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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Синдицкий Валерий Петрович

Москва – 2026

Оглавление

Введение 4
1. Литературный обзор 10
1.1. Цис-транс изомеризация азосоединений 11
1.1.1. Термическая изомеризация 11
1.1.2. Фотохимическая изомеризация 15
1.2. Разложение азосоединений 15
1.2.1. Последовательный разрыв связей C-N 16
1.2.2. Согласованный разрыв обеих связей C-N 17
1.2.3. Соотношение изомеризации и разложения 19
1.2.4. Энергонасыщенные азосоединения 21
1.3. Горение азосоединений 27
1.4. Цис-транс изомеризация азоксисоединений 30
1.4.1. Термическая изомеризация 30
1.4.2. Фотохимические свойства азоксибензолов 31
1.5. Сравнение стабильности азо- и азоксисоединений 32
1.6. Разложение азоксисоединений 33
1.6.1. Циклические цис-азоксиалканы 33
1.6.2. Транс-азоксиалканы 34
1.6.3. O-азоксисоединения (алкоксидиазеноксиды) 35
1.6.4. N-азоксисоединения 37
1.6.5. Гетероциклические азоксисоединения 38
1.7. Свойства нитроазоксисоединений 41
1.8. Реакционная способность закиси азота 43
1.9. Выводы по обзору литературы 44
2. Методическая часть 45
2.1. Термический анализ 45
2.2. Манометрический метод исследования термического разложения 47
2.3. Инфракрасная спектроскопия 49

2.4. Высокоэффективная жидкостная хроматография – масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС) 49
2.5. Измерение скорости горения и распределения температуры в волне горения 49
2.6. Термодинамические расчеты 52
3. Экспериментальная часть 53
3.1. Исследуемые вещества 53
3.1.1. Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны 53
3.1.2. Азобис(динитропиразолы) 54
3.1.3. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол) 57
3.2. Термическое разложение 58
3.2.1. Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны 58
3.2.2. Азобис(динитропиразолы) 70
3.2.3. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол) 80
3.3. Изучение горения 83
4. Обсуждение результатов 89
4.1. Механизм термического разложения 89
4.1.1. Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны 91
4.1.2. Азобис(динитропиразолы) 107
4.1.3. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол) 114
4.2. Прогнозирование термической безопасности 117
4.3. Механизм горения 121
4.3.1. Азобис(динитропиразолы) 121
4.3.2. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол) 125
Заключение 128
Список литературы 130
Приложение А 153

Введение

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 $N\text{-}NO_2$.

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.

1. Литературный обзор

Энергонасыщенные соединения представляют собой обширный класс химических соединений, способных к экзотермическим превращениям: медленному термическому разложению, горению и детонации. [1] [2]

В настоящее время ведется поиск новых энергонасыщенных соединений с высокой плотностью и энтальпией образования, приводящих к высоким энергетическим характеристикам: скорости и давлению детонации. [3] [4] [5] Однако при повышении энергетических характеристик увеличивается чувствительность к механическим воздействиям [6] [7] [8] и снижается термическая стабильность [9]. Поэтому большой интерес представляют соединения, имеющие не только высокие энергетические характеристики, но и приемлемую чувствительность и термическую стабильность.

Кроме того, поиск энергоемких соединений CHNO состава позволяет уменьшить экологическую опасность и токсичность продуктов сгорания и взрыва [10] [11].

Такими свойствами обладают азо- и азоксигруппы. При введении азо- и азоксигрупп в состав энергонасыщенного соединения происходит увеличение энтальпии образования и плотности [12] [13], что приводит увеличению детонационных характеристик. При этом существуют азо- и азоксисоединения, обладающие высокой термической стабильностью и низкой чувствительностью к механическим воздействиям на уровне малочувствительных взрывчатых веществ, например диаминоазоксифуразан (нечувствителен к удару >50 Дж и трению > 360 Н [14], H_{50} > 177 см [15]) и диаминоазофуразан (нечувствителен к трению > 360 Н, H_{50} > 320 см [16]). Это говорит о перспективности введения азо- и азоксигрупп в качестве эксплозофорных групп в состав энергонасыщенных соединений.

В последнее время были синтезированы различные азо- и азоксисоединения, включающие различные гетероциклы и содержащие до 8-10 атомов азота, соединенных подряд (катенатные соединения) [17] [18]. Однако механизм разложения и горения новых азо- и азоксисоединений подробно не изучался, и изучение термической стабильности во многих случаях ограничивалось температурой разложения, определенной методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК). Скорости и механизм горения новых азо- и азоксисоединений также ранее не изучались.

Изучение механизма разложения и горения новых энергонасыщенных соединений важно как для определения оптимальных условий хранения и переработки данных соединений, так и для определения области их применения.

Известно, что азо- и азоксисоединения могут существовать в виде цис- и транс-изомеров, при этом изомеризация в менее стабильную цис-форму может влиять на процесс их термического разложения [19] [20].

1.1. Цис-транс изомеризация азосоединений

Синтез ациклических и ароматических азосоединений приводит к получению более устойчивого транс-изомера. [21]

Азосоединения изомеризуются как термически, так и под действием света. [22] [23] Термическая изомеризация в растворе практически необратима и приводит к образованию более термодинамически стабильного транс-изомера. Фотоизомеризация приводит к менее термодинамически стабильному цис изомеру [24], который в растворе постепенно возвращается в транс-форму. [25] В то же время кристаллическая форма цис-азобензола достаточно стабильна при отсутствии света. [26]

Получение цис-изомеров

При УФ облучении растворов азосоединений образуется смесь изомеров. [27] [22] [26] Известно, что цис изомеры более растворимы в полярных растворителях, поскольку являются более полярными соединениями, чем транс-изомеры. [22] При разбавлении раствора азобензола в уксусной кислоте водой в осадок выпадает транс-изомер. [26] Кроме того, цис-изомер азобензола можно выделить из смеси изомеров хроматографически [28] [26]

1.1.1. Термическая изомеризация

Для реакции термической изомеризации азосоединений было предложено

два различных механизма: инверсия и вращение (рисунок 1).

Путь вращения происходит за счет внеплоскостного кручения двугранного угла CNNC. Путь инверсии включает в себя внутриплоскостную инверсию угла NNC между азогруппой и соседним атомом углерода бензольного кольца (в случае ароматических азосоединений). [29]

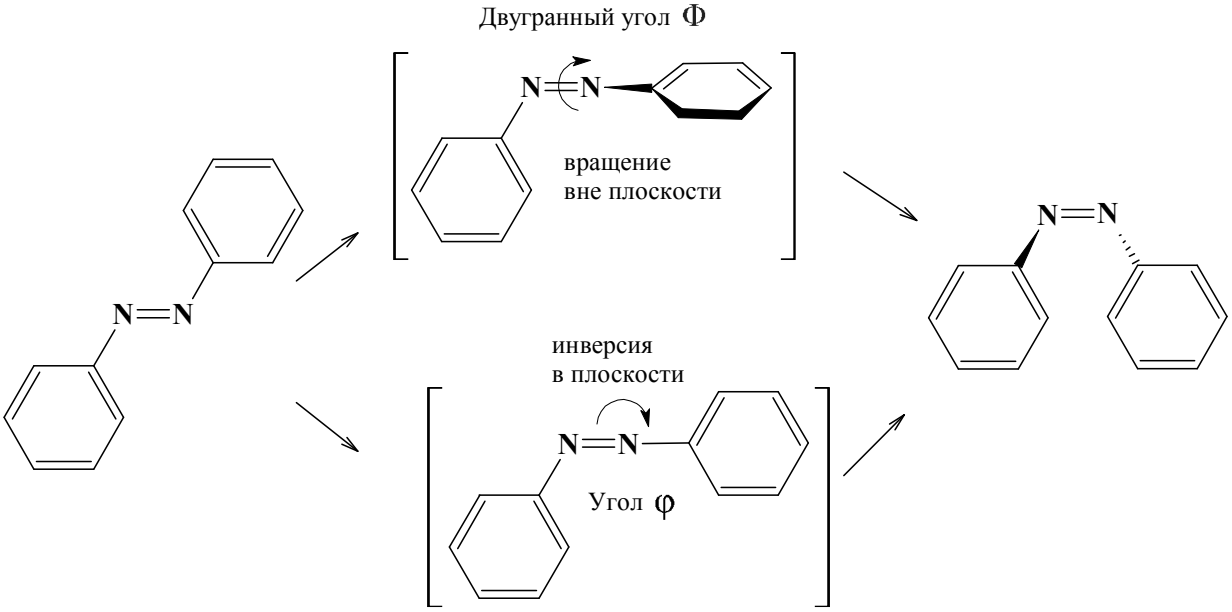


Рисунок 1 – Механизмы инверсии и вращения для изомеризации азосоединений [29]

Различие данных механизмов состоит в том, что при вращательном механизме образуется дипольное переходное состояние, сопровождающееся большим изменением объема, а при инверсии полярность и объем мало изменяются. [30]

Незамещенный азобензол

Для цис→транс изомеризации азобензола экспериментально определенная энергия активации составила 95,4 (гептан) - 103,6 (метанол) кДж/моль (22,8-24,75 ккал/моль). [26]

По другим данным [30], энтальпия активации составила 88,7 кДж/моль (21,2 ккал/моль, гексан), 82,0 кДж/моль (19,6 ккал/моль, орто-дихлорбензол). Получены соответствующие энтропии активации $\Delta S^{\neq}$= -50,2 Дж/(моль К) (-12,0 кал/(моль К), гексан), $\Delta S^{\neq}$= -41,7 Дж/(моль К) (-9,96 кал/(моль К), орто-дихлорбензол).

Механизм инверсии для азобензола доказывается следующим образом:

- по различию расчетных энергий активации инверсии (104 кДж/моль, 24,9 ккал/моль) и вращения (151 кДж/моль, 36,2 ккал/моль) [29];
- по отличию экспериментальной энергии активации от рассчитанной квантовохимически для механизма вращения производных азобензола, а также по большому отрицательному значению энтропии активации $\Delta S^{\neq}$ [31];
- по низким значениям активационного объема $\Delta V^{\neq}$ (-0,7 мл/моль в метаноле и -3,3 мл/моль в гексане при 60°C) [30];

Для транс-азобензола оба бензольных кольца и азогруппа лежат в одной плоскости, а в случае цис-изомера заместители повернуты относительно азогруппы примерно на 50°. Переходное состояние представляет собой почти линейную структуру (угол NNC ≈ 180°) с одним бензольным кольцом, повернутым относительно другого (ω ≈ 90°). [32]

Замещенные азобензолы

Приводятся следующие доказательства механизма инверсии:

- По данным квантовохимических расчетов (TDDFT с функционалом B3LYP и базисным набором 6-31G*), при термической цис→транс изомеризации 4,4’-замещенных азобензолов расчетная энергия активации для механизма инверсии меньше, чем для механизма вращения. [29] Авторы [32] получили аналогичные результаты для азобензола и 4-адамантил-азобензола.
- Сравнение активационных объемов соединений, способных к изомеризации посредством вращения, и соединения, вращение которого стерически затруднено, показало близкие значения активационных объемов (от -0,7 до +2,0 мл/моль). Следовательно, в обоих случаях изомеризация идет по механизму инверсии. [30]

Замещение алкильными группами мало влияет на энергию активации, поскольку сопряженная система остается неизменной. [32]

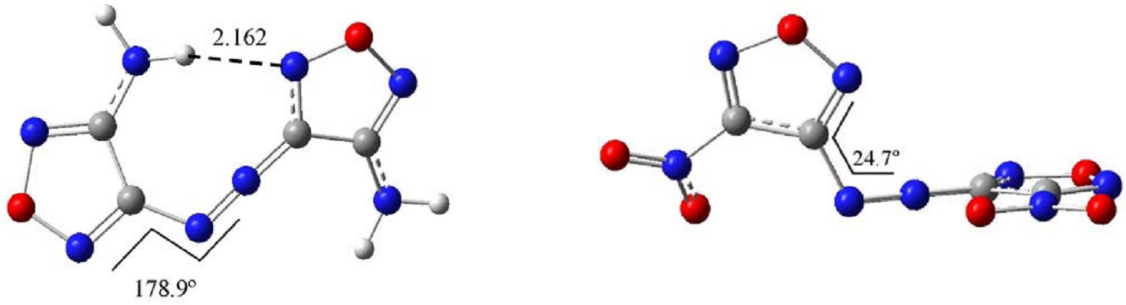
Акцепторы в пара- и орто-положениях стабилизируют линейное переходное состояние вследствие образования резонансных структур. Несколько заместителей в одном цикле оказывают аддитивное действие. Не ожидается стабилизирующего эффекта от доноров и акцепторов в мета-положениях, а также от доноров в орто- и пара-положениях. [32]

Гетероциклические азосоединения

В работе [19] получены энергии переходных состояний транс-цис изомеризации диаминоазофуразана DAAzF и динитроазофуразана DNAzF, составляющие 178 кДж/моль (42,6 ккал/моль) и 141 кДж/моль (33,8 ккал/моль), соответственно. Энергия, необходимая для гомолитического разрыва связи C–N, намного выше, чем барьер энергии активации транс-цис-изомеризации, и составляет 318 кДж/моль (75,9 ккал/моль) для транс-DAAzF и 280 кДж/моль (67,0 ккал/моль) для транс-DNAzF.

Энергии цис-изомеров на 93,7 и 39,7 кДж/моль (22,4 и 9,5 ккал/моль) выше, чем у транс-изомеров для DAAzF и DNAzF соответственно. Энергии активации обратного процесса цис-транс изомеризации имеют близкие значения (84,5 кДж/моль (20,2 ккал/моль) для DAAzF и 102 кДж/моль (24,3 ккал/моль) для DNAzF).

Переходные состояния TS(DAAzF) и TS(DNAzF) являются полулинейными с одним углом C-N=N около 177° и другим около 115°. Двугранный угол N=N-CN составляет 178,9° для TS(DAAzF) и 24,7° для TS(DNAzF). Изомеризация DAAzF и DNAzF идет по механизму инверсии с изгибом одного из углов CNN и поворотом фуразанового цикла вокруг связи C-N (рисунок 2).



a) b)

Рисунок 2 – Геометрия переходных состояний при изомеризации азофуразанов [19]: a) Диаминоазофуразан DAAzF, b) Динитроазофуразан DNAzF

Влияние кислотности растворителя

Ранее показано, что изомеризация идет быстрее в протонных растворителях, чем в апротонных [33], кроме того, известно, что изомеризация катализируется следами кислот [22] [25] и ингибируется гидроксид-ионами. [25]

Протонированные соединения имеют энергии активации ниже, чем их нейтральные аналоги, на 67-84 кДж/моль (16–20 ккал/моль) для барьера E_{TS}-E_{trans} и

на 21-46 кДж/моль (5–11 ккал/моль) для барьера E_{TS}-E_{cis} при изомеризации путем инверсии. [34]

1.1.2. Фотохимическая изомеризация

Как азобензол, так и большинство его транс-изомеризованных производных характеризуются высокоинтенсивной полосой, приписываемой π–π* переходу в УФ-спектральной области (320 нм), и гораздо менее интенсивной полосой, соответствующей n–π* переходу в видимом спектральном диапазоне (450 нм). [35] [36]

Для транс-изомера азобензола первый переход, n→ π* ($S_0 \rightarrow S_1$), запрещенный по симметрии, происходит от неподеленной пары электронов на центральных атомах азота и имеет 88% характера n→ π*. Второй переход ($S_0 \rightarrow S_2$) имеет 78% характера π → π* и делокализован по всей молекуле. [29]

Результаты фемтосекундной спектроскопии исключают возможность изомеризации из состояния S_2. [37] При возбуждении в состояние S_2 возможна быстрая релаксация в состояние S_1. [29]

Фотохимическая изомеризация может происходить как по согласованному пути инверсии с изменением обоих углов C-N=N, так и по пути вращения, в зависимости от энергетических барьеров процессов и длины волны возбуждения. [29]

Предполагается, что в самом низком (n- π*) синглетном состоянии существует барьер вращения, в то время как в самом низком (n- π*) триплетном состоянии барьер вращения не наблюдается. При изомеризации из синглетного или триплетного (π - π*) состояния также потребуется энергия активации. [38]

1.2. Разложение азосоединений

Существуют различные предположения о механизме разложения азосоединений. Предполагается как последовательный разрыв двух связей C-N между заместителями и азогруппой, так и согласованный разрыв обеих связей C-N [20] [39] [40].

Кроме того, существует предположение о том, что разложение транс-азосоединений происходит с предварительной изомеризацией в цис-форму [20] [41].

Приводятся доказательства в пользу обоих механизмов.

1.2.1. Последовательный разрыв связей C-N

Анализ продуктов разложения

Разрыв одной связи в циклических цис-азоалканах предполагает образование диазенильных дирадикалов. В продуктах фотолиза данных соединений обнаружены диазоалканы, что может говорить об образовании диазенильных дирадикалов не только при фотолизе, но и при термолизе азоалканов. [42] Энтальпии активации разложения цис-азоалканов составляют 115-135 кДж/моль (27,6-32,2 ккал/моль). [43] [42]

Авторы [44] предполагают, что изомеризация азосоединений может протекать с образованием диазенил-радикала. При изомеризации несимметрично замещенных (α,α-диметилаллил)азоалканов образуются (γ,γ - диметилаллил)азоалканы, что может говорить об образовании диазенильных радикалов. [45] [39] С другой стороны, образование диазенильных дирадикалов может быть не основным процессом. [39]

Квантово-химические расчеты

В случае транс-азосоединений согласованный разрыв связей с азогруппой может требовать большей энергии активации, чем последовательный разрыв связей.

Авторы [46] показали, что как для транс-, так и для цис-азоэтана согласованный механизм менее выгоден, чем последовательный разрыв связи (таблица 1).

В работе [47] методом DFT B3LYP/6-311G++ (d) получены еще более низкие энергии разрыва связи C–N для транс-изомеров азобисизобутиронитрила (AIBN) и его производных, составляющие 123,8 кДж/моль (29,60 ккал/моль) для AIBN и 125,5-145,6 кДж/моль (29,99-34,80 ккал/моль) для его производных,

соответственно.

При разложении азобензола также предполагается разрыв одной связи C-N. [48] Авторы предполагают, что σ-связь в двойной связи N=N разрывается раньше, чем связь C-N, на начальном этапе термического разложения.

Энергия Гиббса активации от исходного состояния до первого переходного состояния составляет около 131,4 кДж/моль (31,4 ккал/моль), что согласуется с экспериментальными данными (115,25-118,65 кДж/моль или 27,55-28,36 ккал/моль по данным ДСК при температурах пика выше температуры кипения). [48]

Таблица 1 – Сравнение расчетных и экспериментальных энергий активации разложения азоэтана [46]

Соединение	E_a (Разрыв одной связи), кДж/моль (ккал/моль)	E_a (Согласованный разрыв 2 связей), кДж/моль (ккал/моль)	Экспериментальные E_a, кДж/моль (ккал/моль)
Транс-азоэтан	219 (52,3)* 205 (48,9)**	323 (77,3)* 310 (74,2)**	186-208 (44,5-49,7)
Цис-азоэтан	184 (43,9)	290 (69,2)	-

*прямой разрыв связи

**общая E_a для транс → цис → разрыва связи.

1.2.2. Согласованный разрыв обеих связей C-N

Энергии и энтальпии активации

Для случая линейных азоалканов приводятся доказательства как последовательного, так и согласованного разрыва связей, а также ряда промежуточных процессов.

Для определения механизма разложения авторы [49] рассчитали разницу между энергиями Гиббса активации разложения симметричных азосоединений R_1-N=N-R_1, R_2-N=N-R_2 и их несимметричного аналога R_1-N=N-R_2:

$\Delta\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}$ несимметр $- \Delta G^{\neq}$ симметр

Если разложение начинается с разрыва одной связи, то одно из двух $\Delta\Delta G^{\neq}$ должно быть равным 0, поскольку природа второго радикала не должна влиять на разложение.

Для реакций в растворах для многих линейных азоалканов (заместители - Me, i-Pr, t-Bu, аллил, бензил) $\Delta\Delta G_2^{\neq}$ больше нуля, но значительно меньше, чем $\Delta\Delta G_1^{\neq}$ (различие в 2-20 раз), следовательно, при термолизе происходит разрыв

части вторых связей R-N.

В работе [20] по разнице значений $\Delta G^{\neq}$ между симметричными и несимметричными азоалканами ($\Delta\Delta G^{\neq}$) обнаружено, что симметричные азоалканы разлагаются по механизму a (одновременный разрыв двух связей), в то время как сильно различающиеся заместители приводят к неравномерному растяжению связей, и в случае арилазоалканов Ar-N=N-R преимущественно происходит разрыв одной связи (механизм b). Таким образом, термолиз азоалканов может протекать по ряду механизмов от a до b, и чем более несимметрично азосоединение, тем более несимметрично происходит разрыв связей (рисунок 3).

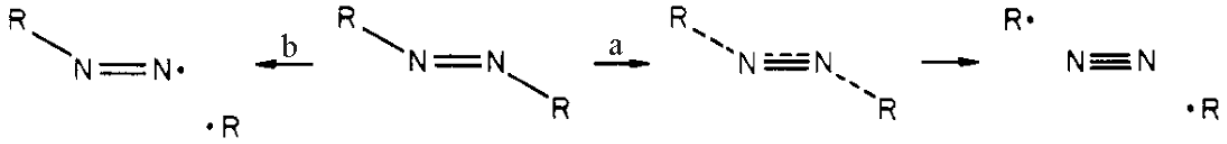


Рисунок 3 – Механизмы разложения с последовательным и согласованным разрывом связей [20]

Получены энтальпии активации разложения транс-изомеров 109-148 кДж/моль (26,1-35,3 ккал/моль), цис-изомеров 83,3-96,7 кДж/моль (19,9-23,1 ккал/моль) (заместители – CH_3-, $(CH_3)_3C$-, $(CH_2{=}CH)(CH_3)_2C$-, $(CH{\equiv}C)(CH_3)_2C$-). [49]

С другой стороны, в работе [39] свободные энергии Гиббса активации $\Delta G^{\neq}$ (300 °C) несимметричных транс-азосоединений (заместители – бициклоалканы, норадамантан, адамантан) попадают точно посередине между значениями $\Delta G^{\neq}$ (300 °C) соответствующих пар симметричных азосоединений. Согласно критерию Рамспергера [50], это является убедительным доказательством согласованного механизма фрагментации по двум связям.

Для разложения в растворе симметричных транс-азосоединений с полициклическими заместителями (см. рисунок 5) получены энтальпии активации 174-220 кДж/моль (41,6 – 52,7 ккал/моль). [39]

Активационный объем

В работе [40] по зависимости относительной скорости реакции от растворимости получен активационный объем 27,3 $см^3$/моль для цис-соединения 7,8-диазабицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триена. Это согласуется со значениями $\Delta V^{\neq}$,

соответствующими одновременному разрыву двух связей. Для сравнения, разложение циклических азосоединений с образованием радикалов дает активационные объемы, равные 5-7 $см^3$/моль.

1.2.3. Соотношение изомеризации и разложения

Авторы [20] предполагают, что разложение цис- и транс-изомеров происходит через одно и то же переходное состояние. Относительные энергии переходных состояний разложения и изомеризации показывают, какой из процессов преимущественно будет происходить.

Описаны два предельных типа азосоединений, классифицированных по скоростям изомеризации и разложения. [20] [41] Один тип имеет низкую энергию активации изомеризации относительно разложения, а другой — высокую энергию активации изомеризации относительно разложения (рисунок 4). Во многих случаях большая часть азота, образующегося при термолизе транс-соединений, образуется в результате термической изомеризации в цис-форму с последующим разложением цис-соединения.

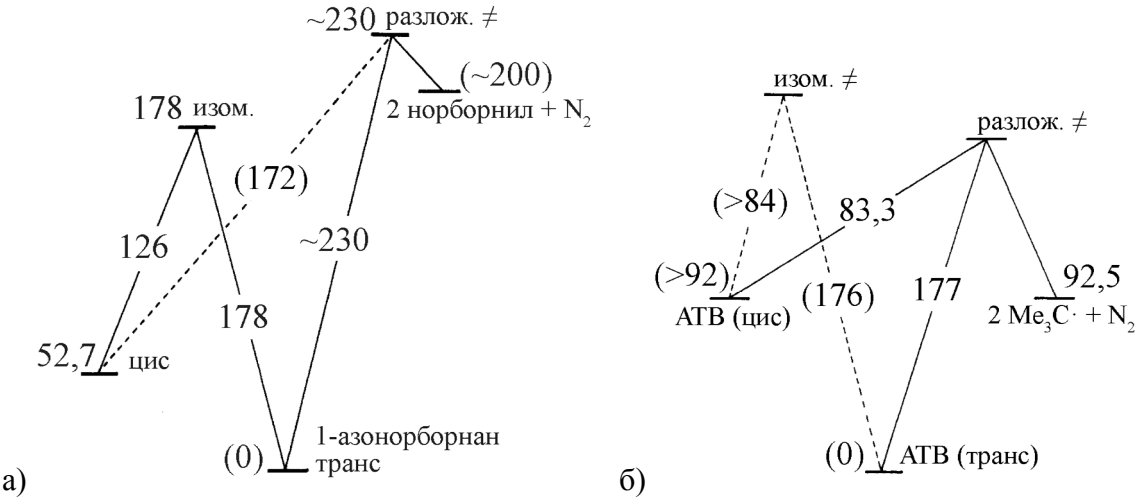


Рисунок 4 – Примеры двух типов азосоединений:
а) 1-азонорборнан с $\Delta H^{\neq}_{разл} > \Delta H^{\neq}_{изом}$, кДж/моль;
б) азо-2-метил-2-пропан (АТВ) с $\Delta H^{\neq}_{разл} < \Delta H^{\neq}_{изом}$, кДж/моль.
Величины в скобках оценены или рассчитаны. Пунктирной линией обозначены процессы, которые не наблюдались экспериментально [20]

С другой стороны, для некоторых ациклических цис-азосоединений энтальпии активированных состояний разложения, $\Delta H^{\neq}_c$, выше, чем для соответствующих транс-диазенов ($\Delta H^{\neq}_t$). [39]

Зависимость от заместителей

Для небольших цис-азосоединений с полициклическими заместителями (рисунок 5), которые должны распадаться на радикалы с высокой энергией, энтальпия активации цис-транс-изомеризации меньше, чем энтальпия активации разложения. С уменьшением напряжения в кольце у образующихся радикалов и увеличением их объёма гомолитический распад становится более предпочтительным по сравнению с изомеризацией. [39]

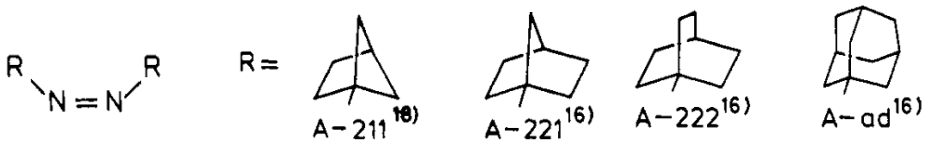


Рисунок 5 – Цис-азосоединения с полициклическими заместителями [39]

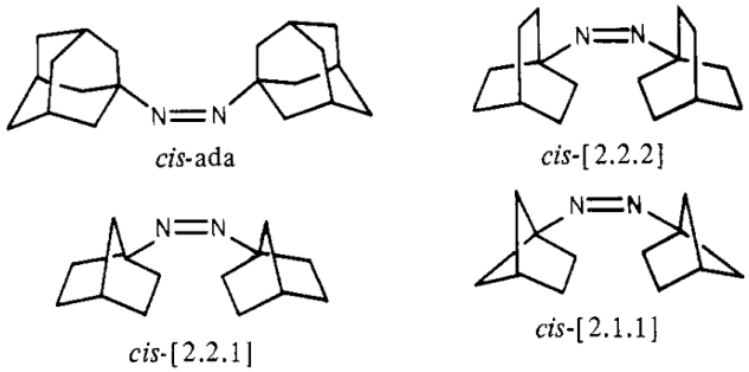


Рисунок 6 – Цис-азосоединения с полициклическими заместителями [51]

Данные выводы согласуются с результатами, полученными в работе [51]. Скорости реакции для cis-ada и cis-[2.2.2] (рисунок 6) представляют собой сумму двух независимых процессов: изомеризации в транс-форму и разложения. В случае cis-[2.2.1] и cis-[2.1.1] азот не выделяется, единственным термическим процессом является изомеризация. [51]

Авторы [41] показали, что при разложении азобензола при условии идентичных переходных состояний половина азота образуется из цис-изомера, а половина — из транс-изомера. Наблюдаемая константа скорости не может быть отнесена полностью к транс-изомеру, несмотря на то, что концентрация цис-изомера очень мала. Получены энергия активации разложения 278 кДж/моль (66,4 ккал/моль) и предэкспоненциальный множитель lg A = 16,6.

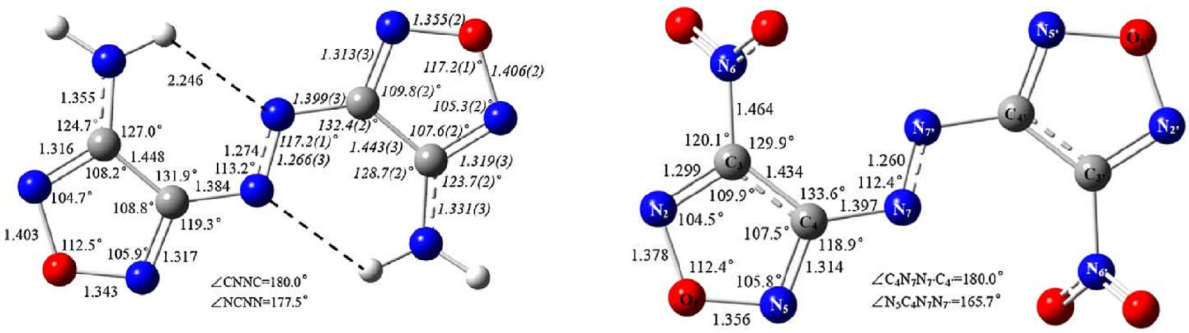
1.2.4. Энергонасыщенные азосоединения

Введение азогруппы в состав молекулы энергонасыщенных соединений является распространенным методом увеличения энергетических характеристик [52] [53] [54] [55] [56] [57] и позволяет получать так называемые катенатные соединения, содержащие несколько атомов азота, соединенных в линейную или кольцевую цепь и имеющих относительно высокую термическую стабильность. [58] [9] [59] Однако с увеличением количества атомов азота, соединенных подряд, до 8-10, термическая стабильность катенатных соединений падает. [60] [8]

Синтезированы соединения, содержащие от 2 [61] [62] [63] [64] и более [65] до 8-10 [59] [17] [66] [8] атомов азота в цепи. Данные соединения включают как фуразановые [61] [53], так и пиразольные [67] [68] [64], имидазольные [18], триазольные [66] и тетразольные [8] [63] циклы. Кроме того, получены азокситриазолон и азотриазолон [69].

Квантовохимические расчеты

В работе [19] методом B3LYP/6-31G* рассчитана геометрия молекул транс-формы диаминоазофуразана DAAzF и динитроазофуразана DNAzF. Длина связи C-N между гетероциклом и азоксигруппой составила 1,384 Å для транс-DAAzF и 1,397 Å для транс-DNAzF (рисунок 7). Энергия разрыва связи C-N составила 318 кДж/моль (75,9 ккал/моль) для DAAzF и 280 кДж/моль (67,0 ккал/моль) для DNAzF, что значительно выше, чем энергия переходного состояния транс-цис изомеризации.



транс-DAAzF транс-DNAzF

Рисунок 7 – Длины связей и углы соединений DAAzF и DNAzF (курсивом приведены данные РСА) [19]

В работе Jing M. и др. [70] рассчитаны свойства N,N'-азобис-полинитродиазолов квантовохимическими методами. Исследуемые соединения обладают высокими положительными теплотами образования в газовой фазе (868,62-1066,51 кДж/моль, 207,61-254,90 ккал/моль) благодаря вкладу связей N=N.

Авторы предполагают, что разложение начинается с разрыва связи C-NO_2 между гетероциклом и нитрогруппой, и приводят расчетные энергии разрыва связи, равные 230-260 кДж/моль (55,0-62,1 ккал/моль) (рисунок 8). Энергия разрыва связи C-NO_2 уменьшается с увеличением количества нитрогрупп.

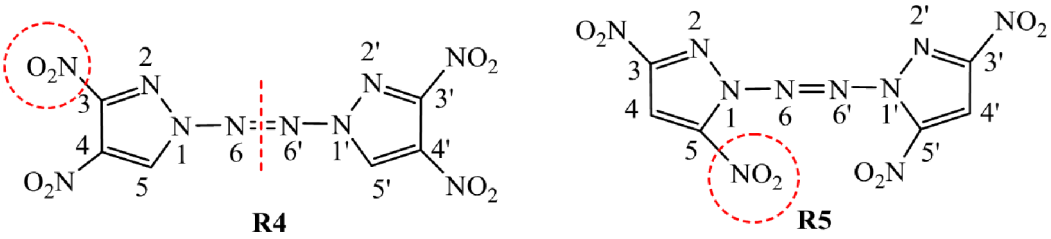


Рисунок 8 – Примеры исследуемых азобис-полинитродиазолов. Красным отмечена наиболее слабая связь C-NO_2

В работе [9] методом B3LYP/6-31+G(d,p) выполнен расчет механизмов разложения мостиковых азолов, содержащих от 4 до 10 атомов азота в цепи.

Механизм разложения соединений изменяется при изменении количества атомов азота в цепи (рисунок 9).

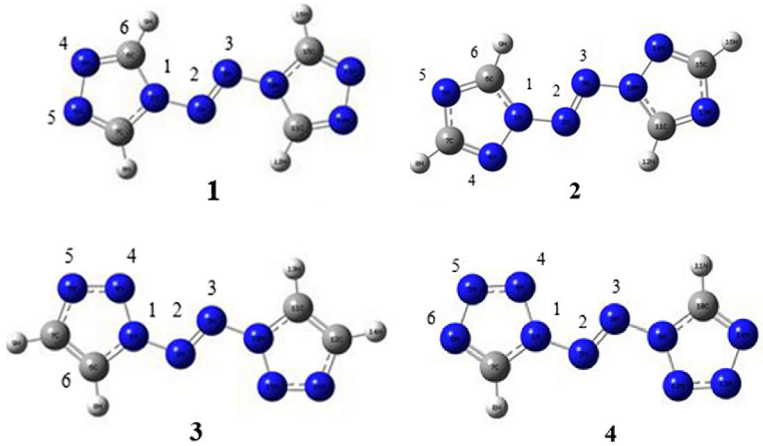


Рисунок 9 – Мостиковые азолы, разлагающиеся с разрывом связи N-N=N (**1** и **2**), и азолы, разлагающиеся с раскрытием цикла (**3** и **4**)

Соединения, содержащие 4-6 атома азота в цепи, разлагаются с разрывом мостика N-N=N-N и являются более стабильными, чем соединения, содержащие 8-10 атомов азота в цепи. Энергия активации разрыва связи азоксигруппы с гетероциклом составляет 167-199 кДж/моль (39,9-47,5 ккал/моль).

При увеличении длины цепочки атомов азота одинарная связь внутри цикла, соседняя с группой N-N=N-N, становится наиболее слабой частью молекулы, и разложение происходит с раскрытием цикла. Энергия активации разрыва связи внутри гетероцикла составляет 63,2-71,1 кДж/моль (15,1-17,0 ккал/моль), следовательно данные соединения обладают низкой термической стабильностью.

С-азогруппа (2 атома азота подряд)

В работе [63] рассмотрены синтез и свойства соединений, содержащих С-азогруппу – азотетразолата гидразина (HAZ) и 1,1’-динитро-3,3’-азо-1,2,4-триазола (N-DNAT) (рисунки 10 и 11).

По данным ДСК, соединение HAZ разлагается с резким экзотермическим пиком в интервале 177–193°С. Энергия активации разложения HAZ, найденная методом Киссинджера, составила 136,2 кДж/моль (32,6 ккал/моль).

Соединение N-DTAT не плавится на ДСК и разлагается в интервале 163–175°С (скорости нагрева 5-10 °С/мин). Получена энергия активации 160,7 кДж/моль (38,4 ккал/моль).

Предполагаемый механизм разложения дигидрата HAZ (рисунок 10) включает разрыв азомостика между гетероциклами, отщепление гидразиния $N_2H_5^+$ и воды. Затем следует разложение тетразольного цикла с образованием азота и HCN. Предположение о возможности разрыва связи N=N в работе [63] приводится без доказательств.

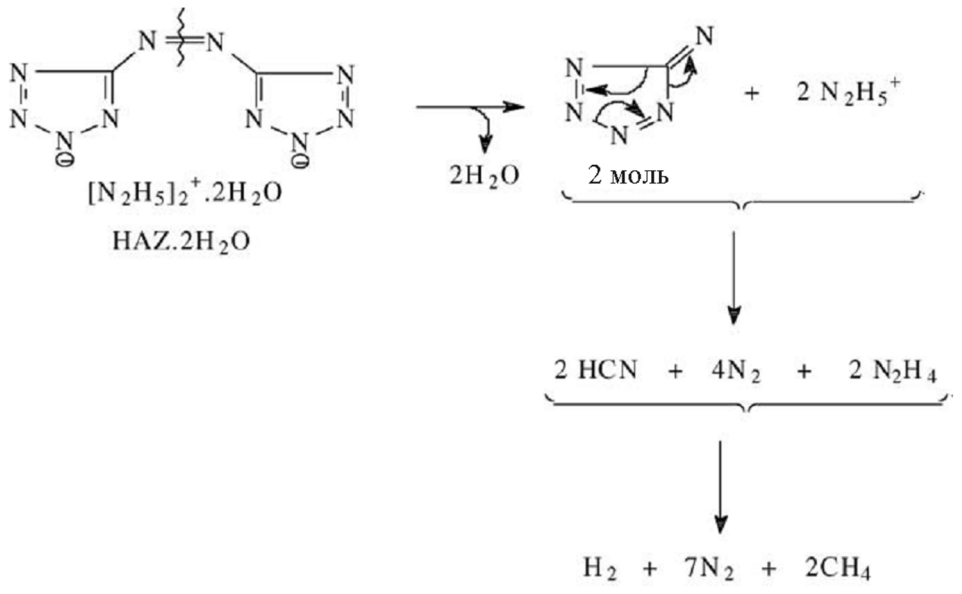


Рисунок 10 – Механизм разложения азотетразолата гидразина (HAZ) [63]

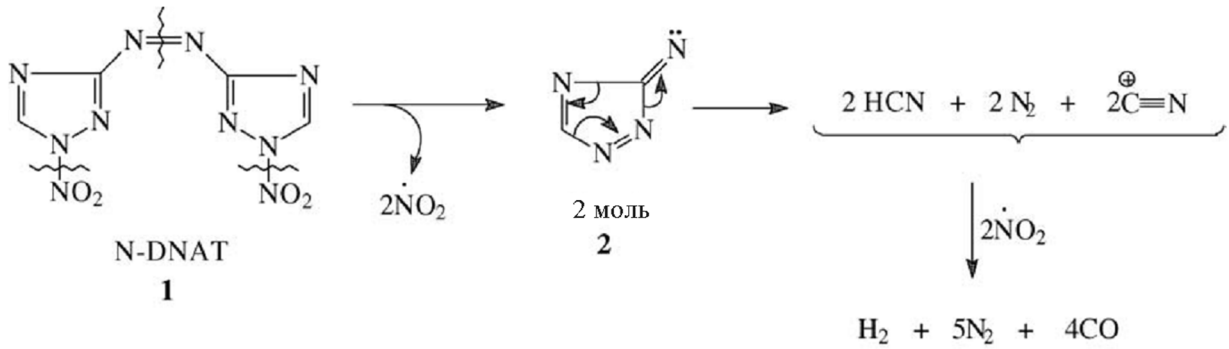


Рисунок 11 – Механизм разложения 1,1’-динитро-3,3’-азо-1,2,4-триазола (N-DNAT) [63]

В случае N-DTAT разложение начинается с разрыва азогруппы и одновременного отщепления нитрогрупп (рисунок 11). Затем происходит разложение триазольного цикла с образованием HCN, N_2 и CN^+.

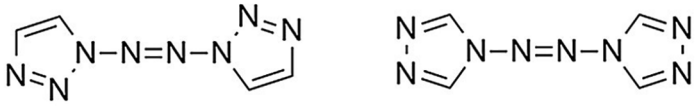
N-азогруппа (4 атома азота подряд)

Авторами [71] квантовохимически рассчитаны длины связей в молекуле 4,4’-азобис(1,2,4-триазола) N−N в цикле (1,4058 Å), N−NN между гетероциклом и азогруппой (1,3715 Å) и N=N азогруппы (1,2458 Å) (рисунок 12).

По данным РСА, соединение имеет плоскую конформацию с двумя почти плоскими триазольными кольцами и плоской азогруппой. Азогруппа находится в транс-конфигурации. Длина связи N=N азогруппы составляет 1,249 Å, длины одинарных связей N-N гетероцикла с азогруппой составляют 1,371 Å. Это говорит о делокализации π-связи в азогруппе. [65]

Методом B3LYP/6-311++g(d,p) получена энтальпия образования в газовой фазе, составляющая 861,38 кДж/моль (205,87 ккал/моль), что согласуется с экспериментальными данными (878 кДж/моль, 210 ккал/моль) и превышает расчетную теплоту образования 3,3’-азобис(1,2,4-триазола), содержащего С-азогруппу (679,38 кДж/моль, 162,38 ккал/моль). [65]

Экспериментально измеренная плотность составила 1,62 г/см^3, что приводит к скорости и давлению детонации 7,52 км/с и давлению 23,5 ГПа. [65]



(1) **(2)**

Рисунок 12 – 1,1’-азобис-1,2,3-триазол (1) и 4,4’-азобис-1,2,4-триазол (2)

Термическая стабильность 4,4’-азобис-1,2,4-триазола (**2**) значительно

превышает стабильность 1,1’-азобис-1,2,3-триазола (**1**), содержащего 8 атомов азота подряд (рисунок 12). Температура максимума разложения на ДСК соединения **2** составляет 312,7°С, в отличие от соединения **1**, которое разлагается при температуре 189,7°С (5 °С/мин). Методом Киссинджера получены энергии активации 291,4 кДж/моль (69,6 ккал/моль) для соединения **1** и 396,2 кДж/моль (94,7 ккал/моль) для соединения **2**. [66]

По другим данным энергия активации разложения 4,4’-азобис-1,2,4-триазола составляет 780,2 кДж/моль (186,5 ккал/моль) [72], 391,1 кДж/моль (93,5 ккал/моль) [73]. Следует отметить, что энергии активации, полученные по данным ДСК методами Озавы и Satava-Sestak дают энергии активации, согласующиеся с методом Киссинджера. [72] [73]

По продуктам пиролиза предполагается механизм разложения, в котором на первой стадии происходят разрыв одинарных связей N-N гетероцикла с азогруппой и выделение азота, а затем идет разложение гетероцикла. [72]

Авторы [73] предполагают, что разрыв связей N-N гетероцикла с азомостиком происходит последовательно (рисунок 13).

По данным авторов [74] при пиролизе 4,4’-азобис(1,2,4-триазола) идут две параллельные реакции – разрыв двух связей N-N в азомостике с образованием N_2 и разложение части триазольных циклов.

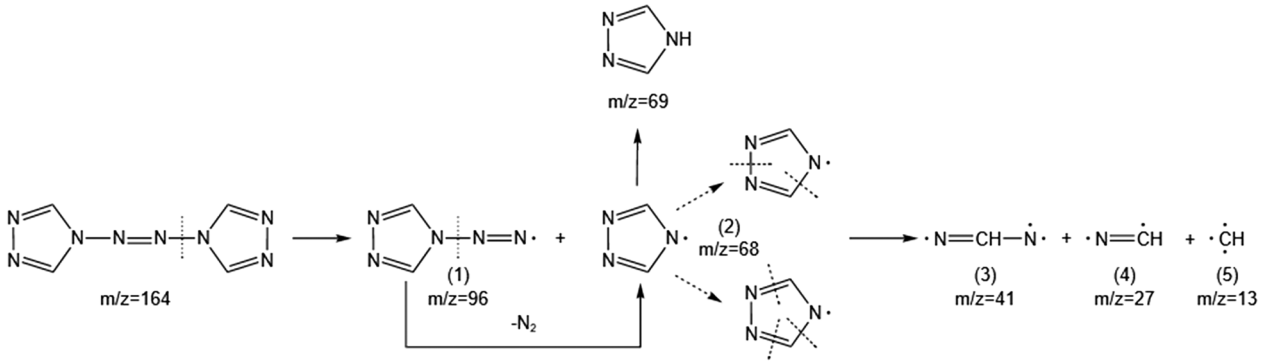


Рисунок 13 – Предполагаемый механизм разложения 4,4’-азобис-1,2,4-триазола [73]

6 и более атомов азота подряд

В работе [75] с помощью ДСК и ТГА рассмотрена термическая стабильность соединений **1**-**3**, содержащих 6 атомов азота в цепи (рисунок 14).

