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

На правах рукописи



Мельникова Людмила Ярославна

Термическое разложение и горение азо- и азоксипроизводных азолов

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота 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 химических наук, профессор РАН,
Ферштат Леонид Леонидович
Заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

доктор химических наук,
Казаков Анатолий Иванович
Исполняющий обязанности заведующего лабораторией кинетической калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Защита состоится 25 декабря 2026 г. в 11:00 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 «___» ноября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.02., к.т.н. М.С. Лучкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Азолы представляют собой перспективный класс энергетических материалов благодаря сочетанию высокой энтальпии образования, хорошей плотности и благоприятного кислородного баланса. Для повышения энергетических характеристик энергонасыщенного материала (ЭМ) часто используется введение азо- и азоксигрупп в состав молекулы ЭМ, поскольку это приводит к значительному увеличению энтальпии образования. Азоксигруппа кроме энтальпийного вклада также привносит дополнительный атом «активного» кислорода, способного участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с горючими фрагментами молекулы и таким образом увеличивать тепловой эффект реакции разложения.

В настоящее время в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН разработали стратегию получения (динитропиразолил)азоксифуразанов, которые представляют интерес не только как мощные взрывчатые вещества, но и как эффективные энергетические наполнители для твердых ракетных топлив, обеспечивающие прирост удельного импульса выше, чем у аналогичных составов на основе известных RDX, HMX, и даже CL-20.

Еще более интересным вариантом с точки зрения энергетических характеристик является введение азокси группы между нитрогруппой и гетероциклом. Среди полученных в ИОХ РАН энергоемких нитро-NNO-азокси соединений привлекает внимание 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазол] (ANAzTr), который предлагается в качестве энергоемкого наполнителя высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив и компонента мощных взрывчатых составов.

Ранее большинство исследований было сосредоточено на введении азо-мостика между двумя атомами углерода, однако связывание азогруппы с атомами азота не только энергетически более выгодно, но и позволяет решить проблему кислотного N–H-протона, характерного для молекул нитропиразолов. Такие соединения, в частности, 1,2-бис(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен (3,4-DNPAz) и 1,2-бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен (3,5-DNPAz), были синтезированы путем окисления N-аминодинитропиразолов. Данные соединения обладают превосходными энергетическими характеристиками и могут применяться в качестве эффективных энергетических добавок, улучшающих ключевые энергетические параметры перспективных твердых ракетных топлив.

Практическое применение новых энергетических материалов (ЭМ) определяется совокупностью их свойств. Помимо энергетических характеристик, ключевую роль играют химическая стабильность и закономерности горения. Понимание поведения ЭМ при горении крайне важно для разработки ракетных двигателей, систем вооружения, пиротехнических устройств, газогенераторов и других систем, в которых используются процессы горения. Установление взаимосвязи между структурой и свойствами требует не только данных о скорости горения, но и детального изучения механизма горения, который неразрывно связан с механизмом

термического разложения ЭМ.

Степень разработанности темы. Термическая стабильность рассмотренных азо- и азоксипроизводных азолов ранее изучалась исключительно в неизотермических условиях, что требует проведения дополнительных исследований для полноценной оценки их устойчивости. При этом данные о скоростях горения соединений данного класса отсутствуют, хотя такая информация критически важна как для определения безопасных условий работы с этими веществами, так и для выявления оптимальных сфер их практического применения.

Цель работы: Исследование термической стабильности и закономерностей горения новых гетероциклических энергонасыщенных соединений, содержащих азо- и азоксигруппы.

Задачи работы: а) изучение термической стабильности новых ЭМ в неизотермических и изотермических условиях; б) изучение закономерностей горения новых ЭМ в широком диапазоне давлений; в) изучение распределения температуры в волне горения с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар; г) определение состава продуктов разложения методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии; д) установление механизмов разложения и горения новых ЭМ.

Научная новизна. Впервые методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА), изотермического ТГА и манометрии проведено детальное исследование термического разложения динитропиразолов, связанных азоксимостиками с производными фуразана. Установлено, что процесс разложения азоксисоединений инициируется разрывом связи между атомом азота N(O) азоксифрагмента и заместителем. Полученные энергии активации отщепления N_2O от азоксисоединений варьируются в диапазоне 129–146 кДж/моль, что согласуется с рассчитанной квантово-механическим методом кинетикой изомеризации азоксисоединений из транс-формы в цис-форму. Обнаружено, что начальная стадия разложения азоксисоединений в условиях удаления продуктов реакции может протекать без выделения тепла, либо с тепловыделением, не формирующим отчётливого пика на термограмме. Незначительный тепловой эффект осложняет определение истинных кинетических параметров методом ДСК, поскольку регистрируемый тепловой сигнал в значительной степени обусловлен разложением промежуточных продуктов. При этом в закрытых условиях наблюдается существенное увеличение констант скорости разложения — в 10 и более раз.

В неизотермических и изотермических условиях исследовано термическое разложение двух изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов). Показано, что в широком диапазоне температур их энергии активации (143,5 и 134,6 кДж/моль для 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, соответственно) также определяются изомеризацией азогрупп из транс-формы в менее стабильную цис-форму, а не мономолекулярным разрывом связи N-N.

Впервые исследовано термическое разложение 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола] (ANAzTr) в неизотермических и изотермических условиях.

Обнаружено, что энергия активации разложения ANAzTr в жидкой фазе (157,2 кДж/моль) близка к расчетной энергии разрыва связи N-NO_2.

По результатам анализа продуктов разложения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии предложен механизм разложения всех исследованных соединений.

Впервые исследованы закономерности горения изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов) и нитроазокситриазола ANAzTr. Проведенные термопарные исследования показали, что необычно большая разница в скоростях горения изомерных азосоединений обусловлена различием в температурах поверхности. Высокие температуры поверхности 3,4-DNPAz указывают на то, что скорость его горения определяется кинетикой выделения тепла в конденсированной фазе. В случае 3,5-DNPAz температуры поверхности ниже, а доля разложившегося вещества в расплаве незначительна (менее 1%), что, наряду с высоким температурным градиентом над поверхностью горения, указывает на газофазный механизм горения. Было высказано предположение, что более низкая температура поверхности при горении 3,5-DNPAz определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточного продукта разложения – 3,3',5,5'-тетранитро-1,1'-бипиразола.

Соединение ANAzTr оказалось быстрогорящим веществом, превосходящим известный компонент воспламенительных составов тетразен по следующим параметрам: стабильности, плотности, скорости и давлению детонации, температуре горения. Несмотря на крайне малое время пребывания ANAzTr в конденсированной фазе, процесс горения данного вещества определяется реакцией его разложения при температурах кипения (поверхности). Получена оценочная зависимость температуры поверхности ANAzTr от давления. Для веществ, у которых скорость горения определяется реакциями в расплаве при температуре поверхности, установлено, что кинетические параметры, полученные из термопарных данных при горении, согласуются с кинетикой термического разложения в жидкой фазе.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные по кинетике разложения (динитропиразолил)азоксифуразанов, изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов) и нитроазокситриазола ANAzTr позволили определить условия хранения исследуемых соединений.

В результате проведенных исследований обнаружено, что 3,5-DNPAz и нитроазокситриазол ANAzTr являются быстрогорящими веществами, что дает возможность рассматривать 3,5-DNPAz в качестве модификатора горения ракетных топлив и порохов, а ANAzTr – в качестве энергетической замены сенсибилизатора тетразена. По термопарным данным определены температуропроводность и зависимость давления паров от температуры, необходимые для практического использования исследуемых веществ.

Методология и методы исследования. Основными методами исследования, использованными в диссертации, являлись дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и изотермическая

гравиметрия (изо-ТГ); манометрический метод изучения кинетики термического разложения; ИК спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография и масс-спектрометрия для анализа продуктов разложения; метод определения зависимости скорости горения от давления в приборе постоянного давления и термопарная методика получения температурных профилей в волне горения. Методология исследований включала определение кинетических параметров разложения новых энергоемких соединений, а также закономерностей и механизма их горения.

Положения, выносимые на защиту:

Экспериментальные данные по кинетике разложения (динитропиразолил)азоксифуразанов, изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов) и нитроазокситриазола ANAzTr; закономерности горения 1,1'-азобис(динитропиразолов) и нитроазокситриазола ANAzTr; результаты термопарных исследований их волны горения и интерпретация полученных результатов.

