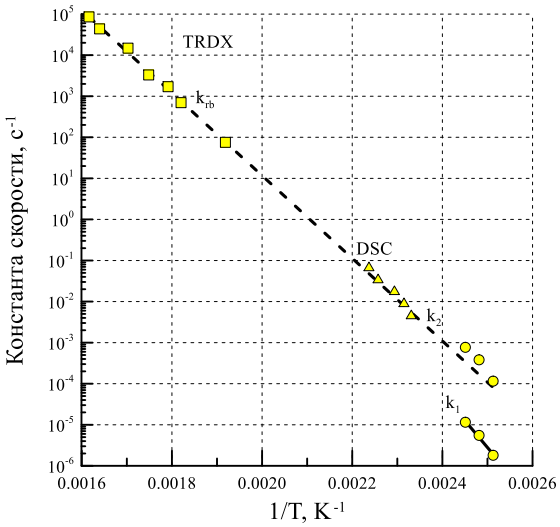
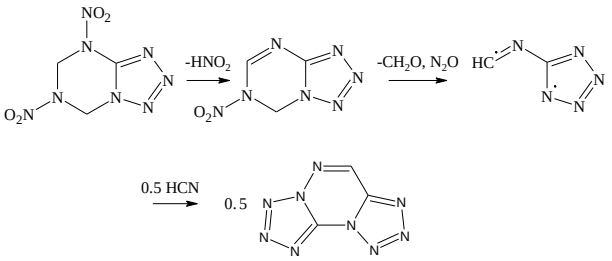


Рисунок 19 - Сравнение кинетики ведущей реакции горения TRDX с кинетикой разложения



$HNO_2 + CH_2O \rightarrow 1.5\ H_2O + 0.5\ N_2O + CO$

Рисунок 18 - Схема распада TRDX

Количество газообразных продуктов в предложенной схеме близко к данным манометрии (Рисунок 18, Таблица 1). Бистетразоло[1,5-b:1',5'-d] [1,2,4]триазин разлагается на второй стадии.

Ранее при изучении взаимосвязи структура-свойство ряда циклических нитраминов было показано, что константы скорости распада коррелируют с длинами наименее прочных связей N-NO_2. Вероятно, эта тенденция сохраняется независимо от химии разложения, будь то разрыв связи N-NO_2 или отщепление HNO_2. Изученные в

ранних работах циклические нитрамины являются стабильными, поэтому разброс длин связей и значений констант скорости невелик. Оценка термической стабильности перспективных энергоемких молекул с нитраминным каркасом будет корректна только в случае, если длина связи $N\text{-}NO_2$ попадает внутрь зависимости.

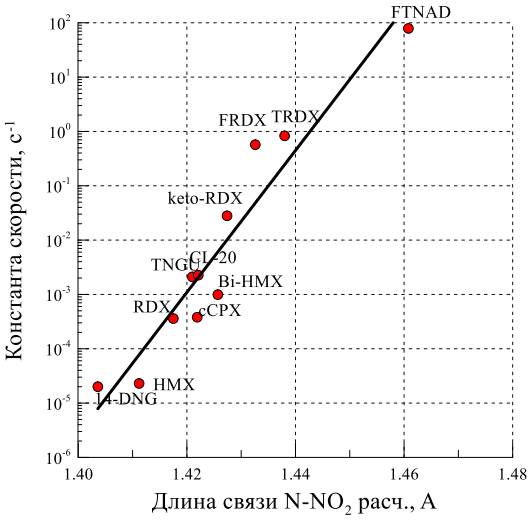


Рисунок 20 - Корреляция расчетной длины связи $N\text{-}NO_2$ и константы скорости распада, с учетом исследованных молекул, содержащих нитраминовый фрагмент.