Из исследованных веществ соединения **1** и **2**, содержащие азогруппу в составе цикла, показывают наиболее высокие скорости разложения.



1 **2** **3**

Рисунок 14 – Катенатные соединения с 6 атомами азота в цепи

Энергия активации, определенная по данным ДСК, для соединения **1** составила 166,0 кДж/моль (39,7 ккал/моль) для 1 стадии и 199,2 кДж/моль (47,6 ккал/моль) для 2 стадии. Предполагается, что первая стадия может быть ограничена диффузией или быть результатом наложения нескольких процессов. Вторая стадия близка к модели первого порядка. Для соединения **2** получена энергия активации первой стадии разложения 148,1 кДж/моль (35,4 ккал/моль).

В случае соединения **3** получены энергия активации испарения 138 кДж/моль (33,0 ккал/моль) и энергия активации разложения 203,3 кДж/моль (48,6 ккал/моль), превышающая значения для соединений **1** и **2**.

Авторами [8] получено соединение, содержащее 10 атомов азота в цепи – 1,1’-азобис(тетразол). Данное соединение имеет теплоту образования в твердой фазе +1030 кДж/моль (+246,2 ккал/моль), что превышает теплоту образования N_8-соединения 1,1’-азобис(триазола), но при этом обладает значительно более низкой термической стабильностью: температура пика разложения на ДСК составляет 80°C.

Фуразаны, содержащие азогруппы

По данным ДСК, 4,4’-диаминоазофуразан (DAAzF) плавится при 326°C [76], по данным других авторов [61], температура начала разложения составляет 315°C. Разложение на ДСК соответствует сумме процессов в газовой и конденсированной фазах [76] и приводит к высокой энергии активации 337 кДж/моль (80,5 ккал/моль). [77]

Авторами [76] [78] в изотермических условиях получена энергия активации 272 кДж/моль (64,9 ккал/моль), относящаяся к сумме процессов разложения твердой и газовой фазы.

Получены энергии активации 175 кДж/моль (41,8 ккал/моль) для разложения в газовой фазе и 177 кДж/моль (42,4 ккал/моль) для разложения в твердой фазе.

Скорости разложения в конденсированной фазе примерно в 10 раз меньше, чем в газовой фазе. При разложении DAAzF в растворе гексахлорбензола получена энергия активации 117 кДж/моль (28,0 ккал/моль) и скорости разложения, близкие к скоростям разложения в газовой фазе. [78]

Для макроциклического соединения TATF (рисунок 15) по данным ДСК и изотермического разложения получена высокая энергия активации 202 кДж/моль (48,3 ккал/моль). Предполагается, что на первой стадии происходит разрыв связи C-N между фуразановым циклом и азогруппой и образование C-C связи между фуразановыми циклами, затем на второй стадии происходит разложение фуразановых циклов. [54]

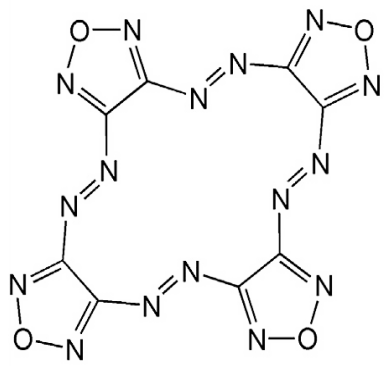


Рисунок 15 – Структурная формула макроциклического азосоединения TATF

Скорость разложения азофуразанов, содержащих малостабильные заместители (нитраминную [53], нитроэфирную и азидометильную [57] группы) определяется стабильностью заместителя. Скорости разложения нитрокси- и азидометил фуразанов на 3 порядка превышают скорость разложения DAAzF [57].

1.3. Горение азосоединений

В работе [79] исследовано горение следующих азофуразанов: 4,4'-диметил азофуразан, 4,4'-диметокси азофуразан, 4,4'-дициано азофуразан, 4,4'-динитро азофуразан, 4,4'-дигидрокси азофуразан.

Скорости горения азофуразанов имеют близкие значения в области 7-10 мм/с при давлении 100 атм, в то время как скорость горения азофуразана, содержащего нитрогруппы, приблизительно в 10 раз больше. [79]

Для соединений, не содержащих нитрогрупп в качестве заместителя,

термопарные измерения показали температуру горения, значительно более низкую, чем адиабатическая: для 4,4'-дигидроксиазофуразана измеренная температура горения составила 2115 К при 20 атм, в то время как расчетное значение составляет 2730 К. [79]

Основным источником тепловыделения при горении фуразанов является нитрилоксид, образующийся при разложении фуразана. В отличие от нитросоединений, основное тепловыделение происходит не при окислении, а при изомеризации нитрилоксида в изоцианат [79] (рисунок 16).

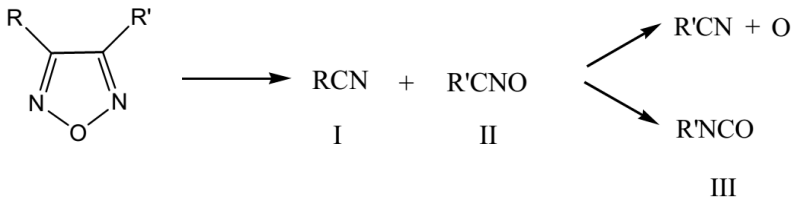


Рисунок 16 – Реакции, обеспечивающие основное тепловыделение при горении фуразанов [79]

Введение азо- и азоксигрупп приводит к увеличению температур горения. Полное выделение энергии из фуразанового цикла достигается только при введении нитрогрупп в качестве окислителя. В этом случае температура горения превышает 4000 К. [79]

В работе [76] исследован механизм горения диаминоазофуразана DAAzF. DAAzF является медленногорящим веществом, скорость его горения (4,7 мм/с при 10 МПа) примерно в 4 раза меньше, чем скорость горения октогена.

При низких давлениях скорость горения DAAzF определяется реакциями в конденсированной фазе. Из уравнения Зельдовича [80] [81] для горения в конденсированной фазе найдена энергия активации, составившая 139 кДж/моль (33,2 ккал/моль), что согласуется с константами скорости разложения DAAzF в растворе при низких температурах. [76]

В работе [54] рассмотрен механизм горения макроциклических фуразанов TATF (рисунок 15) и TOATF (рисунок 35). Данные соединения являются быстрогорящими веществами, скорость горения которых превышает скорость горения CL-20.

При давлениях 3-15 МПа горение азофуразана TATF описывается уравнением $9{,}57*p^{0{,}76}$ с большим разбросом экспериментальных данных. При

давлениях ниже 2,5 МПа TATF не горит, в отличие от азокси аналога TOATF. [54]

Получены температурные профили волны горения азокси макроцикла TOATF. Максимальная температура горения составила 2575–2685°C, что значительно ниже расчетной адиабатической температуры, равной 4160°C. Кроме потерь на излучение, разница температур объясняется образованием высокоэнтальпийных продуктов разложения. [54]

Температура поверхности TOATF при давлениях 0,2-1,0 МПа изменяется от 510 до 585°C. Низкий тепловой поток из газовой фазы при горении TOATF говорит о механизме горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе. По уравнению Зельдовича [80] [81] найдена энергия активации ведущей реакции горения, равная 210 кДж/моль (50,1 ккал/моль), что согласуется с разложением в расплаве при низких температурах. [54]

В работах [82] [83] [84] исследовано горение аммониевой, гидразиновой, гидроксиламмониевой, этилендиаминовой, гуанидиновой, аминогуанидиновой, диаминогуанидиновой и триаминогуанидиновой солей 5,5’-азотетразола (рисунок 17).

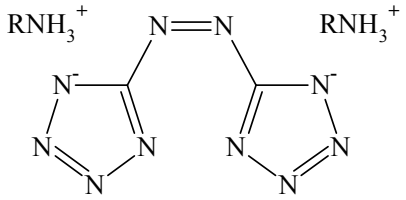


Рисунок 17 – Структурная формула солей 5,5’-азотетразола

Скорости горения практически всех солей 5,5’-азотетразола превышают скорость горения незамещенного тетразола и составляют 18,9 – 97,4 мм/с при 10 МПа. [82]

Горение солей азотетразола подчиняется механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Сила основания влияет на горение неоднозначно: с одной стороны, увеличение силы основания снижает скорость разложения вещества за счет подавления диссоциации соли, а с другой — повышает температуру поверхности, при которой идет реакция разложения. [82]

Закономерности горения диазолов и триазолов, содержащих азогруппы, ранее не изучались.

1.4. Цис-транс изомеризация азоксисоединений

1.4.1. Термическая изомеризация

Азоксиалканы и азоксибензолы

Транс-цис изомеризация азоксисоединений происходит как при повышенных температурах, так и в условиях фотолиза. [21] Термодинамически более устойчивые транс-азоксисоединения в условиях фотолиза превращаются в равновесную смесь, содержащую цис-изомеры и изомеры, образующиеся в результате миграции кислорода (рисунок 18).

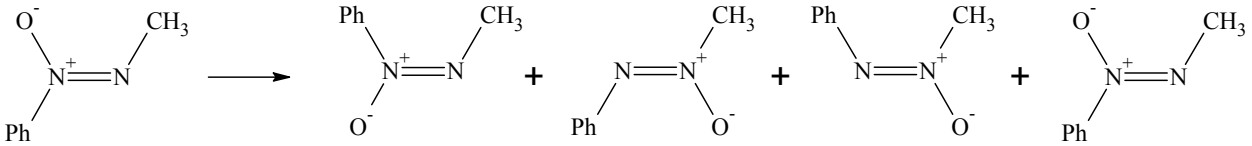


Рисунок 18 – Изомеризация азоксисоединений в условиях фотолиза

Энергия активации обратного процесса термической цис-транс изомеризации азоксибензола составляет 81,2-104 кДж/моль (19,4 - 24,8 ккал/моль). [85]

Путь реакции миграции кислорода при таутомерии (рисунок 19) включает внутримолекулярный согласованный сдвиг атома кислорода от N_a к N_b. Рассмотренный путь реакции включает в себя переход первоначально плоского реагента через неплоское переходное состояние, в котором атом кислорода находится непосредственно над атомом N_a, к промежуточной кольцевой структуре оксадиазиридина. [86]

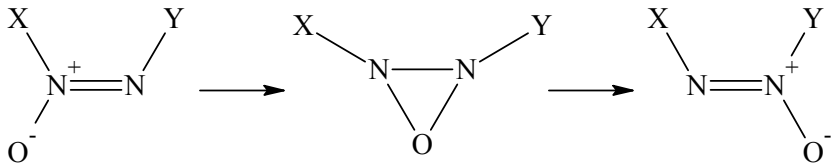


Рисунок 19 – Миграция атома кислорода азоксигруппы

Данный процесс отличается относительно большой расчетной высотой барьера (около 293-335 кДж/моль, 70-80 ккал/моль) и относительной нечувствительностью этой энергии к природе заместителей X и Y. [86]

Алкоксидиазеноксиды

Энтальпия активации Z-E изомеризации этил метоксидиазеноксида (рисунок 20) достаточно высокая и составляет ≈250 кДж/моль (≈60 ккал/моль), что

превышает энергию активации разложения. При синтезе данных соединений, как правило, образуются Z-изомеры. [87]

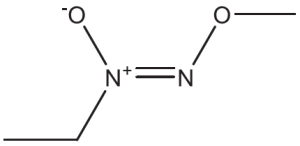


Рисунок 20 – Структурная формула этилметоксидиазеноксида

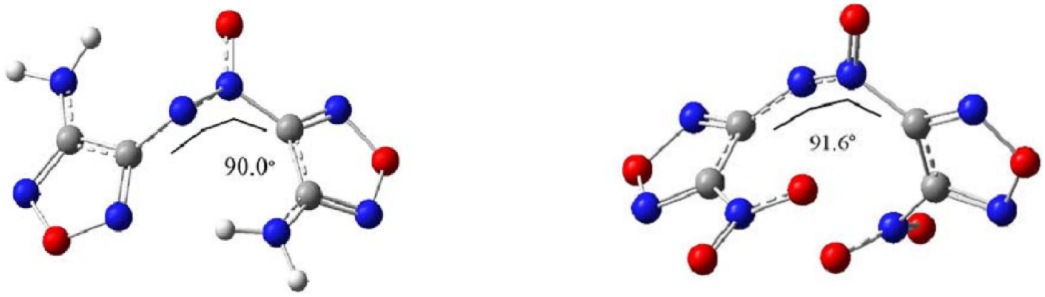
Гетероциклические азоксисоединения

Энергии переходного состояния транс-цис изомеризации для диаминоазоксифуразана DAAF и динитроазоксифуразана DNAF составляют 134 и 113 кДж/моль (32,0 и 26,9 ккал/моль, соответственно). Данные значения намного ниже энергий активации разрыва наиболее слабой связи для транс-DAAF и транс-DNAF, составляющих 319 и 276 кДж/моль (76,3 и 65,9 ккал/моль, соответственно).

Энергии переходных состояний обратного процесса цис-транс изомеризации близки друг к другу и составляют 85,8 и 89,1 кДж/моль (20,5 и 21,3 ккал/моль) относительно соответствующих цис-изомеров.

Энергии цис-изомеров DAAF и DNAF на 48,1 и 23,4 кДж/моль (11,5 и 5,6 ккал/моль) выше, чем для соответствующих транс-изомеров. [19]

При изомеризации азоксисоединений происходит вращение двугранного угла CNN, в отличие от азосоединений, для которых характерна инверсия угла CNNC (рисунок 21).



a) b)

Рисунок 21 – Геометрия переходных состояний при изомеризации азоксифуразанов [19]: a) Диаминоазоксифуразан DAAF, b) Динитроазоксифуразан DNAF

1.4.2. Фотохимические свойства азоксибензолов

Азоксисоединения неустойчивы к воздействию света. При воздействии УФ излучения на азоксибензолы происходят следующие процессы: фотохимическая

транс-цис изомеризация и обратная термическая цис-транс изомеризация, фотохимическая перегруппировка Уоллаха и изомеризация полученного азосоединения (рисунок 22). [85]

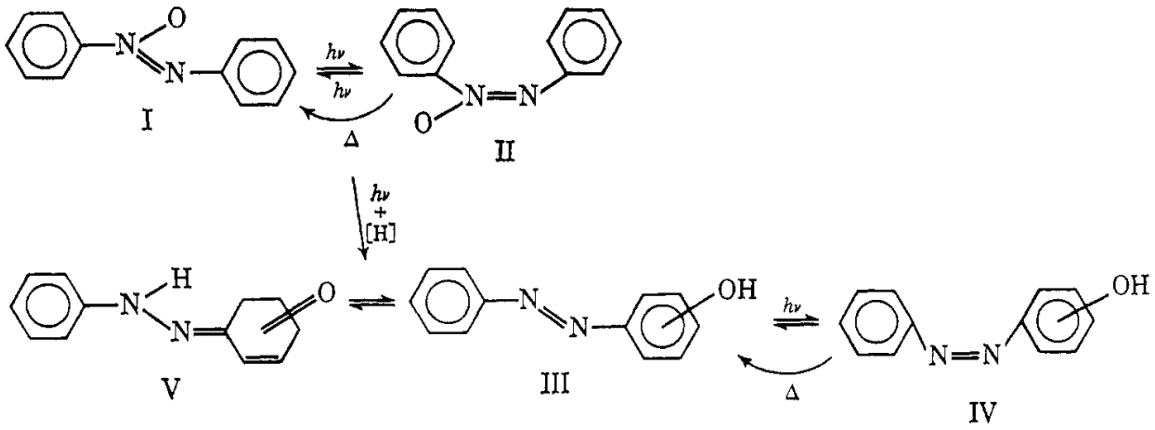


Рисунок 22 – Фотохимические реакции азоксибензола [85]

1.5. Сравнение стабильности азо- и азоксисоединений

Циклические и макроциклические азоксисоединения показывают большую термическую стабильность, чем аналогичные азосоединения. Энергия активации отщепления N_2O превышает энергию активации потери N_2. [88] [89]

Например, в случае циклических цис-азо- и азоксиалканов азосоединение **15** не удается выделить [21] [88], в то время как его N-оксид (**14**) устойчив вплоть до 175°C (рисунок 23). Энергия активации отщепления N_2O из соединения **14** минимум на 96 кДж/моль (23 ккал/моль) выше, чем для соединения **15**. [88]

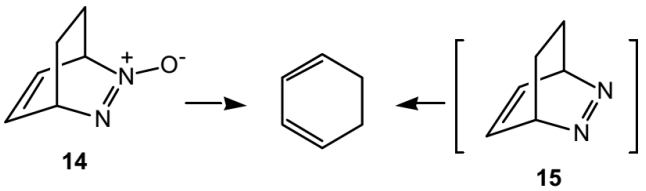


Рисунок 23 – Разложение циклических цис-азо- и азоксиалканов [88]

В случае макроциклических транс-азо- и азоксисоединений, в которых изомеризация стерически затруднена, замена азогруппы на азоксигруппу приводит к повышению температуры плавления и разложения макроцикла. Для азосоединения TATF (рисунок 15) температура разложения на ДСК составляет 269 °C (10 °C/мин), а для азокси аналога TOATF (рисунок 35) составляет 309–310 °C (8 °C/мин). [54]

В случае линейных молекул термическая стабильность азосоединений равна или превышает стабильность азоксисоединений.

Диаминоазоксифуразан DAAF оказался менее термически стабильным, чем его азо аналог DAAzF: начало разложения на ДСК для DAAzF составляет 315°C, в то время как для DAAF разложение начинается при 248°C. [76] Температуры разложения динитроазо- и азоксифуразанов приблизительно совпадают (210 и 206 °C, соответственно). [90]

Сравнение теплот потери N_2O и N_2

Энергия активации отщепления N_2O выше, чем для потери N_2, но тепловой эффект потери N_2O является менее экзотермическим (рисунок 24). [88] [89]

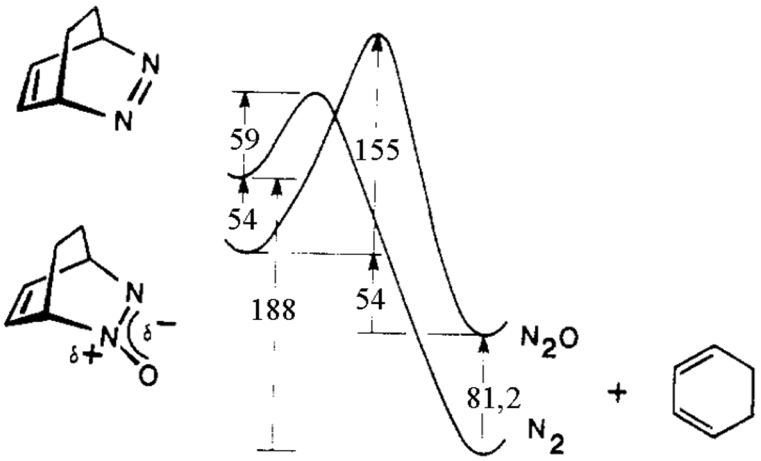


Рисунок 24 – Энергии активации и тепловые эффекты реакции (кДж/моль) отщепления N_2 и N_2O из азо- и азоксисоединений [89]

1.6. Разложение азоксисоединений

1.6.1. Циклические цис-азоксиалканы

Авторы [91] [92] постулируют предположение о том, что выделение N_2O из непредельных полициклических азоксисоединений согласовано.

Косвенным показателем согласованного механизма является однородность продуктов термолиза N-оксида. Во всех случаях, когда наблюдается реакция, она протекает только до диена и N_2O. Аналогичное разложение азосоединений, которое, как сообщалось, проходит через радикальные промежуточные продукты, дает смесь продуктов.

В качестве альтернативных переходных состояний рассмотрены цвиттер-ионные и бирадикальные структуры. Отсутствие цвиттер-иона доказывается тем, что на скорость разложения практически не влияет полярность растворителя. [91] При введении заместителей, стабилизирующих радикалы (изопропил, пентадиенил), не наблюдается ожидаемого увеличения скорости разложения, следовательно, разложение азоксисоединений не сопровождается постадийным разрывом связей C-NO и C-N с образованием бирадикалов. [92]

Предполагается, что связь C-N(O) рвется немного раньше, чем C-N, и приводит к увеличению дипольного момента интермедиата по сравнению с дипольным моментом основного состояния. [91]

Энергия Гиббса активации разложения цис-азоксисоединений составляет 97,1-156 кДж/моль (23,2-37,4 ккал/моль). [92]

1.6.2. Транс-азоксиалканы

Транс-конфигурация азоксисоединений является более термодинамически устойчивой. [21]

В случае азоксиалканов предполагается последовательный разрыв связей C-NO и C-N.

Заместители, стабилизирующие радикалы, расположенные при C-N, не ускоряют разложение, $\Delta G^{\neq}$ (290 °C) = 180 кДж/моль (43,0 ккал/моль) для соединения **4** (рисунок 25). Заместители при C-N(O), стабилизирующие радикал, снижают $\Delta G^{\neq}$ (150 °C) до 139 кДж/моль (33,3 ккал/моль) для соединения **5**, что говорит о том, что разложение начинается с разрыва связи C-N(O). [88]

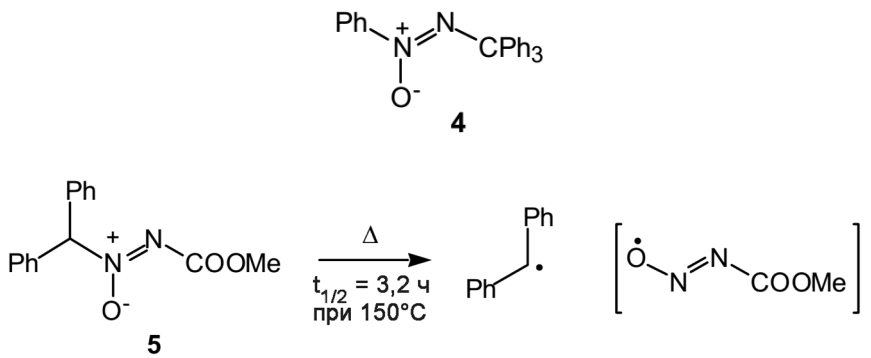


Рисунок 25 – Разложение транс-азоксиалканов [88]

1.6.3. O-азоксисоединения (алкоксидиазеноксиды)

Для соединений состава R_1-N(O)=N-O-R_2 предлагаются различные механизмы разложения в зависимости от заместителя.

- Разрыв связи N-OR

Данный процесс происходит при разложении 1-метил-2-метоксидиазен-1-оксида (R=CH_3) и для R= t-Bu-CH_2 (рисунок 26). [93] [94]

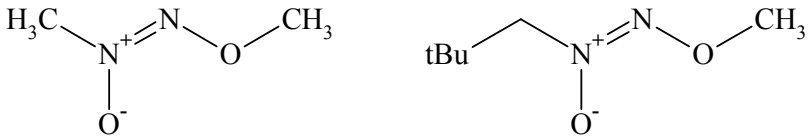


Рисунок 26 – Структурные формулы метоксидиазеноксидов

Энергии активации для данных соединений, полученные манометрическим методом, составляют 204 и 206 кДж/моль (48,8 и 49,2 ккал/моль), соответственно. [93] Квантовохимическими методами получена энергия активации для 1-метил-2-метоксидиазен-1-оксида 221,4 кДж/моль (52,9 ккал/моль) [95]. Предполагается последовательный разрыв связей с азоксигруппой [93] (рисунок 27).

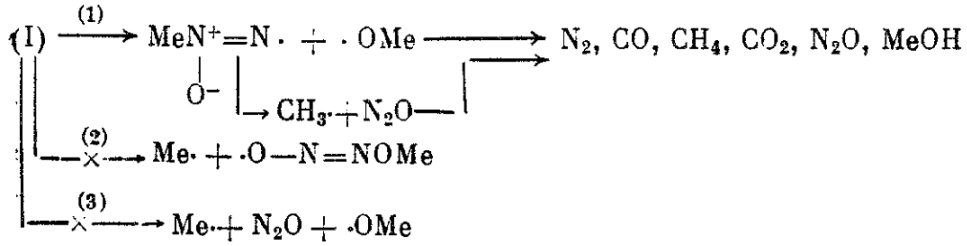


Рисунок 27 – Механизм разложения 1-метил-2-метоксидиазен-1-оксида [93]

- Перенос группы CH_3 между атомами кислорода азоксигруппы

Данный механизм предлагается в качестве альтернативного механизма для 1-метил-2-метоксидиазен-1-оксида (рисунок 28).

Методом B3LYP 6-31G(2df,p) получены энергии активации вращения группы OCH_3 вокруг связи NO (15,8 кДж/моль, 3,78 ккал/моль) и перехода CH_3 группы между двумя атомами кислорода с образованием нитрозопроизводного (224,7 кДж/моль, 53,7 ккал/моль). В этом случае перенос группы CH_3 является лимитирующей реакцией термического разложения N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида. [95]

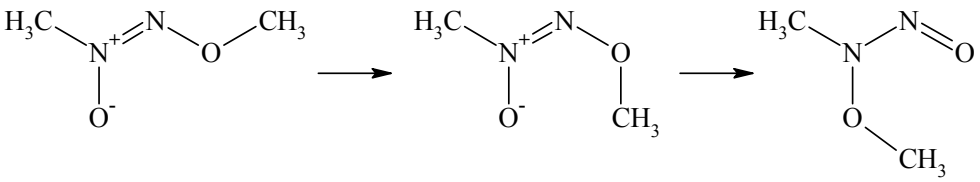


Рисунок 28 – Перенос CH_3 группы между атомами кислорода в 1-метил-2-метоксидиазен-1-оксиде [95]

- Z-E изомеризация исключена, поскольку энтальпия активации изомеризации этил метоксидиазеноксида достаточно высокая и составляет ≈250 кДж/моль (≈60 ккал/моль), что превышает энергию активации разложения. При синтезе данных соединений, как правило, образуются Z-изомеры. [87]
- Механизмы разложения, включающие циклические переходные состояния

Данные механизмы реализуются для азоксисоединений, имеющих β-атом водорода, например, для этил- и трет-бутил метоксидиазеноксида. [93] [87]

Расчетные энтальпии активации (метод CCSD/aug-cc-pVDZ) составляют 175,8 кДж/моль (42,0 ккал/моль) для этил производного и 159,6 кДж/моль (38,1 ккал/моль) для трет-бутил производного, что значительно ниже, чем в случае термолиза азоксисоединений, не имеющих β-атомов водорода. [87] Экспериментально получена энергия активации разложения трет-бутил метоксидиазеноксида, равная 148 кДж/моль (35,4 ккал/моль). [93] Для сравнения рассчитана энергия разрыва связи t-Bu-N(O), равная 274,5 кДж/моль (65,6 ккал/моль). [87]

В качестве механизма разложения трет-бутил метоксидиазеноксида Зюзин и соавторы предлагают перенос β-атома водорода из N-алкильной группы на азот азоксигруппы (рисунок 29). [93]

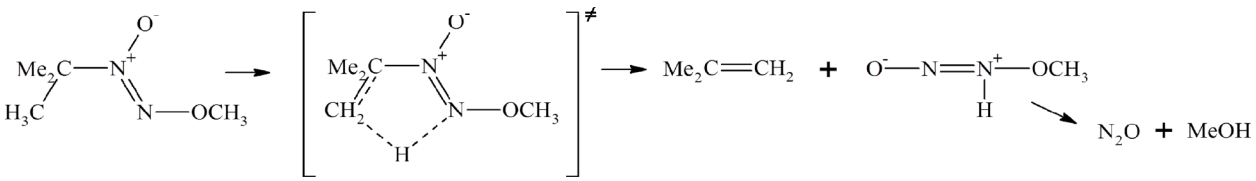


Рисунок 29 – Механизм разложения метоксидиазеноксида [93]

Механизм разложения, предложенный Крисюком и соавторами, отличается и включает перенос β-атома водорода из N-алкильной группы на кислород азоксигруппы (рисунок 30). [87]

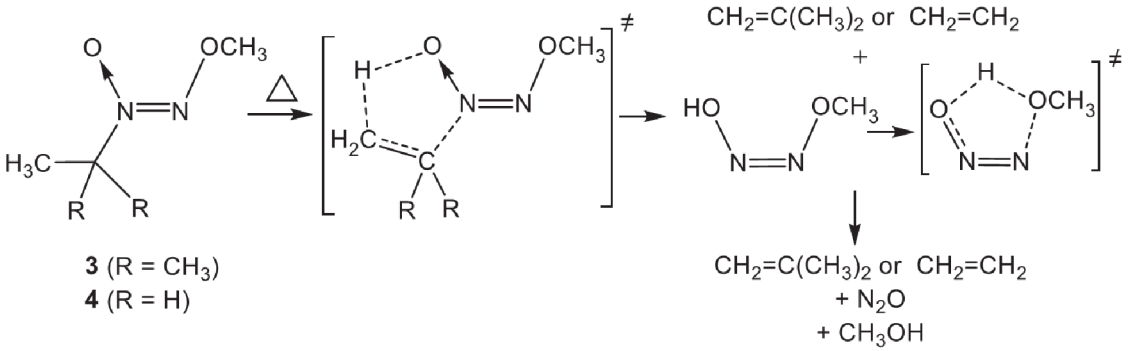


Рисунок 30 – Механизм разложения метоксидиазеноксида [87]

Перенос β-атома водорода на азот азоксигруппы также предложен Захаровым и соавторами в качестве механизма разложения соединений с 2,2’-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группой (рисунок 31)

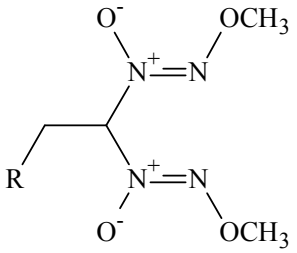


Рисунок 31 – Соединения с 2,2’-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группой, где R=4-MNP, 3,4-DNP, 3-MNP, пиразол, -N(NO_2)CH_3 [96] [97] [98] [99]

Данные соединения обладают высокой термической стабильностью, их температуры максимумов тепловыделения на ДСК находятся в области 250°С.

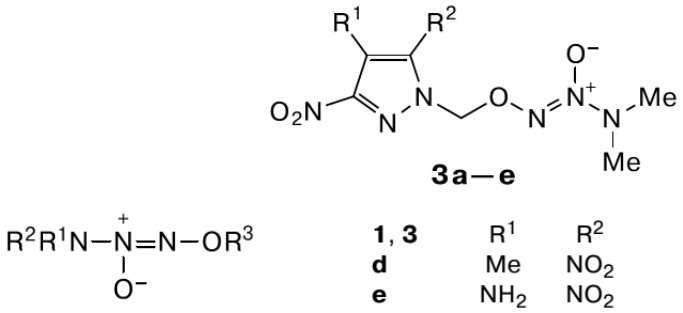
Нитропиразольная группа не оказывает влияния на разложение. [98] Разложение данных соединений определяется стабильностью метоксидиазеноксидной группы.

Получены энергии активации разложения в расплаве 114 кДж/моль (27,2 ккал/моль, производное 3,4-DNP) [97], 142-146 кДж/моль (34-35 ккал/моль, производное 3-MNP) [98], 169 кДж/моль (40,3 ккал/моль, производное 4-MNP) [96].

Автокатализ, предположительно, имеет основную природу и происходит вследствие образования пиразола в продуктах реакции. [99]

1.6.4. N-азоксисоединения

В работе [100] описан метод синтеза соединений NONOатов, О-замещенных N-диазений диолатов (рисунок 32).



1, 3	R^1	R^2
d	Me	NO_2
e	NH_2	NO_2

Рисунок 32 – Структурная формула O-замещенных N-диазений диолатов [100]

Согласно данным рентгенодифракционного анализа, группа CON-N(O)=N плоская и находится под углом около 90° к пиразольному циклу для соединения **3e**.

По данным ДСК, начало разложения исследуемых соединений находится в интервале 161-175 °C при скорости нагрева 5 °C/мин. Следовательно, термическая стабильность определяется стабильностью 1-метокси-3,3-диметилтриаз-1-ен-2-оксидной группы. Чтобы подтвердить это предположение, была изучена термическая стабильность соединения, содержащего только данную группу. Температура начала его разложения составила 161°C.

Это подтверждает, что метокси-3,3-диметилтриаз-1-ен-2-оксидная группа похожа по термической стабильности на азидную группу.

1.6.5. Гетероциклические азоксисоединения

Синтезированы азоксифуразаны, содержащие аминогруппы [101] [61], нитраминные группы [7] [53], нитрогруппы [102], азидо- [103] и полинитрометильные группы [104], а также азо- и азокси-динитротрифуразаны [52] и макроциклические азо- и азоксифуразаны [62].

Квантовохимические расчеты

Для транс-диаминоазоксифуразана (DAAF) расчетные длины связей C-N и C-N(O) составляют 1,387 и 1,429 Å, соответственно, порядки связей 1,12 и 0,966 (рисунок 33). Расчеты длин связей C–N и порядков связей транс-динитроазоксифуразана DNAF показывают ту же тенденцию. [19]

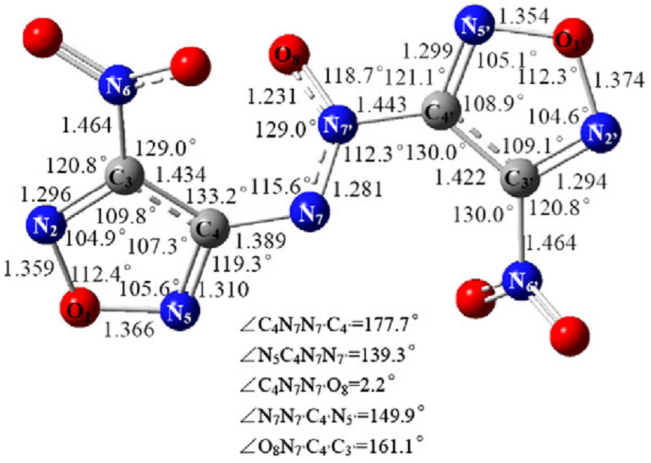


Рисунок 33 – Расчетная геометрия молекулы диаминоазоксифуразана (DAAF) [19]

Наиболее слабая связь – это связь фуразанового цикла с азоксигруппой C-N(O). Это подтверждает кристаллографическая структура DAAF с кислородом, распределенным между двумя атомами азота азоксигруппы, в которой наиболее длинной связью C-N является связь между гетероциклом и азоксигруппой. [105] Длины связей составляют: C_2-N_1 (между фуразаном и азоксигруппой) 1,4137 Å, C_2-N_4 (внутри цикла, ближе к азоксигруппе) 1,3013 Å, C_1-N_3 (внутри цикла, ближе к аминогруппе) 1,3137 Å. [19]

Получены энергии разрыва связи C-N(O) транс-DAAF и транс-DNAF, составляющие 319 и 276 кДж/моль (76,3 и 65,9 ккал/моль). [19] Для сравнения, энергия разрыва связи C-N для DAAF составляет 385 кДж/моль (92,0 ккал/моль). [106]

Энергии разрыва связи C-N(O) значительно выше, чем энергии переходного состояния транс-цис изомеризации. [19]

Разложение азоксифуразанов

На ДСК DAAF плавится при 252-257 °C (в зависимости от скорости нагрева), пик плавления перекрывается с пиком разложения (рисунок 34). Температура максимума разложения составляет 264 °C (10 °C/мин). [107] Разложение на ДСК начинается еще до плавления, начало разложения составляет 238,6°C. [101] ДСК описывает процесс разложения одновременно в конденсированной и газовой фазах. [76]

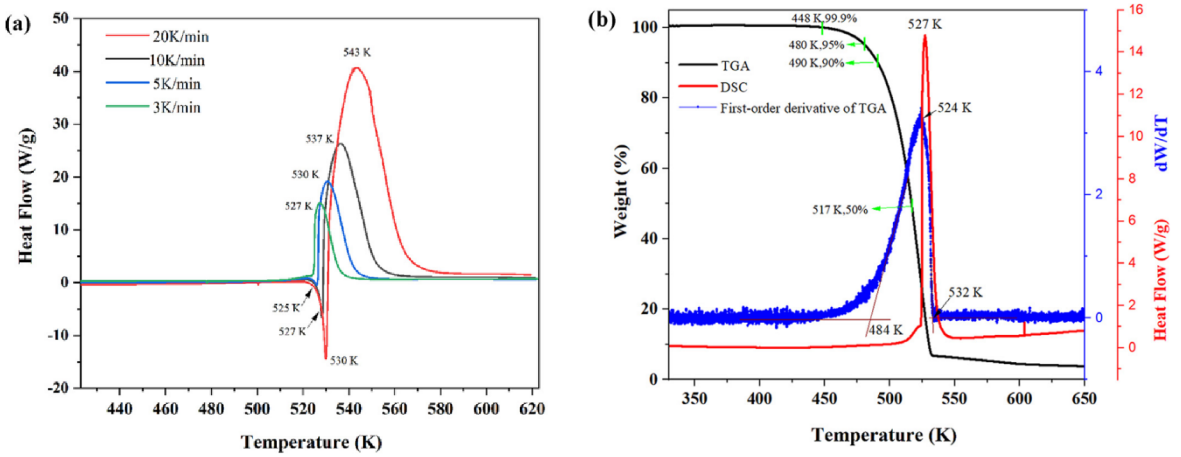


Рисунок 34 – Кривые ДСК (a) и ТГА (b, 3°C/мин) при разложении DAAF [107]

Значения энергии активации получены в интервале от 168,5 кДж/моль (40,3 ккал/моль) [108] до 220,49 кДж/моль (52,70 ккал/моль) [105]. При разложении DAAF в твердом состоянии манометрическим методом получена энергия активации около 184 кДж/моль (44 ккал/моль). [76]

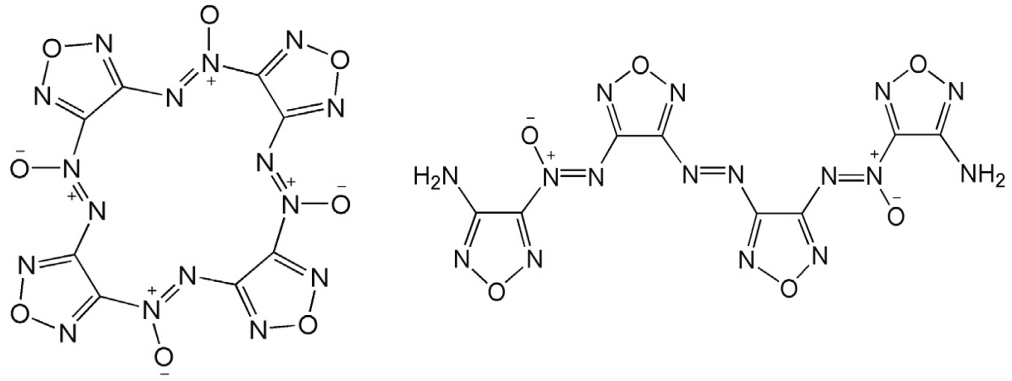
При разложении раствора DAAF в тринитротолуоле (TNT) получена температура максимума, равная 283,4 °C, что выше, чем для чистого DAAF [109]. Это может говорить о влиянии разложения в газовой фазе. [76]

По изменению интенсивности полос поглощения в спектрах комбинационного рассеяния сделан вывод, что разложение DAAF начинается с разрыва связи фуразана с азоксигруппой, за которым следует диссоциация связи N-H аминогруппы и разложение фуразанового цикла. [107] Это противоречит предположению Talawar об одновременной диссоциации фуразанового цикла и азоксигруппы. [108]

При сравнении разложения макроциклического тетра(азоксифуразана) TOATF (рисунок 35) с линейными аналогами ADAAF и DAAzF обнаружено, что энергия активации разложения TOATF значительно выше и составляет 213 кДж/моль (50,9 ккал/моль), в то время как ADAAF и DAAzF разлагаются с энергией активации около 130 кДж/моль (31 ккал/моль). Различие энергий активации может объясняться разложением линейных соединений по согласованному механизму с одновременным разрывом двух связей C-N, а также их возможной транс-цис изомеризацией. [54]

В случае макроциклических соединений транс-цис изомеризация затруднена, и энергия активации разложения близка к расчетной энергии разрыва связи C-N,

составляющей 251-293 кДж/моль (60-70 ккал/моль). Начальная стадия разложения TOATF протекает через мономолекулярный разрыв связи C-N. [54]



TOATF ADAAF

Рисунок 35 – Структурные формулы макроциклического (TOATF) и линейного (ADAAF) азоксифуразанов [54]

В продуктах разложения DAAF на ДСК и манометрии NO, NO_2 и N_2O практически не наблюдались. [76], [110] При быстром пиролизе (2000 К/с) азо- и азоксипроизводных фуразанов NO, N_2O и NO_2 не наблюдались, основными продуктами были CO_2, CO, HCN, HNCO, N_2 (в случае DAAF, DAAzF, DNAF, DNAzF), а также H_2 в случае DAAF [90]. Talawar и соавторы наблюдали полосы поглощения на ИК спектрах, соответствующие продуктам $NH_2OH/NH_2CN/NH_3$ и HCN ,при разложении DAAF на ДСК. [108]

1.7. Свойства нитроазоксисоединений

Нитро-NNO-азоксигруппа (—N(O)=N—NO_2, N_3O_3) привлекает особое внимание исследователей благодаря тому, что введение ее в молекулу различных соединений позволяет повысить энтальпию образования и плотность веществ, а также улучшить их кислородный баланс [111].

Впервые соединения, содержащие нитро-NNO-азоксигруппу, были получены в 1996 году в ИОХ РАН в лаборатории В. А. Тартаковского [112]. В настоящее время получены нитроазокси соединения с различными заместителями, от производных бензола [112] до оксо-, азо- и азоксифуразанов [113], [15], [114], [115], [116] и производных триазина [114] и тетразина [5].

Замена нитрогруппы на нитро-NNO-азоксигруппу в бензольном и фуразановом циклах приводит к повышению энтальпии образования в среднем на

218 кДж/моль (52 ккал/моль) и плотности соединения на ~0,06 г/см$_3$ и значительно повышает расчетные детонационные характеристики. Однако снижается термическая стабильность и повышается чувствительность к механическим воздействиям [117] [113].

Алифатические нитроазоксисоединения обладают низкой термической стабильностью (начало разложения при 88-104°C) [118], в то время как ароматические и гетероциклические имеют допустимую температуру начала разложения, достигающую 154°C [111], [114].