Личный вклад автора. Автором выполнены основная часть экспериментальных исследований, обработка значительной части масс-спектрометрических данных и обзор литературы. Автор участвовал во внедрении новых методов кинетических расчетов (программа THINKS, разработанная Н.В. Муравьевым, ФИЦ ХФ РАН), в обработке экспериментальных данных, интерпретации результатов и подготовке научных публикаций.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных методов исследования, анализа результатов и статистической обработки экспериментальных данных. Результаты, полученные в работе, непротиворечивы и согласуются с данными, полученными ранее.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на следующих конференциях: XX и XXI Международных конгрессах по химии и химической технологии (МКХТ-2023 и МКХТ-2024) (РХТУ, Москва, 2023 и 2024 г.), 17-й и 18-й Научных конференциях по горению и взрыву (ФИЦ ХФ РАН, Москва, 2024 и 2025 г.), 1st International workshop on advanced materials, propulsions and combustion science (Нанкин, Китай, 2025 г.), Международной конференции «XXVII Харитоновские тематические научные чтения» (РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, 2026 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 4 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 6 работ в материалах Всероссийских и международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 167 страницах, содержит 125 рисунков, 25 таблиц и 179 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен обзор и анализ литературы по разложению, транс-цис изомеризации и закономерностям горения различных классов соединений, содержащих азо-, азокси- и нитро-NNO-азоксигруппы. Особое внимание уделено механизмам разложения, а также соотношению скоростей разложения и изомеризации.

Во второй главе приведены методики эксперимента, использованные в данной работе. Исследовался ряд новых азо- и азоксипроизводных гетероциклических соединений, содержащих пиразольные, фуразановые и триазольные циклы. Исследуемые соединения были получены в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в лаборатории к.х.н. М.С. Кленова и д.х.н. И.Л. Далингера.

Определение термической стабильности проводилось в неизотермических условиях методами ДСК и ТГА на приборах DSC 822e Mettler Toledo и Xiang Yi DSC-200. В изотермических условиях кинетика термического разложения определялась манометрическим и гравиметрическим (изо-ТГ) методами. Точность определения энергии активации составила ±4-8 кДж/моль, точность определения предэкспоненциального множителя lgA ±0,4-0,6.

Анализ продуктов производился методами ВЭЖХ-МС и ИК спектроскопии с использованием масс-спектрометра Thermo Finnigan UltiMate 3000/LCQ Fleet и ИК-спектрофотометра Thermo Nicolet 360 FTIR.

Закономерности горения определялись в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1,5 л в атмосфере азота. Скорость горения образца фиксировали с помощью видеокамеры. Заряды были изготовлены из мелкодисперсных порошков прессованием при давлении 150-250 МПа в трубку из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм. Для быстрогорящих веществ использовались заряды, прессованные в пластины толщиной 0,5 мм и высотой 6-10 мм при давлении 500-600 МПа. Скорость горения определялась с погрешностью ±5%. Термопарные исследования проводились с П-образными ленточными термопарами толщиной 7 мкм, сваренными из проволок 80%W+20%Re и 95%W+5%Re.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов.

Работа началась с исследования (динитропиразолил)азоксифуразанов (соединения **1-5**, рисунок 1), полученных Конновым А.А. и соавторами в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

Аминопроизводное **1** разлагается в одну стадию согласно ДСК и манометрии (рисунок 2). Кривые ДСК, полученные в тиглях с отверстием и в герметично закрытых тиглях, практически совпадают. Температура максимума тепловыделения на ДСК составляет 262,2°С в тиглях с отверстием (10°С/мин), температура максимума потери массы на ТГА согласуется с данными ДСК. Тепловой эффект разложения

составил 1781 Дж/г.

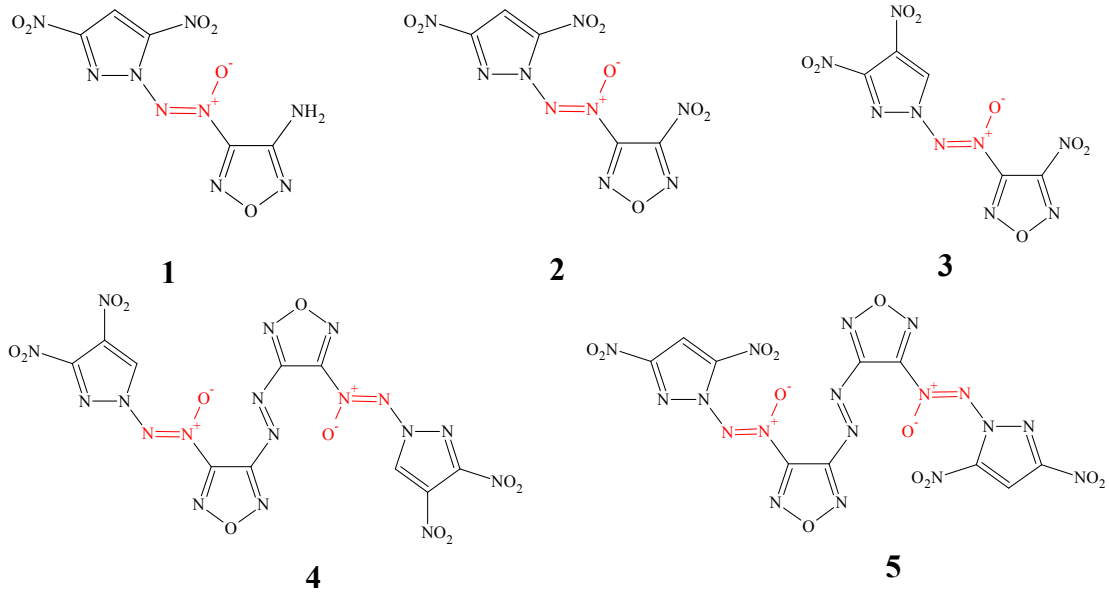


Рисунок 1 – Структурные формулы исследуемых (динитропиразолил)азоксифуразанов

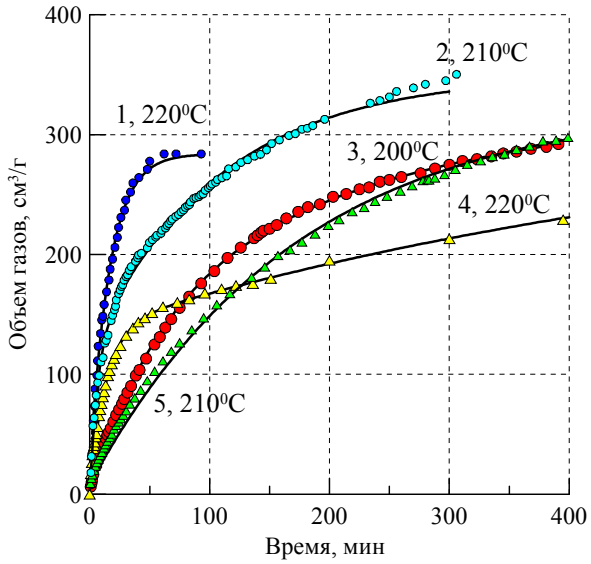


Рисунок 2 – Кривые газовыделения при разложении соединений **1-5** в изотермических условиях. Точки – эксперимент, линии – описание

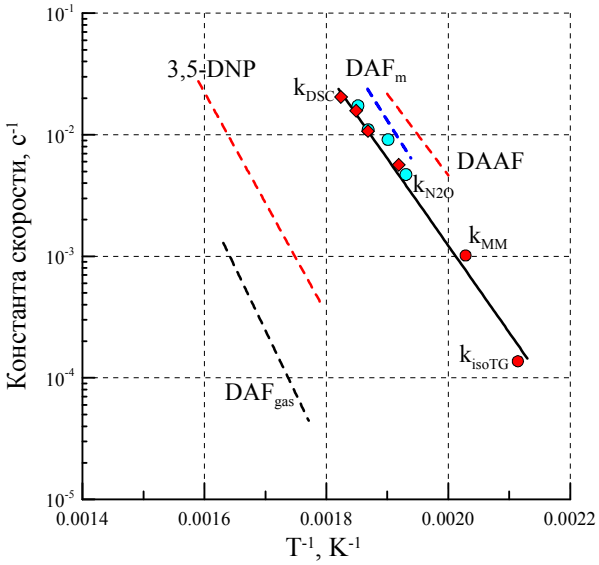


Рисунок 3 – Константы скорости разложения соединения **1** в неизотермических и изотермических условиях

На кривых ДСК нитропроизводных **2** и **3** в тиглях с отверстием наблюдаются небольшие области тепловыделения до и после основного пика. Температуры максимума в тиглях с отверстием составляют 264,9°C и 267,9°C (10°C/мин) для соединений **2** и **3**, соответственно. Кривые ДСК, полученные в закрытых тиглях, показывают максимум тепловыделения примерно на 25-45°C ниже температуры основного пика в тиглях с отверстиями (для соединений **3** и **2**, соответственно). По данным ТГА, максимум потери массы также наблюдается раньше основного пика.