Таблица 5 - Длина связи самой слабой $N\text{-}NO_2$ и константа скорости распада при 200°C

Соединение	$d_{N\text{-}N}$,[a] Å	$d_{N\text{-}N}$,[b] Å	k_{200}, c^{-1}
FRDX	1.460	1.432	**0,57**
keto-RDX	1.4328	1.4274	0.028
RDX	1.409	1.4175	0.00036
FTNAD	-	1.4301	**78,8**
TNGU	-	1.4210	0.0021
BHMX	1.415	1.4257	0.001
TRDX	-	1.438	**0,8263**
TRDX-iso[c]		1.52	**10^{10}**
R1RDX[c]		1.4155	0.0003
R2RDX[c]		1.4799	**80195**

[a] длина самой длинной связи $N\text{-}NO_2$ определенная методом РСА, [b] длина этой же связи $N\text{-}NO_2$, рассчитанная при помощи полуэмпирического метода AM1, [c] – гипотетические структуры

Кроме того, данную корреляцию нельзя использовать для гипотетических молекул, у которых не сделан РСА. Однако расчет длины связи $N\text{-}NO_2$ даже полуэмпирическим методом AM1 дает вполне хорошую корреляцию с рентгеноструктурными данными. Дополнив литературную зависимость данными новых конденсированных гибридных молекул (Рисунок 20), можно значительно расширить корреляцию между константой скорости и расчетной длиной связи $N\text{-}NO_2$.

$k^{200^oC} = 4.1\cdot10^{-189}\cdot\exp(300\cdot D_{N\text{-}NO2})$; коэффициент детерминации 0.917

Предложенную зависимость можно использовать для прогнозирования свойств перспективных соединений, в состав которых входит азациклический нитрамин. В качестве примера были рассчитаны длины связей $N\text{-}NO_2$ более мощного изомера TRDX – TRDX-iso. Расчёт показывает, что получить такое вещество будет невозможно из-за его крайне низкой стабильности. Другим примером являются гипотетические каркасные производные гексогена R1RDX и R2RDX, которые превосходят RDX по мощности. Расчет длины связи $N\text{-}NO_2$ показал, что R2RDX, если будет получен, окажется малостабильным, а вот R1RDX должен обладать стабильностью на уровне гексогена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обработки экспериментальных данных и интерпретации полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. В изотермических и неизотермических условиях всесторонне исследована термическая стабильность гибридных гетероциклических соединений N- и C-(нитропиразолил)тетразолов. С помощью квантово-химических расчетов и анализа экспериментальных данных показано, что разложение начинается с азидо-тетразольной изомеризации с последующим отщеплением молекулы азота от азидогруппы. Оказалось, что образующиеся в результате изомеризации N-азидокарбимины менее термически стабильны, чем C-замещенные аналоги: энергия активации жидкофазного разложения составляет 116-127 кДж моль$^{-1}$ для N-(пиразолил)тетразолов и 140,2 кДж моль$^{-1}$ для аналогичного C-(пиразолил)-тетразола.
2. Обнаружено, что термическая стабильность N-тетразолов зависит от электроотрицательности заместителя, что позволяет целенаправленно подходить к синтезу перспективных соединений.
3. Кинетика разложения (нитропиразолил)тетразолов в твердой фазе сильно зависит от эффекта подплавления и изомеризации, что приводит к очень высокой энергии активации. На основании полученных кинетических данных предложены условия использования и хранения новых соединений.
4. Исследование термической стабильности изомеров N-нитропиразола показало, что скорость их разложения определяется кинетикой предварительного [1,5]-сигматропного сдвига группы NO_2, а не кинетикой разрыва связи N-NO_2.
5. Исследование термостабильности гибридных циклических нитраминов показало, что нитраминная группа очень чувствительна к стерическим напряжениям в цикле. Введение в эти циклы гетероциклических фрагментов, приводящее к возникновению напряжений, вызывает снижение термической стабильности гибридных соединений.
6. Полученные кинетические параметры разложения гибридных циклических нитраминов позволили увеличить точность найденной ранее корреляции термической стабильности с длиной связи N-NO_2, что позволяет прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.
7. Исследование закономерностей горения N-пиразолилтетразолов показало, что они являются быстрогорящими соединениями со скоростями горения (70-80 мм с$^{-1}$ при 10 МПа) в 1,5-2 раза превышающими скорость горения мощного ВВ - CL-20, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов.
8. Микротермопарные исследования в волне горения N-пиразолилтетразолов показали, что реакция разложения тетразольного цикла в конденсированной фазе контролирует скорость горения этих соединений. Определены такие физико-химические параметры как температуропроводность и давление паров исследованных веществ.
9. Термопарные исследования гибридных циклических нитраминов обнаружили своеобразное влияние фуразанового и тетразольного циклов на скорость горения. С одной стороны, введение гетероциклов увеличивает летучесть и снижает температуру поверхности горения, что должно приводить к уменьшению скорости горения