Основной продукт разложения 1-фенил-2-нитродиазен-1-N-оксида – нитробензол [112]:

Ph-N(O)=N-NO_2 → $PhNO_2$

Основной путь распада нитродиазеноксидной группы включает атаку атома кислорода нитрогруппы по атому азота азоксигруппы (рисунок 36). Взаимодействие фенильного радикала и NO_2 является побочным путем распада при низких температурах. [119]

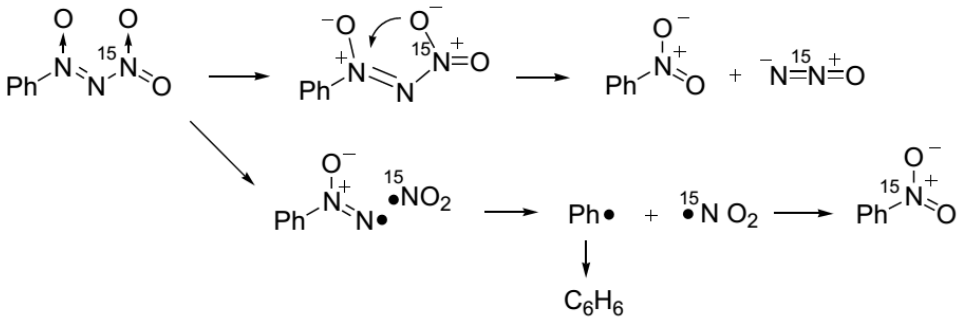


Рисунок 36 – Механизм разложения нитро-NNO-азоксисоединений [119]

Данные рентгеноструктурного анализа указывают на неплоскую конформацию нитроазоксисоединений. Фактически, нитро-NNO-азоксигруппа включает две плоские группы, а именно нитрогруппу и азоксигруппу, которые ориентированы почти перпендикулярно друг другу (рисунок 37). [113] [112] В молекуле практически отсутствует сопряжение между π-системами нитрогрупп и диазеноксидного фрагмента. [112] [114]

Длина связи N-NO_2 между азокси- и нитрогруппой составляет 1,503 Å и значительно превышает стандартную длину одинарной связи N-N (1,453 Å [119]) [113] (по другим данным, длина связи N-NO_2 составляет 1,47 Å [111], 1,4639 Å

[114]), расчетный порядок связи составляет около 0,868 [111]. Метрические параметры для нитрогруппы (N-O 1,195 Å, O-N-O 130°) аналогичны параметрам для свободной молекулы NO_2 (1,193 Å и 134°). Эти параметры дают основание полагать, что начальным шагом, ведущим к молекулярному разложению, может быть разрыв связи N-NO_2 между азокси- и нитрогруппой. [113]

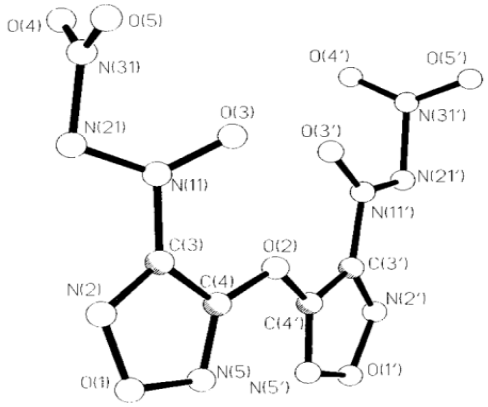


Рисунок 37 – Структура молекулы нитроазоксисоединения [113]

С помощью квантово-химических расчетов установлено, что [111]:

- Нитро-NNO-азокси-группа обладает более сильной способностью, чем нитрогруппа, ослаблять ароматичность толуольного скелета.
- Электроноакцепторная способность нитро-NNO-азокси группы сильнее, чем для нитрогруппы. Как правило, такая структура не способствует стабилизации молекулы.

Рассчитаны энергии разрыва связей N-NO_2, N→O и C-N в газовой фазе. Значения энергии разрыва связи C-N между циклом и нитро-NNO-азокси группой высокие (284-299 кДж/моль, 67,9-71,5 ккал/моль), в то время как энергия разрыва N-NO_2 относительно низкая. Энергии разрыва связи N-NO_2 составляют 135-140 кДж/моль (32,3-33,5 ккал/моль), и связь N-NO_2 считается слабой связью для указанных соединений. [111]

Закономерности горения соединений, содержащих нитро-NNO-азокси-группу, ранее не изучались.

1.8. Реакционная способность закиси азота

В работе [120] описано термическое, фотохимическое и каталитическое разложение N_2O, а также взаимодействие N_2O с органическими соединениями.

Закись азота является потенциально сильным окислителем, но очень инертным по кинетическим причинам. В мягких условиях N_2O реагирует только с высокореакционноспособными соединениями, такими как органические бораны, силаэтены или дисилены. Без катализатора N_2O не реагирует с алканами, аренами, аминами, сложными эфирами и алифатическими спиртами даже при 200-300°C и 100-500 атм. Алкены и алкины в данных условиях образуют преимущественно карбонильные соединения.

В работе [121] показано, что высокую стабильность N_2O в атмосфере и его относительную химическую инертность следует объяснить кинетикой, поскольку он термодинамически нестабилен по отношению к свободным элементам. Разложение до N_2 и $1/2O_2$ начинается при ~ 600°C. Поскольку N_2O диамагнитен, а продукт O_2 в основном состоянии парамагнитен, путь реакции должен идти по спин-запрещенному пути. Это приводит к высокой энергии активации (~250 кДж/моль, ~60 ккал/моль) термического разложения.

1.9. Выводы по обзору литературы

Анализ литературных данных показал, что наиболее подробно было изучено термическое разложение азо- и азоксиалканов и ароматических соединений, как квантовохимическими методами, так и экспериментально. В случае гетероциклических азо- и азоксисоединений подробное изучение механизма разложения проводилось квантовохимическими методами, а экспериментальные данные часто ограничивались неизотермическим разложением в условиях ДСК. При этом большое внимание уделялось разложению отдельных соединений, таких как DAAF и DAAzF, в то время как многим другим классам энергонасыщенных соединений, например пиразолам и триазолам, уделялось меньшее внимание.

Закономерности горения азопроизводных диазолов и триазолов, а также соединений, содержащих нитро-NNO-азоксигруппу, ранее не изучались, что делает изучение свойств этих соединений актуальным.

2. Методическая часть

2.1. Термический анализ

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) позволяет определить зависимость от температуры разности температур (ΔT) между исследуемым веществом и эталонным образцом. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывает зависимость от температуры разности между тепловыми потоками от нагревателя к веществу и к эталонному образцу. Данные методы позволяют определить наличие тепловых эффектов плавления, модификационных переходов, кипения и разложения вещества. Полученные значения теплового потока в зависимости от температуры пропорциональны скоростям реакции. Площадь пика пропорциональна тепловому эффекту реакции. [2]

Метод термогравиметрического анализа (ТГА) позволяет получить зависимость изменения массы образца от температуры. Полученные значения потери массы образца в результате реакции пропорциональны степени превращения. [2]

Исследование термической стабильности методом ДСК проводились на приборах DSC 822e Mettler Toledo и Xiang Yi DSC-200, исследование методом ТГА и изотермической гравиметрии (изо-ТГ) проводилось на приборе DSC 822e Mettler Toledo. Массы навесок составляли около 1 мг. Измерения проводились в динамической атмосфере азота. В методе ДСК использовались алюминиевые тигли как с отверстиями в крышке, так и без отверстий, в методах ТГА и изо-ТГ использовались тигли из оксида алюминия без крышки либо с отверстием в крышке. При исследовании вещества, склонного к тепловому взрыву, производилось снижение массы навески до 0,2-0,3 мг и разбавление вещества порошком оксида алюминия в соотношении 1:20. В методе изо-ТГ нагрев до требуемой температуры изотермического опыта происходил в течение 1 минуты.

Для получения кривых ДСК в растворе в качестве растворителей использовались легкоплавкие вещества, которые не взаимодействуют с исследуемыми веществами, такие как TNT и 3,4-динитропиразол. Навеска

исследуемого вещества (около 1 мг) и растворителя (5-10 мг) помещалась в алюминиевый тигель и закрывалась крышкой без отверстия для предотвращения испарения растворителя.

Определение кинетических параметров разложения производилось по методу Г.Е. Киссинджера [122] в предположении первого порядка реакции:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m}$$

где β – скорость нагрева, К/с,

T_m – температура максимума пика, К,

A – предэкспоненциальный множитель, $с^{-1}$,

E – энергия активации, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Метод Киссинджера имеет ряд существенных ограничений, одно из которых связано с тем, что степень превращения при максимуме пика α_m не должна зависеть от скорости нагрева. Это строго соблюдается при протекании реакции по уравнению 1 порядка. [123]

При протекании реакции по уравнению 1 порядка с автокатализом, подтвержденному манометрией, кривые ДСК обрабатывались в программе THINKS, разработанной Н.В. Муравьевым (ФИЦ ХФ РАН) [124] с использованием уравнения автокатализа DMM (Ф.И. Дубовицкий, Г.Б. Манелис, А.Г. Мержанов) [125]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha) + k_2(1-\mu)\frac{\alpha(1-\alpha)}{1-\mu\alpha}$$

где α – степень превращения,

t – время, с,

k_1 – константа начальной стадии, $с^{-1}$,

k_2 – константа ускорения, $с^{-1}$,

$\mu = (v_0 - v_{ост})/v_0$ – изменение объема при полном разложении,

v_0 – начальный объем вещества,

$v_{ост}$ – объем конденсированного остатка.

Коэффициент μ принимался равным 0, что преобразует уравнение DMM в уравнение автокатализа 1 порядка.

2.2. Манометрический метод исследования термического разложения

Разложение исследуемых соединений в изотермических условиях изучалось в стеклянных компенсационных манометрах Бурдона при отношении массы навески к объему сосуда 10^{-3} г/см^3.

Стеклянный манометр состоит из реакционного объема, включающего полую серповидную мембрану со стрелкой, реакционный сосуд и трубки для ввода навески и запаивания под вакуумом, и компенсационного объема, не сообщающегося с реакционным объемом (рисунок 38). При увеличении давления в реакционном объеме происходит деформация серповидной мембраны и отклонение стрелки от нулевого положения. Для определения давления производится подача воздуха в компенсационный объем до тех пор, пока стрелка не вернется в нулевое положение, и измерение давления в компенсационном объеме. [2]

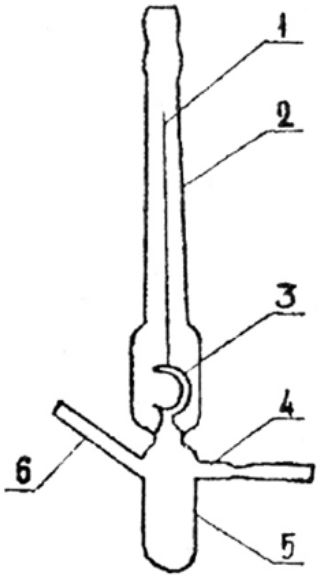


Рисунок 38 – Приборчик для исследования термического разложения манометрическим методом [2]:
1 – стрелка, 2 – трубка компенсационного пространства, 3 – стеклянный компенсационный манометр, 4 – трубка с перетяжкой, 5 – реакционный сосуд, 6 – трубка для ввода навески

В данной работе использовались манометры Бурдона с объемом реакционного сосуда около 10 см^3. Объем измерялся заполнением реакционного сосуда водой и взвешиванием. Масса навески исследуемых веществ составляла около 10 мг.

После помещения навески исследуемого вещества в реакционный сосуд

трубка для ввода навески запаивалась ручной газовой горелкой. Затем производилось вакуумирование реакционного и компенсационного объема до остаточного давления около 0,5 мм рт. ст. Давление измерялось при помощи ртутного манометра и термопарного манометрического преобразователя ЛТ-2.

Для поддержания постоянной температуры использовался термостат, заполненный сплавом Розе. Температура поддерживалась постоянной при помощи термопарного регулятора с точностью ±1°С. Давление в компенсационном объеме измерялось при помощи ртутного манометра с точностью ±2 мм рт. ст.

После окончания опыта производилось охлаждение манометра Бурдона до комнатной температуры и измерение давления после конденсации продуктов разложения, что позволяет рассчитать количество конденсирующихся газов.

Кривые газовыделения в координатах P (мм рт. ст.) – t (мин) переводились в координаты V ($см^3/г$) – t (мин). Для определения констант скорости разложения по полученным кривым газовыделения использовалось либо уравнение 1 порядка:

$$V = V_0 + V_{max}(1 - e^{-kt})$$

либо уравнение 1 порядка с автокатализом [2] [126], в случае, если процесс идет с самоускорением:

$$V = V_0 + V_{max}\frac{k_1 e^{(k_1+k_2)t} - k_1}{k_2 + k_1 e^{(k_1+k_2)t}}$$

где V_0 – объем паров вещества в начале опыта $см^3/г$,

V_{max} – максимальный объем газообразных продуктов разложения в конце опыта $см^3/г$,

t – время, мин,

k_1 – константа начальной стадии разложения, $мин^{-1}$,

k_2 – константа самоускорения, $мин^{-1}$,

k_2 ($мин^{-1}$) = V_{max} ($см^3/г$) · $k_{autocat}$ ($г/(см^3 \cdot мин)$).

Погрешность определения константы скорости составляет около 10%. В пределах обычного температурного диапазона 30-40 градусов такая погрешность позволяет определить параметры уравнения Аррениуса с точностью ±0,4÷0,6 для предэкспоненциального множителя (lg A) и ±4÷8 кДж/моль для энергии активации (E_a).

2.3. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры исследуемых веществ и конденсированных продуктов разложения были измерены в таблетках KBr при соотношении 1:40 с помощью ИК-спектрофотометра Thermo Nicolet 360 FTIR в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$.

ИК спектры газообразных продуктов, образующихся в манометре Бурдона, регистрировались на ИК-спектрофотометре Thermo Nicolet 360 FTIR в газовой кювете с длиной оптического пути 100 мм и окнами из KBr. Кювета заполнялась газообразными продуктами разложения в смеси с атмосферным воздухом.

2.4. Высокоэффективная жидкостная хроматография – масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС)

Анализ методом ВЭЖХ-МС проводился с использованием масс-спектрометра Thermo Finnigan UltiMate 3000/LCQ Fleet. Масс-спектрометр работал как в положительном, так и в отрицательном режимах ионизации с использованием электрораспылительной ионизации с отношением массы к заряду (m/z) в диапазоне 60-2000. Анализировались растворы продуктов разложения в ацетонитриле концентрацией около 0,1-2 мг/мл.

2.5. Измерение скорости горения и распределения температуры в волне горения

Эксперименты по определению закономерностей процессов горения проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1,5 л (рисунок 39) в атмосфере азота в интервале давлений от 0,1 до 12 МПа. Заряды были приготовлены из мелкодисперсных порошков прессованием при давлении 150-250 МПа в полированную 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, которые вырезались из таблеток диаметром 10 мм и толщиной около 0,5 мм, спрессованных при давлении 500-600 МПа. Пластины помещались в трубки из оргстекла внутренним диаметром 7 мм и

заливались эпоксидной смолой без отвердителя, чтобы предотвратить сгорание по боковой поверхности (рисунок 40).

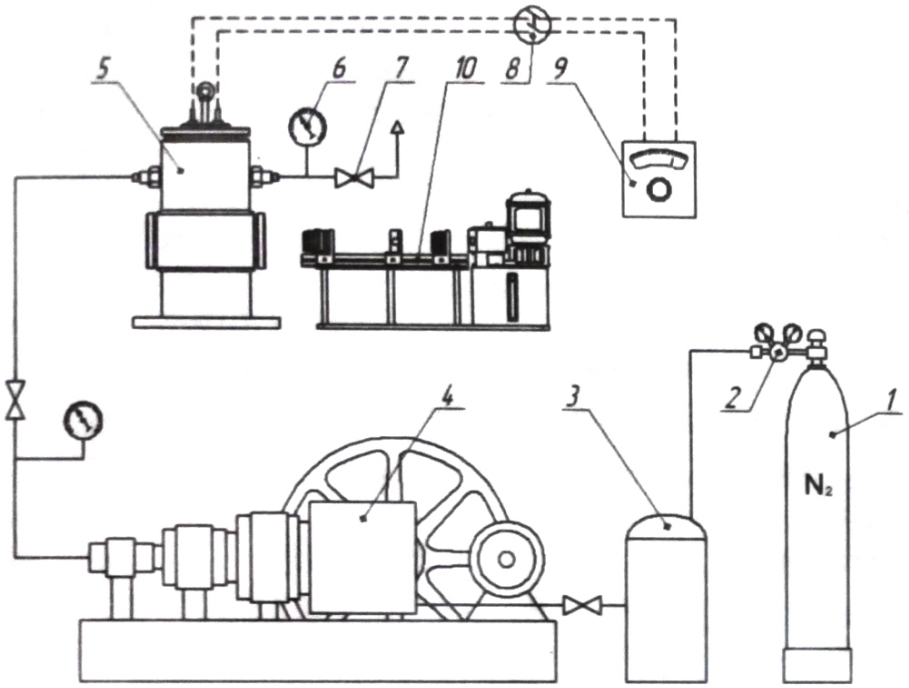


Рисунок 39 – Схема установки для исследования скорости горения конденсированных систем при повышенном давлении [127]:
1 – баллон с азотом, 2 – редуктор, 3 – газгольдер, 4 – компрессор, 5 – бомба постоянного давления, 6 – манометр, 7 – вентиль сброса азота из бомбы, 8 – кнопка зажигания, 9 – лабораторный автотрансформатор, 10 –видеокамера

В обоих случаях воспламенение зарядов производилось нихромовой спиралью. Положение фронта горения образца и его поведение при горении фиксировали с помощью высокоскоростной видеокамеры. Скорость горения определяли путем измерения зависимости положения фронта горения от времени. Точность определения скорости горения составила ±5%.

Термопарные исследования проводились с П-образными ленточными термопарами толщиной 7 мкм, сваренными из проволок 80%W+20%Re и 95%W+5%Re, имеющими стандартную градуировку от 0 до 2500°С [127] (рисунок 41). Термопары помещались в заряд, прессованный в трубку из оргстекла внутренним диаметром 4 мм. Сигнал термопары регистрировался с помощью цифрового осциллографа PICO ADC-216.

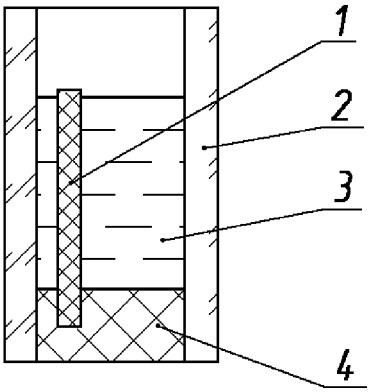


Рисунок 40 – Заряд из вещества, имеющего скорость горения более 30 см/с [127]:
1 – пластина из исследуемого вещества, 2 – поликарбонатная трубка, 3 – эпоксидная смола, 4 – пластилиновая пробка

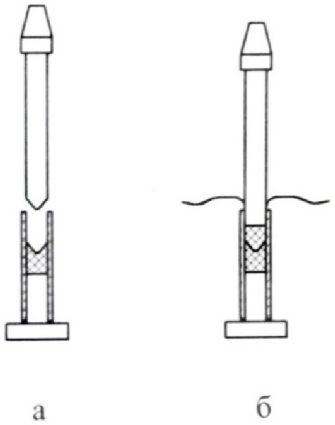


Рисунок 41 – Схема заделки термопары в прессованный заряд порошкообразного вещества [127]:
а – формирование трапециевидного углубления, б – заделка термопары в трубку

На полученном температурном профиле определялись характерные температуры: температура поверхности, температура первого пламени и максимальная температура горения.

Коэффициент температуропроводности вещества в конденсированной фазе (к) рассчитывался по уравнению теплопроводности в одномерной форме, полученному В.А. Михельсоном [127]:

$$T = T_0 + (T_s - T_o)e^{-\frac{ux}{\kappa}}$$

где T_0 – начальная температура, К,

T_s – температура поверхности, К,

u – скорость горения, см/с,

к – коэффициент температуропроводности, $см^2/с$.

Константы скорости ведущей реакции горения при температуре поверхности определялся по модели горения Я.Б. Зельдовича с ведущей реакцией в конденсированной фазе [80] [81]:

$$m = \sqrt{\frac{2\lambda\rho Q}{c_p^2\left(T_s - T_0 + L_m/c_p\right)^2}\left(\frac{RT_s^2}{E}\right)A * e^{\frac{-E}{RT_s}}}$$

где m – массовая скорость горения, $г/(см^2 \cdot с)$,

λ – теплопроводность конденсированной фазы, Вт/(см·К),

ρ – плотность спрессованных зарядов, $г/см^3$,

Q – тепловой эффект ведущей реакции горения, Дж/г,

c_p – теплоемкость расплава, Дж/(г·К),

T_s – температура поверхности, К,

T_0 – начальная температура, К,

L_m – теплота плавления, Дж/г,

A и E – предэкспоненциальный множитель (1/с) и энергия активации (Дж/моль) ведущей реакции горения,

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

2.6. Термодинамические расчеты

Термодинамические расчеты процессов горения проводились с использованием программного обеспечения REAL, предназначенного для моделирования химического равновесия в условиях повышенной температуры и давления [128].

Расчет скорости и давления детонации проводится с использованием программы «Shock and Detonation» [129].

3. Экспериментальная часть

3.1. Исследуемые вещества

3.1.1. Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны

В Институте органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского Конновым А.А. и соавторами были разработаны новые подходы к синтезу соединений, содержащих новые эксплозофорные фрагменты, а именно (3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси и (3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азоксигруппы [130] [131] [132] [133] [134] (рисунок 42). Специфической особенностью этих фрагментов является то, что атом азота пиразольного кольца непосредственно связан с концевым атомом азота азоксигруппы. Соединения **1** и **2** различаются по заместителю, присутствующему в фуразановом цикле: соединение **1** содержит аминогруппу, а соединение **2** — нитрогруппу. Соединения **2** и **3**, а также **4** и **5**, являются парными изомерами, различающимися положением нитрогрупп в пиразольном цикле.

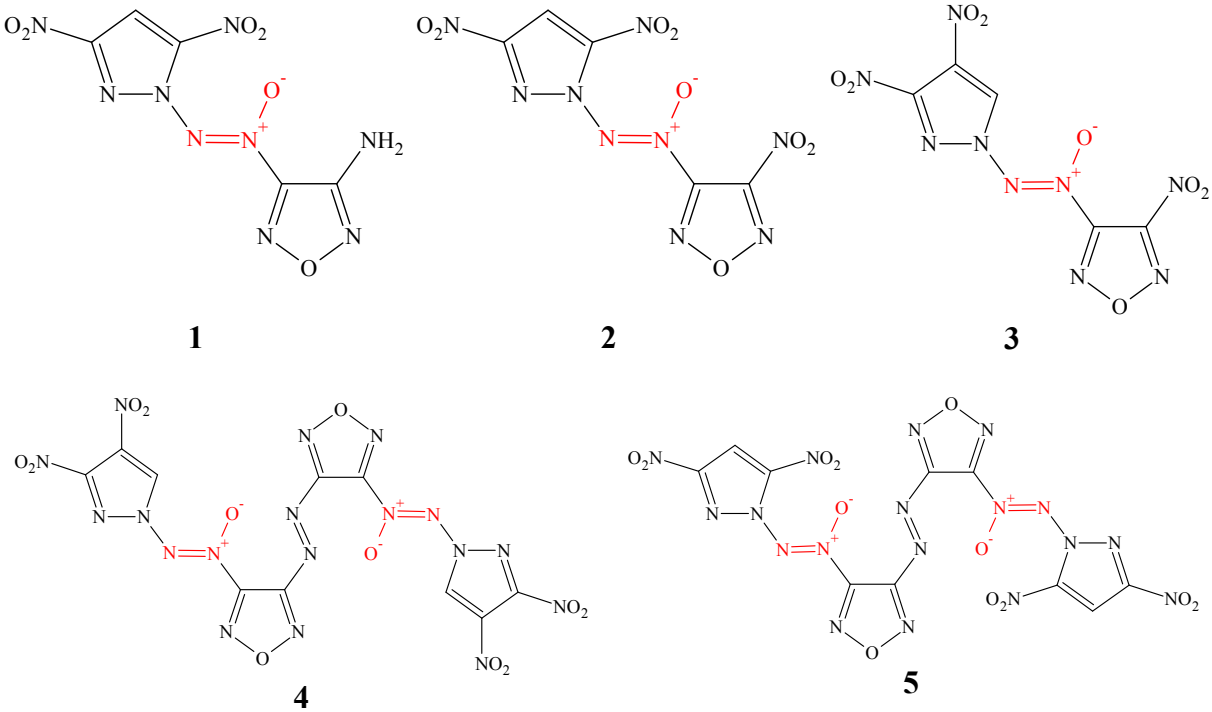


Рисунок 42 – Структурные формулы динитропиразолил-NNO-азоксифуразанов

Соединения **1–5** обладают высокими экспериментальными значениями энтальпии образования (2093–2847 кДж/кг) и приемлемой плотностью (1,78–1,87 г/см³). Это приводит к расчетным скоростям детонации 8,73–8,99 км/с и давлению

детонации 34,3–38,7 ГПа (таблица 2), которые сопоставимы с характеристиками гексогена. Чувствительность к удару и трению аминопроизводного **1** сопоставима с чувствительностью гексогена. Однако замена аминогруппы на нитрогруппу значительно повышает чувствительность к механическим воздействиям [131] до уровня, сопоставимого с чувствительностью нитроэфиров и даже инициирующих взрывчатых веществ. [135] [136]

Термическая стабильность соединений **1**-**5** ранее была изучена только методом ДСК. [131]

Таблица 2 – Физико-химические и энергетические характеристики исследуемых веществ [131].

Соединение	ρ, г/см^3	ΔH_f, кДж/моль (кДж/кг)	D, км/с	$P_{C–J}$, ГПа
1, $C_5H_3N_9O_6$	1,796	601,2±1,7 (2110)	8,73	34,3
2, $C_5H_1N_9O_8$	1,866	659,8±2,9 (2093)	8,99	38,7
3, $C_5H_1N_9O_8$	1,824	681,6±3,3 (2165)	8,89	37,2
4, $C_{10}H_2N_{18}O_{12}$	1,784	1613,2±4,2 (2847)	8,76	35,2
5, $C_{10}H_2N_{18}O_{12}$	1,834	1560,8±3,8 (2759)	8,88	36,9

ρ – плотность; ΔH_f – стандартная энтальпия образования, определенная методом калориметрии сгорания, D – скорость детонации, $P_{C–J}$ – давление детонации.

Получение азоксисоединений

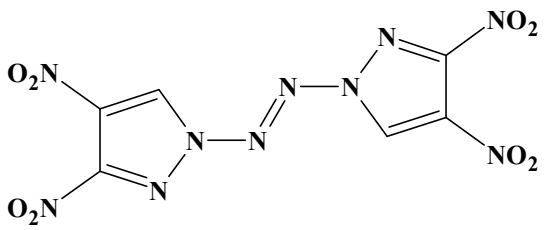
Соединения **1**–**5** были синтезированы в Институте органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского Конновым А.А. и соавторами путем конденсации N-аминопиразолов с нитрозофуразанами по методам, описанным ранее [131]. Перед изучением термического разложения все соединения были перекристаллизованы и высушены в вакууме. Их структуры были подтверждены многоядерным ЯМР, ИК спектроскопией и элементным анализом.

3.1.2. Азобис(динитропиразолы)

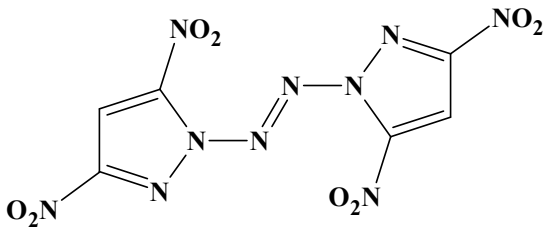
Введение азогруппы между двумя атомами азота является не только более благоприятным с точки зрения энергетических характеристик по сравнению с введением группы C-N=N-C [137], но и может решить проблему кислотности N-H протона в молекуле нитропиразола [138]. Подобные соединения, 1,2-бис(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен (3,4-DNPAz) и 1,2-бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен (3,5-DNPAz), были получены в работах [18] [139] (рисунок 43). Данные

соединения обладают высокими энергетическими характеристиками (таблица 3) и подробно исследовались в работах [70][9][67][68]. Как показывают расчеты [68], соединения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz могут служить эффективными энергетическими добавками, улучшающими основные энергетические параметры перспективных твердых ракетных топлив.

1,1’-Азобис(динитропиразолы) являются представителями N_6-катенатных соединений азота, то есть молекул, имеющих 6 атомов азота, соединенных подряд. Данная группа катенатных соединений обладает оптимальным соотношением термической стабильности и содержания азота в молекуле: при увеличении количества азота в цепи до 8-10 атомов термическая стабильность значительно падает, что связано со снижением стабильности гетероциклов. [60] [8] [66] В связи с этим детальное исследование кинетики разложения представителей N_6 катенатных соединений азота является крайне актуальным.



3,4-DNPAz



3,5-DNPAz

Рисунок 43 – Структурные формулы 1,1’-азобис(динитропиразолов)

Введение азогруппы приводит не только к росту энтальпии образования, но и росту плотности, что, в свою очередь, увеличивает расчетные детонационные параметры исследуемых веществ (таблица 3). Азобис(динитропиразолы) обладают чувствительностью, слегка превосходящей гексоген (чувствительность к удару 7,5 Дж, к трению 120 Н [14]): чувствительность к удару $E_{50\%}$ = 5 Дж для обоих соединений, чувствительность к трению 60 и 80 Н для 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, соответственно [18].

Термическая стабильность соединений 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz ранее была изучена только методом ДСК, горение данных соединений экспериментально не изучалось.

Таблица 3 – Физико-химические свойства и параметры детонации 1,1'-азобис-(динитропиразолов)

Соединение	$T_{пл}$, °C	T_{max}, °C (T_{onset}, °C)	ρ, г/см^3	ΔH_f^o, кДж/моль	D, км/с	P, ГПа
3,4-DNPAz	- - 218 [68]	223,0 [18] (218) [68]	1,82* [18] 1,81calc [70] 1,895** [68] 1,89* [68]	687,7# [18] 745,56# [70] 676,5±4 [68] 671,9### [138] 672#### [138]	8,964 [18] 8,61 [70] 8,98 [68]	35,1 [18] 32,95[70] 38,0 [68]
3,5-DNPAz	- - - -	239,6 [18] 239,6 [139] 239,6 [67] (243) [68]	1,81* [18] 1,94calc [139] 1,824* [67] 1,80calc [70] 1,809** [68]	687,7# [18] 992,1gas[139] 267,9## [67] 723,93# [70] 675,7±2 [68] 619,1### [138] 620#### [138]	8,928 [18] 9,309[139] 8,18 [67] 8,57 [70] 8,63 [68]	34,8 [18] 42,2 [139] 30,5 [67] 32,61[70] 34,1 [68]
RDX [14]		(204)	1,82		8,75	35,0

$T_{пл}$ – температура плавления, T_{max} – температура начала тепловыделения при скорости нагрева 5 °C/мин, T_{onset} – температура максимума тепловыделения (5°C/мин), ρ – плотность (*-пикнометр; **- данные РСА), ΔH_f^o – энтальпия образования (# - значение, основанное на расчетной энтальпии образования в газовой фазе и расчетной энтальпии сублимации; ## - рассчитано по изодесмической реакции; ###- рассчитано по экспериментальной энтальпии образования исходного аминопиразола [140] и вкладу связи N=N, #### - измерено калориметрически), D – скорость детонации, P – давление детонации

Следует отметить, что литературные данные значительно различаются. Экспериментальное значение энтальпии образования 3,4-DNPAz [68] хорошо согласуется с расчетным значением, основанным на экспериментальной энтальпии образования исходного аминопиразола [140] и вкладе связи N=N (~325 кДж/моль). Поскольку из-за стерических напряжений 3,4-DNP имеет более высокую энтальпию образования (120,1 кДж/моль), чем 3,5-DNP (93,7 кДж/моль) [140], можно было ожидать, что энтальпия образования 3,5-DNPAz также будет ниже, чем 3,4-DNPAz, однако эксперимент [68] этого не подтвердил. Расчет на основе энтальпии образования исходного аминопиразола [141] и вклада связи N=N предполагает, что энтальпия образования 3,5-DNPAz ниже, чем энтальпия образования 3,4-DNPAz на ~53 кДж/моль. [138] [137]

С точки зрения термической стабильности также есть различия в данных: в работе [68] наблюдали плавление 3,4-DNPAz, в то время как на ДСК кривой в работе [18] плавление отсутствует.

В данной работе для расчетов были выбраны плотности, определенные методом РСА [68] (1,895 г/см^3 для 3,4-DNPAz и 1,809 г/см^3 для 3,5-DNPAz), и теплоты образования, определенные экспериментально в работе [138] (672 кДж/моль для 3,4-DNPAz и 620 кДж/моль для 3,5-DNPAz).

Получение азобис(динитропиразолов)

3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz были синтезированы в Институте органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского Конновым А.А. и соавторами путем окисления N-аминодинитропиразолов по опубликованным методикам [68]. Перед исследованием термического разложения и горения данные соединения перекристаллизовывали и подвергали вакуумной сушке. Их структуры были подтверждены ^{1}H ЯМР спектроскопией и элементным анализом.

3.1.3. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол)

Соединения, содержащие нитро-NNO-азокси группу, в последнее время привлекают большое внимание [118] [114] [115]. Замена нитрогруппы на нитро-NNO-азокси группу не только улучшает кислородный баланс соединения, но и увеличивает энтальпию образования на величину 238 кДж/моль (57 ккал/моль) [111] [117]. Однако такие соединения требуют тщательного изучения термической стабильности. Скорости горения представителей этого класса веществ ранее не исследовались, в то время как эта информация необходима не только для того, чтобы оценить условия безопасного обращения с такими веществами, но и найти оптимальные области их применения. [142]

В последние годы в Лаборатории химии нитросоединений ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН разработаны методы синтеза ряда энергоемких нитро-NNO-азокси соединений [118] [114] [115] [117] [143] [144]. Среди них привлекает внимание недавно полученный 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазол] (ANAzTr, рисунок 44) [144]. Сравнение физико-химических свойств ANAzTr с его нитроаналогом (рисунок 45, таблица 4) показывает, что введение азоксигруппы

увеличивает энтальпию образования, кислородный баланс и плотность, но при этом значительно снижается уровень термической стабильности. [142]

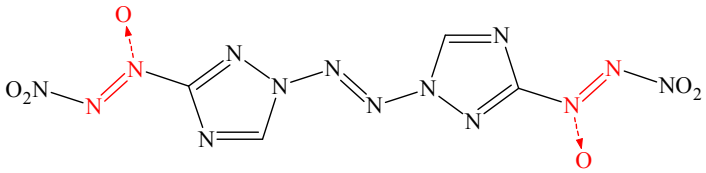


Рисунок 44 – Структурная формула 1,1’-азо-бис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола]

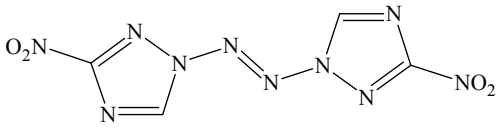


Рисунок 45 – Структурная формула 1,1’-азо-бис[3-нитро-1H-1,2,4-триазола]

Таблица 4 – Некоторые физико-химические свойства соединения ANAzTr [144] в сравнении с азо-бис[3-нитро-1H-1,2,4-триазолом] [18] [68]

Мол. формула	$T_{разл}$, °C	ρ, г/см^3	α	ΔH_f°, кДж/моль (кДж/кг)
ANAzTr $C_4H_2N_{14}O_6$	159*	1,87 (порошковый РСА при 25 °C) [144]	0,67	1096 (3205) (расчет методом PM3 [144]) 1196 (3498) (расчет по вкладам)
$C_4H_2N_{10}O_4$	247** [18]	1,80 [18]	0,47	719 (2830) [18] 724,7±2,9 (2853) [68]

$T_{разл}$ – температура разложения (* - начало интенсивного разложения, ** - разложение при 5°C/мин), ρ – плотность, α – коэффициент избытка окислителя, ΔH_f^o –энтальпия образования в твердой фазе.

Получение

Синтез 1,1'-(E)-диазен-1,2-диилбис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола] (ANAzTr) проводился в Институте органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского Кленовым М.С. и соавторами путем окисления 1-амино-3- (трет-бутил-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазола с последующим нитрованием по опубликованным методикам [144]. Перед исследованием термического разложения и горения данное соединение перекристаллизовывали и подвергали вакуумной сушке.

3.2. Термическое разложение

3.2.1. Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны

Исследования методами ДСК и ТГА проводились на приборе DSC 822e Mettler Toledo и на приборе Xiang Yi DSC-200 в диапазоне температур от 25°C до 500°C при различных скоростях нагрева. В методе ДСК образцы анализировались в

алюминиевых тиглях с крышками без отверстия, а также с крышками с отверстием. Следует отметить, что эксперименты в алюминиевых тиглях без отверстий в крышках дают результаты со значительным разбросом, поскольку потеря герметичности алюминиевых тиглей во время эксперимента может происходить при разных степенях разложения вещества. [136] В методах ТГА и изо-ТГ условия отличались от метода ДСК, что привело к искажению результатов термогравиметрии процессом испарения. Полученные результаты приведены в таблицах 5-6 и на рисунках 46-50.

Таблица 5 – Данные ДСК для соединений **1-3**.

Скорость нагрева, °С/мин	Соединение **1**		Соединение **2**		Соединение **3**			
	T_{max}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с	T_{max}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с	T_{max1}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с	T_{max2}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с
4*	245	4,70			238,8	4,69		
8*	253	9,13	220	9,09				
16*	267	17,3	220	18,2				
32*			230	34,9				
10*					238	11,8		
15*					259	16,3		
20*					257	21,8		
5	248,2	5,65	251,1	5,02	262,2	5,32	291,4	3,84
10	262,2	10,7	264,9	9,54	267,9	10,4	298,8	7,48
15	267,9	15,7	268,8	14,1	277,5	15,1	310,2	10,8
20	275,3	20,4	274,1	18,4	285,9	19,5	319,3	13,9

* данные, полученные в герметичных тиглях.

Аминопроизводное **1** имеет температуру плавления от 120 °С до 122°С (L_m = -94,1 Дж/г, -26,8 кДж/моль) и разлагается в один этап в широком диапазоне температур (ΔT = 70°С до 95°С) с максимумом при 248–275°С (Q = 1130 Дж/г, 322 кДж/моль), положение которого зависит от скорости нагрева (рисунок 46) [135]. Форма и положение экзотермических пиков при разложении в закрытых тиглях мало отличаются от таковых при разложении в тиглях с отверстием, но сопровождаются значительным увеличением тепловыделения. В термогравиметрии значительная потеря массы наблюдается при температурах выше 210 °С, что близко к температуре начала разложения (T_{onset}) на кривых ДСК (рисунок 46). Вещество разлагается с минимальным остатком. [136]

Таблица 6 – Данные ДСК для соединений **4**-**5**.

Скорость нагрева, °С/мин	Соединение **4**						Соединение **5**	
	T_{max}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с	T_{max}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с	T_{max}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с	T_{max}, °С	$k \cdot 10^3$, 1/с
2*	210	2,77					-	-
4*	220,6	5,31					206	4,08
8*	239,6	9,85					214	7,90
16*	244	19,4					227,7	14,9
32*	252	37,6					244	28,0
5	239,9	6,15	318,1	4,28			271,5	4,62
10	264,2	11,2	328,5	8,26	397,9	3,57	280	8,97
15	272,5	16,3	338,0	12,0	407,8	5,19	290	13,0
20	278,3	21,3	344,0	15,7	411,3	6,85	295	17,0

* данные, полученные в герметичных тиглях.

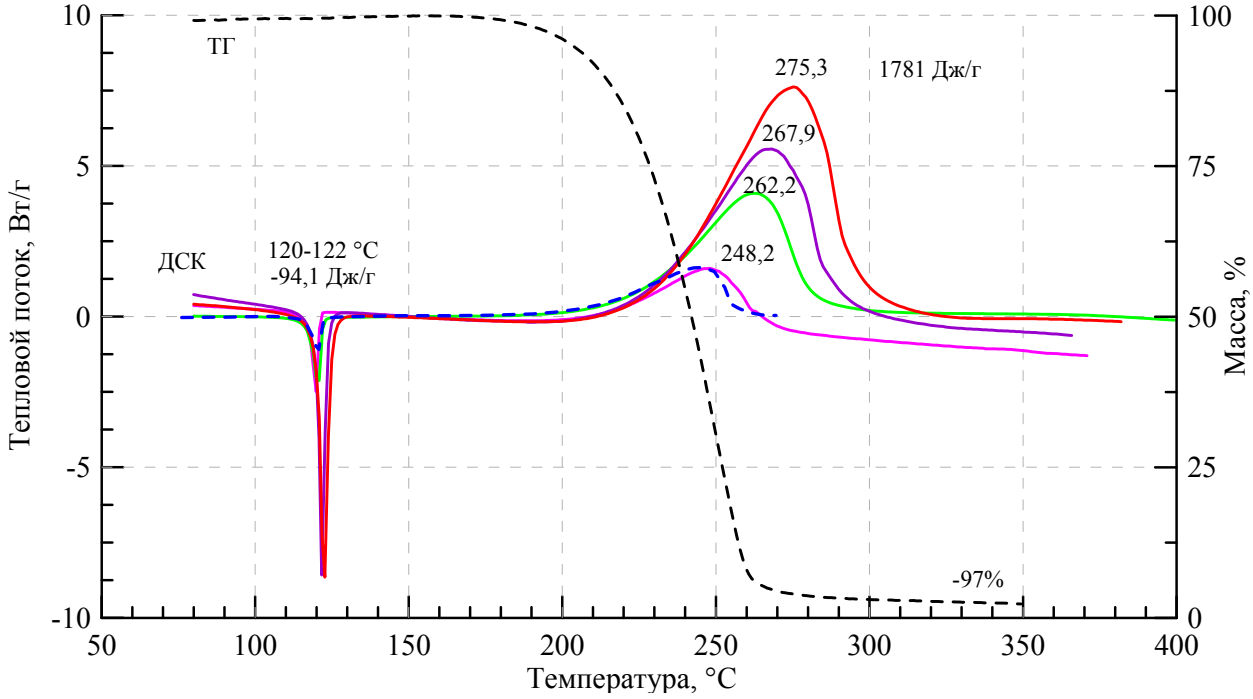


Рисунок 46 – Кривые ДСК (5, 10, 15, 20 °С/мин) и ТГ (10 °С/мин) соединения **1** в тиглях с отверстием на приборе Mettler Toledo DSC 822e. Синяя пунктирная линия — кривая ДСК при 4 °С/мин в закрытом тигле на приборе Xiang Yi DSC-200

Замена аминофуразана на нитрофуразан (соединение **2**) снижает температуру плавления со 120°С-122 °С до 93°С-94 °С (L_m = -61,8 Дж/г, -19,5 кДж/моль), что делает последнее вещество более подходящим для использования в качестве низкоплавкого энергетического материала [145] [146] [147]. После плавления на кривой ДСК наблюдается широкий пик выделения тепла с максимумом 251°С-274°С, зависящим от скорости нагрева, и области меньшего выделения тепла до и после основного пика (рисунок 47). Несмотря на введение нитрогруппы, общий

тепловой эффект снизился до 447 Дж/г (141 кДж/моль). Это, вероятно, связано с более высокой летучестью нитропроизводного по сравнению с аминопроизводным. Следует отметить, что переход от аминопроизводного к нитропроизводному вызвал лишь незначительное изменение температуры основного пика. Однако начало выделения тепла снизилось примерно на 20°C. Кроме того, при разложении в закрытых тиглях интенсивность выделения тепла значительно возрастает при более низких температурах, а основной пик смещается в низкотемпературную область более чем на 40 °C, в то время как другие пики после него появляются в виде более слабых плеч [135] [136] (рисунок 47).

Согласно ТГА соединения **2** (рисунок 47), как и в случае соединения **1**, разложение/испарение происходит практически полностью, без остатка термостойких продуктов (94%). Следует отметить, что основная потеря массы происходит в температурном диапазоне от 150°C до 220°C, что ниже диапазона выделения тепла в экспериментах ДСК в тиглях с отверстием. [136]

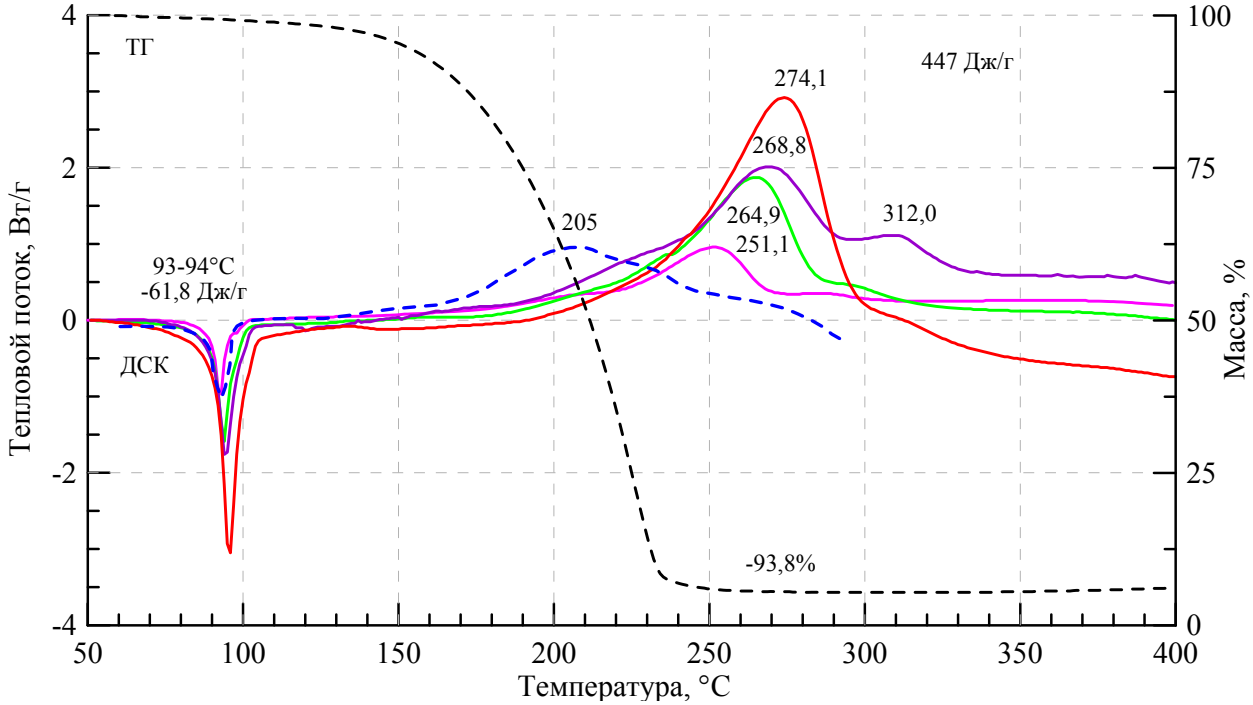


Рисунок 47 – Кривые ДСК (5, 10, 15, 20 °C/мин) и ТГ (10 °C/мин) соединения **2** в тиглях с отверстием на приборе Mettler Toledo DSC 822e. Синяя пунктирная линия — кривая ДСК при 4 °C/мин в закрытом тигле на приборе Xiang Yi DSC-200

Изомерное соединение **3** ведет себя аналогично. Вещество плавится при 115–116°C (L_m = -89,8 Дж/г, -28,3 кДж/моль). Затем оно разлагается в два этапа следующим образом: основной пик при 262°C-286 °C и плечо при 292 °C-320 °C, в

зависимости от скорости нагрева (рисунок 48). Общая теплота разложения увеличивается до 1226 Дж/г (386 кДж/моль). Наиболее вероятным объяснением является снижение летучести: известно, что 3,4-динитропиразол гораздо менее летуч, чем его 3,5-изомер, для которого не удалось получить экзоэффект из-за испарения вещества в обычных условиях экспериментов ДСК [148]. Примечательно, что слабое выделение тепла при разложении соединения **3** также начинается раньше (210–220°C), чем начало (T_{onset}) основного пика (230°C–255°C) [135] [136].