Тепловой эффект разложения соединения **2** (447 Дж/г) значительно меньше, чем при разложении соединения **3** (1226 Дж/г), вероятно, вследствие большей летучести производных 3,5-динитропиразола.

В изотермических условиях нитропроизводные **2** и **3** разлагаются в 2 стадии, описываемые уравнениями 1 порядка (рисунок 2), с выделением на первой стадии 1,1 и 1,8 моль газов на моль вещества, соответственно. Газовая фаза при разложении соединений **1-3** не окрашена, что говорит об отсутствии NO_2.

Таблица 1 – Кинетические параметры разложения исследуемых веществ

Соединение	Температурный интервал, °С	Агрегатное состояние	Метод и стадия процесса	lg A	E_a, кДж/моль	Кол-во выделившихся газов, моль/моль	Кол-во конденсир. газов, %
1	200-275	ж	Основная (k_{DSC} +k_{MM}+k_{isoTG})	11,39	136,9	3,6	13,4
2	180-230	ж	Начальная (k_{N2O}*+k_1+k_{isoTG})	13,27	143,1	1,1	8,5
	220-274	ж	1-я основная (1 пик ДСК+k_2)	12,91	153,2	4,9 – 6,7 (сумм.)	
3	200-256	ж	Начальная (k_{N2O}*+k_1)	12,72	146,3	1,8	0
	200-277	ж	1-я основная (1 пик ДСК+k_2)	13,18	156,0	4,1 – 5,4 (сумм.)	
4	210-230	тв	Начальная (тв. фаза) (k_1+k_{isoTG})	13,02	147,5	2,28–2,35	0,8
	221-252	ж	Начальная (ж. фаза) (k_{N2O}*)	11,26	128,5		
	220-278	ж	1-я основная (1 пик ДСК+k_2)	15,22	177,5	7,74 (сумм.)	
	318-344	ж	2-я основная (2 пик ДСК)	10,82	149,0		
5	206-244	ж	Начальная (k_{N2O}*+$k_{1+}k_{1isoTG}$)	11,65	129,4	не определено	1,3
	210-295	ж	Основная (k_{DSC}+k_2+k_{2isoTG})	10,31	131,3	8,0 (сумм.)	
3,4-DNPAz	190-240	тв+ж	М	11,30	149,4	5,45	2,2
	305-329	ж	ДСК	10,21	138,5		
	190-329	тв+ж	М+ДСК	10,67	143,5		
	439-639	ж	Г	13,83	165,1		
3,5-DNPAz	190-220	тв	М(k_{azo})	11,09	134,6	1,0	6,8
	190-220	тв	М(k_s)	10,26	144,5	3,97 (сумм.)	
	190-220	ж	М(k_m)	18,33	197,0		
	219-261	ж	ДСК(k_{liq})	11,22	131,5		
	245-261	тв+ж	ДСК	16,56	185,6		
ANAzTr	130-190	тв	М+ДСК	18,64	184,4	4,9-5,56 (1 стадия)	0
	130-190	ж	М+ДСК	16,91	157,2		

k_{DSC}, k_{N2O} – константы скорости при неизотермическом разложении, k_{MM}, k_1, k_2 – константы скорости в манометрическом методе, k_{isoTG} – константы скорости в изотермической гравиметрии, * – данные ДСК в закрытых тиглях;

М – изотермическое разложение в манометрах Бурдона, ДСК – неизотермическое разложение, Г – кинетические данные горения.

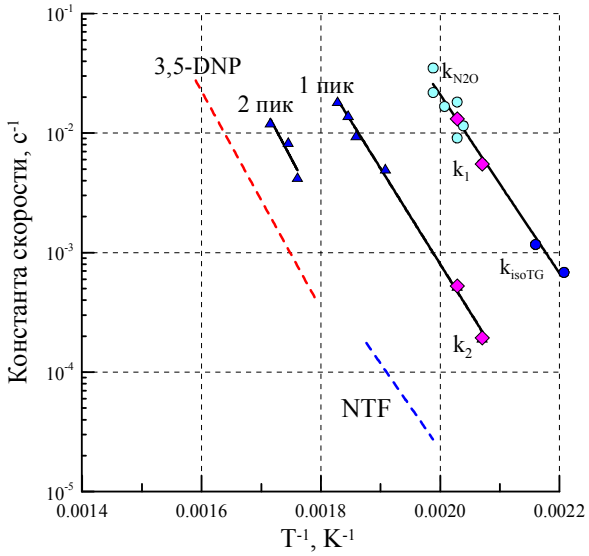


Рисунок 4 – Константы скорости разложения соединения **2** в неизотермических и изотермических условиях

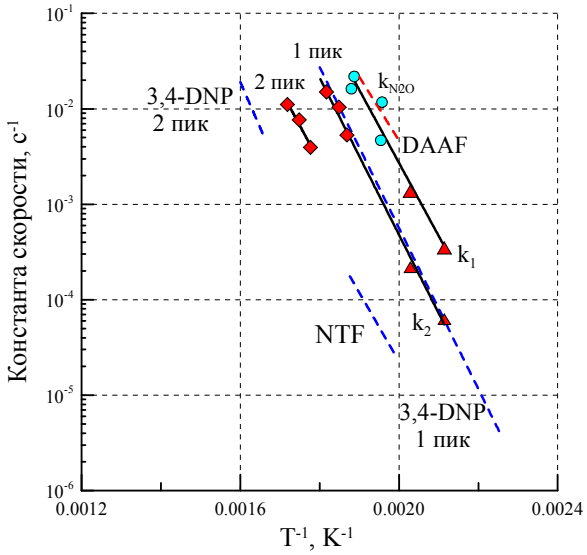


Рисунок 5 – Константы скорости разложения соединения **3** в неизотермических и изотермических условиях

Предположено, что разрыву связи гетероцикла с азоксигруппой предшествует изомеризация из транс-формы в менее термодинамически стабильную цис-форму (рисунок 6). Полученные энергии активации первой стадии разложения соединений **1**, **2** и **3** согласуются с энергией активации транс-цис изомеризации и характеризуют отщепление азоксигруппы (рисунки 3, 4, 5, таблица 1).

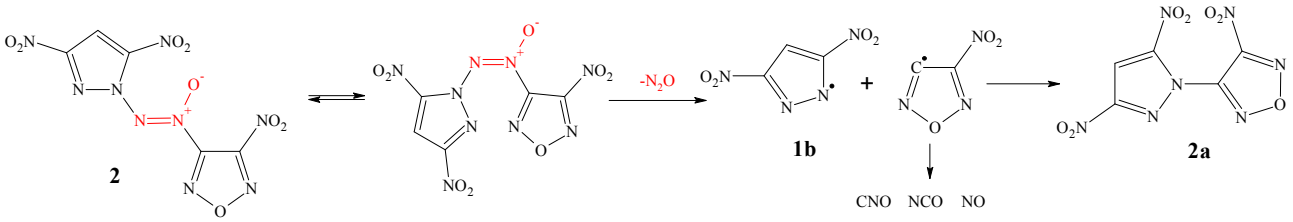


Рисунок 6 – Начальная стадия разложения соединения **2**

По всей видимости, испарение летучих продуктов разложения компенсирует тепловой эффект первой стадии разложения на ДСК в тиглях с отверстием. Методом ВЭЖХ-МС в продуктах разложения соединений **1**, **2** и **3** зафиксированы продукты, свидетельствующие об образовании радикалов, что может говорить об отсутствии согласованного механизма разложения данных соединений.

Разложение тетрациклических соединений **4** и **5**, содержащих азо- и азоксигруппы, показало аналогичную картину. На кривых ДСК пик тепловыделения в закрытых тиглях имеет температуру на 20-60°C ниже, чем первый экзотермический пик в тиглях с отверстиями, составляющий 264,2°C и 280,0°C (10°C/мин) для соединений **4** и **5** (тепловые эффекты составили 2197 и 2150 Дж/г). Потеря массы на ТГА также начинается раньше, чем тепловыделение в тиглях с отверстиями.

В условиях изотермического разложения соединений **4** и **5** также наблюдаются две стадии, описываемые уравнениями первого порядка (рисунок 2). При разложении соединения **4** на первой стадии выделяется около 2,3 моль газов на моль вещества. Потеря массы соединения **4** в условиях изотермической гравиметрии (15%) также

соответствует потере двух молекул N_2O. В случае соединения **5** первая стадия происходит во время предварительного нагрева реакционного сосуда, и её параметры не были определены. При разложении соединений **4** и **5** газовая фаза не окрашена, что говорит об отсутствии NO_2. В ИК спектре газообразных продуктов разложения соединений **4** и **5** обнаружен N_2O, а также NO_2, образующийся из NO при контакте с воздухом.