нитраминов. С другой стороны, снижается термостабильность и увеличивается скорость тепловыделения в расплаве, в результате чего скорость горения не падает, а растет. При горении 1,4,5,8-тетранитродифуразано[3,4-c][3,4-h]тетраазадекалина обнаружено редкое явление – температура поверхности горения определялась не кипением исходного вещества, а кипением промежуточно образующегося стабильного продукта разложения.

10. Результаты диссертационного исследования рекомендуются для использования организациями, занимающимися синтезом новых ЭМ и разработкой новых твердотопливных композиций с высокой скоростью горения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАНЫХ АВТОРОМ

1. Sinditskii V. P. Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole isomers / Sinditskii V. P., Hoang T. H., **Smirnova A. D.**, Egorshev V. Y., Yudin N. V., Vatsadze I. A., Dalinger I. L // Thermochimica Acta. - 2018.- V. 667, P. 1–8. (*Scopus, Web of Science*)

2. Sinditskii V. P. Furazan ‑ Fused Azacyclic Nitramines: Influence of Structural Features on the Combustion and the Thermolysis / Sinditskii V. P., **Smirnova A. D.**, Serushkin V. V., Aleksandrova N. S., Sheremetev, A. B. // ChemistrySelect/ - 2020. – V. 5. - № 44, P. 13868 ‑ 13877. (*Scopus, Web of Science*)

3. Sinditskii, V. P. Nitroderivatives of N-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion. / Sinditskii, V. P., **Smirnova, A. D.**, Serushkin, V. V., Yudin, N. V., Vatsadze, I. A., Dalinger, I. L., Kiselev V.G., Sheremetev, A. B. // Thermochimica Acta. – 2021. – V. 698 – P. 178876. (*Scopus, Web of Science*)

4. **Смирнова А. Д.** Термическое разложение и особенности горения 4, 6, 8-тринитро-4, 5, 7, 8-тетрагидро-6h-фуразано-[3, 4-f]-1, 3, 5-триазепина / **Смирнова А.Д.**, Синдицкий В.П., Филатов С.А., Александрова Н.С., Шереметев А.Б. //Успехи в химии и хим. технологии. – 2019.–Т. 33. – №. 9 – С. 87-89.

5. Синдицкий В. П. Особенности термического распада и горения изомеров динитропиразола / Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., **Смирнова А.Д.**, Юдин Н.В., Далингер И.Л. //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 13. – С. 74-77.

6. **Смирнова А.Д**. Гибридные гетероциклические соединения с циклическими нитраминами: термический распад и горение / **Смирнова А.Д.**, Синдицкий В.П., Шереметев А.Б. // VIII Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых: Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов. 8-10 сентября 2021 г. – Россия, г. Бийск. – С.36-37.

7. **Smirnova A.D**. Hybrids of heterocyclic compounds with cyclic nitramines / **Smirnova A.D.**, Sinditskii V.P., Alexandrova N.S., Sheremetev A.B. // 23rd International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. 1-3 April 2020 - Czech Republic, Pardubice. -P. 663-675.

8. **Smirnova A.D** Features of thermal decomposition of N-substituted tetrazoles / **Smirnova A.D.**, Sinditskii V.P, Hoang T. H., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Sheremetev A. B. // 21st International Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials. 18-20 April 2018 - Czech Republic, Pardubice. - P. 997-1013.