В закрытых тиглях основной пик выделения тепла наблюдается в диапазоне 226°C–240°C, за которым следует второй пик в области основного пика при разложении вещества в тиглях с отверстием (рисунок 48). [135]

Термогравиметрический анализ также показывает двухступенчатый процесс потери массы. Первичная потеря массы, составляющая приблизительно 85% от общей потери массы, происходит в диапазоне 170°C–255°C, оставшаяся потеря массы происходит в диапазоне 260°C–300 °C (рисунок 48). [136] [135]

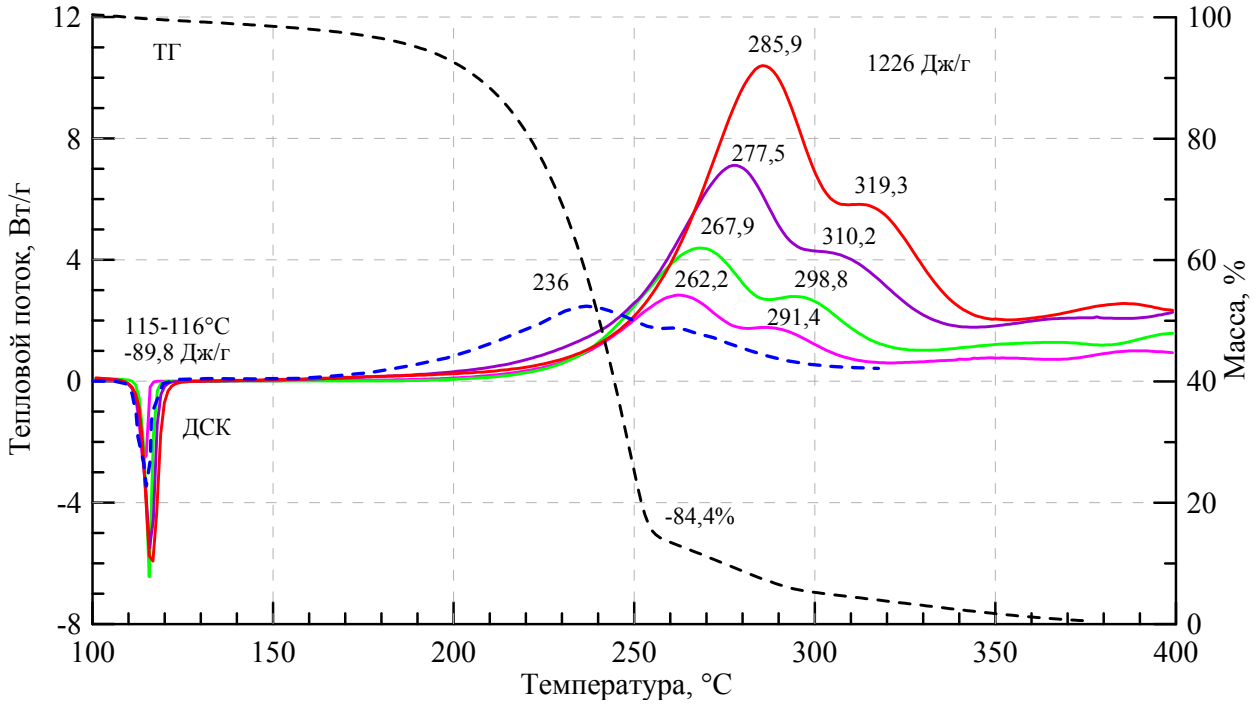


Рисунок 48 – Кривые ДСК (5, 10, 15, 20 °C/мин) и ТГ (10 °C/мин) соединения **3** в тиглях с отверстием на приборе Mettler Toledo DSC 822e. Синяя пунктирная линия — кривая ДСК при 4 °C/мин в закрытом тигле на приборе Xiang Yi DSC-200

Связывание двух фрагментов (динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азоксифуразана азогруппой приводит к увеличению молекулярной массы, в

результате чего соединение **4** не плавится до разложения, а изомер **5** плавится при 174°C (L_m = -89 Дж/г, -50,4 кДж/моль) [136].

Разложение соединения **4** в тиглях с отверстием начинается при 200°C и происходит в три этапа с пиками при 264°C, 328°C и 398°C (скорость нагрева 10 °C/мин). В начале первого пика при ~236°C наблюдается излом с резким повышением температуры, что, скорее всего, вызвано плавлением вещества. Изомер **5** разлагается в один этап с максимумом при 280°C, но выделение тепла происходит в широком диапазоне температур от 200°C до 350°C. Общий тепловой эффект для обоих соединений аналогичен и составляет 2250 Дж/г (1274 кДж/моль) для **4** и 2150 Дж/г (1217 кДж/моль) для **5** (рисунки 49 и 50). [149]

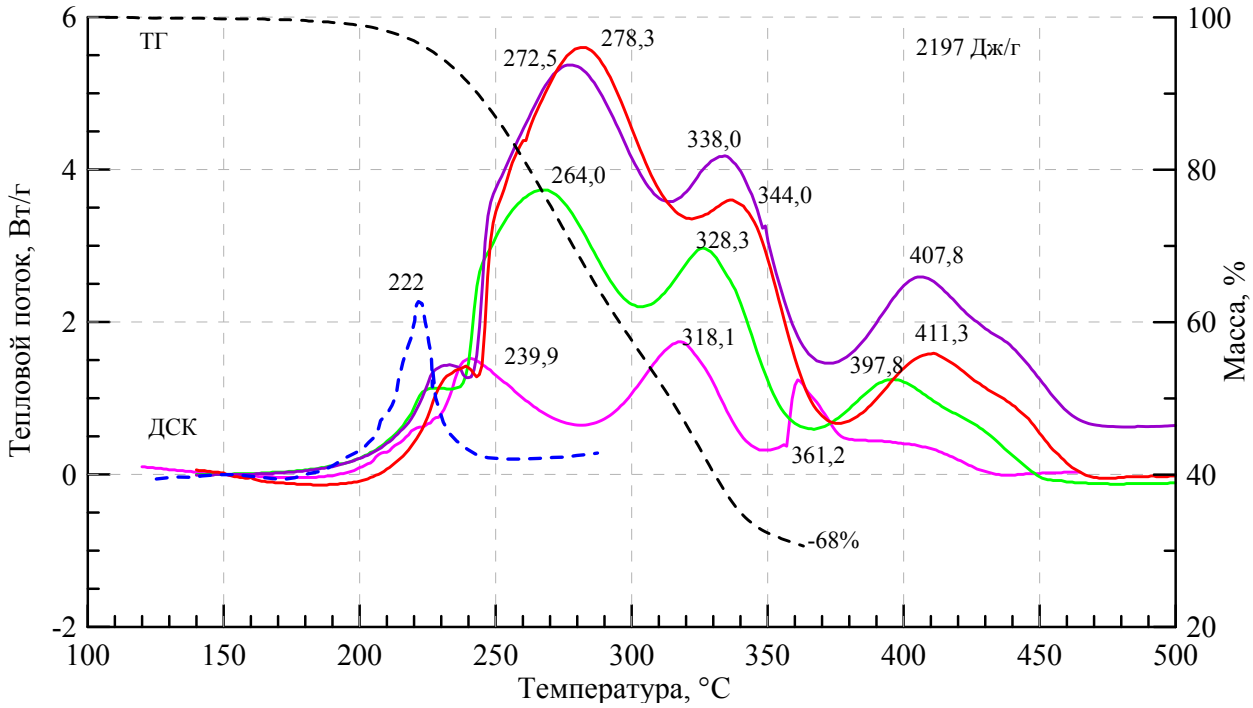


Рисунок 49 – Кривые ДСК (5, 10, 15, 20 °C/мин) и ТГ (10 °C/мин) соединения **4** в тиглях с отверстием на приборе Mettler Toledo DSC 822e. Синей пунктирной линией обозначена кривая ДСК при 4 °C/мин в закрытых тиглях на приборе Xiang Yi DSC-200

Эксперименты ДСК, проведенные в герметично закрытых тиглях, показали значительно отличающуюся картину разложения. Соединение **4** разлагается практически в один этап, а другие этапы различимы только при высоких скоростях нагрева. Пик выделения тепла появляется значительно раньше в закрытых тиглях: при скорости нагрева 4°C/мин пик появляется при 222°C, тогда как в тиглях с отверстиями первый пик наблюдается при 240°C. Этот эффект еще более выражен для соединения **5**: 213°C в закрытом тигле и 271,5°C в тигле с отверстием.

Термогравиметрический анализ соединения **4** показал двухступенчатую потерю массы на 68% в температурных диапазонах от 190°C до 270°C и от 270°C до 350°C. Потеря массы соединения **5** при нагревании начинается раньше и составляет 85% в температурном диапазоне от 170°C до 350°C. В этом случае теряется 16% массы в диапазоне от 170°C до 250°C, что эквивалентно выделению 2 молей закиси азота. Это происходит значительно раньше, чем область интенсивного выделения тепла при разложении в тиглях с отверстием. [136] [149]

Константы скорости разложения соединений **1-5** в неизотермических условиях были рассчитаны методом Киссинджера (см. стр. 46) [122] с использованием температур максимумов выделения тепла на кривой ДСК.

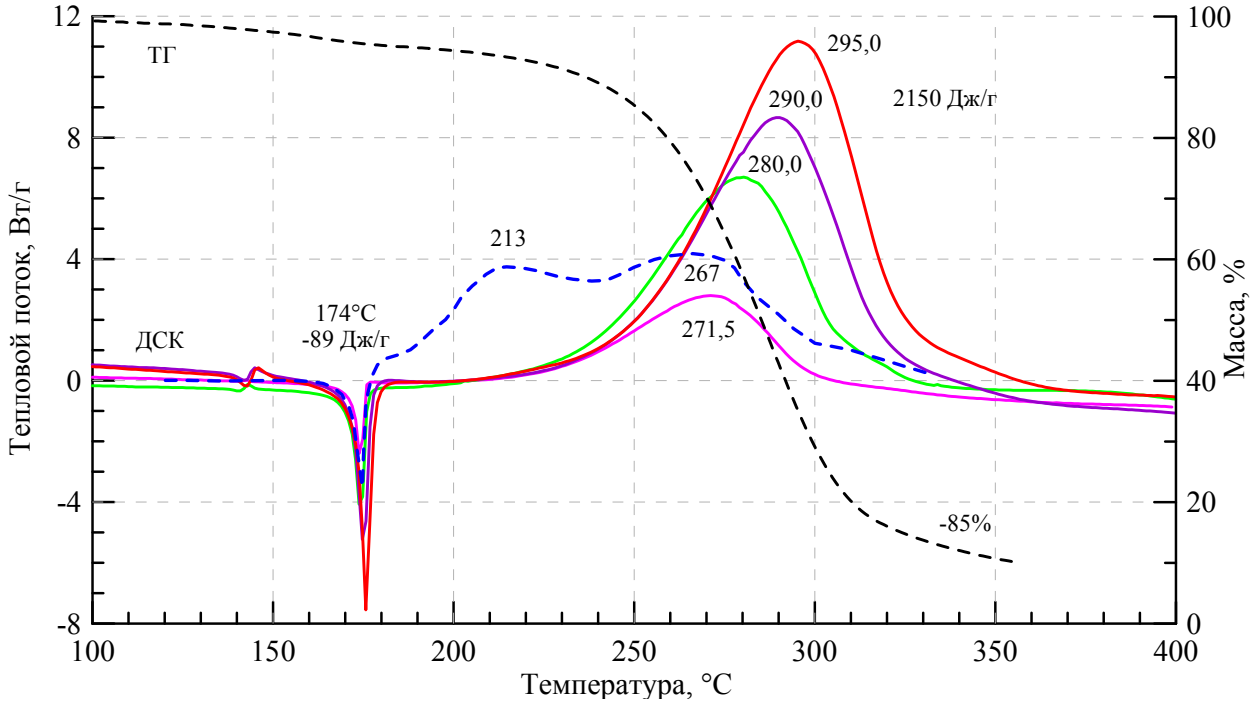


Рисунок 50 – Кривые ДСК (5, 10, 15, 20 °C/мин) и ТГ (10 °C/мин) соединения **5** в тиглях с отверстием на приборе Mettler Toledo DSC 822e. Синей пунктирной линией обозначена кривая ДСК при 4 °C/мин в закрытых тиглях на приборе Xiang Yi DSC-200

Разложение соединений **1-5** в изотермических условиях изучалось в манометрах Бурдона при отношении массы навески к объему сосуда 10^{-3} г/см^3, а также методом изотермической гравиметрии на приборе DSC 822e Mettler Toledo при массе навески около 1 мг. Разложение в условиях изотермической гравиметрии сопровождалось испарением, что позволило определить только константы скорости первой стадии разложения. Полученные результаты приведены в таблицах 7-8 и на рисунках 51-56.

Для соединений **1**, **2**, **3**, **5** манометрические эксперименты проведены при температуре, превышающей температуру плавления. После окончания опыта на дне реакционного сосуда наблюдается затвердевший оранжевый или коричневый расплав. Разложение соединения **4** проведено при температуре ниже температуры плавления, но после окончания опыта также наблюдается затвердевший оранжевый расплав, что говорит о плавлении вещества в процессе разложения [136].

Во всех случаях газовая фаза в манометре после окончания опыта не окрашена или слабо окрашена, что говорит об отсутствии NO_2 в продуктах разложения [150] [151]. Методом ИК спектроскопии в газообразных продуктах разложения соединений **4** и **5** зафиксирован NO_2, образовавшийся при контакте газообразных продуктов разложения с воздухом [136] (Приложение, рисунки 106 и 110).

Таблица 7 – Параметры изотермического разложения соединений **1-5** в манометре Бурдона

T, °C	Соед. **1**		Соед. **2**		Соед. **3**		Соед. **4**		Соед. **5**	
	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль
200					8	4,11				
210			24	4,92					11	8,02
220	45	3,61	43	6,73	10	5,36	24	4,54	18	3,93*
220									14	7,75
230							42	7,74		
Конд. газы, %	13,4		8,5		0		0,8		1,3	

$P_{нач}$ – начальное давление по первой точке опыта (30 с – 1 мин от погружения манометра в термостат), n_{max} – количество выделившихся газов в конце опыта, конд. газы – количество сконденсировавшихся газов при охлаждении манометра до 20 °C, * – поломка манометра в процессе опыта.

Разложение соединения **1** происходило в один этап с выделением 285 $см^3$/г газов при 220°C (3,6 моль газообразных продуктов на моль соединения **1**). При охлаждении конденсировалось 38 $см^3$/г (0,48 моль/моль). ИК спектр твердого остатка показал исчезновение полосы колебаний азоксигруппы (1420 $см^{-1}$). Сохранились полосы колебаний связи C-H (3146 $см^{-1}$), группы NH_2 (3482, 3356 и 1627 $см^{-1}$), группы NO_2 (1516 и 1347 $см^{-1}$) и связи C=N (1564 $см^{-1}$). Кроме того,

появилась новая широкая полоса при 1684 $см^{-1}$ [135] [136] (рисунок 96).

Для изучения разложения также использовался гравиметрический анализ в изотермических условиях (изо-ТГ). Поскольку потеря массы при нагревании соединения **1** в крышках с отверстием составляла около 100%, данные изо-ТГ анализировались с использованием модели первого порядка с глубиной разложения, равной единице [135].

Таблица 8 – Кинетические данные, полученные при изотермическом разложении соединений **1-5**

T, °C	Соед. **1**	Соединение **2**		Соединение **3**		Соединение **4**		Соединение **5**	
	$k \cdot 10^4$, 1/c	$k_{azo} \cdot 10^4$, 1/c	$k_2 \cdot 10^5$, 1/c	$k_{azo} \cdot 10^4$, 1/c	$k_2 \cdot 10^5$, 1/c	$k_{azo} \cdot 10^4$, 1/c	$k_2 \cdot 10^5$, 1/c	$k_{azo} \cdot 10^4$, 1/c	$k_2 \cdot 10^5$, 1/c
200				3,49	6,28				
210		55,1	19,4					31,9	10,1
220	10,2	131	52,6	13,7	21,90	16,5	31,3	60,7	22,1
220								61,9	26,5
230						35,2	56,6		
180*		6,82	-						
190*		11,7	-						
200*	1,37	13,6	-						
210*						8,04	-		
220*								157	29,4

* данные изотермической гравиметрии.

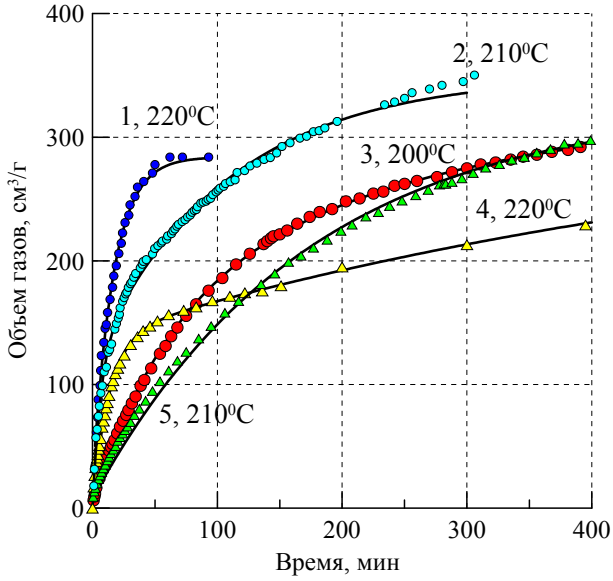


Рисунок 51 – Сравнение кривых газовыделения при изотермическом разложении соединений **1-5**

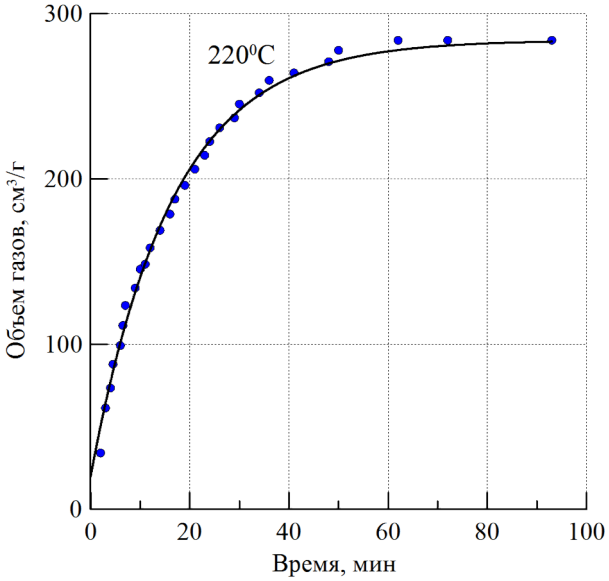


Рисунок 52 – Кривая газовыделения при изотермическом разложении соединения **1**

Разложение нитросоединения **2** в изотермических условиях в расплаве происходит в два этапа: первый этап быстрый, затем распад замедляется, но не останавливается (рисунок 51). Кривая выделения газа может быть описана двумя параллельными реакциями [135]:

$$V = V_1(1 - e^{-k_1 t}) + V_2(1 - e^{-k_2 t})$$

Замещение аминогруппы нитрогруппой значительно увеличило количество газообразных продуктов разложения. При 210°C разложение соединения **2** приводит к образованию 350 см³/г газов (4,9 моль/моль) за 300 мин, из которых 80 см³/г (1,1 моль/моль) выделилось на первой быстрой стадии. При охлаждении до комнатной температуры конденсируется 30 см³/г (0,42 моль/моль) [135] [136].

Соединение **2** оказалось более летучим, чем его аминоаналог **1**, что вызвало искажение результатов изотермической гравиметрии, особенно на второй медленной стадии разложения. ИК спектры продуктов разложения в манометрическом эксперименте показали, что полосы колебаний связи C-H (3151 $см^{-1}$), группы NO_2 (1525, 1352 $см^{-1}$) и связи C=N (1568 $см^{-1}$) сохранились, но полоса валентных колебаний связи азоксигруппы (1490 $см^{-1}$) исчезла, и появилась широкая полоса при 1718 $см^{-1}$ [135] [136] (рисунок 99).

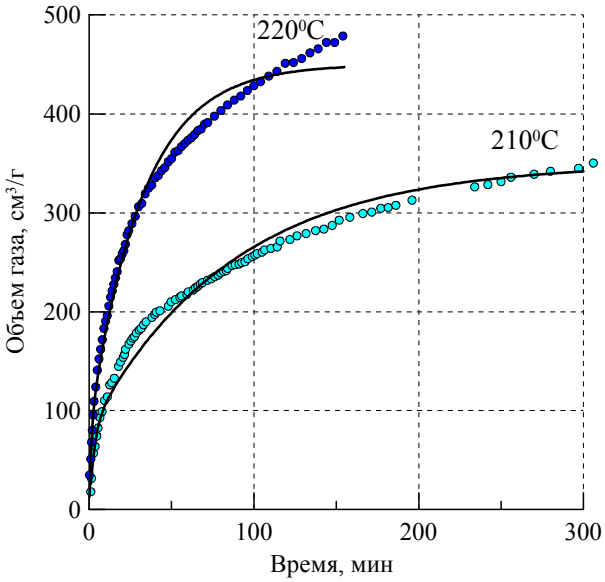


Рисунок 53 – Кривые газовыделения при изотермическом разложении соединения **2**

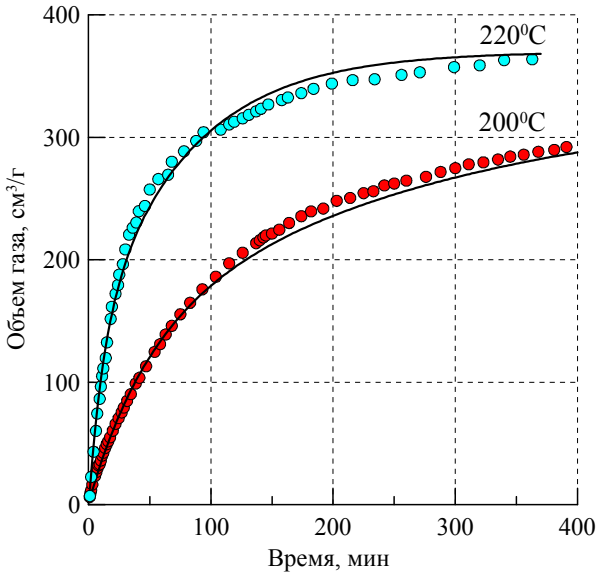


Рисунок 54 – Кривые газовыделения при изотермическом разложении соединения **3**

Переход от соединения **2** к изомерному соединению **3** не приводит к заметному изменению характера разложения. Разложение соединения **3** в

изотермических условиях также происходит в два этапа: за быстрым этапом следует более медленный этап разложения. Разложение соединения **3** в расплаве при 220°C приводит к образованию 365 см³/г газов (5,1 моль на моль) за 350 мин, из которых 130 см³/г (1,8 моль) выделяется на первом этапе. Однако разложение на этом не останавливается (рисунок 51). При охлаждении манометра конденсирующиеся газы отсутствуют, и бурые газы также отсутствуют. После завершения манометрического эксперимента ИК спектр твердого остатка показал полосы колебаний связи C-H (3140 $см^{-1}$), группы NO_2 (1531, 1326 $см^{-1}$) и связи C=N (1569 $см^{-1}$). Валентная полоса колебаний азоксигруппы при 1496 $см^{-1}$ исчезла, и появилась новая полоса при 1603 $см^{-1}$ [135] [136] (рисунок 102).

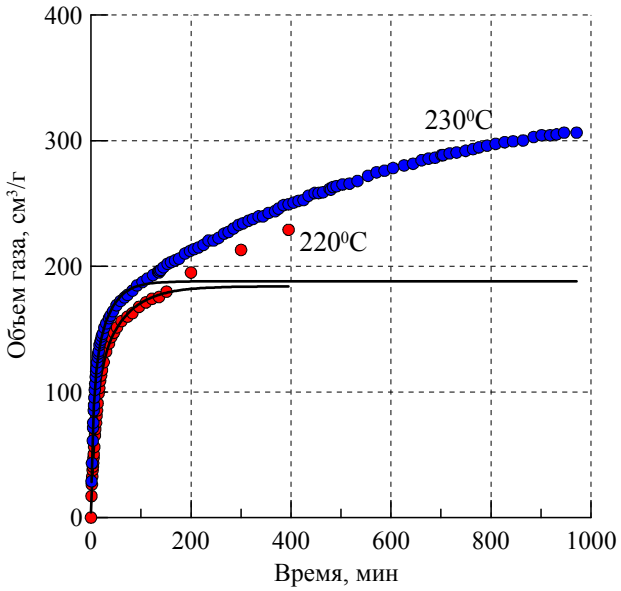


Рисунок 55 – Кривые газовыделения при изотермическом разложении соединения **4**

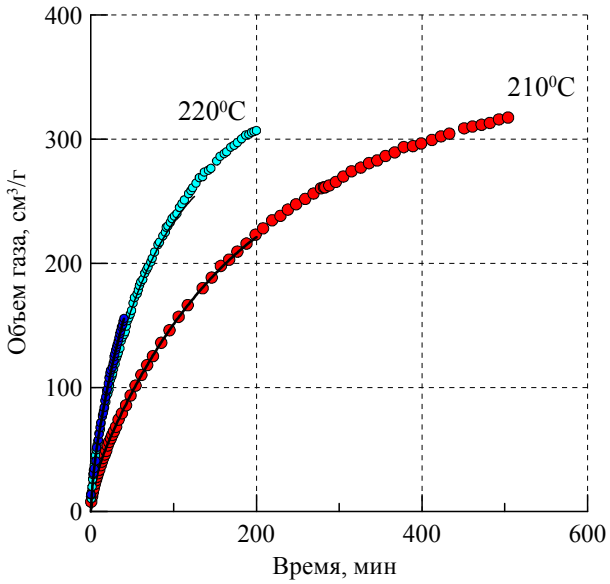


Рисунок 56 – Кривые газовыделения при изотермическом разложении соединения **5**

Соединение **4** в условиях манометрии разлагается в два этапа следующим образом: первый этап быстрый, затем разложение замедляется. Первый быстрый этап происходит в течение 100–150 мин. [149] После этого разложение продолжается с меньшей скоростью в течение как минимум 1000 мин (рисунок 55). Кривая выделения газа может быть описана двумя параллельными реакциями:

$$V = V_1(1 - e^{-k_1 t}) + V_2(1 - e^{-k_2 t})$$

что позволяет определить две константы, а также объем газа, выделяющегося на начальном этапе, V_1. Начальный этап быстрого разложения при температуре от 220°C до 230°C завершается в течение 20 мин. В общей сложности выделяется 306

$см^3$/г (7,74 моль на моль) газов, из которых на начальной стадии выделяется только 91–94 $см^3$/г (2,28–2,35 моль). При охлаждении манометра до комнатной температуры конденсация газов не происходит. На дне сосуда наблюдается расплав оранжевого цвета, который постепенно меняет цвет на коричневый. В ИК спектре конденсированных продуктов разложения соединения **4** пик при 1243 $см^{-1}$ (азоксигруппа) исчезает, и появляется широкий пик при 1737 $см^{-1}$. Сохраняются полосы поглощения связи C-H (3136 $см^{-1}$) и группы NO_2 (1563, 1527, 1358, 1325 $см^{-1}$) (рисунок 105). Анализ газообразных продуктов разложения показывает, что основным продуктом является N_2O, а также присутствуют CO_2, NO_2 и CO [136] (рисунок 106).

В отличие от соединения **4**, быстрая стадия разложения соединения **5** в манометрах Бурдона при 210°C и 220°C протекает в течение первых 3–5 мин, по сути, во время предварительного нагрева. Поэтому его кинетические параметры не были определены. Дальнейший процесс разложения следует кинетике первого порядка до значительной глубины разложения.

При 210°C в течение 500 мин выделяется 317 $см^3$/г (8,0 моль) газов (рисунок 56). Выделяющиеся газы прозрачны, конденсация газов отсутствует. [149] В ИК спектре конденсированных продуктов разложения соединения **5** сохранились полосы поглощения связи C-H (3145 $см^{-1}$) и группы NO_2 (1569, 1525, 1369, 1344 $см^{-1}$). Пики при 1492, 1250 и 1183 $см^{-1}$ исчезли, и появился широкий пик при 1752 $см^{-1}$ [136] (рисунок 109).

Основными газообразными продуктами разложения являются CO_2 и N_2O, а также небольшое количество CO. Кроме того, присутствует диоксид азота (NO_2), который образуется из монооксида азота (NO) при переносе газообразных продуктов в кювету (рисунок 110).

Изотермическая гравиметрия (изо-ТГ) также использовалась для изучения разложения нелетучих соединений **4** и **5**. Как и в манометрических экспериментах, потеря массы на начальной стадии разложения соединения **4** при 210°C описывалась двумя параллельными реакциями:

$$\eta = \eta_1(1 - e^{-k_1 t}) + (0{,}68 - \eta_1)(1 - e^{-k_2 t})$$

На начальной быстрой стадии глубина разложения (η_1) была определена как 0,15, что соответствует потере двух молекул N_2O.

Для соединения **5** потеря массы при 220°C на начальной стадии разложения описывалась уравнением:

$$\eta = \eta_1(1 - e^{-k_1 t}) + (0{,}85 - \eta_1)(1 - e^{-k_2 t})$$

Глубина разложения на первой быстрой стадии (η_1) оказалась низкой (около 0,06), что объясняется тем, что эта стадия происходит во время предварительного нагрева образца [136].

ИК спектры конденсированных и газообразных продуктов разложения, а также хроматограммы масс-спектры конденсированных продуктов разложения приведены в приложении (рисунки 96-112).

3.2.2. Азобис(динитропиразолы)

Термическую стабильность 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz изучали в неизотермических условиях методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборах Mettler Toledo DSC 822e и Xiang Yi DSC-200. Исследования методом ДСК проводили с использованием алюминиевых тиглей как с отверстиями, так и без отверстий в крышке.

Расчет кинетических параметров термического разложения 3,4-DNPAz в неизотермических условиях проводился с использованием уравнения Киссинджера (см. стр. 46) [122] в предположении первого порядка реакции разложения. Константы скорости представлены в таблице 9.

Ранее было показано [68], что на кривой ДСК 3,4-DNPAz наблюдается эндотермический эффект при 218 °C, который был отнесен к плавлению. В данной работе показано, что при нагревании 3,4-DNPAz наблюдаются два эндотермических эффекта (рисунки 59 и 60): широкий пик между 217 и 223 °C с тепловым эффектом -45,3 Дж/г (-15,5 кДж/моль) и резкий пик с максимумом при 240 °C и тепловым эффектом -64,4 Дж/г (-22,0 кДж/моль). После второго эндотермического эффекта, который, по-видимому, связан с плавлением, выделение тепла начинается немедленно и протекает в два этапа, достигая максимумов при 321,7 и 379,3 °C. Общая теплота разложения составляет 3337 Дж/г (1141 кДж/моль).

Можно предположить, что первый эндотермический эффект представляет собой фазовый переход внутри кристаллической решетки. Для проверки этого предположения образец вещества нагревали до 225 °C, а затем охлаждали до комнатной температуры. Кривая ДСК предварительно нагретого образца также показана на рисунке 60. Как видно из сравнения, первый эндотермический пик полностью исчез, в то время как остальные пики и их термические эффекты практически не изменились. Необратимые фазовые переходы наблюдались в таких хорошо известных энергетических материалах, как гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (CL-20) [152] и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (FOX-7) [153]. Для подтверждения полиморфного перехода может быть использована ИК спектроскопия [154]. Были получены ИК спектры 3,4-DNPAz после выдержки при 220 °C в течение 5 мин в стеклянной вакуумированной ампуле. Сравнение ИК спектров исходного 3,4-DNPAz и нагретого образца (рисунок 113) показывает, что полоса поглощения при 1585 $см^{-1}$ исчезла или сместилась, пики при 1333 и 975 $см^{-1}$ значительно сместились, интенсивность пиков при 1404 и 750 $см^{-1}$ изменилась, и появился новый пик при 847 $см^{-1}$. Кроме того, сместилась и полоса валентных колебаний C-H. [138]

Термогравиметрический анализ (ТГА) 3,4-DNPAz при скорости нагрева 10 °C/мин (рисунок 59) показал потерю массы ~1,5% при температурах от 212 до 218 °C. Это объясняется испарением заключенного в кристаллы растворителя в результате фазового перехода. Первичная потеря массы начинается при 230 °C и протекает в два этапа, что согласуется с данными ДСК. На первом этапе происходит потеря массы ~54%, что указывает на значительное разрушение молекул. [138]

Содержание примесей оказывает большое влияние на процесс термического разложения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, как в герметичных тиглях, так и в тиглях с отверстиями. При увеличении количества примесей температура экзотермического пика 3,4-DNPAz смещается в более низкотемпературную область и приближается к температуре плавления. Эксперименты по разложению смеси 3,4-DNPAz с менее стабильным 1,4-DNP (7% по массе) показали аналогичное смещение пика на 14°C (рисунок 61).

Предположительно, отсутствие точки плавления в работах [18] [68] обусловлено наличием примесей. При синтезе 3,4-DNPAz одним из побочных продуктов является 3,4-динитропиразол (3,4-DNP), который разлагается при ~270 °C [150]. Наличие такой примеси может стимулировать разложение основного вещества. В результате экзотермический пик разложения может перекрываться с эндотермическими пиками плавления и фазового перехода. [138]

Кроме того, было обнаружено, что азопиразолы неустойчивы к воздействию света, причем наиболее неустойчивым оказался 3,5-DNPAz. Известно, что УФ спектры цис- и транс-изомеров азосоединений характеризуются разными полосами поглощения – 316 нм для транс-азобензола и полосами 280 и 430 нм меньшей интенсивности для цис-азобензола [24]. При воздействии УФ излучения (365 нм, 104 Вт) на разбавленные растворы 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz в метаноле ($3{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л) произошло уменьшение полосы поглощения 310 нм (3,4-DNPAz) и 340 нм (3,5-DNPAz), что соответствует образованию в растворе цис-изомера (рисунки 57 и 58). Попытки получить цис-изомеры длительным УФ облучением в течение 11 ч концентрированных растворов в ацетонитриле привели к практически полному разложению азопиразолов. В этом случае в растворе методом ВЭЖХ-МС наблюдалась смесь динитропиразолов. С другой стороны, попытка получить равновесную смесь изомеров термически при нагревании раствора 3,5-DNPAz в ацетонитриле до 75°C в течение 1 ч привела к смещению максимума пика на ДСК на 8,5°C в низкотемпературную область, что может говорить о появлении в смеси как менее стабильного цис-изомера, так и продуктов разложения 3,5-DNPAz.

Таким образом, даже очистка изомеров 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz с помощью перекристаллизации может загрязнять образцы примесью соответствующего динитропиразола. Кроме того, очистка 3,4-DNPAz методом препаративной хроматографии (элюент CH_2Cl_2/CH_3CN , неподвижная фаза – силикагель) привела к разложению значительной части вещества на силикагеле, смещению пика разложения на ДСК примерно на 70°C в низкотемпературную область и исчезновению пика плавления на ДСК. Методом ВЭЖХ-МС после хроматографической очистки обнаружено появление 3,4-DNP. Очистка методом возгонки в вакууме кристаллического 3,5-DNPAz при 60°C (в предположении более летучих примесей) также привела к смещению пика ДСК в низкотемпературную

область на 2°C.

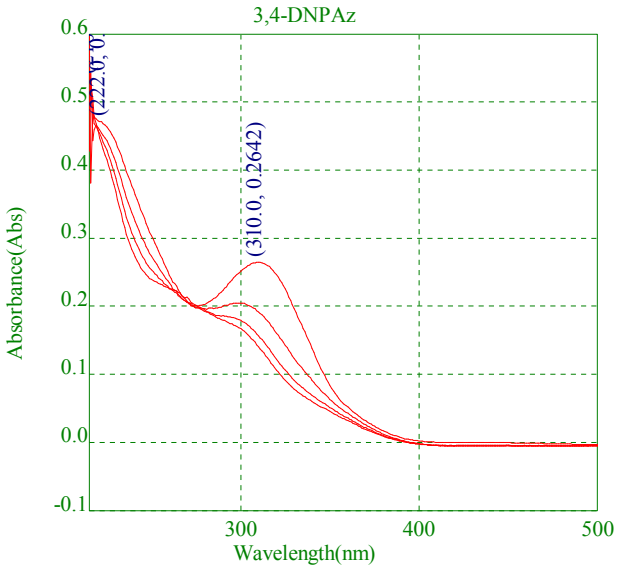


Рисунок 57 – УФ спектры транс-3,4-DNPAz (линия с максимумом 310 нм) и 3,4-DNPAz после воздействия УФ в течение 0,5, 5 и 10 мин

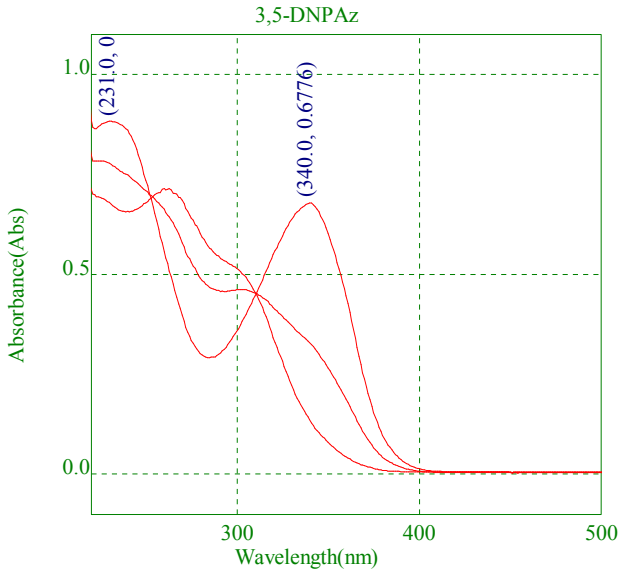


Рисунок 58 – УФ спектры транс-3,5-DNPAz (линия с максимумом 340 нм) и 3,5-DNPAz после воздействия УФ в течение 0,5 и 5 мин

Таблица 9 – Данные ДСК для 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz.