Предположено, что процесс разложения соединений **4** и **5** также начинается с транс-цис изомеризации и сопровождается разрывом связи азофуразана и азоксигруппы. Константы скорости разложения соединений **4** и **5** приведены в таблице 1 и на рисунках 7 и 8, соответственно. В отличие от соединений **2** и **3**, быстрая стадия отщепления N_2O в соединении **4** не сопровождается дополнительным разложением гетероциклов. Это явление может быть объяснено либо согласованным процессом отщепления N_2O, либо высокой реакционной способностью радикала азофуразана, который быстро реагирует с радикалом 3,4-динитропиразола.

На второй стадии разложения соединений **4** и **5** происходит разрыв связи между фуразановым циклом и азогруппой. В случае соединения **4** это сопровождается отщеплением нитрогруппы от 3,4-динитропиразольного цикла. В продуктах разложения соединения **5** обнаружены значительные количества 3,5-DNP, что соответствует большей термической стабильности 3,5-DNP по сравнению с 3,4-DNP.

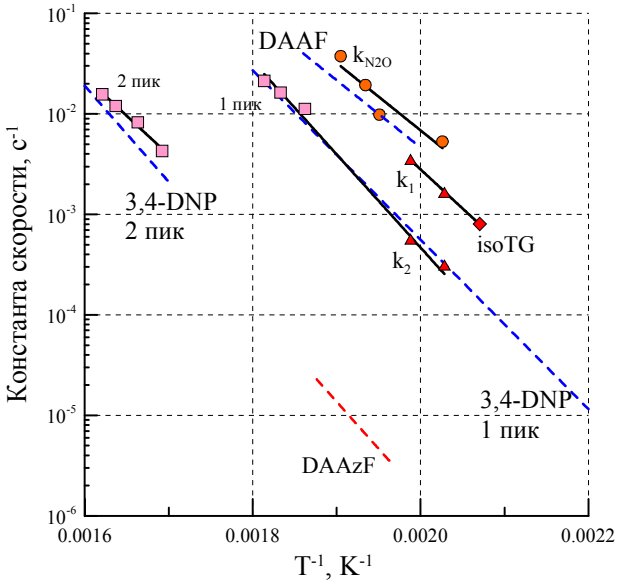


Рисунок 7 – Константы скорости разложения соединения **4** в неизотермических и изотермических условиях

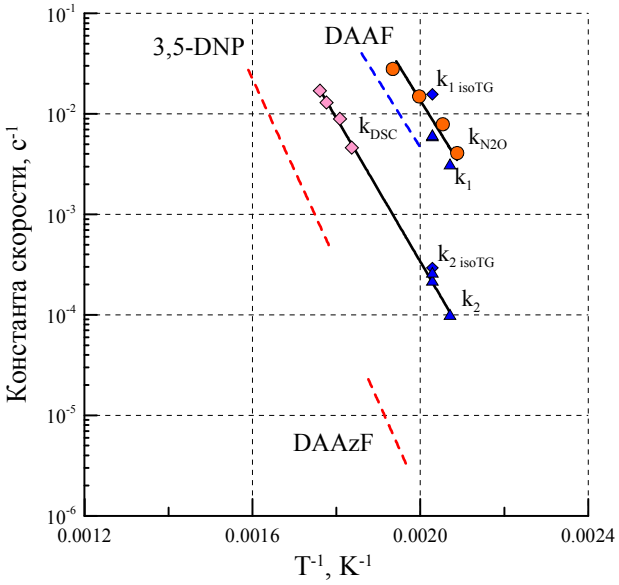
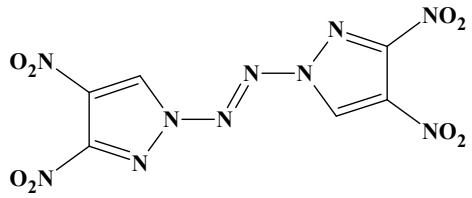


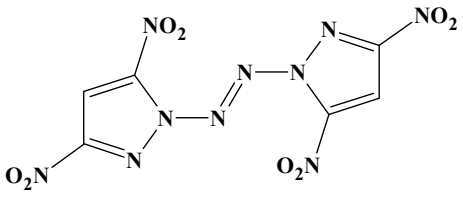
Рисунок 8 – Константы скорости разложения соединения **5** в неизотермических и изотермических условиях

Изомерные 1,1'-азобис(динитропиразолы) (рисунок 9) были получены Конновым А.А. и соавторами в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского. На кривой ДСК 3,4-DNPAz наблюдается два эндотермических пика: 217-220°C (-45,3 Дж/г) и 240°C (-64,4 Дж/г). Первый эндоэффект не наблюдался после повторного нагревания образца на ДСК и был отнесен к необратимому полиморфному переходу, второй эндотермический пик отнесен к плавлению. Полиморфный переход подтвержден методом ИК спектроскопии. Разложение 3,4-DNPAz на ДСК происходит в два этапа с

максимумами при 321,7 и 379,3 °С, общий тепловой эффект составляет 3337 Дж/г.



3,4-DNPAz



3,5-DNPAz

Рисунок 9 – Структурные формулы исследуемых 1,1'-азобис(динитропиразолов)

В изотермических условиях разложение подчиняется кинетике первого порядка до степени превращения 0,4–0,5, затем выделение газа незначительно увеличивается. Максимальное количество газа составило 5,45 моль на моль исходного вещества (рисунок 10). При соединении манометра с атмосферой появляются бурые газы, что говорит об образовании NO в процессе разложения.

Скорость разложения 3,4-DNPAz почти в десять раз ниже скорости отщепления первой нитрогруппы из 3,4-DNP и практически совпадает с начальной скоростью разложения исходного аминопроизводного 1,3,4-ADNP (рисунок 11, таблица 1). По-видимому, введение атома азота в качестве заместителя в 1 положение пиразольного кольца приводит к повышению стабильности 3,4-DNP. Кинетические данные, полученные в расплаве и до температуры плавления, согласуются, что, скорее всего, связано с частичным плавлением вещества в процессе разложения.

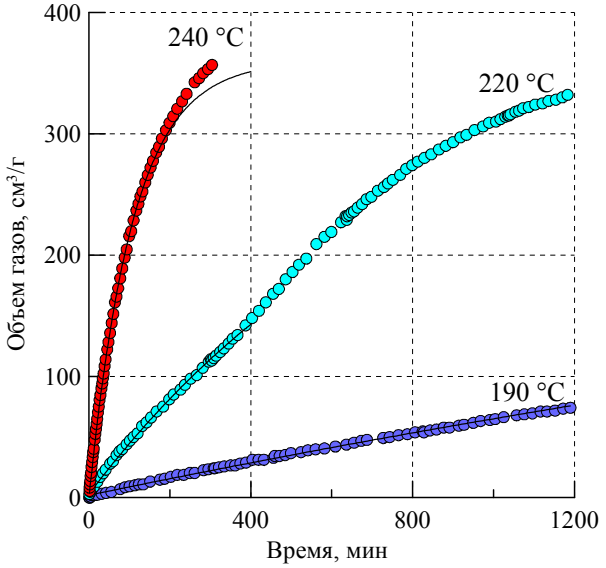


Рисунок 10 – Кривые газовыделения при разложении 3,4-DNPAz в изотермических условиях. Точки – эксперимент, линии – описание

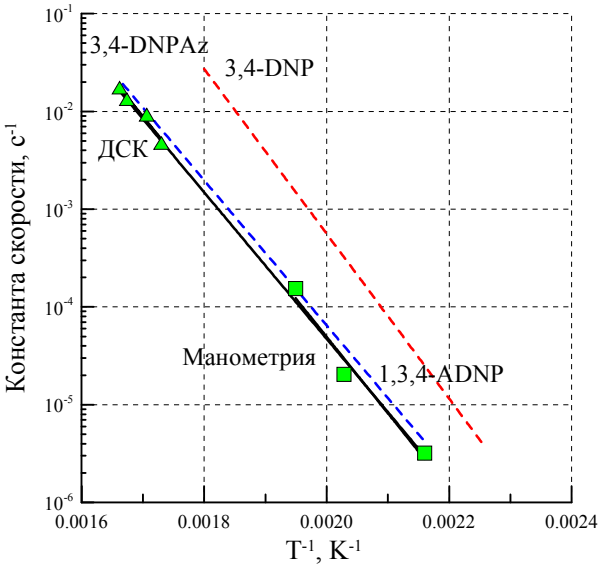


Рисунок 11 – Сравнение констант скорости термического разложения 3,4-DNPAz с разложением 3,4-DNP и 1,3,4-ADNP

В отличие от 3,4-DNPAz, его структурный изомер 3,5-DNPAz не плавится до разложения. При температуре около 200 °С наблюдается слабый эндотермический пик (–20,6 Дж/г), отнесенный к полиморфному переходу и испарению заключенного в кристаллы растворителя. Несмотря на отсутствие плавления, температура пика разложения 3,5-DNPAz (252 °С) значительно ниже, чем у его изомера 3,4-DNPAz в расплавленном состоянии. Однако начало разложения практически одинаково для

обоих. После основного пика наблюдается широкая область незначительного выделения тепла с максимумом при ~360 °C. Общее количество тепла, выделяемого при разложении 3,5-DNPAz (1175,2 Дж/г), значительно ниже, чем у 3,4-DNPAz. Это различие можно объяснить более высокой летучестью производных 3,5-динитропиразола и потенциальным перекрытием пиков плавления и разложения.