Скорость нагрева, °C/мин	3,4-DNPAz		3,5-DNPAz		3,5-DNPAz в расплаве 3,4-DNP	
	T_{max}, °C	$k \cdot 10^3$, 1/c	T_{max}, °C	$k \cdot 10^3$, 1/c	T_{max}, °C	$k \cdot 10^3$, 1/c
2					219	1,77
5	305,0	4,75	245,0	6,93	232,8	4,20
10	321,7	8,58	252,4	13,5	242,3	8,09
10	313,1	9,24	255,0	13,3		
15	324,4	13,3	256,9	19,9	250,3	11,8
20	328,8	17,5	261,4	26,0	261,3	15,0

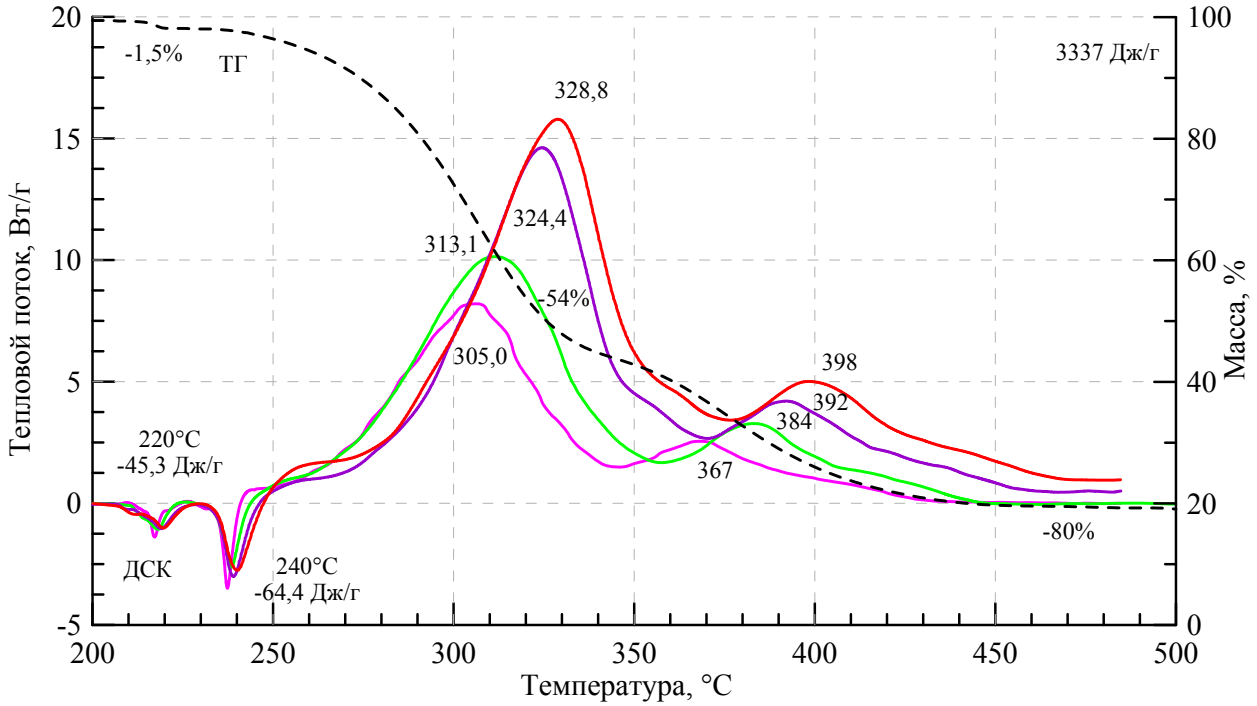


Рисунок 59 – Кривые ДСК 3,4-DNPAz на приборе Xiang Yi DSC-200 и ТГ на приборе Mettler Toledo DSC 822e при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20°C/мин. Кривая ТГ обозначена пунктирной линией

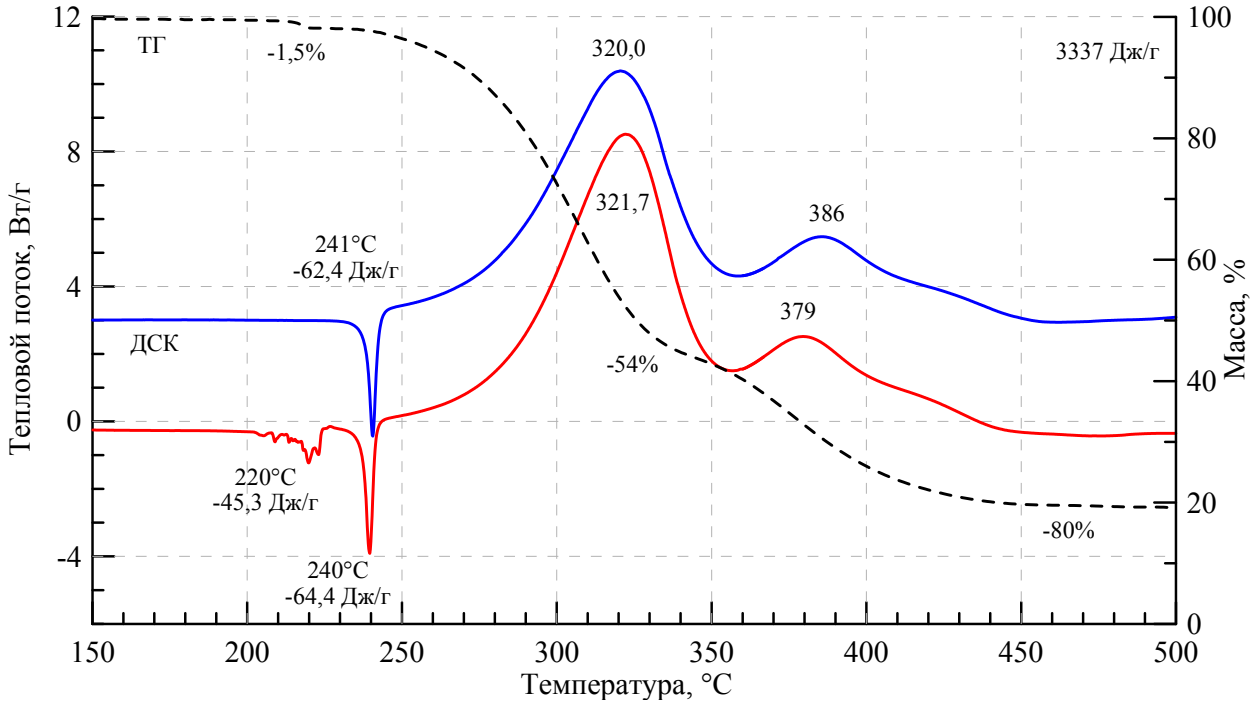


Рисунок 60 – Кривые ДСК и ТГ для 3,4-DNPAz на приборе Mettler Toledo DSC 822e при скорости нагрева 10 °C/мин в тиглях с отверстиями. Красная кривая соответствует образцу без предварительного нагрева, синяя кривая — после нагрева до 225 °C. Кривая ТГ обозначена пунктирной линией

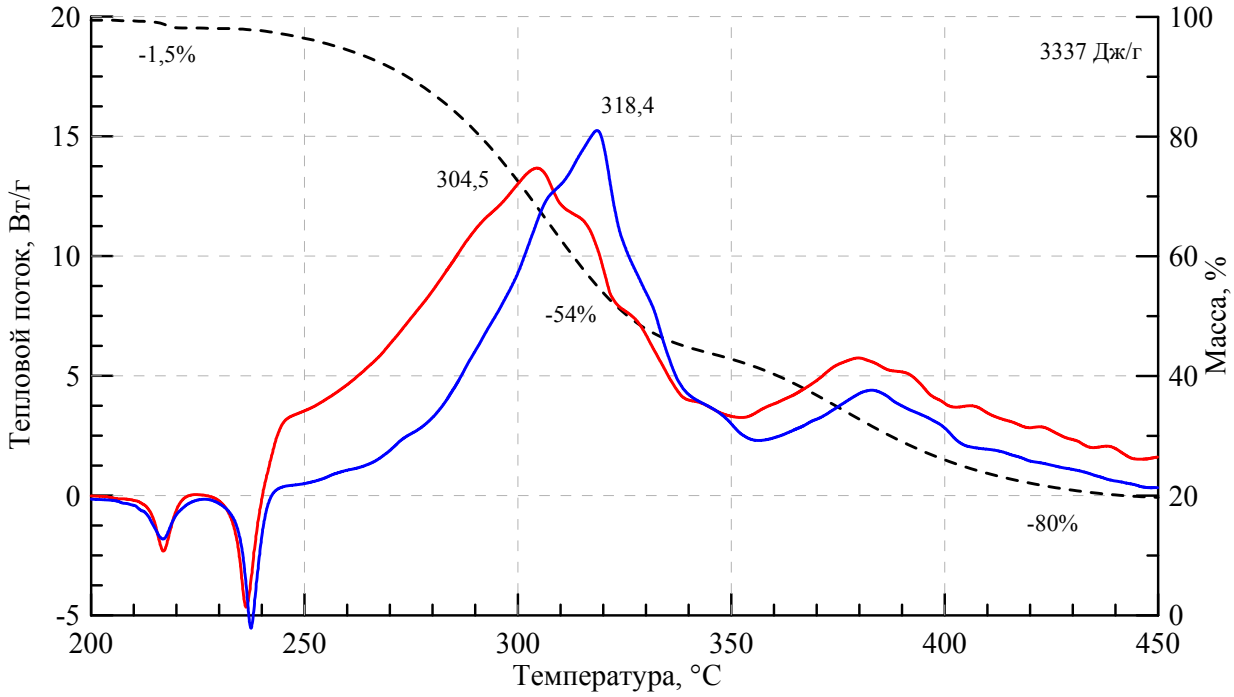


Рисунок 61 – Кривые ДСК на приборе Xiang Yi DSC-200 чистого 3,4-DNPAz (синяя линия) и смеси 3,4-DNPAz+1,4-DNP (красная линия)

В отличие от 3,4-DNPAz, его структурный изомер 3,5-DNPAz не плавится до разложения (рисунок 62). Однако при температуре около 200 °C наблюдается слабый эндотермический пик (-20,6 Дж/г, -7,05 кДж/моль), сопровождаемый началом потери массы, что подтверждается кривой ТГА (рисунок 62). Весьма вероятно, что в этом случае происходит фазовый переход, сопровождающийся растрескиванием кристаллов и высвобождением заключенного в них растворителя. Действительно, вещество осталось порошкообразным после кратковременного нагревания до 210 °C в вакуумированной стеклянной ампуле, и сравнение ИК спектров до и после нагревания показало заметные изменения в спектре после фазового перехода: полоса поглощения при 1556 $см^{-1}$ исчезла, пики при 744 и 726 $см^{-1}$ слились в один пик, и появились дополнительные слабые пики вблизи полос при 1530 и 1392 $см^{-1}$. Как и в случае с 3,4-изомером, полоса валентных колебаний C-H сместилась (рисунок 114). [138]

Несмотря на отсутствие плавления, температура пика разложения 3,5-DNPAz (252 °C) 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, 401,9 кДж/моль), 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. Эксперименты, проведенные при очень высоких скоростях нагрева, показывают, что температура плавления 3,5-DNPAz находится приблизительно на уровне 256 °C. Термогравиметрический анализ (ТГА) (10 °C/мин) показывает двухстадийную потерю массы: интенсивное разложение (~53%) в диапазоне 210–255 °C и медленную, равномерную потерю массы (~20%) в диапазоне 250–370 °C. [138]

Кинетические параметры термического разложения 3,5-DNPAz в неизотермических условиях были рассчитаны с использованием уравнения Киссинджера (см. стр. 46) в предположении реакции разложения первого порядка. Поскольку процесс разложения более сложен, полученные константы являются формальными значениями, описывающими кинетику всего процесса.

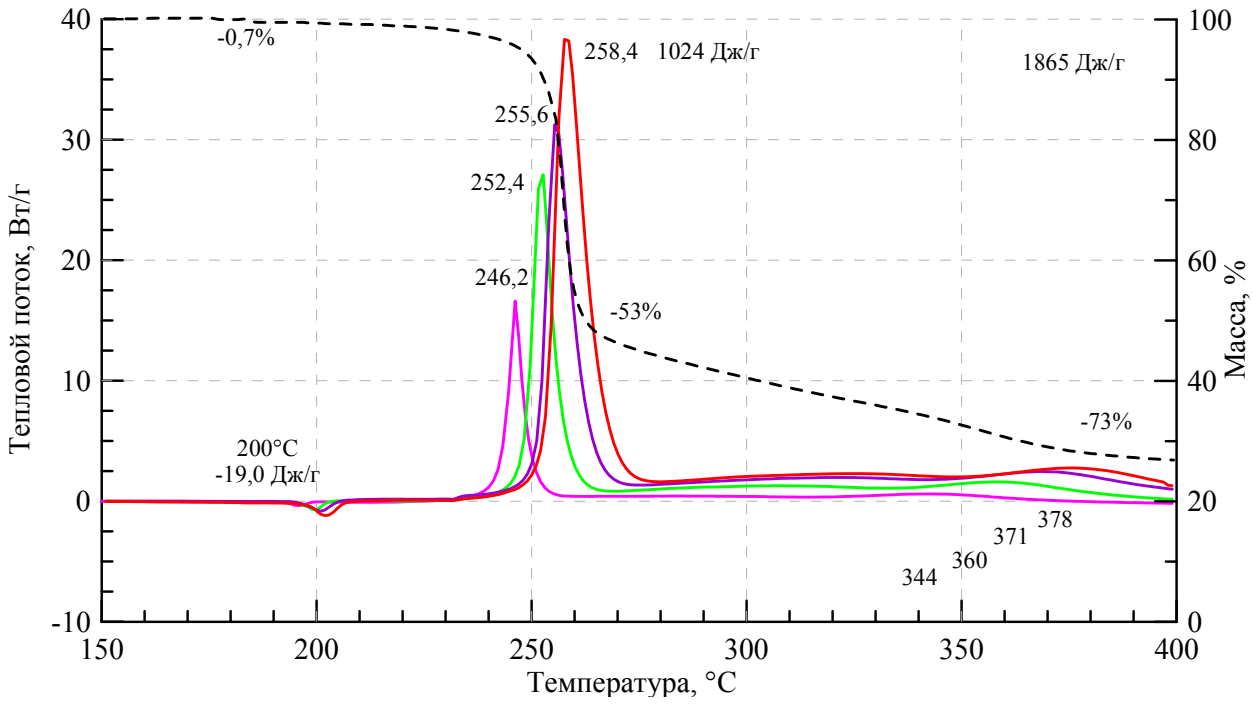


Рисунок 62 – Кривые ДСК и ТГА 3,5-DNPAz на приборе Mettler Toledo при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20°C/мин

Разложение в изотермических условиях исследовали с использованием манометров Бурдона при температурах 190-240°C и отношении массы навески к объему (m/V) реакционного сосуда около 10^{-3} г/см^3. Начальное давление (около 1 мин после погружения манометра в термостат), количество моль газов в конце

опыта и количество сконденсировавшихся газов представлены в таблице 10, константы скорости изотермического разложения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz представлены в таблице 11, кривые газовыделения показаны на рисунках 63 и 64.

Разложение 3,4-DNPAz производилось при температуре, ниже или равной температуре плавления. При 190°C продукт разложения – желтый порошок со следами подплавления, при 220-240°C наблюдается коричневый расплав.

Разложение 3,5-DNPAz производилось при температурах ниже температуры плавления, несмотря на это во всех опытах продукты разложения представляют собой коричневый расплав.

Таблица 10 – Параметры изотермического разложения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz в манометре Бурдона

T, °C	3,4-DNPAz			3,5-DNPAz		
	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	Конд. газы, %	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	Конд. газы, %
190	0	1,13	3,5	1	3,98	2,7
200				5	3,64	2,8
220	4	5,22	2,3	12	3,97	6,8
240	8	5,45	2,2			

$P_{нач}$ – начальное давление по первой точке опыта (30 с – 1 мин от погружения манометра в термостат), n_{max} – количество выделившихся газов в конце опыта, конд. газы – количество сконденсировавшихся газов при охлаждении манометра до 20 °C.

Таблица 11 – Кинетические данные, полученные при изотермическом разложении 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz

T, °C	3,4-DNPAz	3,5-DNPAz		
	$k \cdot 10^5$, 1/c	$k_{azo} \cdot 10^5$, 1/c	$k_s \cdot 10^5$, 1/c	$k_m \cdot 10^5$, 1/c
190	0,32	8,04	0,091	11,1
200		16,4	0,20	47,3
220	2,05	67,2	0,89	267
240	15,4			

Кривые газовыделения при изотермическом разложении 3,4-DNPAz приведены на рисунке 63. При 240 °C разложение происходило в расплаве, тогда как при 220 °C и 190 °C вещество переходило в жидкое состояние в процессе разложения. Разложение 3,4-DNPAz подчиняется кинетике первого порядка до степени превращения 0,4–0,5. После этого момента выделение газа незначительно увеличивается. Максимальное выделение газа было достигнуто при 240 °C: за 300 минут выделилось 360 мл бесцветных газов (5,45 моль на моль исходного

вещества), при этом при охлаждении конденсировалось лишь ~2,5%. После разложения на дне реакционного сосуда остается затвердевший оранжевый остаток. При соединении манометра с атмосферой появляются бурые пары, что говорит об образовании NO в процессе разложения и окислении его кислородом воздуха. [138]

Кинетические параметры разложения 3,4-DNPAz в изотермических условиях были получены путем обработки начальных участков кривых выделения газа с использованием уравнения первого порядка.

В ИК спектрах конденсированных продуктов разложения 3,4-DNPAz (рисунок 115) полосы в области валентных колебаний OH (3423 $см^{-1}$) и C-H (3139 $см^{-1}$) практически не изменились. Полосы валентных колебаний C=N (1585, 1564 $см^{-1}$) и асимметричных (1530 $см^{-1}$) и симметричных (1364, 1334 $см^{-1}$) валентных колебаний нитрогруппы слегка сместились. Полосы поглощения при 1453 и 1405 $см^{-1}$ (вероятно, связанные с колебаниями азогруппы) исчезли, в то время как появился новый пик при 1059 $см^{-1}$. [138]

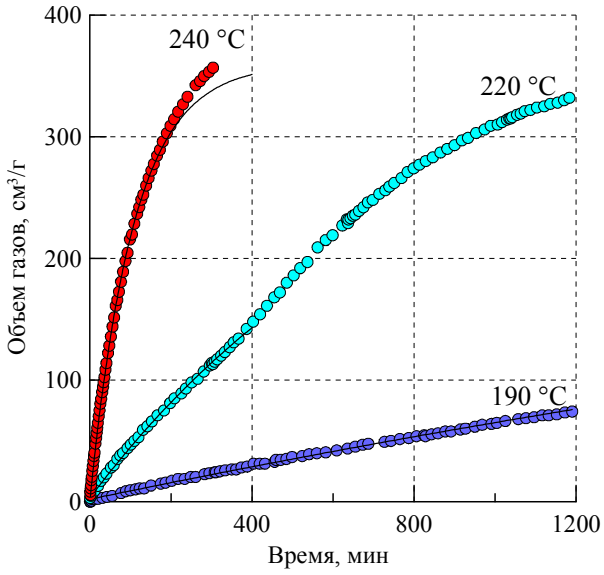


Рисунок 63 – Кривые газовыделения при разложении 3,4-DNPAz при различных температурах. Точками обозначены экспериментальные данные, линиями — описание

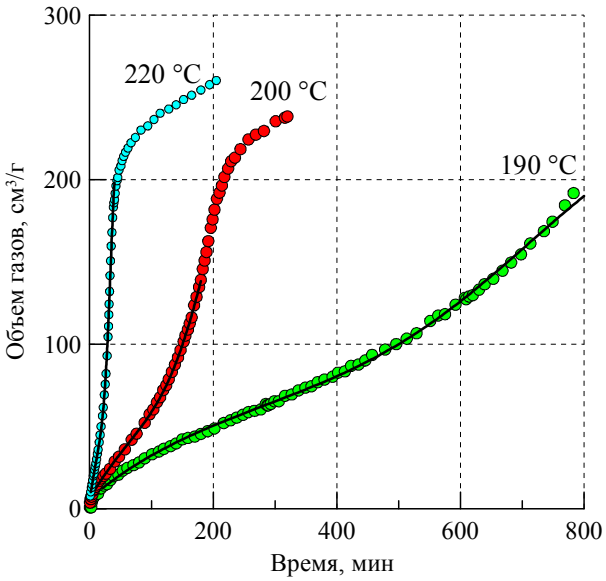


Рисунок 64 – Кривые газовыделения при разложении 3,5-DNPAz при различных температурах. Точками обозначены экспериментальные данные, линиями — описание

Термическое разложение 3,5-DNPAz в изотермических условиях проводили в манометрах Бурдона при температурах 190-220 °C с массовым соотношением

(m//V) 10^{-3} г/см^3. Максимальное выделение газа было зафиксировано при 220 °C. За 200 минут выделилось 260 мл бесцветных газов (4,0 моль/моль), при этом примерно 7% конденсировалось при охлаждении. После разложения на дне реакционного сосуда остается затвердевший коричневый расплав. При соединении манометра с атмосферой появляются бурые пары, указывающие на образование NO в процессе разложения. Методом ИК спектроскопии в газообразных продуктах разложения 3,5-DNPAz зафиксирован NO_2, образовавшийся при контакте газообразных продуктов разложения с воздухом (рисунок 117).

Отличительной особенностью изотермического разложения 3,5-DNPAz является сложный характер процесса: за начальной быстрой стадией с незначительным выделением газа следует ускоряющийся процесс (рисунок 64). Можно предположить, что на первом этапе происходит отщепление азогруппы (k_{azo}) с выделением одного моля N_2 на моль вещества (65 см^3/г), тогда как на втором этапе происходит разложение полученного производного 3,5-динитропиразола, причем ускорение этого процесса обусловлено его частичным плавлением. В этом случае обработка кривых газовыделения позволяет получить константы разложения в твердой фазе (k_s) и в расплаве (k_m). [138]

Кинетические параметры разложения 3,5-DNPAz в изотермических условиях были получены путем аппроксимации данных по выделению газа суммой двух уравнений: уравнения первого порядка с максимальным выделением газа V_m = 65 см^3/г (1 моль/моль) и уравнения первого порядка с автокатализом (см. стр. 48) [126] с V_m = 190 см^3/г:

$$V = V_0 + V_1(1 - e^{-k_{azo}t}) + V_2 \frac{k_s e^{(k_s+k_m)t} - k_s}{k_m + k_s e^{(k_s+k_m)t}}$$

В ИК спектрах конденсированных продуктов разложения 3,5-DNPAz (рисунок 116) полосы в области валентных колебаний OH (3456 см$^{-1}$) и C-H (3153 см$^{-1}$) практически не изменились. Полосы валентных колебаний C=N (1574, 1556 см$^{-1}$) и асимметричных (1529 см$^{-1}$) и симметричных (1392, 1332 см$^{-1}$) валентных колебаний нитрогруппы слегка сместились. Полосы при 1452, 1218 и 1131 см$^{-1}$ значительно ослабли, и в области ~1630 см$^{-1}$ появилась новая полоса. [138]

ИК спектры, хроматограммы масс-спектры конденсированных продуктов разложения приведены в приложении (рисунки 115-121).

3.2.3. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол)

Термическую стабильность ANAzTr изучали в неизотермических условиях методами ДСК и ТГА на приборах Mettler Toledo DSC 822e и Xiang Yi DSC-200 (рисунок 65). Исследования методом ДСК проводили с использованием алюминиевых тиглей с отверстиями в крышке.

Поскольку первый пик на кривой ДСК очень узкий и интенсивный даже при навесках 0,3-0,5 мг, а в условиях ТГА наблюдается тепловой взрыв, для термогравиметрии использовали смесь ANAzTr (0,2-0,3 мг) с инертной добавкой Al_2O_3 с массовым соотношением 1:20. Константы скорости, полученные при обработке данных ДСК методом Киссинджера (см. стр. 46) и описанием в программе THINKS [124] уравнением 1 порядка с автокатализом (см. стр. 46) до степени превращения 0,3, а также константы скорости разложения раствора ANAzTr в тринитротолуоле (TNT) приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Данные ДСК для соединения ANAzTr

Скорость нагрева, °C/мин	ANAzTr				ANAzTr в растворе TNT	
	T_{max}, °C	$k \cdot 10^3$, 1/c	$k_s \cdot 10^3$, 1/c (THINKS)	$k_m \cdot 10^3$, 1/c (THINKS)	T_{max}, °C	$k \cdot 10^3$, 1/c
5	174,5	7,41	1,49	38,3	144,6	5,51
10	181,7	14,4	2,85	70,4	153,2	10,6
15	186,3	21,1	4,27	103	153,9	15,8
20	189,9	27,7	5,82	138	163,6	20,2

Согласно дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), соединение ANAzTr не плавится до разложения, которое при скорости нагрева 10 °C/мин начинается в области 160-170 °C с максимумом при 182 °C и тепловым эффектом первого пика 1299 Дж/г (444 кДж/моль). В области 290-310 °C наблюдается второй широкий пик с небольшим тепловыделением (рисунок 65). Согласно ТГА, на первой стадии происходит потеря 45-50% массы. При дальнейшем нагревании продолжается потеря массы практически с постоянной скоростью. [142]

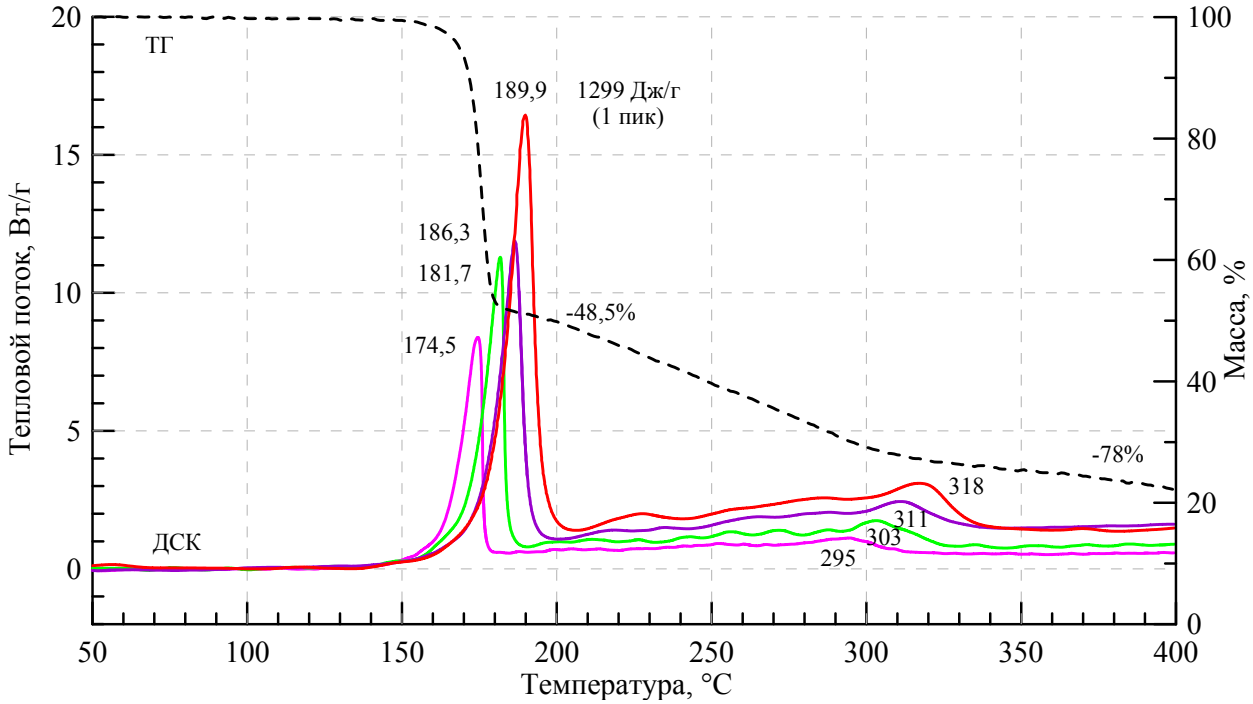


Рисунок 65 – Кривые ДСК ANAzTr на приборе Xiang Yi DSC-200 и ТГ на приборе Mettler Toledo DSC 822e при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20°C/мин

В изотермических условиях термическое разложение соединения ANAzTr проводилось в манометре Бурдона при температурах 130-150°C и отношении массы навески к объему (m/V) реакционного сосуда около 10^{-3} г/см^3 (рисунок 66). [142] Начальное давление (около 1 мин после погружения манометра в термостат), количество моль газов в конце опыта и количество сконденсировавшихся газов представлены в таблице 13, кинетические данные, полученные в изотермических условиях, приведены в таблице 14.

Несмотря на то, что разложение проводилось при температурах ниже температуры плавления, после окончания разложения на дне реакционного сосуда наблюдается расплав. Разложение протекает в две стадии (рисунок 66). Первая быстрая стадия протекает с ускорением, затем газовыделение продолжается с медленной скоростью. На первой стадии выделяется около 320-370 см^3/г, что соответствует образованию 4,9-5,56 молей газов из моля исходного вещества. Конденсирующиеся газы при охлаждении до комнатной температуры практически отсутствуют. [142]

При обеих температурах разложения в конце опыта наблюдается бурое окрашивание газовой фазы, связанное с наличием NO_2 в продуктах разложения. Основные газообразные продукты разложения – CO_2, N_2O и NO_2, также

присутствует небольшое количество CO (рисунок 123).

В ИК спектре конденсированных продуктов разложения (рисунок 122) остались полосы колебаний связи C-H (3123 $см^{-1}$), исчезли колебания группы N-NO_2 (1636, 1254 $см^{-1}$), азоксигруппы (1485, 1355 $см^{-1}$). В то же время появилась широкая полоса при 1757 $см^{-1}$ и сильные полосы колебаний группы C-NO_2 (1565, 1508 и 1296 $см^{-1}$). [142]

Кривая газовыделения на первой стадии до больших глубин разложения описывается уравнением первого порядка с автокатализом (см. стр. 48) [126]:

$$V = V_0 + V_{max}\frac{k_1 e^{(k_1+k_2)t} - k_1}{k_2 + k_1 e^{(k_1+k_2)t}}$$

Разложение ANAzTr в изотермических условиях также проводили с помощью изотермической гравиметрии (рисунок 67) при массе навески около 0,5 мг и разбавлении ≈10 мг Al_2O_3 для избежания теплового взрыва. Вещество нагревалось до заданной температуры в течение 1 минуты в атмосфере азота. За время нагрева образец терял около 10% веса, которые не учитывали в дальнейших расчетах. Глубину разложения рассчитывали по формуле [142]:

$$\eta_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0}$$

Поскольку в тигле с отверстием потеря массы при нагреве соединения ANAzTr на первой стадии составляет ~60%, эта величина принималась за глубину разложения 1 . Как видно из рисунка 67, потеря массы в изотермических условиях так же протекает с ускорением и описывается уравнением первого порядка с автокатализом. [142]

Таблица 13 – Параметры разложения ANAzTr в манометре Бурдона

T, °C	$P_{нач}$, мм рт. ст.	n_{max}, моль/моль	Конд. газы, %
130	0	5,76	0,3
150	2	5,32	2,3

$P_{нач}$ – начальное давление по первой точке опыта (30 с – 1 мин от погружения манометра в термостат), n_{max} – количество выделившихся газов в конце опыта, конд. газы – количество сконденсировавшихся газов при охлаждении манометра до 20 °C

Таблица 14 – Кинетические данные, полученные при изотермическом разложении ANAzTr

T, °C	$k_s \cdot 10^5$, 1/c	$k_m \cdot 10^5$, 1/c
130	0,4023	30,2
150	5,26	318
130*	0,6003	37,3
140*	2,77	98,9
160*	37,3	970

* данные изотермической гравиметрии.

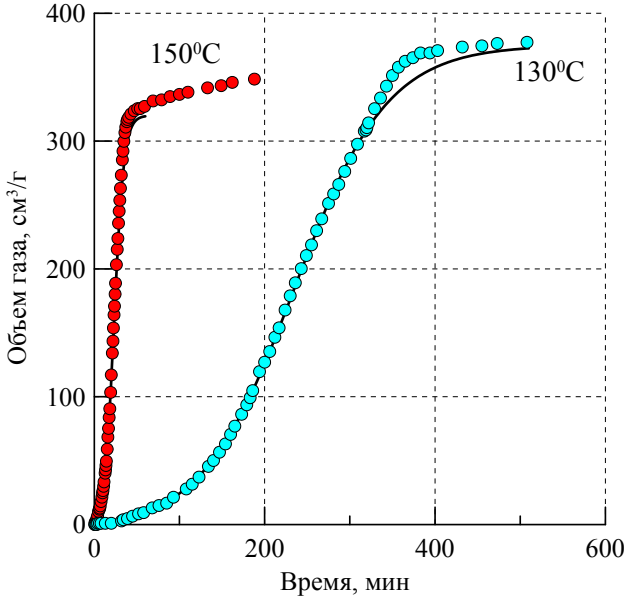


Рисунок 66 – Кривые газовыделения при изотермическом разложении соединения ANAzTr

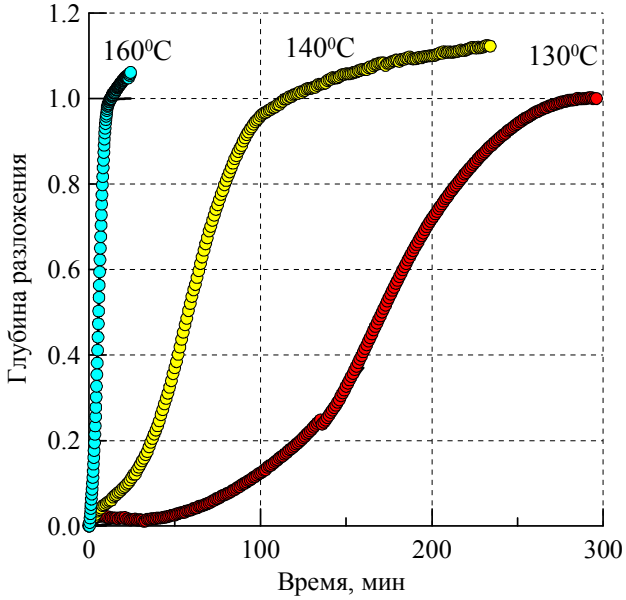


Рисунок 67 – Кривые потери массы при изотермическом разложении соединения ANAzTr

ИК спектры конденсированных и газообразных продуктов разложения, а также хроматограммы и масс-спектры конденсированных продуктов разложения приведены в приложении (рисунки 122-125).

3.3. Изучение горения

3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz оказались относительно быстрогорящими веществами, для которых наличие пор в заряде после прессования может вызывать переход от горения к взрыву. В связи с этим горение азосоединений при высоких давлениях изучалось в зарядах, прессованных в пластины толщиной 0,5 мм. Однако

при снижении давления до уровня ниже 1-2 МПа оба вещества оказались неспособны к самоподдерживающемуся горению в пластинах из-за значительных теплопотерь. В связи с этим для изучения горения при низких давлениях применялись прессованные заряды в трубках из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм. Данные, полученные обоими методами, могут быть описаны единой зависимостью скорости горения от давления. [137] [138]

Закономерности горения 3,4-DNPAz исследовались в интервале давлений 0,1-10 МПа в атмосфере азота. При давлениях 1-10 МПа использовались заряды, прессованные в пластины толщиной 0,5 мм (1,67 ± 0,03 г/см^3, 88% от теоретической максимальной плотности ТМП), при давлениях 0,1-0,6 МПа – заряды, прессованные в трубки из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм (1,72 ± 0,03 г/см^3, 91% ТМП). Общая зависимость скорости горения 3,4-DNPAz от давления в интервале давлений 0,2–10 МПа описывается уравнением: r_b (мм/с) = $7{,}17 \cdot p^{0{,}75}$. Значение скорости горения 3,4-DNPAz при атмосферном давлении оказалось заниженным, что может быть связано с приближением к критическому диаметру горения. Устойчивое горение 3,4-DNPAz в трубках наблюдается при давлении от 0,2 МПа. При давлении 10 МПа скорость горения 3,4-DNPAz составила 37,5 мм/с (рисунок 68, таблица 15). [137] [138]

Закономерности горения 3,5-DNPAz исследовались в интервале давлений 0,1-12 МПа в атмосфере азота. При давлениях 1-12 МПа использовались заряды, прессованные в пластины толщиной 0,5 мм (1,42 ± 0,03 г/см^3, 78% ТМП), при давлениях 0,1-0,3 МПа – заряды, прессованные в трубки из оргстекла с внутренним диаметром 4 мм (1,50 ± 0,04 г/см^3, 83% ТМП). Зависимость скорости горения от давления 3,5-DNPAz при давлениях 0,1-12 МПа описывается следующим уравнением: r_b (мм/с) = $14{,}3 \cdot p^{0{,}71}$. При давлении 10 МПа скорость горения 3,5-DNPAz составила ~73 мм/с (рисунок 68, таблица 15). [137] [138]

При сгорании 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz практически не образуется конденсированного остатка.

Зависимость скоростей горения исследуемых веществ от давления показана на рисунке 68, максимальная температура горения и удельный импульс, рассчитанные в программе REAL, приведены в таблице 16.

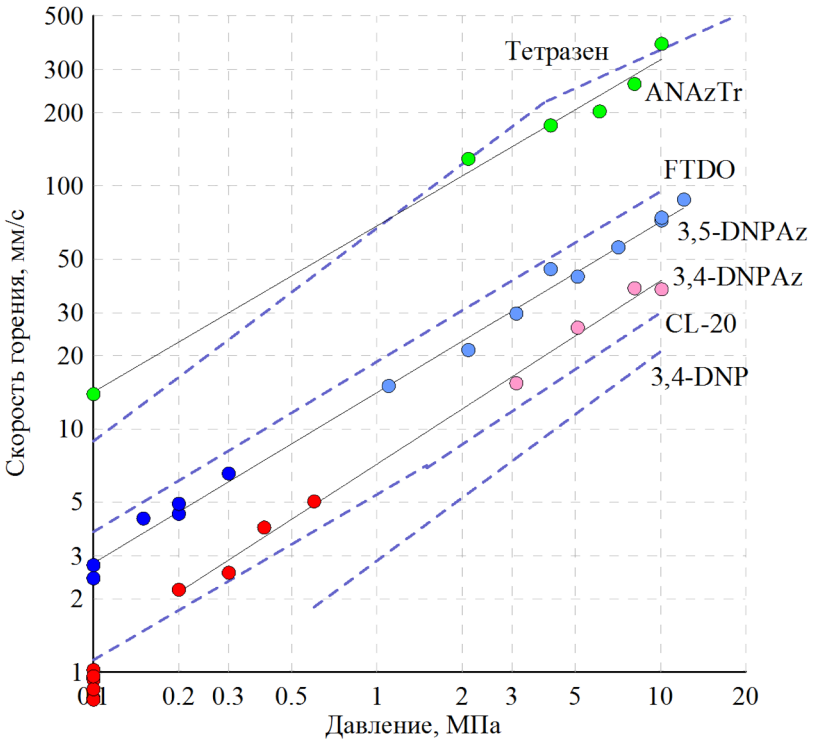


Рисунок 68 – Зависимость скоростей горения 3,4-DNPAz, 3,5-DNPAz и ANAzTr от давления в сравнении со скоростями горения 3,4-DNP [150], CL-20 [155], FTDO [156] и тетразена [157]

Таблица 15 – Баллистические характеристики исследуемых соединений

Соединение	Плотность прессования ρ, г/см^3	ρ/ρ$_{ТМП}$	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 16 – Максимальная температура горения и удельный импульс, рассчитанные в программе REAL

Соединение	ΔH_f°, кДж/кг	T$_f$, K (0,1 МПа)	T$_f$, K (10 МПа)	I$_{sp}$, с
3,4-DNPAz	1965 [138]	3263	3834	257,81
3,5-DNPAz	1813 [138]	3234	3783	255,08
ANAzTr	3205 [144]	3345	3972	266,92

ΔH_f° – энтальпия образования, T$_f$ – максимальная температура горения, I$_{sp}$ – удельный импульс при давлении в камере сгорания 4 МПа и на срезе сопла 0,1 МПа.

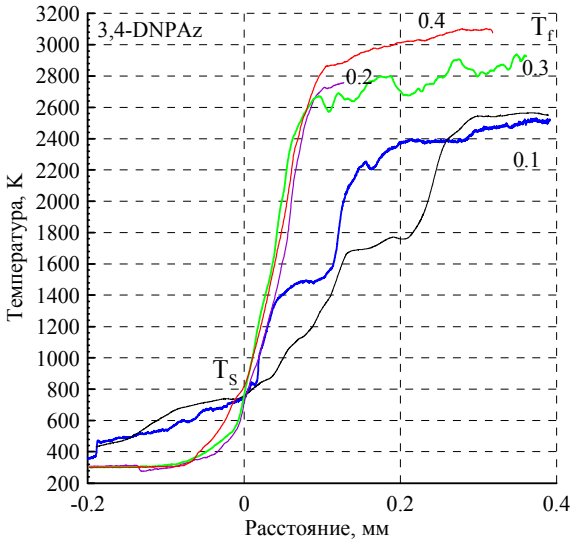


Рисунок 69 – Температурные профили в волне горения 3,4-DNPAz при различных давлениях. Числами рядом с кривыми обозначены давления в МПа

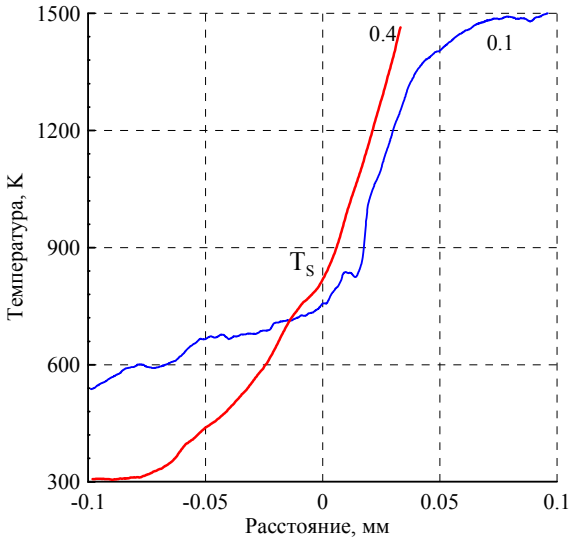


Рисунок 70 – Температурные профили в волне горения 3,4-DNPAz вблизи поверхности. Числами рядом с кривыми обозначены давления в МПа

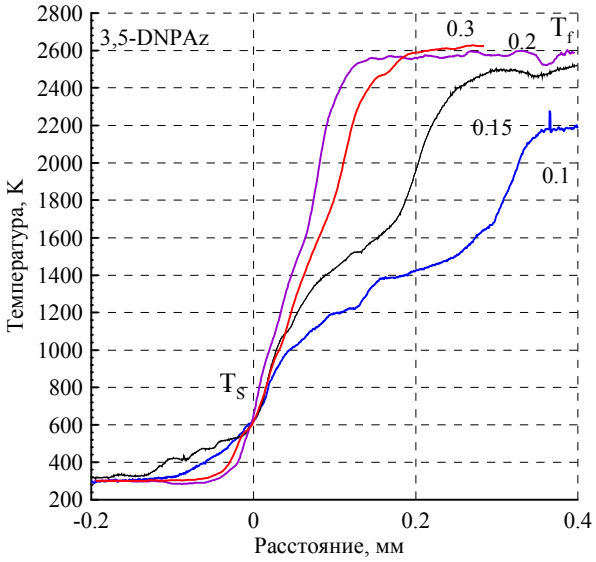


Рисунок 71 – Температурные профили в волне горения 3,5-DNPAz при различных давлениях. Числами рядом с кривыми обозначены давления в МПа

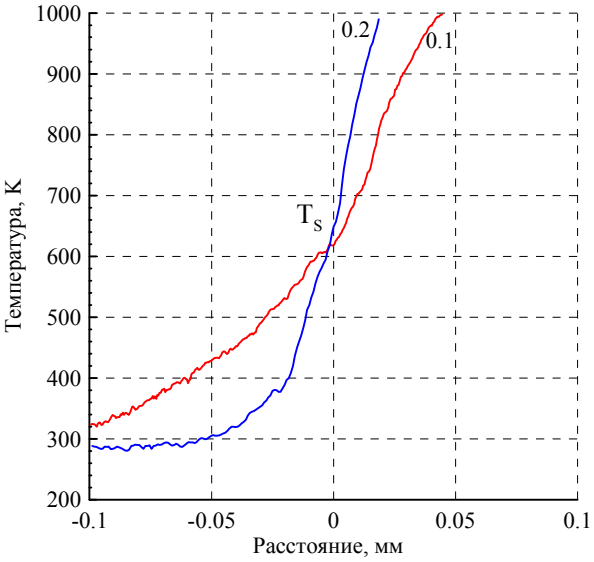


Рисунок 72 – Температурные профили в волне горения 3,5-DNPAz вблизи поверхности. Числами рядом с кривыми обозначены давления в МПа

Несмотря на то, что 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz обладают схожими свойствами, их скорости горения значительно различаются. Чтобы понять причину этого различия, была изучена структура волн горения соединений 3,4- и 3,5-DNPAz с помощью тонких термопар, помещенных в образцы. [137]

Распределение температур 3,4-DNPAz в волне горения изучалось в интервале

давлений 0,1 - 0,4 МПа (рисунок 69). Температурные профили 3,4-DNPAz при атмосферном давлении показывают изломы, соответствующие температуре поверхности (T_s) (рисунки 69 и 70). Газовая зона имеет двухпламенную структуру: температура первого пламени (~1700 К) достигается на расстоянии 0,1-0,2 мм от поверхности. Затем второе пламя воспламеняется в индукционном режиме. Однако при давлении 0,2 МПа структура пламени становится почти одноступенчатой. Максимальная измеренная температура пламени (T_f) достигает 3100 К при давлении 0,4 МПа (таблица 17). С учетом тепловых потерь термопары на излучение фактическая температура пламени оказывается еще выше. [137] [138]

По уравнению теплопроводности в одномерной форме [127] (см. стр. 51) получен коэффициент температуроводности (к) в конденсированной фазе для соединений 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz, составивший $1,5*10^{-3}$ и $1,3*10^{-3}$ $см^2/с$, соответственно. Полученные данные представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Данные термопарных измерений при горении 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz

Давление, МПа	$к \cdot 10^3$,[a] $см^2/с$	T_S,[b] К	T_f,[c] К	T_f (REAL), К
3,4-DNPAz				
0,1	1,5±0,2	762±6	2510±37	3263
0,2		778	2753	3350
0,3		-	2895	3401
0,4		818	3100	3438
3,5-DNPAz				
0,1	1,3±0,2	589	2330	3234
0,15		628	2600	3283
0,2		629	2590	3319
0,3		-	2720	3369

[a] – температуропроводность вещества в конденсированной фазе (к), [b] – температура поверхности, [c] – температура пламени.

Распределение температур 3,5-DNPAz в волне горения изучалось в интервале давлений 0,1- 0,3 МПа (рисунок 71). При низком давлении 3,5-DNPAz также имеет двухпламенную структуру, хотя при 0,2 МПа пламя практически сливается (рисунок 71). Температурный профиль 3,5-DNPAz отличается от профиля 3,4-DNPAz тем, что температурный градиент непосредственно над его поверхностью выше. При атмосферном давлении градиент достигает 10^5 К/см, однако при 0,2 МПа и выше градиент превышает возможности термопары (рисунок 72). Еще одно отличие заключается в более низкой максимальной измеренной температуре

пламени, которая составляет 2720 К при давлении 0,3 МПа, по сравнению с 3,4-DNPAz (таблица 17). [137] [138]

Закономерности горения ANAzTr исследовались в интервале давлений 0,1-10 МПа в атмосфере азота. Соединение ANAzTr оказалось быстрогорящим веществом, поэтому использовались заряды, прессованные в пластины толщиной 0,5 мм плотностью 1,72 г/см^3 (92% ТМП). При сгорании ANAzTr образуется конденсированный остаток, при снижении давления его количество уменьшается. Зависимость скорости горения от давления описывается уравнением $U=68{,}4\cdot P^{0{,}68}$, при давлении 10 МПа скорость горения составляет 383 мм/с (таблица 15). Как видно из рисунка 68, скорость горения ANAzTr значительно превосходит скорость горения мощного взрывчатого вещества гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) [155], быстрогорящего фуразантетразиндиоксида (FTDO) [156] и практически совпадает со скоростью горения тетразена [157] – инициирующего ВВ, используемого в капсюлях накольного действия как сенсибилизатор [158]. Вследствие высокой чувствительности ANAzTr к трению неоднократно происходил взрыв прессуемой пластины при снятии давления в прессе. [142]

Распределение температур в волне горения не было изучено вследствие высокой скорости горения ANAzTr (14-17 мм/с при 0,1 МПа, что превышает предельную скорость горения для термопарного метода ≈ 14 мм/с).

4. Обсуждение результатов

4.1. Механизм термического разложения

Термическая стабильность является одним из важнейших свойств энергетических материалов.

Сравнение температур разложения двух известных соединений, 3,3’-диамино-4,4’-азофуразана (DAAzF) и 3,3’-диамино-4,4’-азоксифуразана (DAAF), показывает, что азоксисоединение DAAF менее стабильно и имеет температуру разложения 249 °C по сравнению с 305 °C для DAAzF [90]. Оптимизация геометрии DAAF [19] и 3,3’-динитро-4,4’-азоксифуразана (DNAF) [106] на уровне B3LYP/6-311++G** показала, что транс-DAAF и транс-DNAF имеют разные длины связей между фуразановыми циклами и азоксигруппой: длины связей C–N составляют 1,387 и 1,389 Å, а длины связей C–N(O) – 1,429 и 1,443 Å соответственно. Это предполагает, что связь C–N со стороны атома кислорода азоксигруппы слабее, чем с противоположной стороны. Это подтверждается различными рассчитанными энергиями диссоциации этих связей в DNAF: 275,7 и 384,9 кДж/моль (65,9 и 92,0 ккал/моль), соответственно. [135] [136]

Однако экспериментальные энергии активации для разложения азо- и азоксисоединений значительно ниже расчетных значений. Например, энергия активации разложения DAAzF в жидком состоянии в широком диапазоне температур составляет 125,3 кДж/моль (29,9 ккал/моль) [78], а энергия активации разложения 4,4’-бис[4-аминофуразан-3-ил-азокси]-3,3’-азофуразана в расплаве составляет 137,8 кДж/моль (32,9 ккал/моль) [54]. Для разложения DAAF данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) дали завышенные значения энергии активации, поскольку плавление совпадает с его разложением [107] [76]. Обработка кинетических данных, полученных при разложении литых из расплава взрывчатых составов DAAF/TNT [109], которые по сути представляют собой разложение раствора DAAF в тринитротолуоле (TNT), также дает низкую энергию активации 128,0 кДж/моль (30,6 ккал/моль) [136].

Во-первых, наблюдаемое расхождение между экспериментальными и теоретическими результатами можно объяснить предположением о том, что

лимитирующей стадией является реакция изомеризации азо- или азоксисоединений из транс-формы в менее стабильную цис-форму [29] [159], а не разрыв мономолекулярной связи C–N. [135] Расчеты с использованием гибридной теории функционала плотности показывают [19], что энергетический барьер активации для транс-цис-изомеризации DAAF составляет 133,9 кДж/моль (32,0 ккал/моль), что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, расчеты показывают, что замена азогруппы на азоксигруппу приводит к уменьшению относительной энергии между транс- и цис-изомерами, а также к изменению механизма изомеризации [136]. Механизм инверсии применим к азофуразановым соединениям, тогда как механизм вращения применим к азоксифуразановым соединениям [19].

Во-вторых, начальная стадия разложения цис-формы может протекать по согласованному механизму, а не путем мономолекулярного разрыва связи C–N. Предполагается, что разложение происходит по согласованному механизму, если разрыв двух связей происходит в одной кинетически неразделимой стадии. Была выдвинута гипотеза [54] [160], что тепловой эффект быстрых вторичных реакций промежуточных частиц снижает наблюдаемую энергию активации при разложении азосоединений. [135] [136] Наиболее подходящей для такого процесса является цис-форма, образующаяся при нагревании.

$RN{=}NR \rightarrow RN{=}N\cdot + R\cdot\ (E_a)$

$RN{=}N\cdot \rightarrow R\cdot + N_2 + Q$

$E_{obs} = E_a - Q$

В случае макроциклических азо- и азоксисоединений транс-цис-изомеризация азо- и азоксигрупп невозможна из-за стерических препятствий, поэтому начальным этапом разложения макроциклических соединений является мономолекулярный разрыв связи C–N. В этом случае энергия активации разложения значительно выше и приближается к расчетным значениям. Например, энергия активации разложения тетра(диазенофуразана) составляет 202 кДж/моль (48,3 ккал/моль), а тетра(диазеноксидофуразана) – 210,4 кДж/моль (50,3 ккал/моль) [54].

4.1.1. Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны

Как уже упоминалось, соединения **2-3** и **4-5** являются изомерами, различающимися положением нитрогрупп в пиразольном цикле. Анализ данных рентгеновской дифракции двух изомерных азоксисоединений (рисунки 73 и 74) [131] показывает, что положение нитрогрупп влияет как на прочность их связи с пиразольным кольцом, так и на прочность связи азоксигруппы с пиразольным кольцом. 3,4-Динитропиразольный цикл почти компланарен с азоксигруппой, в то время как свободные пары электронов у атомов азота цикла и азогруппы пространственно разделены (рисунок 73). В то же время кольцо 3,5-динитропиразола инвертировано относительно плоскости азоксигруппы. Это позволяет осуществлять взаимодействие между орбиталями свободных электронных пар на атомах азота кольца и азоксигруппы (рисунок 74). Отталкивание этих орбиталей, по-видимому, приводит к увеличению длины связи N-N, что, в свою очередь, ослабляет её. [136]

Тем не менее, на основе сравнения температур разложения азоксисоединения **2** и 1,1'-азобис(3,5-динитропиразола) [67] можно заключить, что связь N-N между пиразольным циклом и азогруппой сильнее, чем связь C─N(O).

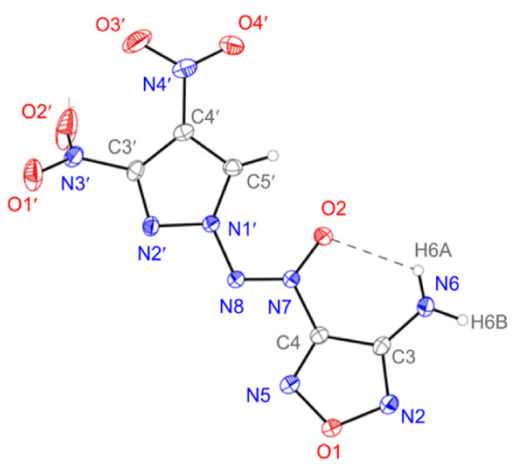


Рисунок 73 – Общий вид 4-[(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]фуразан-3-амина [131]

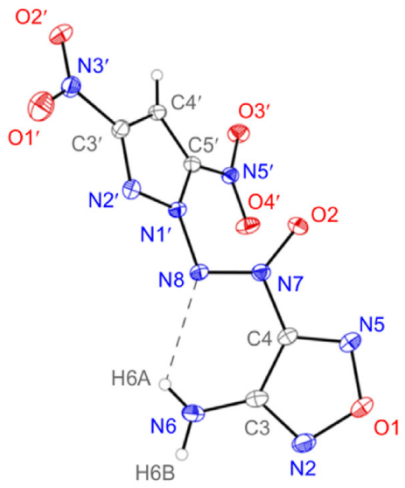


Рисунок 74 – Общий вид 4-[(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]фуразан-3-амина (соединение **1**) [131]

Соединения, содержащие два гетероцикла

Кинетические данные разложения соединения **1**, полученные в различных условиях, приведены на рисунке 75 и в таблице 18. На рисунке также показаны кинетические параметры разложения 3,5-динитропиразола (3,5-DNP) [148], диаминоазоксифуразана (DAAF) в растворе TNT [109] и диаминофуразана в газообразном (DAF_{gas} [161]) и жидком состояниях (DAF_m [162]).

Таблица 18 – Кинетические параметры разложения исследуемых веществ

Соединение	Интервал температур, °C	Агрегатное состояние	Стадия процесса	lg(A, 1/c)	E_a, кДж/моль (ккал/моль)	Коэф. детерминации
1	200-275	ж	Основная (k_{DSC} +k_{MM}+k_{isoTG})	11,39	136,9 (32,7)	0,987
2	180-230	ж	Начальная (k_{N2O}*+k_1+k_{isoTG})	13,27	143,1 (34,2)	0,971
	220-274	ж	1-я основная (1 пик ДСК+k_2)	12,91	153,2 (36,6)	0,997
	295-310	ж	2-я основная (2 пик ДСК)	14,23	179,9 (43,0)	0,882
3	200-256	ж	Начальная (k_{N2O}*+k_1)	12,72	146,3 (35,0)	0,945
	200-277	ж	1-я основная (1 пик ДСК+k_2)	13,18	156,0 (37,3)	0,997
	290-309	ж	2-я основная (2 пик ДСК)	11,30	147,4 (35,2)	0,967

k_{DSC}, k_{N2O} – константы скорости, полученные при неизотермическом разложении, k_{MM}, k_1, k_2– константы скорости, полученные при изотермическом разложении в манометрии, k_{isoTG} – константы скорости, полученные при изотермическом разложении в термогравиметрии, * – разложение в закрытых тиглях на ДСК.

Как показано на рисунке 75, константы скорости разложения соединения **1** близки к константам DAAF и DAF в жидкой фазе, в то время как 3,5-DNP является более стабильным веществом. [135] Константы скорости разложения соединения **1** в неизотермических условиях в разных тиглях (k_{N2O} и k_{DSC}) были рассчитаны с использованием метода Киссинджера (см. стр. 46) [122]. Результаты (k_{DSC}), экстраполированные на более низкие температуры, согласуются с результатами, полученными манометрическим методом (k_{MM}) и изо-ТГ (k_{isoTG}). В широком диапазоне температур от 200°C до 275°C начальная стадия разложения соединения **1** имеет энергию активации 136,9 кДж/моль (32,7 ккал/моль) (рисунок 75). [135] Предполагается, что разложению предшествует транс-цис-изомеризация

азоксигруппы, за которой следует ее отщепление, и оно включает разложение аминофуразанового фрагмента, который становится менее стабильным в расплаве из-за прототропной таутомерии с потерей ароматичности фуразанового кольца [136] (рисунок 77).

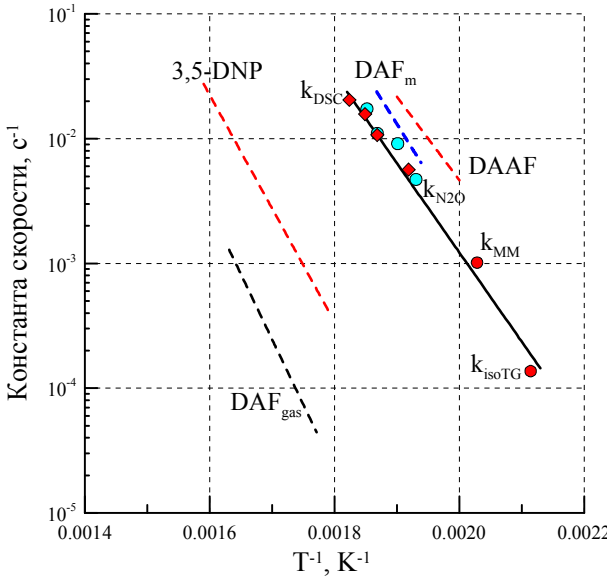


Рисунок 75 – Кинетические параметры разложения соединения **1** в неизотермических условиях в закрытых тиглях (круги, k_{N2O}) и тиглях с отверстием (k_{DSC}, ромбы) в сравнении с данными разложения в изотермических условиях, полученными с использованием методов изо-ТГ (k_{isoTG}) и манометрии (k_{MM}). Пунктирными линиями обозначены кинетические данные разложения DAF$_{gas}$ [161], DAF$_m$ [162], 3,5-DNP [148] и DAAF [109]

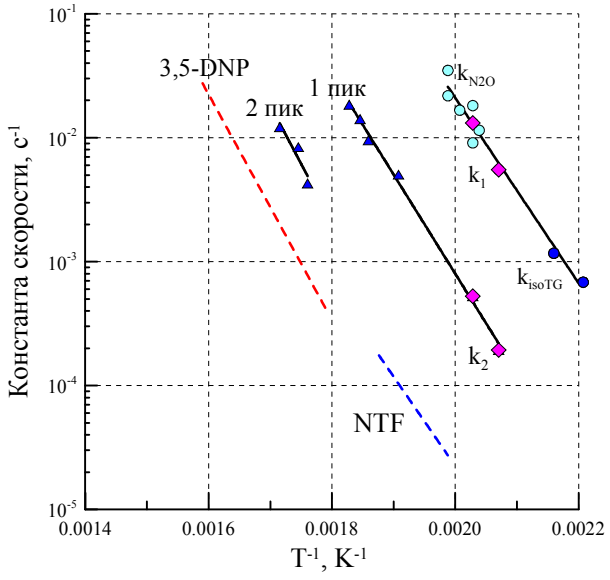


Рисунок 76 – Кинетические параметры разложения соединения **2** в неизотермических условиях в закрытых тиглях (круги, k_{N2O}) и тиглях с отверстием (треугольники, 1-й и 2-й пики) в сравнении с данными разложения в изотермических условиях, полученными с использованием методов изо-ТГ (круги, k_{isoTG}) и манометрии (ромбы, k_1 и k_2). Пунктирными линиями обозначены кинетические данные разложения NTF [163] и 3,5-DNP [148]

Анализ конденсированного остатка продуктов разложения соединения **1** с использованием ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрией выявил присутствие 4-(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)-1,2,5-оксадиазол-3-амина (**1a**, m/z 240, M-N_2O-H) (рисунки 97 и 98). Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что первой стадией разложения соединения **1** является удаление N_2O из молекулы. Относительно низкая энергия активации разложения (136,9 кДж/моль, 32,7 ккал/моль), определенная в широком диапазоне температур от 200°C до 275°C (таблица 18), предполагает, что отщепление N_2O происходит из цис-формы **1**,

которая образуется в результате предварительной изомеризации. Последующие реакции разложения аминофуразана имеют относительно близкие скорости, что приводит к единственному, но широкому пику выделения тепла на кривой ДСК. [136]

Разложение фуразанового цикла происходит по обычному механизму с образованием цианамида и N-окиси нитрила, которая изомеризуется в изоцианат и разлагается на азот и CO. В условиях эксперимента ДСК радикал 3,5-динитропиразола (**1b**) испаряется. Однако в закрытых условиях манометрии он атакует молекулу **1a** через связь C-H, что приводит к образованию 3,5-DNP (m/z 157) и радикала **1a**. В свою очередь, радикал 3,5-DNP и радикал **1a** объединяются, образуя трициклическую структуру (**1c**, m/z 397, M-N_2O+DNP). Когда радикал 3,5-DNP атакует **1a** или 3,5-DNP через связь C─NO_2, он удаляет NO_2 и образует бициклическую (**1d**, m/z 240, M-H, m/z 286, M+$HCOO^-$) и трициклическую структуры (**1e**, m/z 353, M-N_2O+NP+H). Все эти соединения были обнаружены в продуктах разложения с помощью ВЭЖХ [136] (рисунки 97 и 98).

Первичный канал разложения соединения **1** приводит к образованию 2,5 молей газообразных продуктов, включая N_2O, CO и 0,5 N_2. Учитывая частичное присутствие H_2NCN в газообразном состоянии при температуре эксперимента (0,48 моль газообразных продуктов конденсируются при охлаждении), а также образование NO_2 во вторичных реакциях (который далее превращается в N_2O), можно предположить, что согласно механизму разложения (рисунок 77) образуется около 3,5 моль газов. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными манометрии. Цианамид подвергается конденсации с образованием димера и тримера. Присутствие последнего в конденсированных продуктах разложения было подтверждено данными ВЭЖХ (m/z 127, M+H; m/z 172, M+HCOOH) и ИК-спектроскопии (ν NH_2 3482, 3356 $см^{-1}$, δ NH_2 1627 $см^{-1}$ и ν C=N 1684 $см^{-1}$) [136] (рисунок 96).

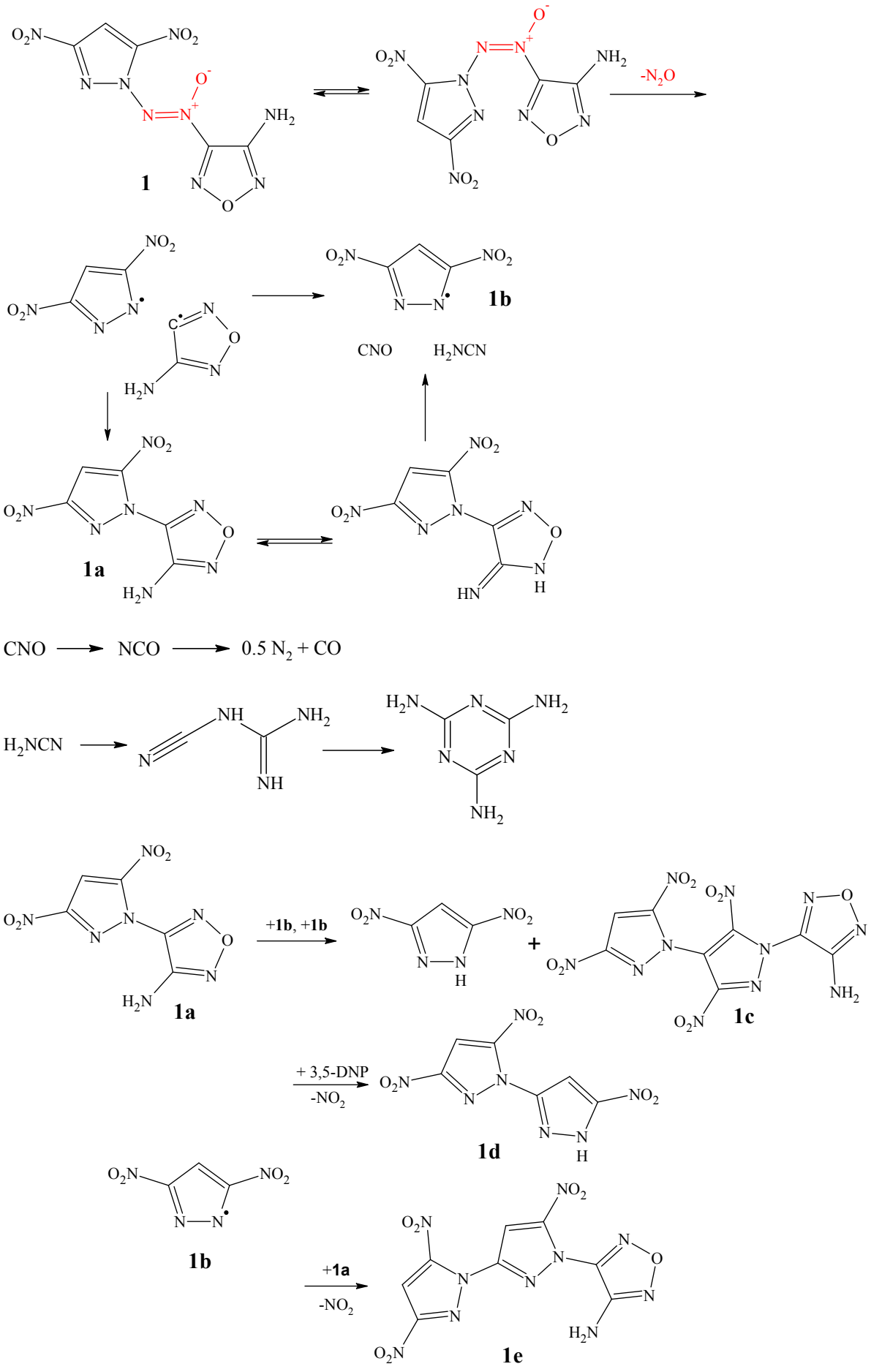


Рисунок 77 – Предполагаемый механизм разложения соединения **1**

Кинетические данные разложения соединения **2**, полученные в различных условиях, приведены на рисунке 76 и в таблице 18. Кроме того, на графике представлены кинетические параметры разложения 3,5-DNP [148] и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)-фуразана (NTF) [163]. Сравнение показывает, что стабильность нитрофуразанового цикла (NTF) и 3,5-динитропиразольного цикла (3,5-DNP) выше, чем у соединения **2**. Следовательно, можно предположить, что эти фрагменты не участвуют в начальной стадии разложения. [135] Расчеты [19] [106] показывают, что замена аминофуразановой группы на нитрофуразановую ослабляет связь между фуразановым циклом и азоксигруппой. Ослабление этой связи в соединении **2** должно было привести к снижению стабильности. Однако данные ДСК для тиглей с отверстием показали, что стабильность соединения **2** практически не изменилась по сравнению с соединением **1**. В то же время разложение соединения **2** на ДСК в закрытых тиглях заметно отличается. Константы скорости разложения соединения **2** в закрытых тиглях (k_{N2O}) и начальные скорости разложения в манометрических (k_1) и изо-ТГ (k_{isoTG}) экспериментах почти на два порядка выше, чем константы скорости, полученные в тиглях с отверстием (1-й пик) и на медленной стадии в манометрических экспериментах (k_2). [135] [136]

Очевидно, что первая стадия разложения включает отщепление N_2O. Закись азота является стабильным соединением [120] [121], поэтому она улетучивается, не взаимодействуя с остальной частью молекулы в тиглях с отверстием. [135] При изучении разложения 3,4-динитропиразола [150] наблюдалось необычное явление: после отщепления NO_2 группы оставшиеся радикальные частицы объединяются в молекулы, что сопровождается низким тепловым эффектом. При этом NO_2 группа остается в газовой фазе. Однако отщепление N_2O от азоксисоединения **2** приводит к образованию 3-(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)-4-нитрофуразана (**2a**) с тепловым эффектом 500 Дж/г (120 кал/г) или более. ВЭЖХ-анализ конденсированного остатка продуктов разложения соединения **2** (рисунки 100 и 101) показал присутствие **2a** (анализирован как продукт гидролиза m/z 241, $M-N_2O-H-NO_2+OH$). [136]

Незначительный или отсутствующий тепловой эффект отщепления N_2O в тиглях с отверстием можно объяснить тем, что экзотермический эффект разложения компенсируется эндотермическим испарением образовавшихся

радикалов 3,5-DNP и нитрофуразана. Оба гетероцикла летучи, и наличие радикальных центров дополнительно увеличивает их летучесть. В закрытых условиях экспериментов ДСК тепловой эффект усиливается за счет взаимодействия радикальных частиц внутри тигля (и их частичного разложения). Между тем, тепловой эффект при более высоких температурах, наблюдаемый тиглях с отверстием, а также в виде второго пика в закрытых тиглях, в основном обусловлен разложением **2a**, продукта взаимодействия этих радикалов [136].

Учитывая, что на первом этапе выделяется более 1 моля газообразных продуктов, можно предположить, что частично или полностью отщепление N_2O приводит к образованию радикалов 3,5-DNP и нитрофуразана. Именно разложение последнего соединения увеличивает количество газообразных продуктов на первой быстрой стадии процесса.

Разложение бис-гетероцикла **2a** при температуре первого пика в открытых тиглях или при температуре второго пика в закрытых тиглях начинается с распада нитрофуразана на газообразные продукты, в то время как радикал 3,5-DNP образует различные олигомерные цепи, которые обнаруживаются методом ВЭЖХ-анализа конденсированного остатка (рисунки 100 и 101). В закрытых условиях стеклянного манометра радикал 3,5-динитропиразола атакует молекулу **2a** по связи C–H с образованием 3,5-DNP (m/z 157) и радикала **2a**. В свою очередь, радикал 3,5-DNP (**1b**) и радикал **2a** образуют трициклическую структуру (**2b**, m/z 427, M-N_2O+DNP). Атака радикала 3,5-DNP на **2a** через связь C–NO_2 вытесняет NO_2 и также приводит к образованию трициклической структуры (**2c**, m/z 381, M-N_2O+NP-H). Олигомерные производные 3,5-DNP разлагаются в тиглях с отверстием на второй стадии [136] (рисунок 78).

Согласно рисунку 78, отщепление N_2O и последующее разложение нитрофуразанового фрагмента (NO, 2CO, N_2) привело к образованию 5 молей газов, что хорошо согласуется с манометрическим экспериментом. Однако взаимодействие между радикалом 3,5-DNP (**1b**) и промежуточно образующимся **2a** приводит к выделению NO_2, который затем превращается в NO при реакции с CO и NCO. Таким образом, можно ожидать образования более 6 молей газообразных продуктов.

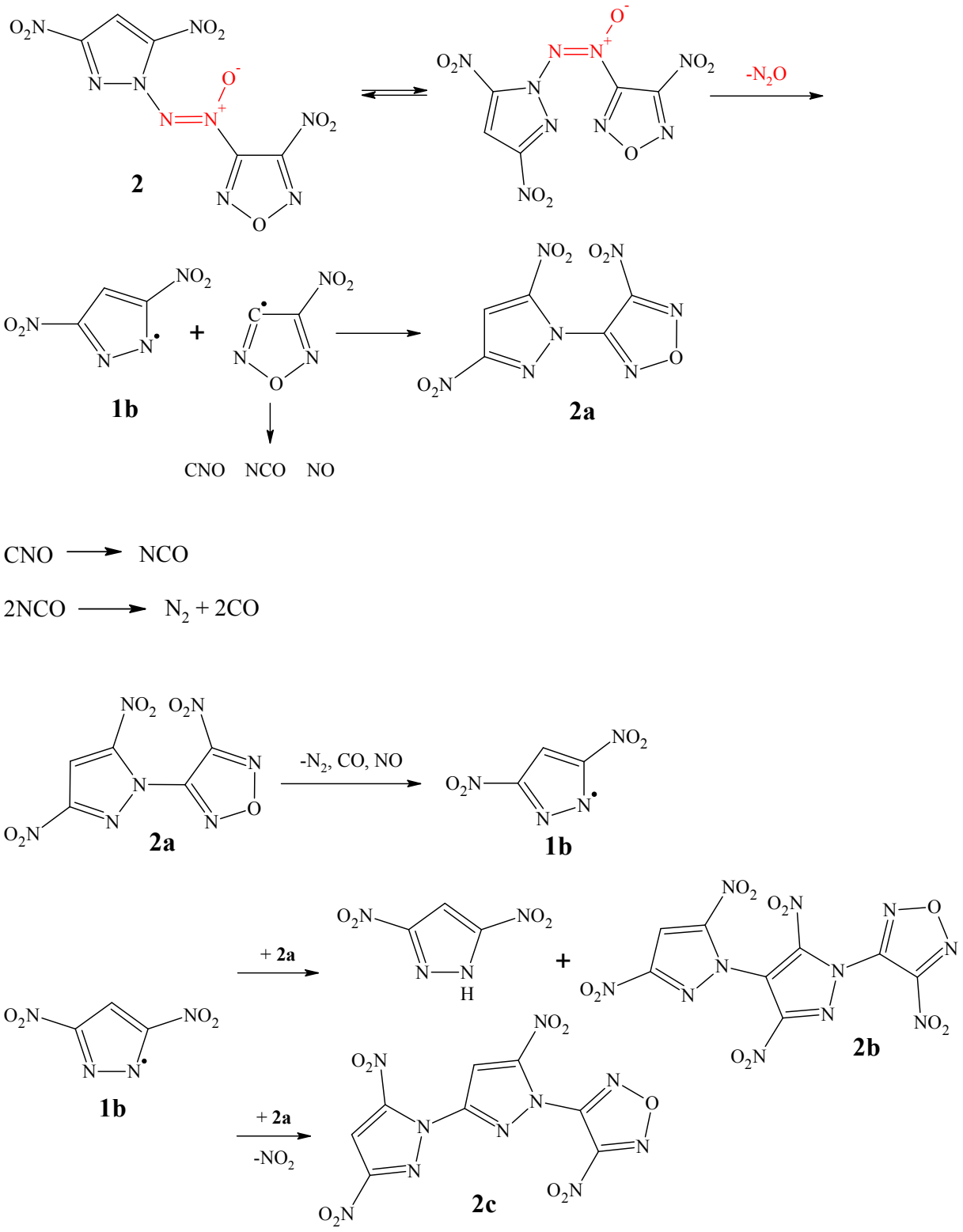


Рисунок 78 – Предполагаемый механизм разложения соединения **2**

Следует отметить, что замена аминофуразанового фрагмента на более электроотрицательный нитрофуразановый фрагмент привела к снижению стабильности азоксисоединения **2**. Более того, это снижение можно наблюдать только в экспериментах, проводимых в закрытых условиях. [136]

Кинетические данные для соединения **3**, полученные в различных условиях, показаны на рисунке 79 и в таблице 18. Кроме того, на графике представлены кинетические параметры для первой и второй стадий разложения 3,4-DNP [150], DAAF [109] и NTF [163].

Стабильность 3,4-DNP значительно ниже, чем у его 3,5-изомера. В результате константы скорости первой стадии разложения соединения **3** в открытых тиглях, а также второй медленной стадии в манометрии (k_2) совпадают с константами скорости отщепления первой нитрогруппы от 3,4-DNP [150]. Следовательно, эта стадия включает как разложение нитрофуразанового цикла, так и удаление одной нитрогруппы из динитропиразольного фрагмента. [135] Манометрическая быстрая стадия (k_1) и константы скорости, полученные в закрытых тиглях (k_{N2O}), характеризуют отщепление азоксигруппы из цис-формы **3**. Аналогично предыдущему случаю, присутствие 3-(3,4-динитро-1-пиразол-1-ил)-4-нитрофуразана (**3b**, m/z 271, M-N_2O) было выявлено методом ВЭЖХ-анализа конденсированного остатка продуктов разложения соединения **3** [136] (рисунки 80, 103 и 104).

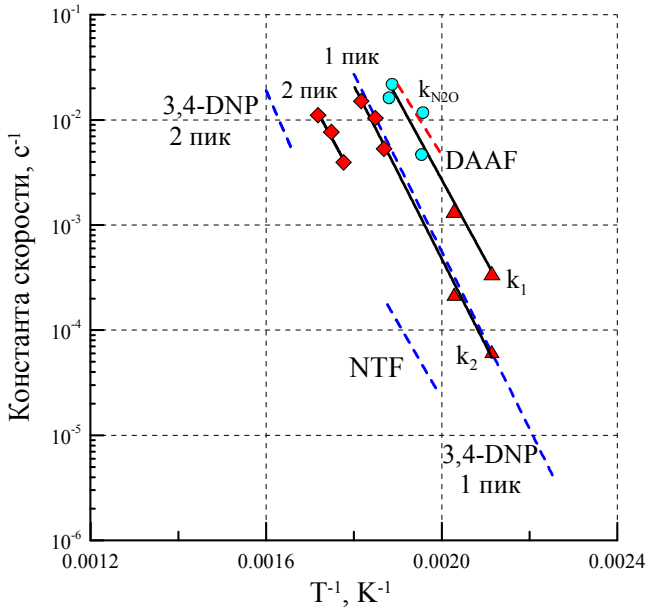


Рисунок 79 – Сравнение кинетических параметров разложения соединения **3** в неизотермических условиях (ДСК) в закрытых тиглях (круги, k_{N2O}) и тиглях с отверстием (ромбы, пик 1 и пик 2) с данными разложения в изотермических условиях манометрического метода (треугольники, k_1 и k_2). Пунктирными линиями обозначены кинетические данные разложения 3,4-DNP [150] (пик 1 и пик 2), NTF [163] и DAAF [109]

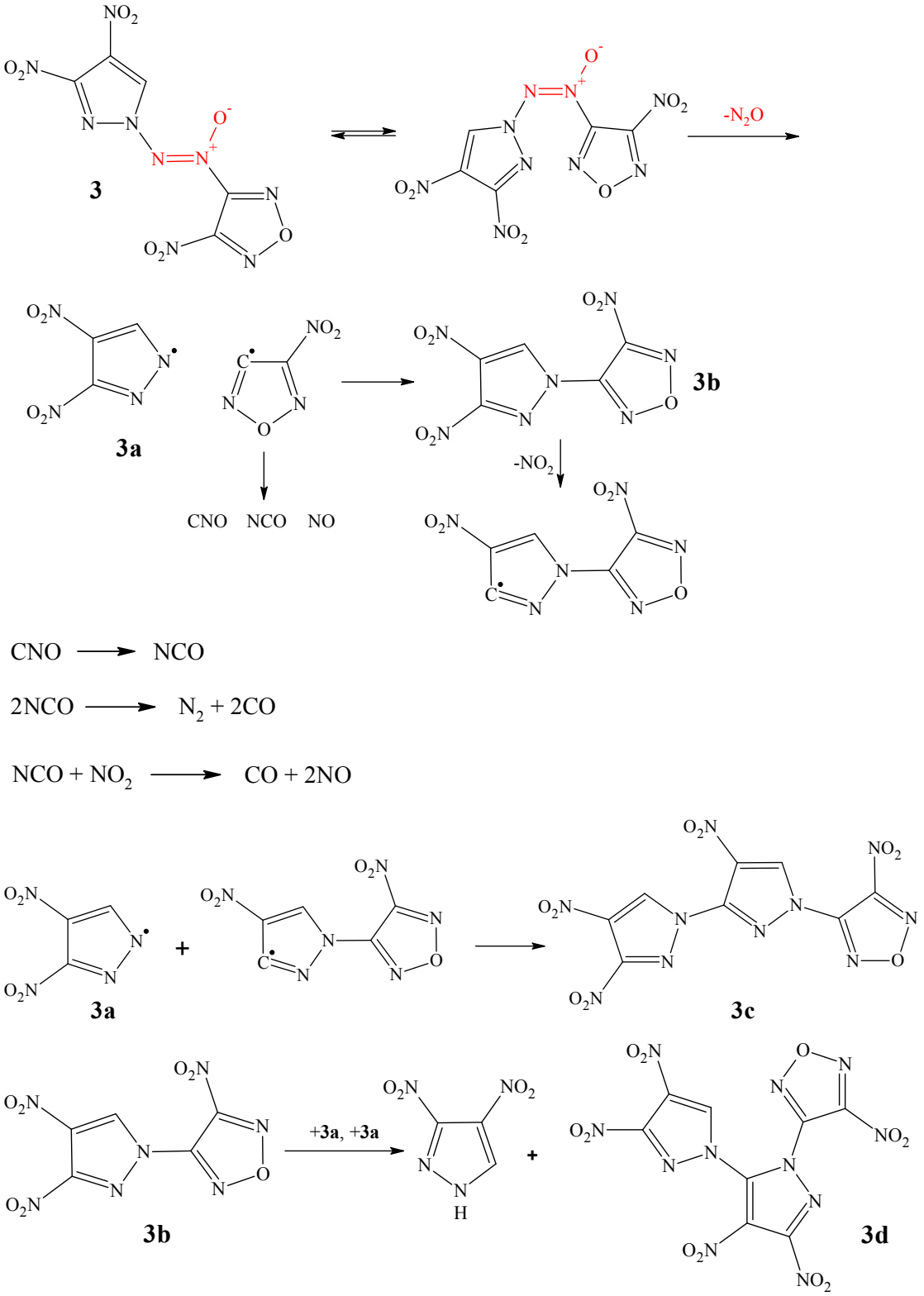


Рисунок 80 – Предполагаемый механизм разложения соединения **3**

Отщепление N_2O сопровождается разложением нитрофуразанового радикала, что увеличивает количество газообразных продуктов, выделяющихся на быстрой стадии. В условиях закрытого манометра 3,4-динитропиразольный радикал **3a** атакует молекулу **3b** по связи C-H, в результате чего образуется 3,4-DNP (m/z 157) и

радикал **3b**. Затем радикал 3,4-DNP присоединяется к радикалу **3b**, образуя трициклическую структуру 3,4,4',5'-тетранитро-2'-(4-нитрофуразанил)-2'H-1,3'-бипиразол (**3d**, m/z 427, M-N_2O+DNP) (рисунки 103 и 104). В отличие от соединения **2**, разложение **3b** начинается с отщепления нитрогруппы от 3,4-динитропиразольного фрагмента. Это происходит на первом этапе в открытых тиглях или на втором этапе в закрытых тиглях. Радикалы, образованные из молекулы **3b**, взаимодействуют с радикалом 3,4-DNP **3a**, что приводит к образованию трициклического соединения 3,4,4'-тринитро-1'-(4-нитро-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-1'H-1,3'-бипиразола (**3c**, m/z 381, M-N_2O-NO_2-H + DNP). Полученные олигомерные производные 3,4-DNP разлагаются в тиглях с отверстием на второй стадии. [136]

В отличие от соединения **2**, соединение **3** образует больше газов на первой быстрой стадии разложения. Это, скорее всего, указывает на меньшую долю образования на этой стадии промежуточного соединения 3,4-динитропиразолилнитрофуразана **3b**, дальнейшее разложение которого приводит к образованию только конденсированных продуктов, и при его образовании выделяется только одна молекула N_2O. [136]

Образование радикалов при отщеплении N_2O от соединений **1**, **2** и **3**, обнаруженное по низкому тепловому эффекту 1 стадии разложения соединений **2** и **3** в тиглях с отверстиями, а также по продуктам разложения на ВЭЖХ-МС, может говорить об отсутствии согласованного механизма разложения данных соединений.

Тетрациклические азоксисоединения

Константы скорости разложения соединений **4** и **5**, полученные различными методами, представлены на рисунках 81 и 82 и в таблице 19. Следует отметить, что кинетические параметры, полученные из температур второго и третьего пиков на кривой ДСК соединения **4**, следует рассматривать как приблизительные оценки из-за возможного перекрытия пиков. Константа k_2, полученная из данных изо-ТГ, оказалась заниженной, по-видимому, из-за влияния третьей стадии разложения, и не показана на рисунке 81. Также на графиках представлены кинетические данные для первой и второй стадий разложения 3,4-динитропиразола [150], 3,5-динитропиразола [148] и диаминоазофуразана (DAAzF) [78].

Таблица 19 – Кинетические параметры разложения исследуемых веществ

Соединение	Интервал температур, °С	Агрегатное состояние	Стадия процесса	*lg(A,* 1/с*)*	E_a, кДж/моль (ккал/моль)	Коэф. детерминации
4	210-230	тв	Начальная (тв. фаза) (k_1+k_{isoTGA})	13,02	147,5 (35,3)	0,999
	221-252	ж	Начальная (ж. фаза) (k_{N2O}*)	11,26	128,5 (30,7)	0,892
	220-278	ж	1-я основная (1 пик ДСК+k_2)	15,22	177,5 (42,4)	0,995
	318-344	ж	2-я основная (2 пик ДСК)	10,82	149,0 (35,6)	0,988
	390-411	ж	3-я основная (3 пик ДСК)	15,06	219,7 (52,5)	0,972
5	206-244	ж	Начальная (k_{N2O}*+$k_{1+}k_{1isoTGA}$)	11,65	129,4 (30,9)	0,978
	210-295	ж	Основная (k_{DSC}+k_2+$k_{2isoTGA}$)	10,31	131,3 (31,4)	0,998

k_{DSC}, k_{N2O} – константы скорости, полученные при неизотермическом разложении, k_{MM}, k_1, k_2– константы скорости, полученные при изотермическом разложении в манометрии, k_{isoTG} – константы скорости, полученные при изотермическом разложении в термогравиметрии, * – разложение в закрытых тиглях на ДСК.