В изотермических условиях наблюдалось многостадийное разложение: за начальной быстрой стадией с незначительным выделением газа следует ускоряющийся процесс (рисунок 12). Предполагается, что на первом этапе происходит отщепление азогруппы (k_{azo}) с выделением одного моля N_2 на моль вещества (65 $см^3$/г), а на втором этапе происходит разложение полученного производного 3,5-динитропиразола, причем ускорение этого процесса обусловлено его частичным плавлением. Ускорение вследствие плавления доказывается данными ДСК 3,5-DNPAz в расплаве 3,4-DNP. Максимальное газовыделение составило 4,0 моль с моля исходного вещества. При соединении манометра с атмосферой появляются бурые пары, указывающие на образование NO в процессе разложения.

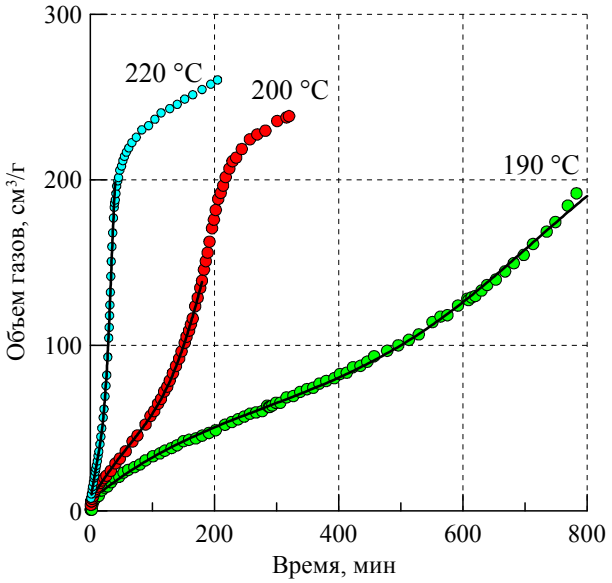


Рисунок 12 –Кривые газовыделения при разложении 3,5-DNPAz в изотермических условиях. Точки – эксперимент, линии – описание

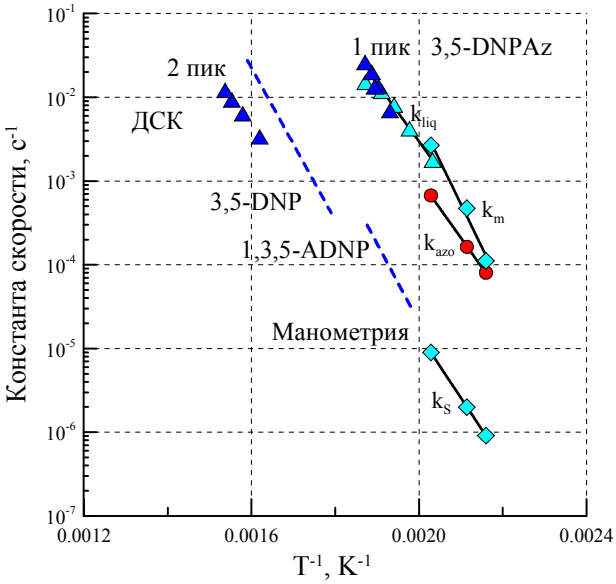


Рисунок 13 – Сравнение констант скорости разложения 3,5-DNPAz в изотермических и неизотермических условиях с константами разложения 3,5-DNP и 1,3,5-ADNP

Хотя согласно литературным данным прочность связи между пиразольным кольцом и азогруппой в 3,5-DNPAz должна быть как минимум равна таковой в 3,4-DNPAz, скорость отщепления N_2 от 3,5-DNPAz (k_{azo}) оказалась больше, чем начальная скорость разложения 3,4-DNPAz (рисунок 13, таблица 1). Можно предположить, что отщепление азогруппы приводит к образованию бис(3,5-динитропиразола), который затем подвергается потере нитрогруппы со скоростью, соответствующей разложению 3,5-DNP и его производных.

Предположено, что на первой стадии происходит транс-цис изомеризация 3,4- и 3,5-DNPAz, за которой следует процесс разложения (рисунок 14).

В цис-форме возникают стерические препятствия, в результате которых один из

гетероциклов выходит из плоскости двойной связи N=N и одна из его N-N связей с азогруппой удлиняется в большей мере, чем другая N-N связь, что приводит к отсутствию согласованного механизма.

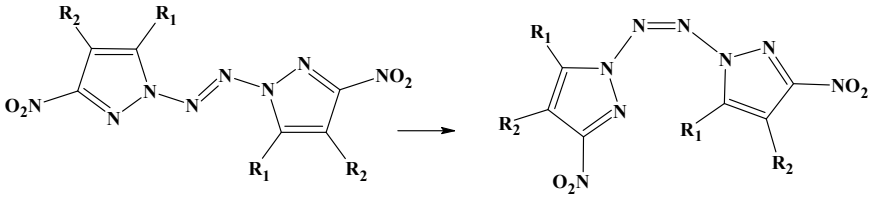


Рисунок 14 – Транс-цис изомеризация 1,1’-азобис(динитропиразолов)

Среди продуктов разложения 3,4-DNPAz обнаружены олигомерные производные моно- и динитропиразола. Похожие производные обнаружены среди продуктов разложения 3,5-DNPAz, однако основным продуктом разложения 3,5-DNPAz является 3,5-динитропиразол. Это обусловлено его значительно большей стабильностью по сравнению с 3,4-DNP.

Отсутствие влияния условий опыта ДСК (закрытые тигли или тигли с отверстием) на процесс разложения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz можно объяснить тем, что термическая стабильность азогруппы сравнима со стабильностью гетероцикла, а также более экзотермическим тепловым эффектом отщепления N_2 по сравнению с N_2O. В результате тепла, выделяющегося в суммарном процессе разложения, достаточно для обнаружения пика ДСК.

Кроме азо- и азоксисоединений, было исследовано соединение ANAzTr, содержащее нитро-NNO-азокси группу и азогруппу (рисунок 15). Данное соединение было получено Кленовым М. С. и соавторами в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

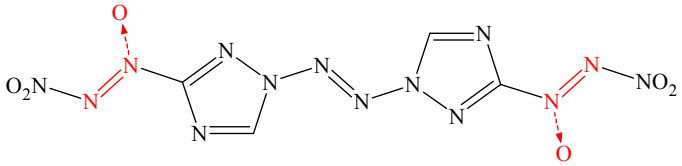


Рисунок 15 – Структурная формула 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола]

Соединение ANAzTr не плавится (ДСК) и разлагается в две стадии: интенсивный пик с максимумом при 182°C и тепловым эффектом 1299 Дж/г, и широкий пик с небольшим тепловыделением в области 290-310°C. Согласно ТГА, на первой стадии происходит потеря 45-50% массы. Разложение в изотермических условиях в манометре Бурдона также протекает в две стадии, первая стадия (рисунок 16) протекает с ускорением, затем разложение идет с медленной скоростью. На первой стадии выделяется 4,9-5,56 моль газов на моль вещества. Наблюдается бурое окрашивание газовой фазы, связанное с наличием NO_2, кроме того, в ИК спектрах газообразных продуктов обнаружен N_2O. Потеря массы в изотермической гравиметрии также протекает с ускорением.

При описании кривых ДСК уравнением первого порядка с автокатализом полученные константы k_1 и k_2 согласуются с константами, полученными в изотермических условиях (рисунок 17, таблица 1). Скорости разложения ANAzTr в расплаве TNT согласуются с константой ускорения k_2, что позволяет считать

ускорение распада ANAzTr результатом подплавления.