Результаты рентгенодифракционного анализа соединения **4** указывают [133], что из связей C–N, связывающих азо- и азоксигруппы с фуразановыми и динитропиразольными циклами, связь C–N(O) является самой длинной и, следовательно, самой слабой связью. Очевидно, что разложение обоих азосоединений с последующим выделением N_2O начинается с разрыва этой связи. [149] Это предположение дополнительно подтверждается выделением приблизительно двух молей газов на начальной стадии быстрого разложения соединения **4**, а также потерей массы на этой стадии разложения в изо-ТГ, сопоставимой с потерей двух молекул N_2O. [136]

Кинетические параметры разложения соединения **4** в закрытых тиглях (k_{N2O}) не совпадают с константами скорости быстрой стадии разложения в манометрии и изо-ТГ (k_1 и $k_{iso\text{-}TG}$, рисунок 81). Это расхождение можно объяснить тем, что в последних случаях разложение происходит в твердой фазе до температуры плавления, тогда как в экспериментах ДСК пик плавления появляется раньше первого пика выделения тепла. [136]

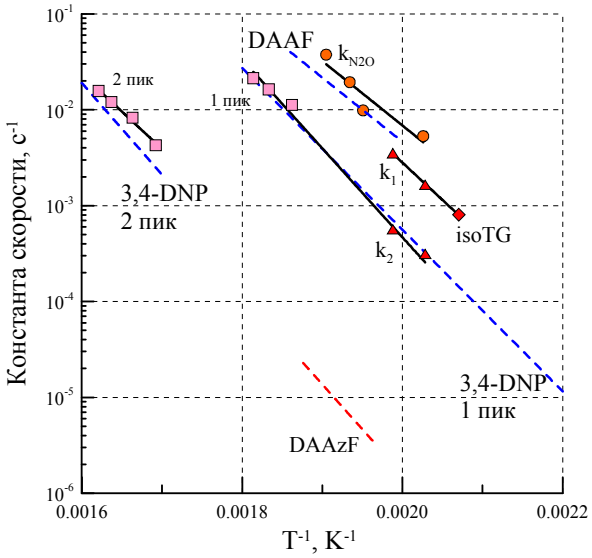


Рисунок 81 – Сравнение кинетических параметров разложения соединения **4** в неизотермических условиях (ДСК) в закрытых тиглях (круги, k_{N2O}) и тиглях с отверстием (квадраты, 1 пик и 2 пик) с данными разложения в изотермических условиях в манометрическом методе (треугольники, k_1 и k_2) и изо-ТГ (ромб). Пунктирной линией показаны кинетические данные разложения 3,4-DNP [150] (1 пик и 2 пик), DAAF [109] и DAAzF [78]

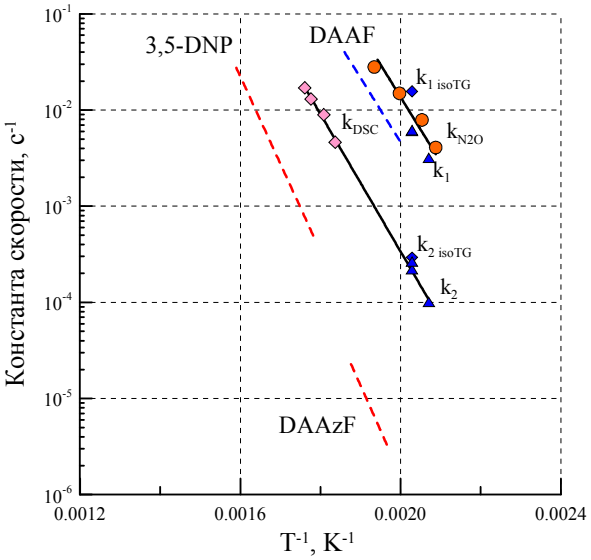


Рисунок 82 – Сравнение кинетических параметров разложения соединения **5** в неизотермических условиях (ДСК) в закрытых тиглях (круги, k_{N2O}) и тиглях с отверстием (ромбы, k_{DSC}) с данными разложения в изотермических условиях в манометрическом методе (треугольники, k_2) и изо-ТГ (ромбы, $k_{1\ isoTG}$ и $k_{2\ isoTG}$). Пунктирной линией показаны кинетические данные разложения 3,5-DNP [148], DAAF [109] и DAAzF [78]

В отличие от биядерных 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, который немедленно приводит к образованию 3,3’-диазен-1,2-диилбис[4-(3,4-динитро-1Н-пиразол-1-ил)фуразана] (**4a**), либо высокой реакционной способностью радикала азофуразана, который быстро реагирует с радикалом 3,4-динитропиразола. В любом случае, ВЭЖХ-анализ конденсированного остатка (рисунки 107 и 108) на начальных стадиях разложения соединения **4** выявил присутствие значительных количеств **4a** (m/z 479, M-2N_2O+H; m/z 958, 2(M-2N_2O+H)). Доказательством образования радикала служит второй основной промежуточный продукт, 1’-(4-{[4-(3,4-динитро-1Н-пиразол-1-ил)-1,2,5-оксадиазол-3-ил]диазенил}-1,2,5-оксадиазол-3-ил)-3,3’,4-тринитро-1’Н-1,4’-бипиразол (**4b**, m/z 590, M-2N_2O+MNP+H; m/z 1178, 2(M-2N_2O+MNP+H)), который образуется в результате атаки радикала 3,4-динитропиразола **3a** на молекулу **4** через связь C–NO_2 (рисунок 83). [136]

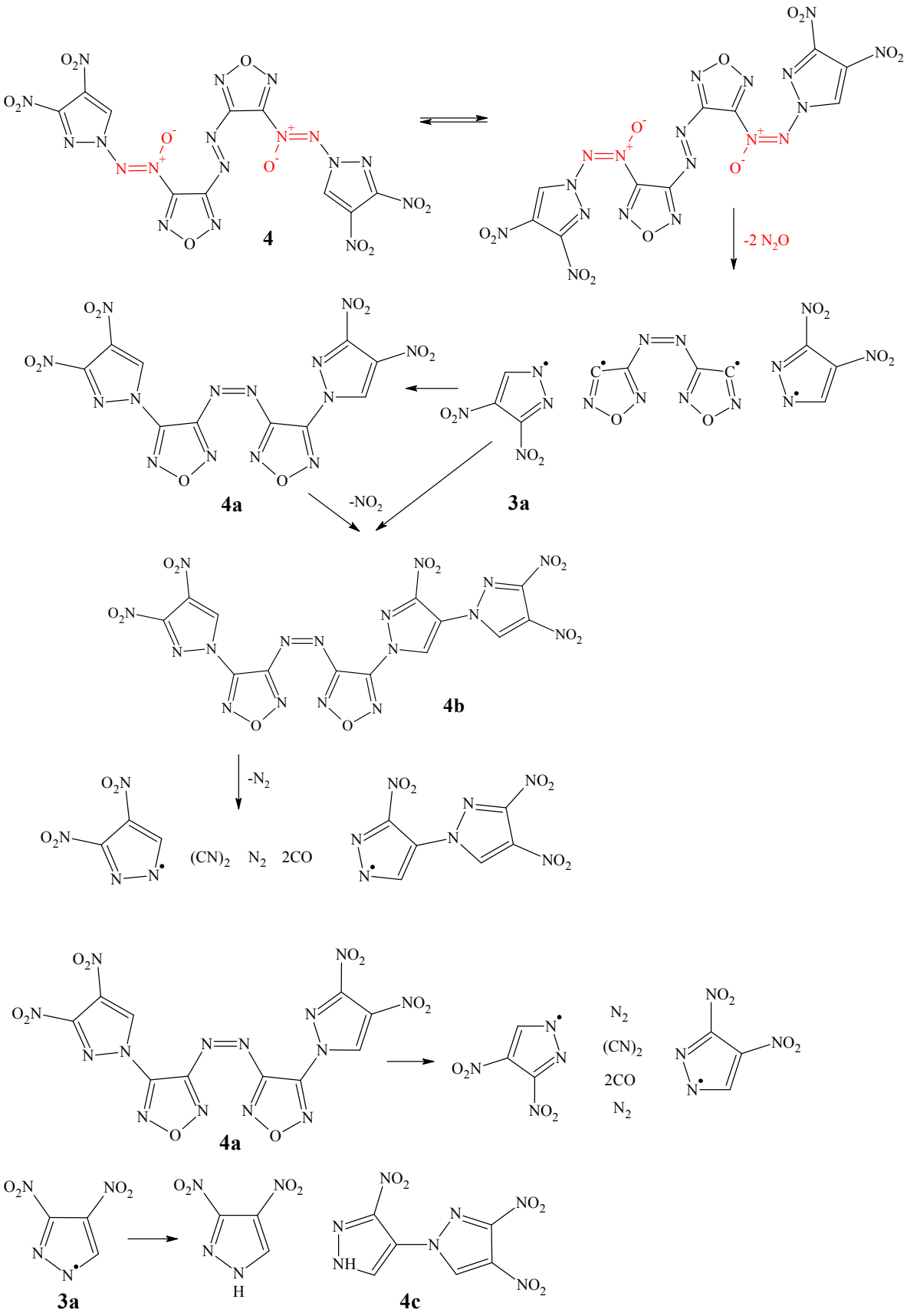


Рисунок 83 – Предполагаемый механизм разложения соединения **4**

Кинетические параметры первой стадии процесса разложения соединения **4** в тиглях с отверстием (пик 1) согласуются с константами скорости более медленной стадии, наблюдаемыми в манометрии (k_2, рисунок 81). Эти параметры также сопоставимы с начальной стадией разложения 3,4-динитропиразола [150]. Можно предположить, что на этой стадии нитрогруппа отщепляется от динитропиразольного кольца. Этот процесс может также включать атаку радикала на связь C–NO_2, как описано выше. Радикалы, образующиеся при отщеплении нитрогруппы от динитропиразольного кольца, взаимодействуют, образуя олигомерные структуры. Как показано на примере разложения 3,4-DNP [150], этот этап практически не сопровождается выделением тепла, поскольку образующиеся радикалы не взаимодействуют с NO_2. В данном случае, однако, похоже, что взаимодействие происходит с продуктами разложения радикала азофуразана (CN, NCO, CO). Это подтверждается тем фактом, что NO_2 отсутствует в манометрических экспериментах. [136]

Рассчитанные константы скорости для второго пика разложения соединения **4** в тиглях с отверстием находятся в тесном соответствии с константами скорости для второй стадии разложения 3,4-динитропиразола [150] и согласуются с константами скорости разложения диаминоазофуразана (DAAzF). Последний характеризует разрыв связи между азогруппой и фуразановым циклом [78]. Однако, согласно [90], введение электроноакцепторных заместителей в азофуразан значительно снижает его стабильность. По-видимому, отщепление N_2 от промежуточных азосоединений происходит одновременно с отщеплением первой нитрогруппы от динитропиразола (1 пик, k_2, рисунок 81). Поскольку анализ методом ВЭЖХ конденсированного остатка продуктов разложения соединения **4** показывает только производные пиразола – 3,4-нитропиразол (m/z 157, M-H), нитропиразол (m/z 113, M) и 3,3’,4-тринитро-1’H-1,4’-бипиразол (**4c**, m/z 268, M-H), можно предположить, что радикалы фуразана разлагаются после удаления азогруппы. В этом случае, согласно рисунку 83, после разложения в манометре ожидается выделение 8 молей газообразных продуктов ($2N_2O$, $2N_2$, 2CO, $(CN)_2$, NO_2). Это хорошо согласуется с экспериментальными данными (7,7 моль). [136]

При повышенных температурах оставшиеся нитрогруппы пиразольных колец в олигомерных структурах отщепляются (пик 2, рисунок 81). По всей

видимости, третий пик, наблюдаемый на кривых ДСК для соединения **4**, является результатом разложения промежуточных конденсированных циклов.

Переход от соединения **4**, содержащего фрагменты 3,4-DNP, к соединению **5**, основанному на 3,5-DNP, привел к исчезновению многостадийного разложения. Однако стадия отщепления N_2O, обнаруженная в закрытых тиглях с помощью ДСК и изо-ТГ (k_{N2O} и k_{isoTG}, рисунок 82), практически не изменилась. [149] После отщепления азоксигруппы анализ ВЭЖХ (рисунки 111 и 112) на ранних стадиях разложения соединения **5** показывает присутствие значительных количеств **5a** (m/z 479, M-2N_2O+H) [136] (рисунок 84).

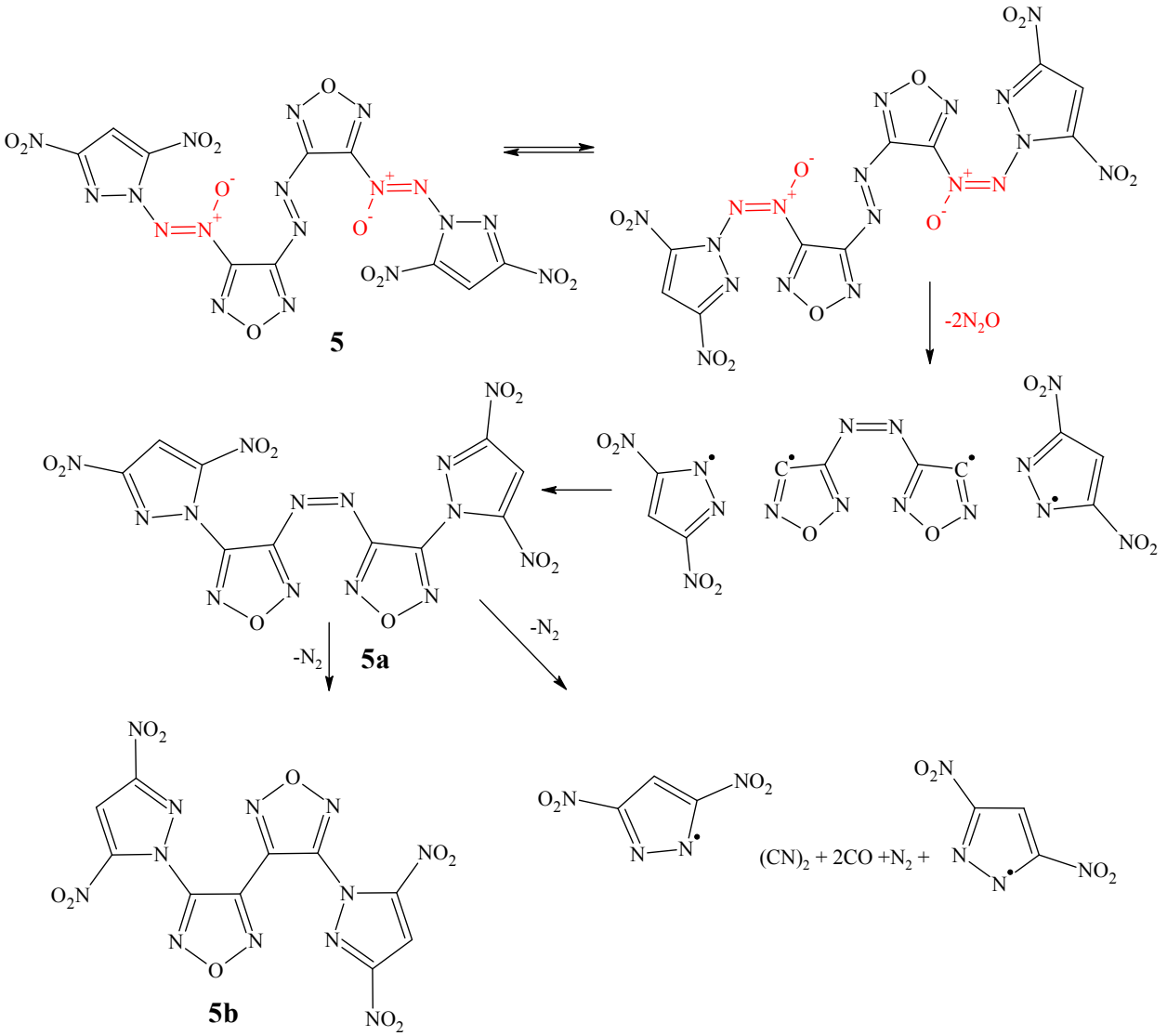


Рисунок 84 – Предполагаемый механизм разложения соединения **5**

Как показано на рисунке 82, 3,5-динитропиразол разлагается при значительно более высокой температуре, чем соединение **5**. Более низкая

стабильность 3,4-DNP по сравнению с изомером 3,5-DNP объясняется стерическими причинами, связанными с соседним положением нитрогрупп. [149] Азогруппа, окруженная фрагментами аминофуразана (DAAzF), также демонстрирует высокую стабильность (рисунок 82). Однако введение электроноакцепторного динитропиразола должно значительно снизить стабильность соединения **5a**. Было показано, что разложение динитроазофуразана происходит при значительно более низких температурах, чем разложение DAAzF [90]. Следовательно, последующая стадия разложения соединения **5a**, которая четко наблюдалась как основной пик в экспериментах ДСК в тиглях с отверстием и как вторая стадия манометрических и изо-ТГ экспериментов (ДСК, k_2 и k_{2isoTG}, рисунок 82), – это потеря азогруппы. Образовавшиеся радикалы могут взаимодействовать друг с другом, о чем свидетельствует второй основной промежуточный продукт, 4,4’-бис(3,5-динитро-1H-пиразол-1-ил)-3,3’-бифуразан (**5b**, m/z 495, M-2N_2O-N_2+HCOO), обнаруженный в конденсированных продуктах разложения (рисунок 84). Одновременно радикалы фуразана разлагаются на газообразные продукты $(CN)_2$,CO и N_2. Оставшиеся радикалы 3,5-динитропиразола, предположительно, атакуют другие промежуточные продукты, содержащие нитропиразольные фрагменты, что приводит к удалению нитрогруппы или отщеплению атома водорода. В последнем случае образуется 3,5-динитропиразол, который обнаруживается в продуктах разложения методом ВЭЖХ (рисунки 111 и 112). ИК спектры этих продуктов показывают наличие сильных полос, соответствующих нитрогруппам (рисунок 109). В продукте разложения соединения **5** появляется новый пик при 1752 $см^{-1}$, указывающий на образование продуктов окисления гетероцикла. [136]

4.1.2. Азобис(динитропиразолы)

Константы скорости разложения 3,4-DNPAz при различных условиях приведены в таблицах 9 и 11. Полученные кинетические параметры и зависимости приведены в таблице 20 и показаны на рисунке 85.

Для сравнения на рисунке 85 представлены параметры разложения 3,4-DNP [150] и исходного вещества 1,3,4-ADNP [141]. Как показывает сравнение, скорость

разложения 3,4-DNPAz почти в десять раз ниже скорости отщепления первой нитрогруппы из 3,4-DNP. По-видимому, введение атома азота в качестве заместителя в 1 положение пиразольного кольца приводит к повышению стабильности 3,4-DNP. Действительно, скорость разложения 3,4-DNPAz практически совпадает с начальной скоростью разложения исходного аминопроизводного 1,3,4-ADNP [141]. Отличительной особенностью разложения 3,4-DNPAz является согласованность кинетических данных, полученных в расплаве и при температурах ниже точки плавления (220 и 190 °C), что, скорее всего, связано с частичным плавлением вещества в процессе разложения. [138]

Таблица 20 – Кинетические данные разложения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz

Соединение	Температурный интервал, °C	Агрегатное состояние	Метод	lg A	E_a, кДж/моль (ккал/моль)	Коэф. детерминации
3,4-DNPAz	190-240	тв+ж	М	11,30	149,4 (35,7)	0,972
	305-329	ж	ДСК	10,21	138,5 (33,1)	0,863
	190-329	тв+ж	М+ДСК	10,67	143,5 (34,3)	0,995
	439-639	ж	Г	13,83	165,1 (39,5)	0,995
3,5-DNPAz	190-220	тв	М(k_{azo})	11,09	134,6 (32,2)	0,999
	190-220	тв	М(k_s)	10,26	144,5 (34,5)	0,999
	190-220	ж	М(k_m)	18,33	197,0 (47,1)	0,985
	219-261	ж	ДСК(k_{liq})	11,22	131,5 (31,4)	0,997
	245-261	тв+ж	ДСК	16,56	185,6 (44,4)	0,941

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

Константы скорости разложения 3,5-DNPAz приведены в таблицах 9 и 11. Полученные кинетические параметры и зависимости приведены на рисунке 86 и в таблице 20. На рисунке также представлены литературные данные по разложению 3,5-DNP [148] и 1,3,5-ADNP [141].

Хотя расчеты [70] предполагают, что 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 85). Кинетика последующего более медленного процесса (k_s) хорошо согласуется с кинетикой разложения 3,5-DNPAz на второй стадии (2 пик), которая определяется отщеплением нитрогруппы. Эта кинетика также близка к кинетическим данным для разложения 3,5-DNP [148]

и 1,3,5-ADNP [141]. Таким образом, 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. [138]

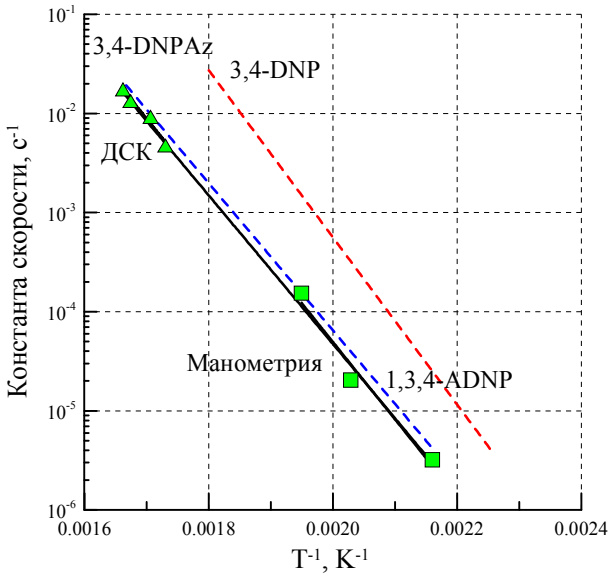


Рисунок 85 – Сравнение констант скорости разложения 3,4-DNPAz, полученных в изотермических условиях (зеленые квадраты, манометрия) и неизотермических условиях (зеленые треугольники, ДСК). Красная пунктирная линия представляет 3,4-DNP [150], а синяя пунктирная линия представляет 1,3,4-ADNP [141]

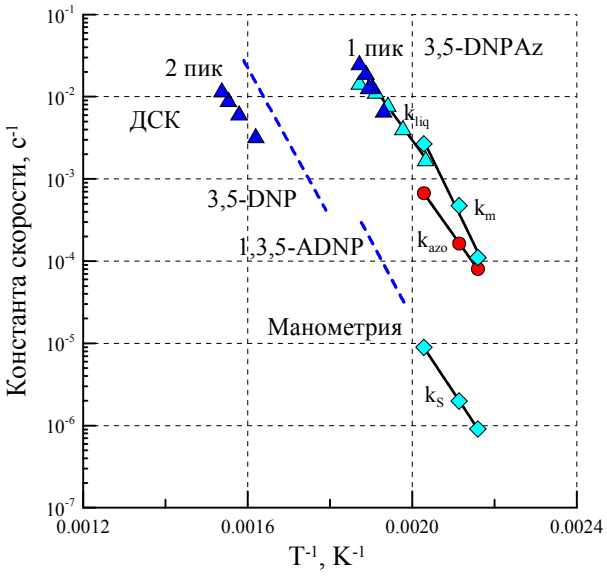


Рисунок 86 – Сравнение констант скоростей разложения 3,5-DNPAz, полученных в изотермических (голубые ромбы, k_s и k_m; красные точки, k_{azo}) и неизотермических условиях (синие треугольники, пик 1 и пик 2; голубые треугольники, k_{liq}). Синей пунктирной линией показаны кинетические данные разложения 3,5-DNP [148] и 1,3,5-ADNP [141]

Чтобы доказать, что ускорение разложения вызвано частичным плавлением, константы скорости разложения 3,5-DNPAz были получены в расплаве низкоплавкого 3,4-DNP с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Как показано на рисунке 86, константы скорости стадии ускорения (k_m) указывают на относительно высокую энергию активации 197,0 кДж/моль (47,1 ккал/моль) и совпадают с константами скорости разложения 3,5-DNPAz в расплаве (k_{liq}) при высоких скоростях нагрева. Наиболее вероятно, что доля расплавленного вещества изменяется в зависимости от скорости нагрева, что приводит к высокой наблюдаемой энергии активации. Несмотря на сложность процесса разложения, константы, полученные в неизотермических условиях (1 пик), практически идентичны константам разложения 3,5 DNPAz в жидкой фазе (k_{liq}). Разложение 3,5-

DNPAz в растворе 3,4-DNP происходит со значительно меньшей энергией активации (131,5 кДж/моль, 31,4 ккал/моль), что сопоставимо с энергией, необходимой для отщепления азогруппы (134,6 кДж/моль, 32,2 ккал/моль). Эти два процесса протекают с одинаковой скоростью и, по-видимому, представляют собой одностадийный процесс в условиях ДСК. [138]

Энергии активации разложения 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz (145 кДж/моль и 135 кДж/моль или 34,7 ккал/моль и 32,3 ккал/моль, соответственно) близки к энергиям активации транс-цис изомеризации азо- и азоксисоединений.

Более низкая стабильность 3,5-DNPAz (рисунок 64) по сравнению с 3,4-DNPAz, скорее всего, обусловлена близким расположением электроноакцепторной NO_2 группы к связи N-N между гетероциклом и азогруппой в молекуле 3,5-DNPAz. При переходе в цис-форму длина этой связи в обоих изомерах, согласно геометрии молекул, рассчитанной на уровне теории B3LYP/6-311++G**, значительно возрастает, причем наибольшее удлинение наблюдается у изомера 3,5-DNPAz. [138]

Таким образом, можно полагать, что изомеризация исследованных азосоединений из транс- в цис-форму предваряет разрушение молекул (рисунок 87).

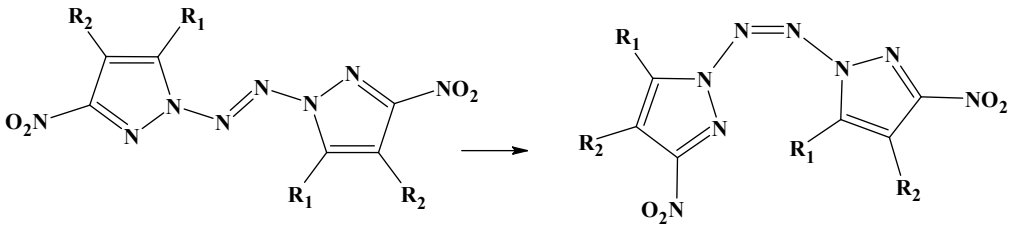


Рисунок 87 – Транс-цис изомеризация 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz

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. Более длинная и, следовательно, более слабая связь разрывается первой и при отщеплении азогруппы согласованный механизм не реализуется. [138] Тем не менее, в продуктах разложения 3,4-DNPAz с помощью ВЭЖХ-МС (рисунки 118 и 119) был обнаружен бис(3,4-динитропиразол) (**2a**, m/z = 313, $[M-H]^-$), который мог бы образоваться в результате согласованного механизма.

Однако, по всей видимости, это результат последующего взаимодействия образовавшихся после отщепления азогруппы радикалов 3,4-динитропиразола (**1a**), поскольку и сам 3,4-динитропиразол был зафиксирован в продуктах разложения (**3a**, m/z = 157, $[M-H]^-$) и были найдены другие соединения, которые образовал этот радикал (рисунок 88). Радикал **1a** стремится отщепить атом водорода от соседних молекул и образовать нейтральную молекулу 3,4-динитропиразола. Скорее всего, отщепление водорода происходит от соседней частицы **1a**, которая после этого распадается на O_2NCN и полимер. В свою очередь, O_2NCN превращается в изоцианат NCO и оксид азота NO. Одновременно идет отщепление одной из нитрогрупп от 3,4-динитропиразольных фрагментов соединения **2a** и **3a.** Взаимодействие NO_2 и NCO приводит к образованию NO и CO_2. Это подтверждается большим количеством газообразных продуктов (>5 моль/моль) на первой стадии разложения (ТГА и манометрия). [138]

При взаимодействии радикала **1a** и радикала, образованного при отщеплении нитрогруппы от **2a,** происходит образование трех- (**4a)** и четырехциклических (**5a**) производных, которые были также обнаружены с помощью ВЭЖХ-МС (**4a**, m/z = 424, $[M-H]^-$; **5a**, m/z = 581, $[M+HCOO]^-$). В свою очередь взаимодействие 3,4-динитропразола **3a** с радикалами **1a** приводит к получению олигомерных структур **6a-8a** (**6a**, m/z = 268, $[M-H]^-$; **7a**, m/z = 379, $[M-H]^-$; **8a**, m/z = 490, $[M-H]^-$) (рисунок 88). Кроме того, среди продуктов разложения 3,4-DNPAz зафиксированы соединения m/z = 563, 608, 647, 676, 692, 719, структура которых не была расшифрована. [138]

В отличие от 3,4-DNPAz, основным продуктом разложения 3,5-DNPAz является 3,5-динитропиразол (**3b**, m/z = 157, $[M-H]^-$) (рисунки 120 и 121). Это обусловлено его значительно большей стабильностью по сравнению с 3,4-DNP. Так же как и в случае 3,4-DNPAz обнаружен продукт взаимодействия образовавшихся после отщепления азогруппы радикалов **1b** – соединение бис(3,5-динитропиразола) (**2b**, m/z = 313, $[M-H]^-$). Среди продуктов его взаимодействия с радикалами **1b** обнаружено только трициклическое соединение (**4b**, m/z = 424, $[M-H]^-$) (рисунок 89).

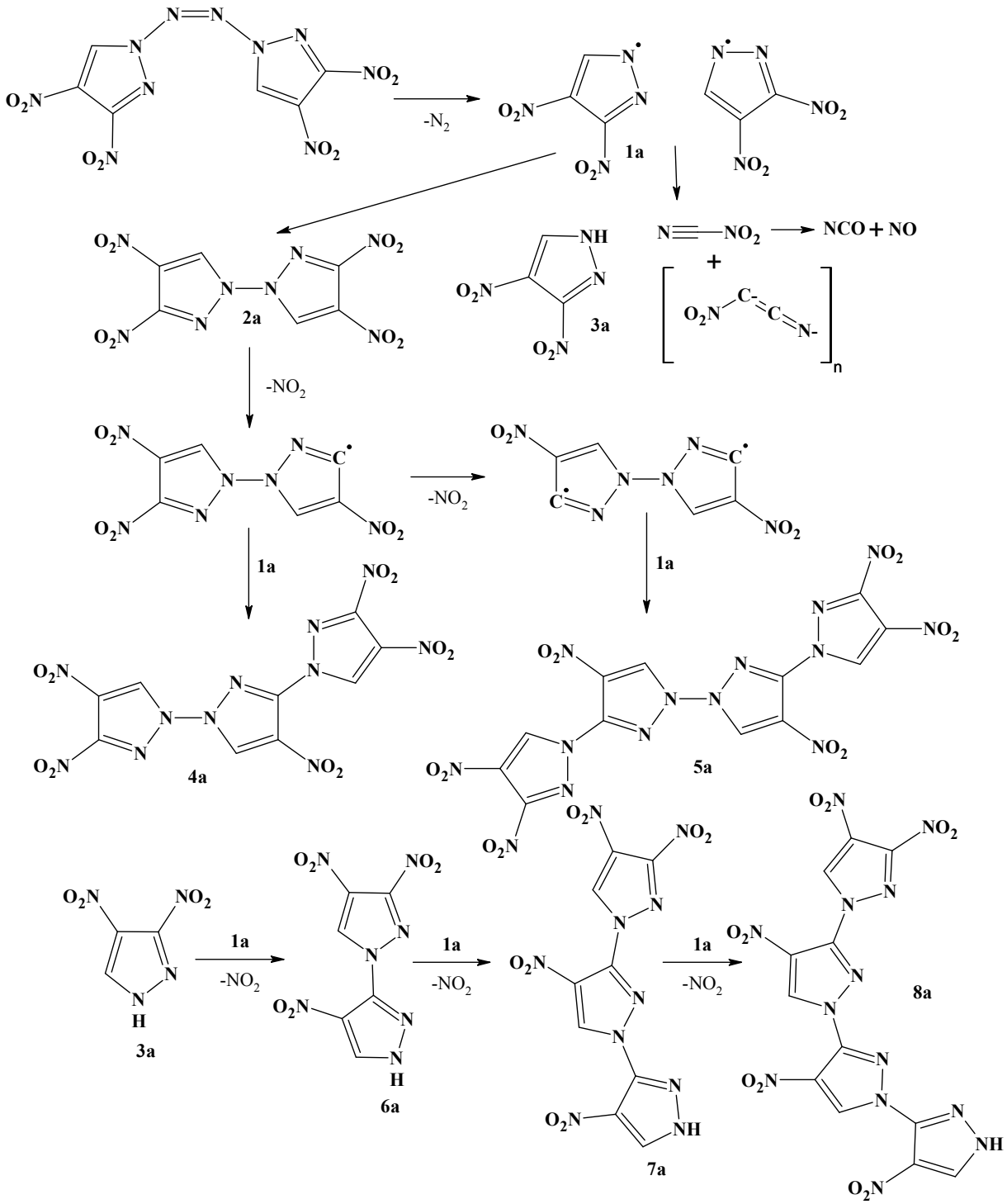


Рисунок 88 – Предполагаемый механизм разложения 3,4-DNPAz

Взаимодействие радикалов **1b** с 3,5-DNP приводит к образованию олигомерных структур **6b-8b** (**6b**, m/z = 268, $[M-H]^-$; **7b**, m/z = 379, $[M-H]^-$; **8b**, m/z = 490, $[M-H]^-$) (рисунок 89). Образовавшийся при этом диоксид азота тратится на реакцию с NCO, превращаясь в оксид азота. [138]

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, и тепла, выделяющегося в суммарном процессе разложения, достаточно для обнаружения пика ДСК. Кроме того, тепловой эффект отщепления N_2 является более экзотермическим, чем при выделении N_2O. В отличие от азосоединений, в азоксисоединениях **2-5** стабильность азоксигруппы была значительно ниже стабильности гетероциклов, и низкий тепловой эффект первой стадии компенсировался испарением продуктов разложения в тиглях с отверстием.

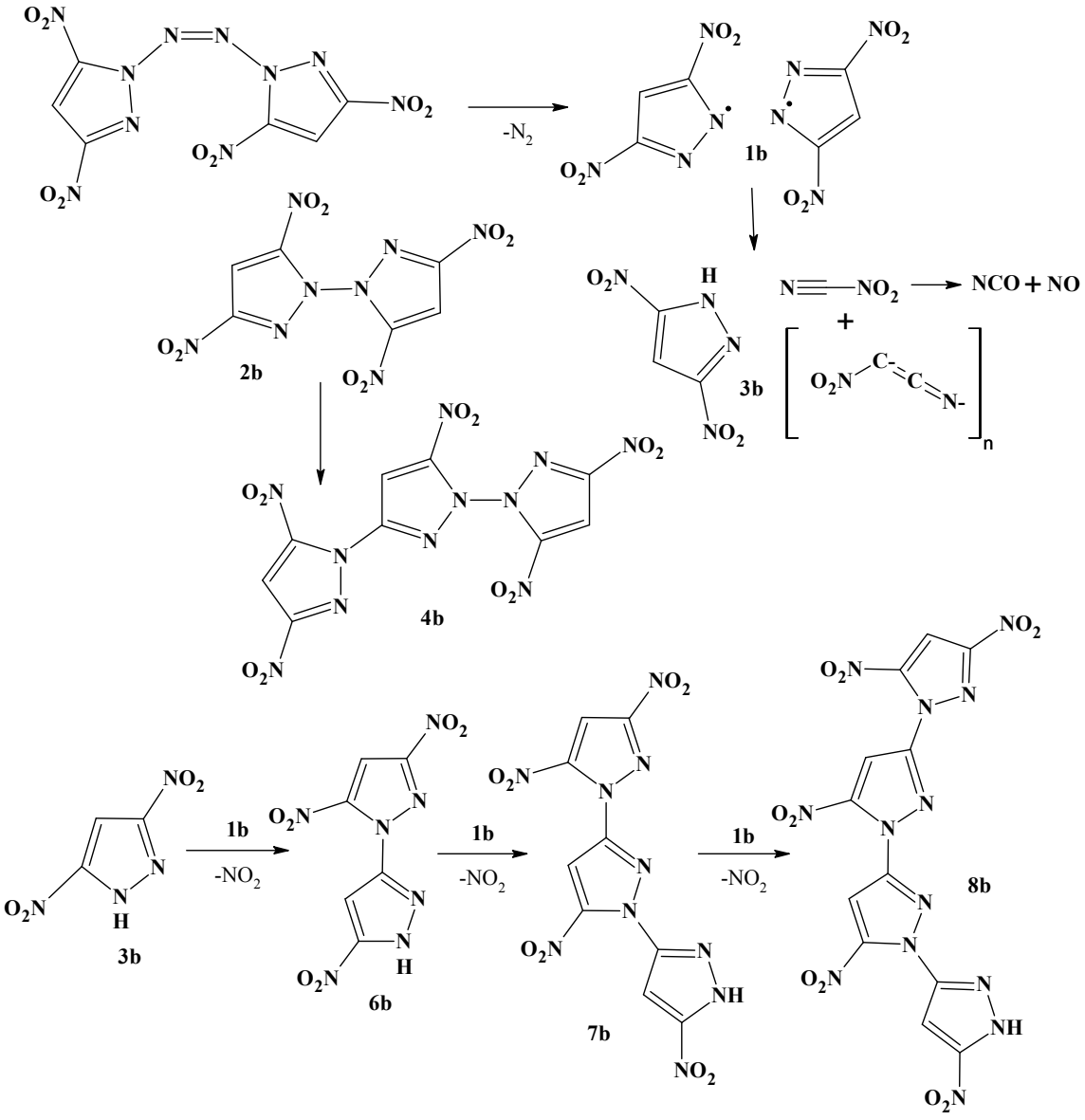


Рисунок 89 – Предполагаемый механизм разложения 3,5-DNPAz

4.1.3. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол)

Константы скорости разложения ANAzTr приведены в таблицах 12 и 14, кинетические параметры разложения, полученные в различных условиях, приведены на рисунке 90 и в таблице 21.

Как видно из рисунка 90, полученные константы скорости в неизотермических условиях хорошо согласуются с константами k_1 и k_2, извлеченными из данных, полученных в изотермических условиях.

Ускорение разложения может объясняться либо химическими причинами (автокатализ), либо частичным плавлением вещества в процессе разложения. Чтобы установить причину ускорения, был проведен распад ANAzTr в расплаве тринитротолуола (TNT), который является легкоплавким, но термостойким соединением. В тигель ДСК загружалась смесь ANAzTr/TNT в соотношении 1:5 – 1:10 по массе, и полученные температуры первой стадии разложения при разных скоростях нагрева использовались для расчета констант скорости по методу Киссинджера (см. стр. 46) [122] в предположении первого порядка реакции. Как видно из рисунка 90, полученные константы разложения ANAzTr в растворе TNT близки к константам ускорения k_2. Этот факт позволяет утверждать, что причиной ускорения распада ANAzTr является подплавление и, соответственно, константы $k_1 = 10^{18,64}*\exp(-22175/T)$ (130-190 °C) и $k_2 = 10^{16,91}*\exp(-18905/T)$ (130-190 °C) характеризуют разложение ANAzTr в твердой и жидкой фазах, соответственно. [142] Полученная энергия активации разложения ANAzTr в жидкой фазе 157,2 кДж/моль (37,6 ккал/моль) близка к расчетной энергии диссоциации связи $N\text{-}NO_2$ (135-140 кДж/моль, 32,3-33,5 ккал/моль [111]).

На рисунке 90 для сравнения приведены кинетические параметры разложения гексогена (RDX) в растворе TNT [164]. Как видно из сравнения, константы разложения соединения ANAzTr в жидкой фазе более чем на 2 порядка превосходят константы разложения RDX. [142]

В работах [112] [119] было показано, что основным продуктом разложения простейшего 1-фенил-2-нитродиазен 1-N-оксида в растворе (октан, 4,5 ч, 110 °C) является нитробензол. При разложении 1-фенил-2-нитродиазен 1-N-оксида, в котором нитрогруппа на 90% обогащена изотопной меткой ^{15}N, метка переходит в

нитробензол лишь на 6%. При этом 94% образующегося нитробензола не содержат метки ^{15}N. Эти результаты могут быть объяснены тем, что основной путь распада нитродиазеноксидной группы включает атаку атома кислорода нитрогруппы по атому азота азоксигруппы с последующим выбросом молекулы N_2O из циклического переходного состояния. Взаимодействие фенильного радикала и NO_2 является побочным путем распада при низких температурах, однако, очевидно, что при более высоких температурах и замене фенильного фрагмента на электроноакцепторный азотриазольный заместитель роль радикальных реакций будет возрастать. [142]

Таблица 21 – Кинетические параметры разложения ANAzTr

Температурный интервал, °C	Агрегатное состояние	Метод	lg A	E_a, кДж/моль (ккал/моль)
130-190	тв	М+ДСК	18,64	184,4 (44,1)
130-190	ж	М+ДСК	16,91	157,2 (37,6)

М – изотермическое разложение в манометрах Бурдона, ДСК – неизотермическое разложение.

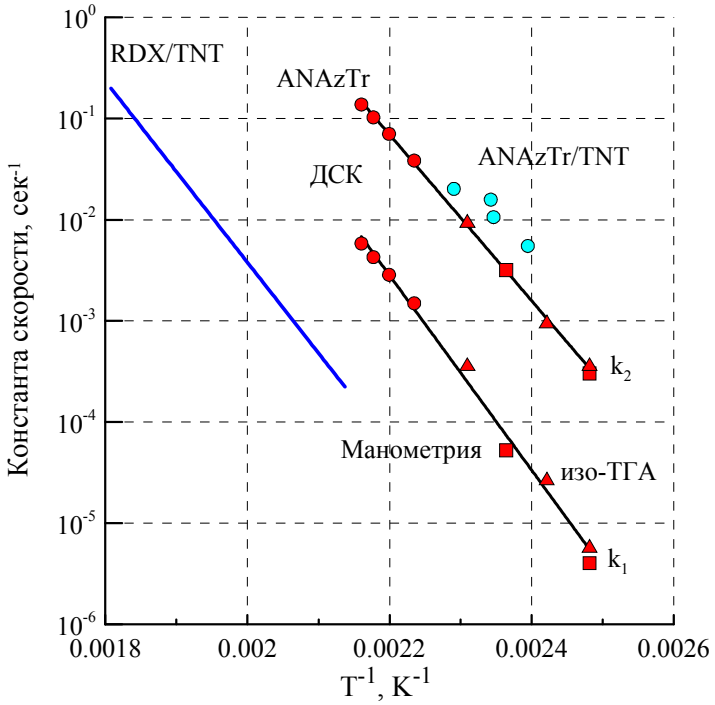


Рисунок 90 – Сравнение кинетических параметров разложения соединения ANAzTr в неизотермических условиях (ДСК, точки) с данными разложения в изотермических условиях изо-ТГА (треугольники) и манометрии (квадраты). Для сравнения приведены параметры разложения гексогена (RDX) в растворе TNT [164]

Анализ продуктов разложения ANAzTr в манометрии с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (рисунки 124 и 125) показал наличие 1,1’-азобис(3-нитро-1H-1,2,4-триазола) (*m/z* 299 $[M+HCOO]^-$, *m/z* 553 $[2M+HCOO]^-$), 3,3'-динитро-1,1'-бис-1,2,4-триазола (*m/z* 225, $[M-H]^-$, *m/z* 451, $[2M-H]^-$), а также 3-нитро-1,2,4-триазола (*m/z* 113, $[M-H]^-$). Наличие 3,3'-динитро-1,1'-бис-1,2,4-триазола указывает, что наряду с выделением двух молекул N_2O при разрушении нитродиазеновых групп происходит разрыв связи триазольных циклов с азогруппой и выделение N_2 (рисунок 91). Эти каналы разложения ANAzTr приводят к образованию 3 молей газообразных продуктов. Экспериментально при разложении ANAzTr наблюдалось выделение около 5 молей газообразных продуктов. Анализ ИК спектров газообразных продуктов разложения в манометрии (130 °C, рисунок 123) показывает, что основными продуктами являются N_2O и NO_2, образующийся в результате окисления NO кислородом воздуха при соединении манометра с атмосферой. Наблюдается также небольшое количество CO_2 и CO, что говорит о более глубоком разложении триазольного цикла. Можно предположить, что после отщепления азоксигруппы триазольный радикал не только присоединяет радикал NO_2, но и окисляется им с выделением двух молекул NO. Кислородсодержащий триазольный цикл разрушается с выбросом радикалов OCN, которые разлагаются до CO и N_2. Остаток триазольных циклов после выброса молекулы азота полимеризуется в $(-CH=N-)_n$ (рисунок 91), что подтверждается наличием в ИК спектрах колебаний связи CH и появлением новых полос в области колебаний C=N связи. Полное разрушение триазольных колец приводит согласно рисунку 91 к выделению 9 молей газообразных продуктов, что позволяет считать, что по этому каналу распадается около трети вещества. Потеря массы в эксперименте ТГА также согласуется с предложенным механизмом разложения. [142]

3,3'-Динитро-1,1'-бис-1,2,4-триазол и 3-нитро-1,2,4-триазол разлагаются при более высоких температурах во второй стадии. Распад сопровождается испарением веществ, поэтому тепловой эффект второй стадии невелик. [142]

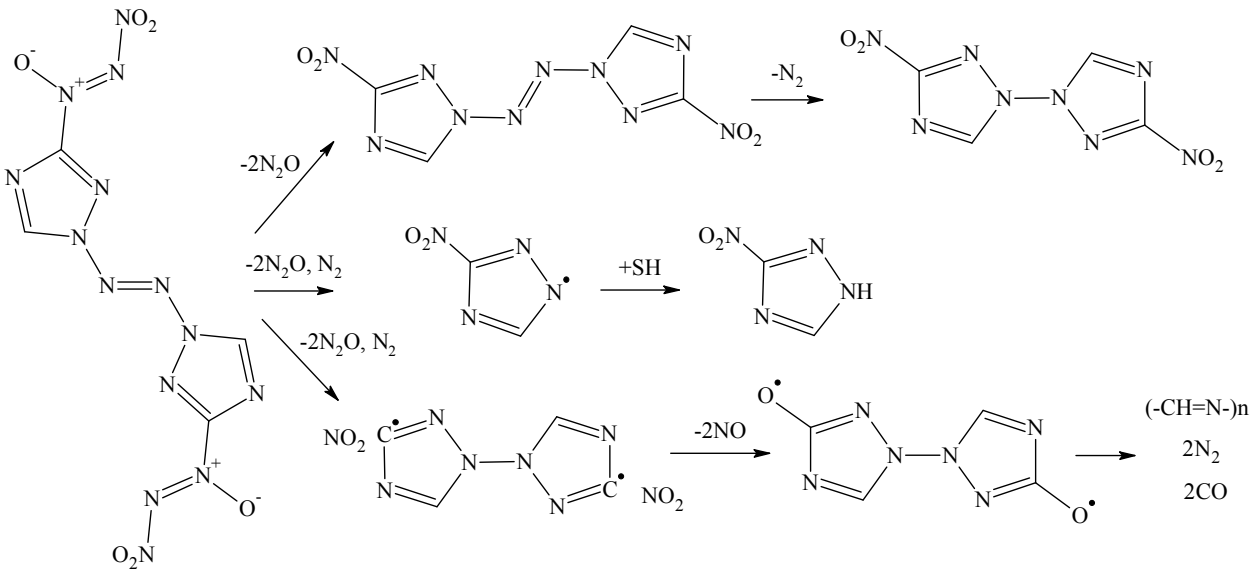


Рисунок 91 – Предполагаемый механизм разложения ANAzTr

4.2. Прогнозирование термической безопасности

Важной характеристикой энергетических материалов является температура самоускоряющегося разложения (ТСУР) — самая низкая температура, при которой может происходить самоускоряющееся разложение вещества во время хранения. Согласно [165], ТСУР обозначает самую низкую температуру, при которой перегрев в центре конкретной упаковки превышает 6 °C по истечении 7 дней. Используя экспериментально полученную кинетику, можно рассчитать степень разложения, а зная тепловой эффект и среднюю удельную теплоемкость (1,46 Дж/(г·К)) [166] [167], можно найти необходимое повышение температуры (6 °C). Поскольку в реальных условиях будут происходить теплопотери, полученное значение ТСУР представляет собой нижний предел. Полученные значения представлены в таблице 22.

Еще одним важным параметром для энергетических материалов является время достижения максимальной скорости в адиабатических условиях (TMR_{ad}). TMR_{ad} – это показатель термической безопасности, определяющий время, за которое саморазогревающаяся реакция достигнет максимальной скорости в адиабатических условиях, когда система переходит в режим взрывного самоускорения. Как правило, определяется температура, при которой достигается максимальная скорость разложения за 24 часа (таблица 22).

Таблица 22 – Данные ДСК и температура самоускоряющегося разложения (ТСУР) в адиабатических условиях

Соединение	Q, Дж/г	$T_{пл}$, °C	T_{onset}, °C	T_p, °C (10°C/мин)	ТСУР, °C	Температура при TMR_{ad}=24 ч*, °C
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 2175**	(256)***	240	252	98,1 93,2	161,5
ANAzTr	1299	-	153	181,7	85,3	114,5

Q – тепловой эффект начальной стадии; $T_{пл}$ – температура плавления; T_{onset} – температура, при которой сигнал скорости тепловыделения можно отличить от базовой линии; T_p – температура пика тепловыделения; ТСУР – температура самоускоряющегося разложения; * – температура, при которой TMR_{ad} равен 24 ч; ** – тепловой эффект, соответствующий температуре первого пламени; *** – предполагаемая температура плавления.