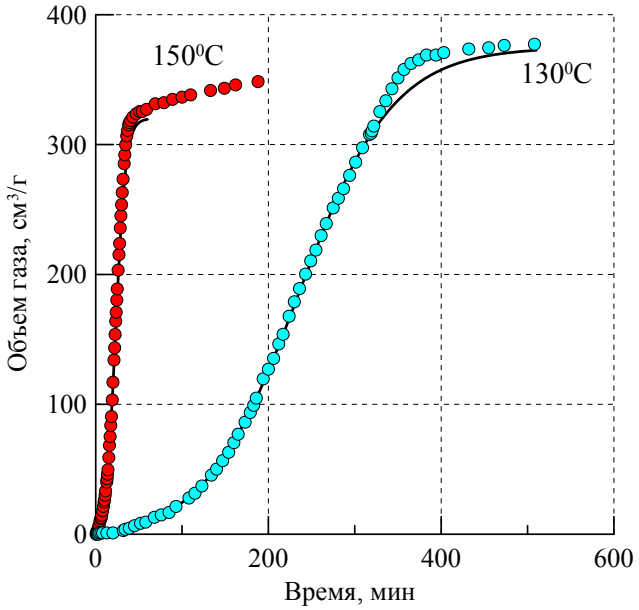


Рисунок 16 – Кривые газовыделения при изотермическом разложении соединения ANAzTr

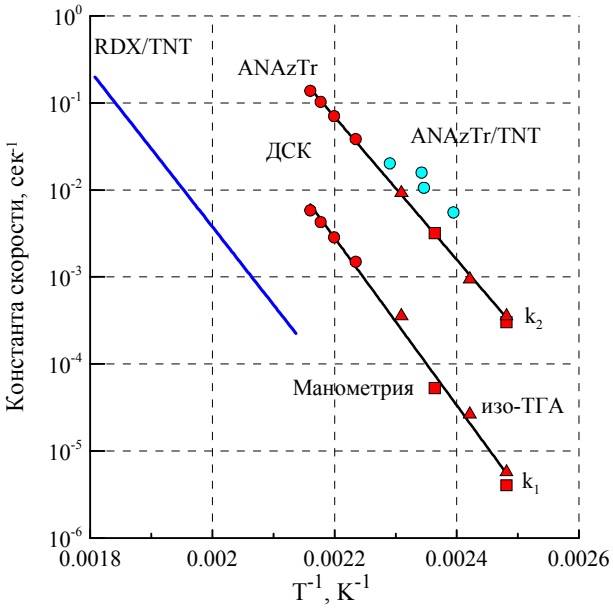


Рисунок 17 – Константы скорости разложения соединения ANAzTr в неизотермических и изотермических условиях

Предполагается, что на первой стадии разложения происходит радикальный разрыв связи между азокси- и нитрогруппой. Согласно данным ВЭЖХ, наряду с выделением двух молекул N_2O при разрушении нитродиазеновых групп происходит разрыв связи триазольных циклов с азогруппой и выделение N_2. Присутствие NO в продуктах разложения предполагает, что после отщепления азоксигруппы триазольный радикал не только присоединяет NO_2 радикал, но и окисляется им с выделением двух молекул NO (рисунок 18).

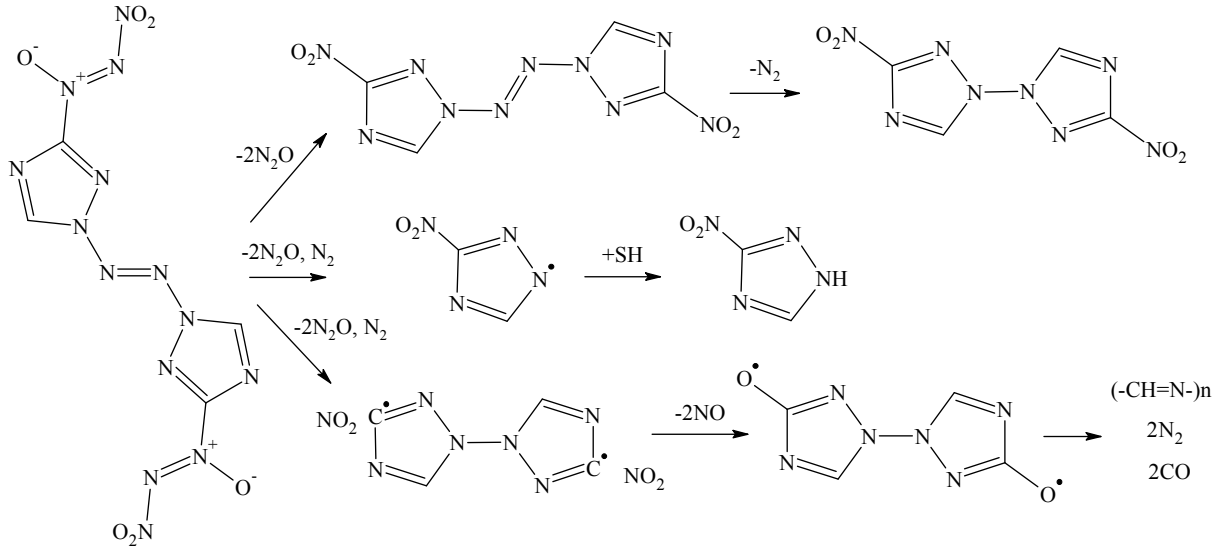


Рисунок 18 – Механизм термического разложения ANAzTr

Полученные кинетические параметры разложения исследованных соединений позволяют делать прогнозы их термической безопасности, которые очень важны для практического применения. Например, температура самоускоряющегося разложения

(ТСУР) важна с точки зрения хранения и перевозки веществ. ТСУР – это самая низкая температура, при которой температура соединения в определенном объеме может увеличиться на 6°С при хранении в течение 7 суток. Расчет ТСУР в адиабатических условиях дает более жесткие условия по сравнению с реальным хранением. Расчет температуры, при которой время до достижения максимальной скорости теплового саморазогрева (теплового взрыва) в адиабатических условиях составляет ровно 24 часа (TMR_{ad}=24 ч), также важен для оценки тепловой безопасности процессов.

Как видно из таблицы 2, разница в значениях ТСУР (динитропиразолил)азоксифуразанов **1**-**5**, рассчитанных по реальной кинетике и по кинетике, полученной на основании данных ДСК в тиглях с отверстием, может составлять 20 градусов. Тем не менее азоксисоединения, также как 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, не требуют специальных температурных условий для хранения и перевозки. Наибольшей осторожности требует обращение с соединением ANAzTr, несмотря на то, что ANAzTr превосходит по стабильности штатный тетразен. То же самое относится и к значениям TMR_{ad}=24 ч: если для всех соединений тепловой взрыв в течение суток разовьется при превышении температуры в ~160 °С, то для ANAzTr такая опасность уже грозит при температуре в ~115 °С.

Таблица 2 – Данные ДСК и температура самоускоряющегося разложения (ТСУР) в адиабатических условиях

Соединение	Q, Дж/г	$T_{пл}$, °С	T_{onset}, °С	$T_р$, °С (10°С/мин)	ТСУР, °С	Температура при TMR_{ad}=24 ч, °С
1	1130	120-122	220	248,0 248 (N_2O)	110 110 (N_2O)	160,6
2	1130	93-96	218	251,1 205 (N_2O)	113 96 (N_2O)	173 168 (N_2O)
3	1225	115	225	262,2 236 (N_2O)	122 114 (N_2O)	178 170 (N_2O)
4	835	236	222	264,0 222 (N_2O)	129 106 (N_2O)	183 166 (N_2O)
5	835	174-176	220	271,5 213 (N_2O)	107 93 (N_2O)	176 169,5 (N_2O)
3,4-DNPAz	2760	239-240	242	322	125,5	202,7
3,5-DNPAz	$1175^{(ДСК)}$ $2175^{(1пламя)}$	(256)	240	252	98,1 93,2	161,5
ANAzTr	1299	-	153	181,7	85,3	114,5

Соединения 3,4-DNPAz, 3,5-DNPAz и ANAzTr являются быстрогорящими веществами, скорость горения которых выше, чем у самого мощного ВВ – CL-20 (рисунок 19, таблица 3). Обнаружено значительное различие скоростей горения двух изомерных соединений, 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, обладающих схожими свойствами. Получены температурные профили волны горения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz. В случае 3,4-DNPAz газовая зона имеет двухпламенную структуру: температура первого пламени составляет ~1700 К, максимальная измеренная температура пламени (T_f) достигает 3100 К при давлении 0,4 МПа. 3,5-DNPAz также имеет двухпламенную

структуру при низком давлении. Температурный профиль 3,5-DNPAz отличается от профиля 3,4-DNPAz тем, что температурный градиент непосредственно над его поверхностью выше (10^5 К/см при атмосферном давлении). Еще одно отличие заключается в более низкой максимальной измеренной температуре пламени, которая составляет 2720 К при давлении 0,3 МПа.

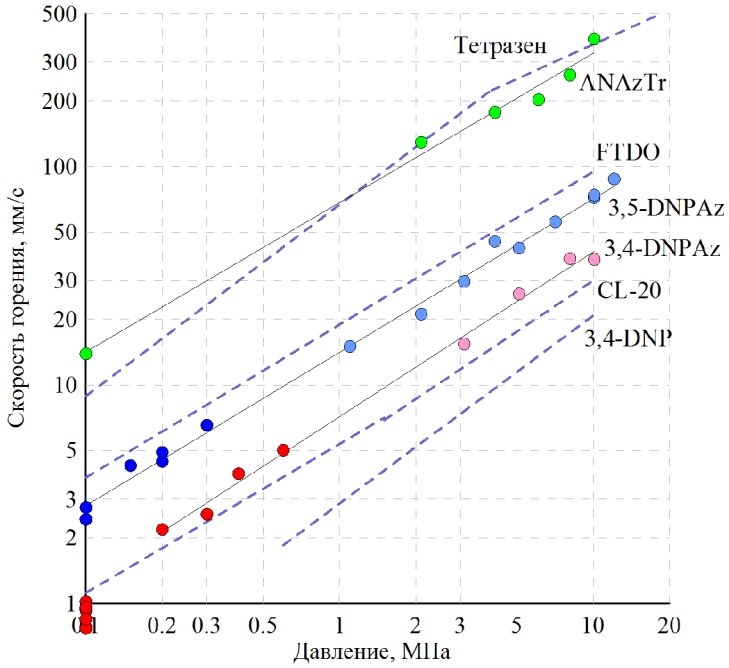


Рисунок 19 – Зависимость скорости горения исследуемых соединений от давления (ANAzTr – зеленые точки, 3,5-DNPAz – синие точки, 3,4-DNPAz – красные точки) в сравнении со скоростями горения 3,4-DNP, CL-20, FTDO и тетразена (пунктирные линии)

Температуры поверхности 3,5-DNPAz близки к температурам гексогена, тогда как температуры поверхности 3,4-DNPAz значительно выше (рисунок 20, таблица 4) и превышают температуры исходного соединения, 3,4-DNP.

Вследствие высокой скорости горения 3,5-DNPAz время пребывания вещества в зоне реакции конденсированной фазы очень небольшое, и доля разложившегося вещества в этой зоне незначительна (менее 1%). Тепловой эффект разложения 3,5-DNPAz по ДСК значительно ниже, чем при разложении 3,4-DNPAz. Это связано с более высокой термической стабильностью и большей летучестью производных 3,5-DNP по сравнению с 3,4-DNP. Эти характеристики обуславливают различие в механизме горения изомерных азосоединений: предполагается, что скорость горения 3,5-DNPAz определяется реакциями в газовой фазе, в то время как скорость горения 3,4-DNPAz определяется реакциями в расплаве при температуре поверхности.

Исследования кинетики разложения показали, что нитрогруппа в изомере 3,5-DNPAz, расположенная рядом с азогруппой, способствует реакции транс-цис-изомеризации и снижает стабильность соединения. Предположено, что более низкая температура поверхности при горении 3,5-DNPAz обусловлена не только его собственной летучестью, но и испарением промежуточного продукта разложения, 3,3',5,5'-тетранитро-1,1'-бипиразола.

Таблица 3 – Баллистические характеристики исследуемых соединений

Соединение	Плотность прессования ρ, г/см^3	$\rho/\rho_{ТМП}$	Интервал давлений, МПа	Закон горения		Скорость горения при 10 МПа, мм/с
				B, мм/(с·МПа)	ν	
3,4-DNPAz	1,67-1,72	0,88-0,91	0,2–10	7,17	0,75	37,5
3,5-DNPAz	1,42-1,50	0,78-0,83	0,1-12	14,3	0,71	~73
ANAzTr	1,72	0,92	0,1-10	68,4	0,68	383

Таблица 4 – Параметры волны горения исследуемых соединений

Соединение	Коэффициент температуро-проводности к*10^3, см^2/с	Зависимость температуры поверхности от давления		Температура поверхности T_s при 1 атм, К	Измеренная температура горения T_f при 1 атм, К	Расчетная температура горения T_f при 1 атм, К*
		ln P_0	L_v, кДж/моль			
3,4-DNPAz	1,5±0,2	16,9	106	762±6	2510±37	3263
3,5-DNPAz	1,3±0,2	18,8	94	589	2330	3234
ANAzTr	-	22,1	111-115	602 (расч)	-	3345

* Расчет в программе REAL.

По модели горения Я.Б. Зельдовича с ведущей реакцией в конденсированной фазе найдены константы скорости ведущей реакции горения 3,4-DNPAz. Полученные значения хорошо согласуются с кинетикой разложения 3,4-DNPAz, определенной методами ДСК и манометрии (рисунок 21).

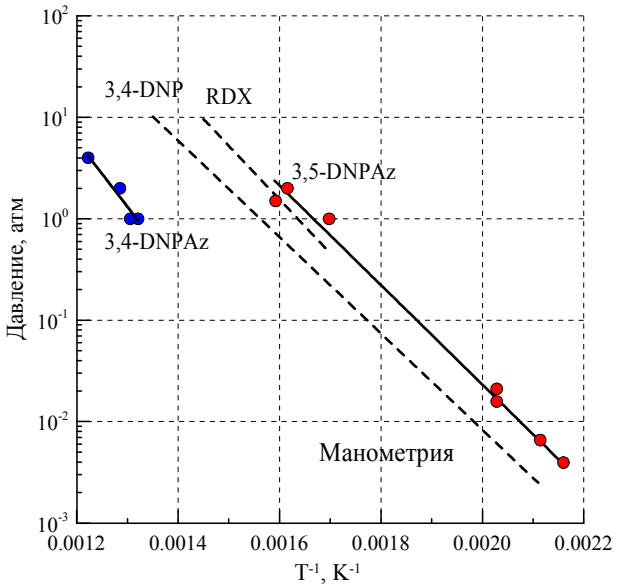


Рисунок 20 – Зависимость давления паров 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz от температуры

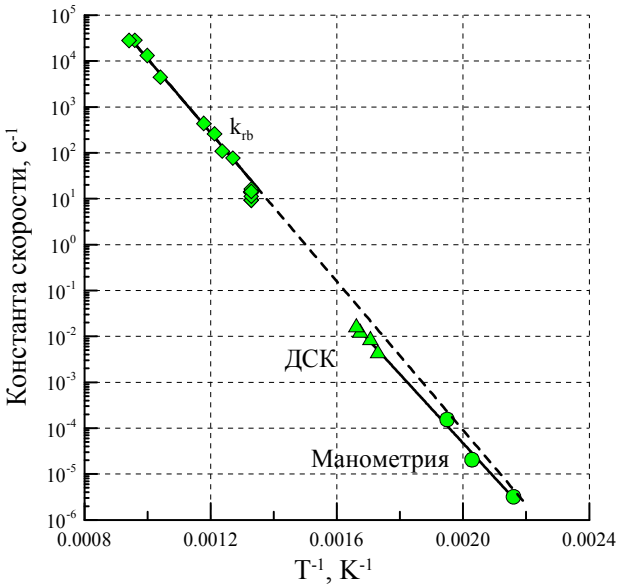


Рисунок 21 – Константы скорости ведущей реакции горения и константы скорости разложения 3,4-DNPAz

Из-за высокой скорости горения ANAzTr исследовать его механизм горения с помощью тонких термопар не представляется возможным. Однако высокие скорости разложения ANAzTr позволяют считать, что и горение ANAzTr, несмотря на очень короткие времена пребывания вещества в конденсированной фазе, определяется реакцией его разложения при температурах поверхности. Расчетная зависимость температуры поверхности ANAzTr от давления ln(P) = 22,1-13300/T близка к

температуре поверхности гексогена (рисунок 22). При такой температуре поверхности кинетика ведущей реакции горения ANAzTr совпадает с кинетикой разложения в жидкой фазе. Следовательно, именно высокая скорость разложения ANAzTr отвечает за высокую скорость его горения (рисунок 23).

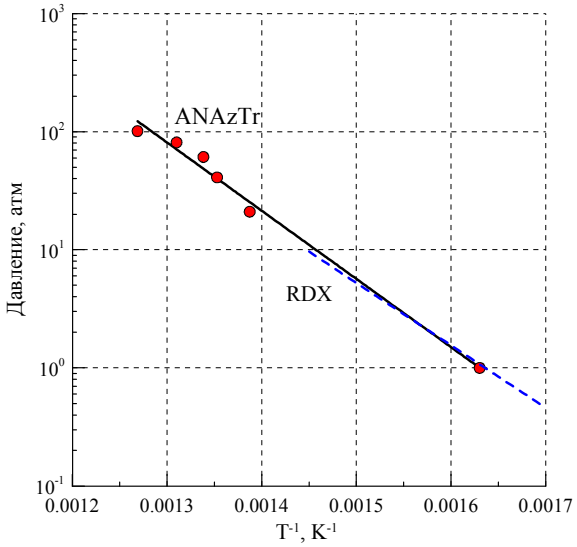


Рисунок 22 – Зависимость давления паров ANAzTr от температуры

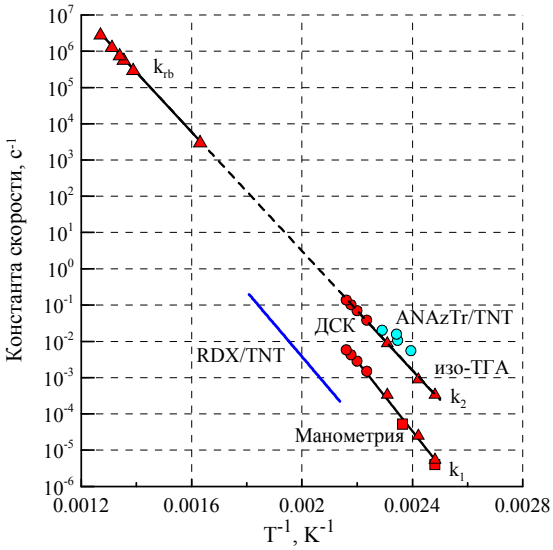


Рисунок 23 – Константы скорости ведущей реакции горения и константы скорости разложения ANAzTr

Сравнение свойств ANAzTr и известного компонента воспламенительных составов тетразена показывает, что ANAzTr превосходит тетразен по стабильности, плотности, скорости и давлению детонации и температуре горения. ANAzTr обладает сенсибилизирующей способностью в качестве компонента ударно-воспламенительного состава К-2-1 для снаряжения капсюлей спортивно-охотничьих патронов (H_{50} = 2,25 ± 0,29 см для состава с ANAzTr), но в меньшей степени, чем тетразен (H_{50} = 1,2 см для состава с тетразеном), и может представлять интерес как высокоэнергетическая замена тетразена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами ДСК, ТГА, изотермического ТГА и манометрии проведено детальное исследование термического разложения изомерных динитропиразолов, связанных азоксимостиками с производными фуразана. Установлено, что процесс разложения азоксисоединений инициируется разрывом связи между атомом азота N(O) азоксифрагмента и заместителем. Полученные энергии активации отщепления N_2O от азоксисоединений варьируются в диапазоне 129–146 кДж/моль, что согласуется с кинетикой изомеризации азоксисоединений из транс-формы в цис-форму, рассчитанной квантово-механическим методом.

2. Обнаружено, что начальная стадия разложения азоксисоединений в условиях удаления продуктов реакции может протекать без выделения тепла. Такое поведение типично для соединений, в которых термическая стабильность азоксигруппы значительно ниже, чем у остальных фрагментов молекулы. Незначительный тепловой

эффект осложняет определение истинных кинетических параметров методом ДСК, поскольку регистрируемый тепловой сигнал в значительной степени обусловлен разложением промежуточных продуктов. При этом в закрытых условиях наблюдается существенное увеличение констант скорости разложения — в 10 и более раз.

3. В неизотермических и изотермических условиях исследовано термическое разложение двух изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов). Показано, что в широком диапазоне температур их энергии активации (143,5 и 134,6 кДж/моль для 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, соответственно) определяются изомеризацией азогрупп из транс-формы в менее стабильную цис-форму, а не мономолекулярным разрывом связи N-N.

4. Впервые исследовано термическое разложение 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола] в неизотермических и изотермических условиях. Обнаружено, что энергия активации разложения ANAzTr в жидкой фазе (157,2 кДж/моль) близка к расчетной энергии разрыва связи $N\text{-}NO_2$.

5. По результатам анализа продуктов разложения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии предложен механизм разложения всех исследованных соединений.

6. Исследованы закономерности горения изомерных 1,1'-азобис(динитропиразолов). Термопарные исследования показали, что необычно большая разница в скоростях горения связана с большой разницей в температурах поверхности. Высокие температуры поверхности 3,4-DNPAz ответственны за то, что лимитирующей скорость горения является кинетика выделения тепла в конденсированной фазе. В случае 3,5-DNPAz температуры поверхности ниже, а доля разложившегося вещества в расплаве незначительна (менее 1%), что, наряду с высоким температурным градиентом над поверхностью горения, указывает на газофазный механизм горения. Было высказано предположение, что более низкая температура поверхности при горении 3,5-DNPAz определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточного продукта разложения – 3,3',5,5'-тетранитро-1,1'-бипиразола.

7. Соединение ANAzTr оказалось быстрогорящим веществом, превосходящим известный компонент воспламенительных составов тетразен по следующим параметрам: стабильности, плотности, скорости и давлению детонации, температуре горения. Несмотря на крайне малое время пребывания ANAzTr в конденсированной фазе, процесс горения данного вещества определяется реакцией его разложения при температурах кипения (поверхности). Получена оценочная зависимость температуры поверхности ANAzTr от давления.

8. Для веществ, у которых скорость горения определяется реакциями в расплаве при температуре поверхности, установлено, что кинетические параметры, полученные из термопарных данных при горении, согласуются с кинетикой термического разложения в жидкой фазе.

9. На основании полученных данных по кинетике разложения и физико-химическим свойствам предложены условия хранения новых соединений.

10. Результаты диссертационного исследования рекомендуются для

использования организациями, занимающимися синтезом энергетических материалов, содержащих азо- и азоксигруппы. Соединение ANAzTr рекомендуется для дальнейших исследований в качестве компонента воспламенительных составов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАНЫХ АВТОРОМ

1. **Sinditskii V.P.** From N-amino to N-azo derivatives: Influence of the structure of isomeric azo derivatives of dinitropyrazoles on their decomposition and combustion mechanism/ V.P. Sinditskii, **L.Ya. Melnikova**, A.D. Smirnova, E.S. Manakhova, N.V. Yudin, I.L. Dalinger, A.A. Konnov, M.S. Klenov. // FirePhysChem. – 2026. – DOI 10.1016/j.fpc.2026.06.004. (*Scopus, Web of Science*)

2. **Sinditskii V.P.** Thermal decomposition kinetics and decomposition mechanism of (dinitropyrazolyl)azoxyfurazanes/ V.P. Sinditskii, **L.Ya**. **Melnikova**, A.D. Smirnova, N.V. Yudin, A.A. Konnov, I.L. Dalinger, M.S. Klenov. // International Journal of Chemical Kinetics. – 2025. – Vol. 57. – № 10. – P. 571-588. – DOI 10.1002/kin.70003. (*Scopus, Web of Science*)

3. **Мельникова Л.Я.** 1,1′-Азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазол]: кинетика разложения и закономерности горения/ **Л.Я. Мельникова**, В.П. Синдицкий, Н.Е. Леонов, М.С. Кленов. // Горение и взрыв. – 2025. – Т. 18. – № 3 (48). – С. 133-141. – DOI 10.30826/CE25180313. (*Scopus*)

4. **Мельникова Л.Я.** Механизм разложения замещенных (динитропиразолил) азоксифуразанов/ **Л.Я. Мельникова**, В.П. Синдицкий, А.А. Коннов. // Горение и взрыв. 2024. – Т. 17. – № 1. – С. 118-123. – DOI 10.30826/CE24170110. (*Scopus*)

5. **Мельникова Л.Я.** Особенности термического разложения соединений, содержащих азо- и азоксигруппы / **Л.Я. Мельникова,** В.П. Синдицкий, А.Д. Смирнова, Н.В. Юдин, А.А. Коннов. // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 10 (272). – С. 52-55.

6. **Мельникова Л.Я.** Влияние строения изомерных динитропиразолов на механизм горения их азо производных / **Л.Я. Мельникова**, В.П. Синдицкий, А.А. Коннов, М.С. Кленов. // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 10 (289). – С. 95-98.

7. **Sinditskii V.P.** Azoxyderivatives of azoles: peculiarities of the decomposition kinetics / V.P. Sinditskii, **L.Ya**. **Melnikova**, A.D. Smirnova, N.V. Yudin, A.A. Konnov, I.L. Dalinger, N.E. Leonov, M.S. Klenov. // Abstracts Collection of IWAPC 2025, Nanjing, Jiangsu Province, China, 24–25 September 2025. – Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2025. – P. 13-14.

8. **Синдицкий В.П.** Особенности термического разложения (динитропиразолил) азоксифуразанов / В.П. Синдицкий, **Л.Я. Мельникова,** А.Д. Смирнова, Н.В. Юдин, А.А. Коннов, И.Л. Далингер, М.С. Кленов. // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. Международная конференция «XXVII Харитоновские тематические научные чтения». Сборник тезисов докладов. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2026. – С. 42-43.