Различия в поведении (динитропиразолил)азоксифуразанов при нагревании в закрытых и открытых условиях могут привести к некорректной оценке их стабильности. В свою очередь, некорректное определение кинетических данных может повлиять на точность прогнозирования термической безопасности новых соединений. [136]

Тепловой эффект от выделения N_2O можно определить по результатам экспериментов ДСК, проведенных в закрытых тиглях, или рассчитать квантово-механически как разницу между рассчитанными газофазными энтальпиями образования исходного азоксисоединения и продуктов его первичного разложения. Такой расчет показывает [136], что при отщеплении N_2O от молекулы азоксисоединения в среднем выделяется около 500 кДж/кг. Данные, полученные в ходе экспериментов ДСК, показывают более высокие значения из-за частичного разложения образовавшихся радикалов. Для соединений **1** и **2** с одной азоксигруппой было выбрано среднее значение 1130 кДж/кг, а для соединения **3** — 1225 кДж/кг. В случае тетрациклических соединений **4** и **5** выбор теплового эффекта из данных ДСК был осложнен многостадийным характером процесса разложения. Поскольку, согласно данным ТГА, дополнительного разложения

вещества при температурах выделения N_2O не происходит, тепловой эффект этой стадии был снижен до 835 кДж/кг. [136]

Кинетические данные по разложению азоксисоединений, полученные в данной работе, в основном относятся к разложению в жидкой фазе. В то же время полученное значение ТСУР может быть меньше температуры плавления, что делает прогноз некорректным. Значения ТСУР были рассчитаны с использованием трех-четырехкратного уменьшения констант скорости отщепления N_2O (таблица 22). Действительно, в большинстве случаев полученные значения ТСУР ниже соответствующих температур плавления. Кроме того, в таблице 22 представлены значения ТСУР, полученные из кинетических данных, полученных в экспериментах ДСК, проведенных в тиглях с отверстием. Как показано в таблице 22, значения, полученные в последнем случае, за исключением соединения **1**, на 7–22 °C выше фактических значений ТСУР. [136]

Динитропиразолил-NNO-азоксифуразаны **1-5** имеют практически одинаковые температуры начала разложения (от 218 °C до 225 °C) и основные пики выделения тепла в диапазоне от 248 °C до 271 °C. В то же время, за исключением соединения **1**, фактическое разложение соединений **2-5** происходит в температурном диапазоне на 26–58 °C ниже, а наблюдаемый пик выделения тепла соответствует разложению промежуточных продуктов. Такое поведение соединений **2-5** связано с наличием в их составе электроноакцепторных нитро- и азофуразановых фрагментов, которые снижают стабильность азоксигруппы. Следует также отметить, что, несмотря на большую стабильность 3,5-динитропиразола по сравнению с его 3,4-изомером, соединения **2** и **5**, основанные на нем, демонстрируют пониженную термическую стабильность. По-видимому, в этом случае роль играют структурные особенности расположения 3,5-динитропиразола относительно азоксигруппы (рисунок 74). [136]

Следует отметить, что значения ТСУР для соединений **1–5** попадают в диапазон от 93 °C до 114 °C, что указывает на то, что эти соединения не требуют особых температурных условий хранения. Однако наиболее важным выводом проведенных исследований является открытие того, что термическая стабильность азоксисоединений может быть некорректно определена стандартным методом ДСК.

Величина ТСУР для 3,4-DNPAz лежит ниже температуры плавления. Однако, поскольку константы скорости, полученные в диапазоне температур ниже температуры плавления, соответствуют кинетике первого порядка и согласуются с кинетикой разложения в жидкой фазе (ДСК), несмотря на частичное плавление, можно предположить, что скорости разложения 3,4-DNPAz твердой и жидкой фазах совпадают (рисунок 85). Следовательно, можно рассчитывать на корректность полученного значения ТСУР. [138]

Случай с 3,5-DNPAz более сложный: согласно данным манометрии, на начальной стадии происходит отщепление N_2, а затем происходит более медленное разложение бис(динитропиразола), сопровождаемое ускорением за счет подплавления. В опытах ДСК эти процессы неразличимы и протекают в одну стадию. Тепловой эффект реакции согласно данным ДСК относительно невелик (1175 Дж/г). Возможно, это значение обусловлено испарением летучих производных 3,5-DNP. [138]

Температура первого пламени при горении 3,5-DNPAz составляет 1600 K, что позволяет оценить максимальный тепловой эффект на этой стадии как 2175 Дж/г. Как видно из таблицы 22, использование различных тепловых эффектов приводит к небольшой разнице расчетных величин ТСУР – 93 и 98°C. Хотя полученные значения ТСУР для двух изомеров различаются довольно значительно, можно сделать вывод, что оба изомера не требуют специальных температурных условий для хранения и перевозки. [138]

Значения TMR_{ad}=24 ч для 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz различаются очень значительно, несмотря на близкие значения температуры, при которой начинается существенное выделение тепла (T_{onset}), что требует более осторожного обращения с 3,5-DNPAz. Тем не менее, азоксисоединения **1-5**, а также 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. ANAzTr обладает наименьшим значением ТСУР из исследуемых соединений (~85 °C). 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 °C, то для ANAzTr такая опасность уже грозит при температуре в ~115 °C. [142]

4.3. Механизм горения

4.3.1. Азобис(динитропиразолы)

Температуры поверхности азопиразолов, полученные из профилей, могут быть определены только в узком диапазоне давлений: 0,1–0,2 МПа для 3,5-DNPAz и 0,1–0,4 МПа для 3,4-DNPAz. Для точного определения зависимости температуры поверхности от давления экспериментальные точки были описаны функцией с фиксированным наклоном L_v/R. Теплота испарения L_v была рассчитана с использованием программы ACD/Labs (106 кДж/моль для 3,4-DNPAz и 94 кДж/моль для 3,5-DNPAz). Точность полученной зависимости давления паров от температуры для 3,5-DNPAz (ln(p, атм) = -11295/T + 18,8) подтверждается ее хорошим соответствием начальному давлению паров, измеренному при более низких температурах с помощью манометров Бурдона (рисунок 92). Подобную проверку невозможно провести в случае 3,4-DNPAz (ln(p, атм) = -12750/T + 16,9) из-за очень низкого давления его паров в рабочем диапазоне температур манометра Бурдона. [137] [138]

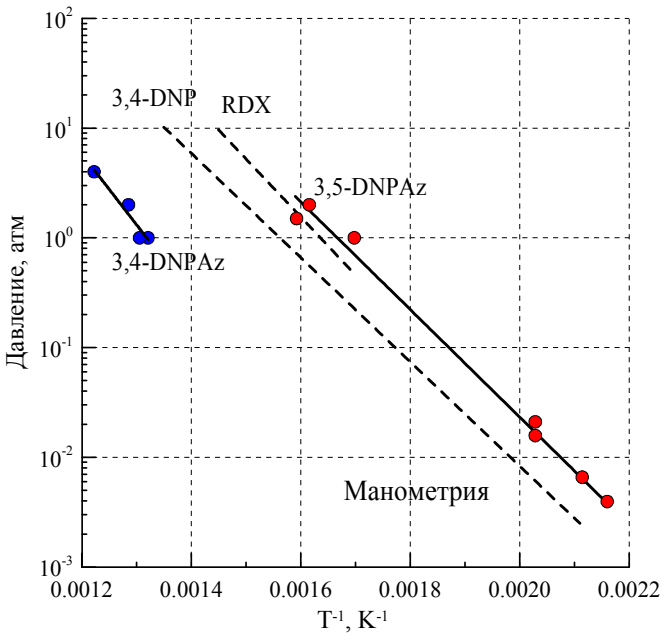


Рисунок 92 –Зависимость давления паров от температуры (зависимость температуры поверхности от давления) для 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz. Для сравнения приведены данные для 3,4-DNP [150] и гексогена (RDX) [168]. Высокотемпературные точки — это экспериментальные значения температуры поверхности при заданных давлениях. Низкотемпературные точки — это начальные давления в экспериментах по разложению в манометрах Бурдона

Как показано на рисунке 92, температуры поверхности 3,5-DNPAz аналогичны температурам гексогена [168], в то время как температуры поверхности 3,4-DNPAz значительно выше и превышают температуры исходного соединения, 3,4-DNP [150]. Высокие температуры поверхности указывают на то, что скорость горения 3,4-DNPAz может определяться кинетикой тепловыделения в конденсированной фазе. [137] [138]

Для соединения 3,4-DNPAz были рассчитаны тепловые потоки из газовой фазы в конденсированную и теплоты, необходимые для нагрева исходного вещества до температуры поверхности и испарения непрореагировавшего вещества. Как известно, реакция в газовой фазе не оказывает влияния на скорость горения, если тепло, приходящее из газовой фазы, значительно меньше количества тепла, необходимого для прогрева вещества до температуры поверхности [80]. Суммарный тепловой эффект фазового перехода и плавления принят равным 115,5 Дж/г по ДСК, теплота испарения L_v=310 Дж/г (106 кДж/моль по ACD/Labs). Теплопроводность газовой фазы вблизи поверхности была найдена в программе REAL (таблица 23). Тепловой поток из газовой фазы определялся по следующему уравнению:

$$Q_{газ} = \lambda_{газ} \cdot \varphi / (r_b \cdot \rho),$$

где $\lambda_{газ}$ – теплопроводность газовой фазы у поверхности, Вт/(см·К),

φ – градиент температуры газовой фазы вблизи поверхности, К/см,

$r_b \cdot \rho$ – массовая скорость горения, г/(см^2·с).

Таблица 23 – Тепловой баланс в волне горения 3,4-DNPAz

	Теплота, необходимая для прогрева до температуры поверхности			Тепловой поток из газовой фазы в конденсированную		
P, атм	u, мм/с	T_s рассч, К	Q_{need}, Дж/г	$\lambda_{газ} \cdot 10^4$ (REAL), Вт/(см·К)	φ, К/см	$Q_{газ}$, Дж/г
0,1	0,77	685	677	5,198	10667	42
0,1	0,96	685	677	5,198	10974	34
0,2	2,18	711	716	5,353	134134	190
0,3	2,56	728	740	5,542	242950	304
0,4	3,93	740	757	5,594	55975	46

P – давление, u – скорость горения, T_s – расчетная температура поверхности, Q_{need} – тепло, необходимое для нагрева до температуры поверхности, $\lambda_{газ}$ – теплопроводность газовой фазы вблизи поверхности, рассчитанная в программе REAL, φ – градиент температуры газовой фазы, $Q_{газ}$ – тепловой поток из газовой фазы в конденсированную.

Полученной теплоты, приходящей из газовой фазы, недостаточно для нагрева 3,4-DNPAz до температуры поверхности, что подтверждает, что скорость горения 3,4-DNPAz определяется реакциями в конденсированной фазе (таблица 23).

Для 3,5-DNPAz подобный расчет не проводился, поскольку градиент температуры у поверхности превышает возможности термопары, что приводит к заниженному тепловому потоку.

Температура поверхности 3,5-DNPAz оказалась близкой к температуре гексогена, скорость горения которого определяется скоростью тепловыделения в конденсированной фазе [168]. Однако скорость горения 3,5-DNPAz значительно превышает скорость горения гексогена. Следовательно, время пребывания вещества в зоне реакции конденсированной фазы очень небольшое, и, соответственно, доля разложившегося вещества в этой зоне незначительна (менее 1%). Учитывая высокий температурный градиент над поверхностью, разумно предположить, что, в отличие от 3,4-DNPAz, скорость горения 3,5-DNPAz определяется реакциями в газовой фазе. [137] [138]

Данные ДСК показывают, что при разложении 3,5-DNPAz в конденсированной фазе выделяется значительно меньше тепла, чем при разложении 3,4-DNPAz. Это связано с тем, что производные 3,5-DNP обладают более высокой термической стабильностью и большей летучестью, чем производные 3,4-DNP. Именно эти характеристики двух изомерных динитропиразолов обуславливают различные механизмы горения двух родственных им изомерных азосоединений. [137] [138]

Различия в механизмах горения двух изомеров в первую очередь обусловлены заметной разницей в температурах их поверхности. Можно предположить, что это связано с большей летучестью 3,5-DNPAz по сравнению с его аналогом 3,4-DNPAz. Однако исследования кинетики разложения показали, что нитрогруппа в изомере 3,5-DNPAz, расположенная рядом с азогруппой, способствует скоростьлимитирующей реакции транс-цис-изомеризации и, следовательно, снижает стабильность соединения. Следовательно, можно предположить, что более низкая температура поверхности при горении изомера 3,5-DNPAz обусловлена не только его собственной летучестью, но и испарением

промежуточного продукта разложения, 3,3',5,5'-тетранитро-1,1'-бипиразола. Более того, расчеты показывают, что это соединение **2b** обладает почти такой же теплотой испарения (93 кДж/моль). Температура поверхности, определяемая промежуточным продуктом разложения, была впервые обнаружена при сжигании динитрамида аммония (АДНА) [169] [170] и недавно была обнаружена при исследовании горения клатратов гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) [171]. [138]

Благодаря высоким энергетическим характеристикам 3,4-DNPAz и 3,5-DNPAz могут применяться в качестве эффективных энергоемких наполнителей для перспективных твердых ракетных топлив [68] [172].

Кинетика ведущей реакции горения 3,4-DNPAz

Как уже говорилось ранее, высокие температуры поверхности 3,4-DNPAz указывают на то, что его горение определяется реакциями, происходящими внутри расплава. Кинетика этой реакции может быть получена из данных о массовой скорости горения (m) и температурах поверхности (T_S) [173]. Это можно сделать, используя модель горения Зельдовича с ведущей реакцией в конденсированной фазе [80] [81] (см. стр. 51):

$$m = \sqrt{\frac{2\lambda\rho Q}{c_p^2\left(T_s - T_0 + L_m/c_p\right)^2}\left(\frac{RT_s^2}{E}\right)A * e^{\frac{-E}{RT_s}}}$$

В расчетах использовалась средняя теплота плавления и фазового перехода (L_m = 109,7 Дж/г) 3,4-DNPAz, средняя теплоемкость c_p принималась равной 1,67 Дж/(г·К), а теплопроводность конденсированной фазы (λ = 2,2·10^{-3} Дж/(см с К)) оценивалась по коэффициенту температуропроводности расплава (1,5±0,2)·10^{-3} см^2/с, полученному из термопарных данных. Также использовалась теплота основной стадии реакции разложения, Q = 2760 Дж/г, определенная в экспериментах ДСК. Получены предэкспоненциальный множитель lg A = 13,83 и энергия активации 165,1 кДж/моль (39,5 ккал/моль). Как показано на рисунке 93, кинетика ведущей реакции горения, рассчитанная на основе экспериментальных скоростей горения и температур поверхности, хорошо согласуется с кинетикой разложения 3,4-DNPAz, определенной методами ДСК и манометрии. [138]

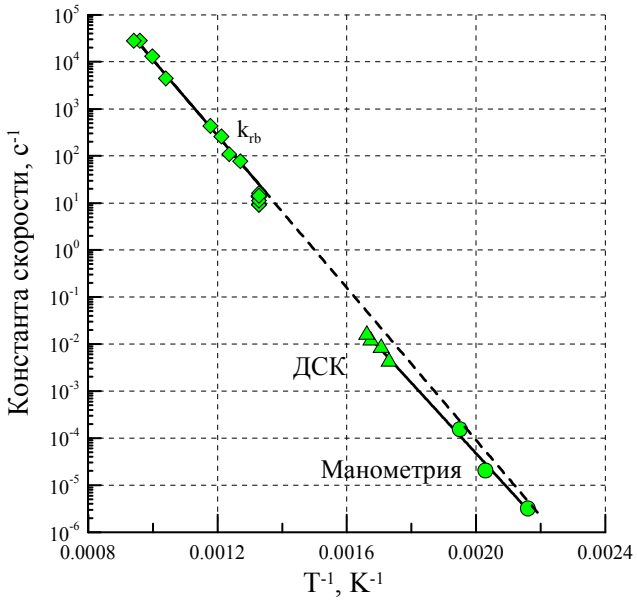


Рисунок 93 – Сравнение констант скорости ведущей реакции горения 3,4-DNPAz (k_{rb}, ромбы и пунктирная линия) с кинетикой разложения, полученной в изотермических (круги, манометрия) и неизотермических (ДСК, треугольники) условиях

4.3.2. Азобис(нитро-NNO-азокситриазол)

Константы разложения ANAzTr в жидкой фазе более чем на два порядка превышают константы разложения гексогена, горение которого определяется кинетикой разложения при температуре кипения (поверхности) [174] [168] [80]. К сожалению, из-за высокой скорости горения ANAzTr исследовать его механизм горения с помощью тонких термопар не представляется возможным. Однако значительная разница в кинетических параметрах позволяет считать, что и горение ANAzTr, несмотря на очень короткие времена пребывания вещества в конденсированной фазе, определяется реакцией его разложения при температурах поверхности. Согласно модели горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе, зная показатель в законе горения (ν) и энергию активации ведущей реакции, можно оценить энтальпию испарения $L_v = E/2\nu = 157,2/(2*0,68) = 115,6$ кДж/моль (27,6 ккал/моль). Полученная энтальпия испарения совпадает с расчетной энтальпией испарения по Трутону (115,1 кДж/моль, 27,5 ккал/моль). Используя модель горения Зельдовича с тепловыделением в конденсированной фазе (см. стр. 51) [80] [81], можно найти зависимость температуры поверхности от давления $\ln(P) = 22,1-13300/T$. [142]

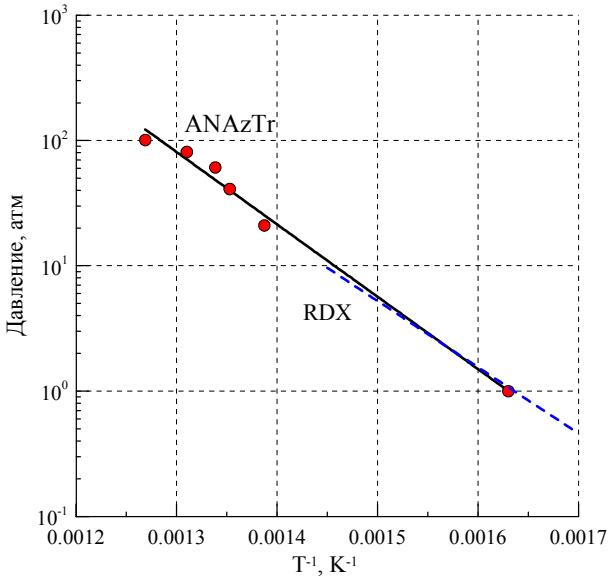


Рисунок 94 – Расчетная зависимость давления паров ANAzTr от температуры в сравнении с экспериментальными данными для гексогена (RDX) [168]

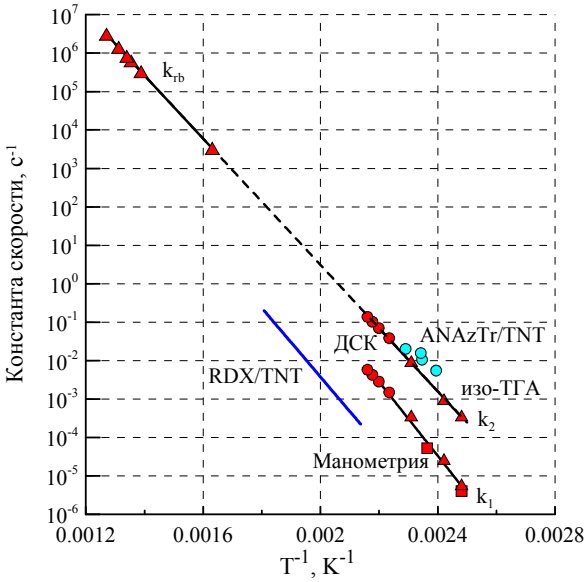


Рисунок 95 – Кинетические параметры разложения и горения ANAzTr. Для сравнения приведены параметры разложения гексогена (RDX) в растворе TNT [164]

Как видно из рисунка 94, расчетная температура поверхности ANAzTr близка к температуре поверхности гексогена [168]. 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.

Сравнение свойств ANAzTr и тетразена (таблица 24) показывает, что ANAzTr по всем параметрам (стабильность, плотность, скорость и давление детонации, температура горения) превосходит тетразен. [142]

Таблица 24 – Сравнение свойств ANAzTr и тетразена

Свойства	Тетразен $C_2H_8N_{10}O$	ANAzTr $C_4H_2N_{14}O_6$
ΔH_f°, кДж/моль (ккал/кг)	189,1 [175] (240,4)	1096 [144] (766)
$T_{НИР}$ (ДСК), °C	~140 [11]	~ 150
ρ, г/см^3	1,635 [176] 1,7 [14]	1,87 [144]
D (ρ),* км/с	8,312 (1,7)	8,707 (1,7); 9,160 (1,87)
P (ρ),* ГПа	28,23 (1,7)	33,83 (1,7); 41,27 (1,87)
$T_{гор}$,** К (10 МПа)	1382	3972

ΔH_f° – теплота образования, $T_{НИР}$ – температура начала интенсивного разложения на ДСК, ρ – плотность, D – скорость детонации, P – давление детонации, $T_{гор}$ – температура горения, * – расчет по программе SD [129]; ** – расчет по программе REAL [128]

В данной работе была определена чувствительность к удару состава, подобного ударно-воспламенительному составу К-2-1 для снаряжения капсюлей спортивно-охотничьих патронов [177] (таблица 25), на копре К-44-I [178] для инициирующих ВВ.

Таблица 25 – Содержание компонентов в составе К-2-1 [177, с. 154]

Вещество	Массовая доля, %
Тетразен	3
Тринитрорезорцинат свинца (ТНРС)	40
$Ba(NO_3)_2$	42
Sb_2S_3	10
PbO_2	5

Сравнение высоты падения груза, при которой происходит взрыв 50% параллельных опытов (H_{50}), полученной для К-2-1 с ANAzTr вместо тетразена (2,25 ± 0,29 см), со значениями H_{50}, известными для К-2-1 без тетразена (3,03 ± 1,61 см, [179]) и К-2-1 с тетразеном (1,2 см, меньшее количество точек, [179]), показывает, что ANAzTr обладает сенсибилизирующей способностью, но в меньшей степени, чем тетразен, 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, скорость горения которых 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 литературы

1. Андреев, К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ / АН СССР. Сиб. отд-ние. – 2-е изд., (перераб. и доп.). – М.: Наука, 1966. – 346 с.

2. Синдицкий, В.П. Термическое разложение энергетических материалов: учеб. пособие / В.П. Синдицкий, В.В. Серушкин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 152 с. – ISBN 978-5-7237-0988-1.

3. Sikder, A. K. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications / Sikder A. K., Sikder N. //Journal of hazardous materials. – 2004. – Vol. 112. – №. 1-2. – P. 1-15. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2004.04.003.

4. Polynitro-substituted bispyrazoles: a new family of high-performance energetic materials / C. Li, L. Liang, K. Wang, C. Bian, J. Zhang, Z. Zhou. //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – №. 42. – P. 18097-18105. – DOI 10.1039/c4ta03865g.

5. Design and theoretical study of 15 novel high energy density compounds / W. Lai, P. Lian, Y. Liu, T. Yu, W. Zhu, Z. Ge, J. Lv. //Journal of molecular modeling. – 2014. – Vol. 20. – P. 1-7. – DOI 10.1007/s00894-014-2479-y.

6. Sensitivity of energetic materials: Evidence of thermodynamic factor on a large array of CHNOFCl compounds / N.V. Muravyev, D.B. Meerov, K.A. Monogarov, I.N. Melnikov, E.K. Kosareva, L.L. Fershtat, A.B. Sheremetev, I.L. Dalinger, I.V. Fomenkov, A.N. Pivkina. //Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 421. – №. 1. – P. 129804. – DOI 10.1016/j.cej.2021.129804.

7. A duo and a trio of triazoles as very thermostable and insensitive energetic materials / Y. Tang, Z. Yin, A.K. Chinnam, R.J. Staples, J.M. Shreeve. //Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – №. 23. – P. 17766-17774. – DOI 10.1021/acs.inorgchem.0c03014.

8. Klapötke, T. M. 1, 1′-Azobis (tetrazole): a highly energetic nitrogen-rich compound with a N10 chain / T.M. Klapötke, D.G. Piercey. //Inorganic chemistry. – 2011. – Vol. 50. – №. 7. – P. 2732-2734. – DOI 10.1021/ic200071q.

9. The stability and decomposition mechanism of the catenated nitrogen compounds / X. Zhao, C. Qi, R. Zhang, S. Zhang, S. Li, S. Pang. //Journal of molecular modeling. – 2015. – Vol. 21. – №. 9. – P. 223. – DOI 10.1007/s00894-015-2766-2.

10. Patent № 5747729A United States, Int. Cl. C06B 45/105, C06B 25/34. Propellants with a high specific impulse, comprising furazane derivatives: Appl. No. 863,243: Filed May 27, 1997: Date of Patent May 5, 1998. / A. Chassaing, B. Finck; assignee Societe Nationale des Poudres et Explosifs, Paris Cedex, France.

11. Некоторые экологические проблемы использования энергонасыщенных соединений для средств инициирования и пути их решения / М.А. Илюшин, И.В. Шугалей, И.В. Целинский, А.В. Гарабаджиу. // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21. – №. 3. – С. 154-163.

12. Xiaohong, L. Computational investigation of the heat of formation, detonation properties of furazan-based energetic materials / L. Xiaohong, Z. Ruizhou, Z. Xianzhou. //Structural Chemistry. – 2013. – Vol. 24. – №. 4. – P. 1193-1200.

13. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials / T.S. Pivina, D.V. Sukhachev, A.V. Evtushenko, L.I. Khmelnitskii. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1995. – Vol. 20. – №. 1. – P. 5-10. – DOI 10.1002/prep.19950200103.

14. Meyer, R. Explosives / Meyer R., Köhler J., Homburg A. – Sixth, Completely Revised Ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – 442 p. – ISBN: 978-3-527-31656-4.

15. Qu, Y. Azo-linked high-nitrogen energetic materials / Y. Qu, S.P. Babailov. //Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Vol. 6. – №. 5. – P. 1915-1940. – DOI 10.1039/c7ta09593g.

16. Patent № 6,358,339 B1 United States, Int. Cl. C06B 45/06, C06B 25/04. Use of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan and 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan as insensitive high explosive materials: Appl. No. 09/560,159: Filed Apr. 28, 2000: Date of Patent Mar. 19, 2002. / M.A. Hiskey, D.E. Chavez, R.L. Bishop; J.F. Kramer, S.A. Kinkead; assignee The Regents of the University of California, Los Alamos, NM (US).

17. O’Sullivan, O. T. Properties and promise of catenated nitrogen systems as high-energy-density materials / O.T. O'Sullivan, M.J. Zdilla. //Chemical reviews. – 2020. – Vol. 120. – №. 12. – P. 5682-5744. – DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00804.

18. Yin, P. N-Diazo-Bridged Nitroazoles: Catenated Nitrogen-Atom Chains Compatible with Nitro Functionalities / P. Yin, D.A. Parrish, J.M. Shreeve. //Chemistry–A European Journal. – 2014. – Vol. 20. – №. 22. – P. 6707-6712. – DOI 10.1002/chem.201402762.

19. Theoretical study on the trans–cis isomerization and initial decomposition of energetic azofurazan and azoxyfurazan / L. Wang, X. Tuo, C. Yi, H. Zou, J. Xu, W. Xu. //Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2009. – Vol. 28. – №. 2. – P. 81-87. – DOI 10.1016/j.jmgm.2009.04.007.

20. Engel, P. S. Mechanism of the thermal and photochemical decomposition of azoalkanes / P.S. Engel. //Chemical Reviews. – 1980. – Vol. 80. – №. 2. – P. 99-150. – DOI 10.1021/cr60324a001.

21. Общая органическая химия: пер. с англ.: [в 12 томах]. Т. 3: Азотсодержащие соединения / ред.: Д. Бартон, У. Д. Оллис. – М.: Химия, 1982. – 735 с.

22. Hartley, G. S. 113. The cis-form of azobenzene and the velocity of the thermal cis→ trans-conversion of azobenzene and some derivatives / G.S. Hartley. //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1938. – Vol. 141. – P. 633-642. – DOI 10.1039/JR9380000633.

23. Wyman, G. M. The cis-trans isomerization of conjugated compounds / G.M. Wyman. //Chemical Reviews. – 1955. – Vol. 55. – №. 4. – P. 625-657. – DOI 10.1021/cr50004a001.

24. The absorption spectrum of cis-azobenzene / L. Vetráková, V. Ladányi, J. Al Anshori, P. Dvořák, J. Wirz, D. Heger. //Photochemical & Photobiological Sciences. – 2017. – Vol. 16. – №. 12. – P. 1749-1756. – DOI 10.1039/c7pp00314e.

25. Sanchez, A. Strong inhibition of cis-trans isomerization of azo compounds by hydroxide ion / A. Sanchez, R.H. De Rossi. //The Journal of Organic Chemistry. – 1993. – Vol. 58. – №. 8. – P. 2094-2096. – DOI 10.1021/jo00060a026.

26. Winkler, C. A. The cis-trans isomerization of azobenzene in solution / C.A. Winkler, J. Halpern, G.W. Brady. //Canadian Journal of Research. – 1950. – Vol. 28. – №. 4. – P. 140-155. – DOI 10.1139/cjr50b-020.

27. Hartley, G. S. The cis-form of azobenzene / G.S. Hartley. //Nature. – 1937. – Vol. 140. – №. 3537. – P. 281-281. – DOI 10.1038/140281a0.

28. Cook, A. H. 170. The preparation of some cis-azo-compounds / A.H. Cook. //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1938. – Vol. 141. – P. 876-881. – DOI 10.1039/JR9380000876.

29. Crecca, C. R. Theoretical study of the isomerization mechanism of azobenzene and disubstituted azobenzene derivatives / C.R. Crecca, A.E. Roitberg. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Vol. 110. – №. 26. – P. 8188-8203. – DOI 10.1021/jp057413c.

30. Temperature and pressure dependences of thermal cis-to-trans isomerization of azobenzenes which evidence an inversion mechanism / T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe. //Journal of the American Chemical Society. – 1981. – Vol. 103. – №. 17. – P. 5161-5165. – DOI 10.1021/ja00407a034.

31. Kinetic studies on the thermal cis-trans isomerization of an azo compound in the assembled monolayer film / Z.F. Liu, K. Morigaki, T. Enomoto, K. Hashimoto, A. Fujishima. //The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96. – №. 4. – P. 1875-1880. – DOI 10.1021/j100183a066.

32. Quantum chemical investigation of thermal cis-to-trans isomerization of azobenzene derivatives: substituent effects, solvent effects, and comparison to experimental data / J. Dokic, M. Gothe, J. Wirth, M.V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – №. 24. – P. 6763-6773. – DOI 10.1021/jp9021344.

33. Schanze, K. S. Solvent effects on the thermal cis-trans isomerization and charge-transfer absorption of 4-(diethylamino)-4'-nitroazobenzene / K.S. Schanze, T.F. Mattox, D.G. Whitten. //The Journal of Organic Chemistry. – 1983. – Vol. 48. – №. 17. – P. 2808-2813. – DOI 10.1021/jo00165a005.

34. New theoretical insight into the thermal cis–trans isomerization of azo compounds: Protonation lowers the activation barrier / W. A. Sokalski, R. W. Góra, W. Bartkowiak, P. Kobyliński, J. Sworakowski, A. Chyla, J. Leszczyński. //The Journal of Chemical Physics. – 2001. – Vol. 114. – №. 13. – P. 5504-5508. – DOI 10.1063/1.1353586.

35. Shibaev, V. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties / V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko.

//Progress in Polymer Science. – 2003. – Vol. 28. – №. 5. – P. 729-836. – DOI 10.1016/S0079-6700(02)00086-2.

36. Synthesis of azobenzene-containing polymers and investigation of their substituent-dependent isomerisation behaviour / U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L.M. Eng, B. Voit. //Reactive and Functional Polymers. – 2012. – Vol. 72. – №. 4. – P. 242-251. – DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.02.009.

37. Fujino, T. Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene / T. Fujino, S.Y. Arzhantsev, T. Tahara. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 105. – №. 35. – P. 8123-8129. – DOI 10.1021/jp0110713.

38. Kearns, D. R. The temperature dependence of the cis—trans photoisomerization of Azo compounds: theoretical considerations/ D.R. Kearns. //The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – Vol. 69. – №. 3. – P. 1062-1065. – DOI 10.1021/j100887a504.

39. Schmittel, M. Aliphatic azo compounds. XVI. Stereoisomerization and homolytic decomposition of cis and trans bridgehead diazenes / M. Schmittel, C. Ruechardt. //Journal of the American Chemical Society. – 1987. – Vol. 109. – №. 9. – P. 2750-2759. – DOI 10.1021/ja00243a031.

40. Olsen, H. Synthesis and thermolysis of 7, 8-diazabicyclo [4.2. 2] deca-2, 4, 7-triene / H. Olsen, J.P. Snyder. //Journal of the American Chemical Society. – 1978. – Vol. 100. – №. 1. – P. 285-287. – DOI 10.1021/ja00469a050.

41. The thermal decomposition of azobenzene / D. Barton, M. Hodgett, P. Skirving, M. Whelton, K. Winter, C. Vardy. //Canadian journal of chemistry. – 1983. – Vol. 61. – №. 8. – P. 1712-1718. – DOI 10.1139/v83-292.

42. On the question of 1, 4-diradical intermediates in the di-. pi.-methane rearrangement of benzobicyclo [3.2.1] octadienes: azoalkanes as mechanistic probes / W. Adam, M. Dorr, J. Kron, R.J. Rosenthal. //Journal of the American Chemical Society. – 1987. – Vol. 109. – №. 23. – P. 7074-7081. – DOI 10.1021/ja00257a028.

43. Cichra, D. A. Mechanistic characterization of the intermediates in the thermal and photochemical deazetation of two isomeric methylenepyrazolines, 7-isopropylidene-2, 3-diazabicyclo [2.2.1] hept-2-ene and 2, 2-dimethyl-3, 4-diazabicyclo [3.3.0] octa-3, 8-diene. An aproach to the generation and capture of protoplanar and

protobisected trimethylene methanes / D.A. Cichra, C.D. Duncan, J.A. Berson. //Journal of the American Chemical Society. – 1980. – Vol. 102. – №. 21. – P. 6527-6533. – DOI 10.1021/ja00541a023.

44. Neuman, Jr. R. C. High-pressure studies. 24. cis-Azoalkanes. Mechanism of scission and isomerization / R.C. Neuman Jr., G.A. Binegar. //Journal of the American Chemical Society. – 1983. – Vol. 105. – №. 1. – P. 134-135. – DOI 10.1021/ja00339a034.

45. Engel, P. S. Thermolysis of acyclic azoalkanes: simultaneous or stepwise carbon-nitrogen homolysis? / P.S. Engel, D.B. Gerth. //Journal of the American Chemical Society. – 1983. – Vol. 105. – №. 23. – P. 6849-6851. – DOI 10.1021/ja00361a016.

46. Dannenberg, J. J. A theoretical study of the mechanism of the thermal decomposition of azoalkanes and 1, 1-diazenes / J.J. Dannenberg, D. Rocklin. //The Journal of Organic Chemistry. – 1982. – Vol. 47. – №. 23. – P. 4529-4534. – DOI 10.1021/jo00144a025.

47. Kinetic mechanism and effects of molecular structure on thermal hazards of azo compounds / S. Guo, M. Jia, X. Qi, W. Wan. //Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2020. – Vol. 66. – P. 104207. – DOI 10.1016/j.jlp.2020.104207.

48. Thermal behavior and decomposition mechanism of azobenzene by using kinetic calculation method and molecular dynamics simulation method / H. Sun, S. Guo, S. Chen, M. Jia, S. Shen. //Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – Vol. 161. – P. 447-453. – DOI 10.1016/j.psep.2022.03.057.

49. Engel, P. S. Thermolysis of cis and trans azoalkanes / P.S. Engel, D.J. Bishop. //Journal of the American Chemical Society. – 1975. – Vol. 97. – №. 23. – P. 6754-6762. – DOI 10.1021/ja00856a026.

50. Ramsperger, H. C. The thermal decomposition of methyl isopropyl di-imide: a homogeneous unimolecular reaction. The thermal decomposition of hydrazoic acid and methyl azide / H.C. Ramsperger. //Journal of the American Chemical Society. – 1929. – Vol. 51. – №. 7. – P. 2134-2143. – DOI 10.1021/ja01382a023.

51. Decomposition and isomerization of bridgehead cis 1, 2-diazenes (azoalkanes) / W.K. Chae, S.A. Baughman, P.S. Engel, M. Bruch, C. Ozmeral, S. Szilagyi, J.W. Timberlake. //Journal of the American Chemical Society. – 1981. – Vol. 103. – №. 16. – P. 4824-4833. – DOI 10.1021/ja00406a026.

52. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges / A.B. Sheremetev, V.O. Kulagina, N.S. Aleksandrova, D.E. Dmitriev, Y.A. Strelenko, V.P. Lebedev, Yu.N. Matyushin. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1998. – Vol. 23. – №. 3. – P. 142-149. – DOI 10.1002/(SICI)1521-4087(199806)23:3<142::AID-PREP142>3.0.CO;2-X.

53. Zhang, J. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: a comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties / J. Zhang, J.M. Shreeve. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – №. 23. – P. 12887-12895. – DOI 10.1021/acs.jpcc.5b03714.

54. Sinditskii, V. P. Macrocyclic tetra (azo-) and tetra (azoxyfurazan) s: Comparative study of decomposition and combustion with linear analogs / V.P. Sinditskii, A.V. Burzhava, A.B. Sheremetev. //Energetic Materials Frontiers. – 2021. – Vol. 2. – №. 2. – P. 87-95. – DOI 10.1016/j.enmf.2021.03.005.

55. Regioisomeric functionalization of azo-bridged nitropyrazoles: Pushing the density limit of catenated nitrogen systems / W. Xie, Y. Liu, M. Zhou, P. Yin, S. Pang. //Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 488. – P. 150974. – DOI 10.1016/j.cej.2024.150974.

56. Polynitro-functionalized azopyrazole with high performance and low sensitivity as novel energetic materials / G. Zhang, Z. Yi, G. Cheng, W. Yang, H. Yang. //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – №. 8. – P. 10594-10604. – DOI 10.1021/acsami.2c00154.

57. Nitroxy- and azidomethyl azofurazans as advanced energetic materials / A.B. Sheremetev, S.F. Mel'nikova, E. S. Kokareva, R.E. Nekrutenko, K.V. Strizhenko, K. Yu. Suponitsky, Th. D. Pham, A.N. Pivkina, V.P. Sinditskii. //Defence Technology. – 2022. – Vol. 18. – №. 8. – P. 1369-1381. – DOI 10.1016/j.dt.2021.08.008.

58. Zhang, Q. Growing catenated nitrogen atom chains / Q. Zhang, J.M. Shreeve. //Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Vol. 52. – №. 34. – P. 8792-8794. – DOI 10.1002/anie.201303297.

59. 1, 2, 3-Triazole with linear and branched catenated nitrogen chains–The role of regiochemistry in energetic materials / Q. Lai, T. Fei, P. Yin, J.M. Shreeve //Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 410. – P. 128148. – DOI 10.1016/j.cej.2020.128148.

60. 1, 1’-Azobis-1, 2, 3-triazole: a high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism / Y.C. Li, C. Qi, S.H. Li, H.J. Zhang, C.H. Sun, Y.Z. Yu, S.P. Pang. //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132. – №. 35. – P. 12172-12173. – DOI 10.1021/ja103525v.

61. Preparation and explosive properties of azo-and azoxy-furazans / D. Chavez, L. Hill, M. Hiskey, S. Kinkead. //Journal of energetic materials. – 2000. – Vol. 18. – №. 2-3. – P. 219-236. – DOI 10.1080/07370650008216121.

62. Synthesis and characterization of furazan energetics ADAAF and DOATF / J.M. Veauthier, D.E. Chavez, B.C. Tappan, D.A. Parrish. //Journal of energetic materials. – 2010. – Vol. 28. – №. 3. – P. 229-249. – DOI 10.1080/07370651003601769.

63. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials / R. Sivabalan, M. Anniyappan, S.J. Pawar, M.B. Talawar, G.M. Gore, S. Venugopalan, B.R. Gandhe. //Journal of hazardous materials. – 2006. – Vol. 137. – №. 2. – P. 672-680. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2006.03.038.

64. (E)-1, 2-Bis (3, 5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl) diazene – Its 3D Potassium Metal–Organic Framework and Organic Salts with Super-Heat-Resistant Properties / M. Zhang, W. Fu, C. Li, H. Gao, L. Tang, Z. Zhou. //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 2017. – №. 22. – P. 2883-2891. – DOI 10.1002/ejic.201700001.

65. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4, 4′-azobis (1, 2, 4-triazole) / C. Qi, S.H. Li, Y.C. Li, Y. Wang, X.K. Chen, S.P. Pang. //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – №. 9. – P. 3221-3225. – DOI 10.1039/c0jm02970j.

66. Thermogravimetric analysis, kinetic study, and pyrolysis–GC/MS analysis of 1, 1′-azobis-1, 2, 3-triazole and 4, 4′-azobis-1, 2, 4-triazole / C. Jia, Y. Li, S. Zhang, T. Fei, S. Pang. //Chemistry Central Journal. – 2018. – Vol. 12. – №. 1. – P. 22. – DOI 10.1186/s13065-018-0381-x.

67. Synthesis, structure and energetic properties of a catenated N6, polynitro compound: 1, 1’-azobis (3, 5-dinitropyrazole) / Y.N. Li, Y.J. Shu, Y.L. Wang, B.Z. Wang, S.Y. Zhang, F.Q. Bi. //Central European Journal of Energetic Materials. – 2017. – Vol. 14. – №. 2. – P. 321–335. – DOI 10.22211/cejem/70373.

68. 1,2-Бис(нитроазол-1-ил)диазены: усовершенствование метода синтеза, определение энтальпий образования и расчет основных энергетических

характеристик смесевых твердых ракетных топлив на их основе / М.С. Кленов, Д.Б. Лемперт, А.А. Коннов, Д.А. Гуляев, И.А. Вацадзе, Ю.Н. Матюшин, Е.А. Мирошниченко, А.Б. Воробьев, Я.О. Иноземцев, Т. С. Конькова, А.В. Иноземцев, А.Н. Пивкина, А.О. Дмитриенко, В.А. Тартаковский. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71. – № 6. – С. 1123–1134. (1,2-Bis(nitroazol-1-yl)diazenes: improved methods of synthesis, determination of the enthalpies of formation, and calculations of main energy characteristics of solid composite propellants based on these compounds / M.S. Klenov, A.A. Konnov, D.A. Gulyaev [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – Vol. 71. – No. 6. – P. 1123-1134. – DOI 10.1007/s11172-022-3512-4.)

69. New high nitrogen compounds azoxytriazolone (AZTO) and azotriazolone (azoTO) as insensitive energetic materials / C.J. Underwood, C. Wall, A. Provatas, L. Wallace. //New Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 36. – №. 12. – P. 2613-2617. – DOI 10.1039/c2nj40800g.

70. Theoretical investigation on the structure and performance of N, N′-azobis-polynitrodiazoles / M. Jing, H. Li, J. Wang, Y. Shu, X. Zhang, Q. Ma, Y. Huang. //Journal of molecular modeling. – 2014. – Vol. 20. – №. 4. – P. 2155. – DOI 10.1007/s00894-014-2155-2.

71. A charge density study of π-delocalization and intermolecular interactions / L.C. Wu, W.C. Chung, C.C. Wang, G.H. Lee, S.I. Lu, Y. Wang. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – №. 21. – P. 14177-14184. – DOI 10.1039/c5cp01575h.

72. Pyrolysis Kinetics and Combustion Behaviors of a High-Nitrogen Compound, 4, 4′-Azobis (1, 2, 4-triazole) / Q. Pan, H. Zhang, X. Guo, S. Sun, S. Li. //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23. – №. 19. – P. 11313. – DOI 10.3390/ijms231911313.

73. Thermodynamic Analysis and Pyrolysis Mechanism of 4, 4′-Azobis-1, 2, 4-triazole / K. Qin, M. Zhu, M. Zhang, L. Zhang, B. Cheng, Q. Lin. //ACS omega. – 2023. – Vol. 8. – №. 39. – P. 36471-36478. – DOI 10.1021/acsomega.3c05501.

74. Characterization of thermal decomposition mechanism and combustion performance of 4, 4’-azobis (1, 2, 4-triazole) / Q. Pan, X. Guo, J. Nie, Y. Zhu, S. Li.

//Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2023. – Vol. 48. – №. 11. – P. e202300162. – DOI 10.1002/prep.202300162.

75. Thermal stability of emerging N6-type energetic materials: kinetic modeling of simultaneous thermal analysis data to explain sensitivity trends / N.V. Muravyev, D.K. Pronkin, M.S. Klenov, A.A. Voronin, I.L. Dalinger, K.A. Monogarov. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – №. 5. – P. 3666-3680. – DOI 10.1039/d2cp05759j.

76. Study on Thermal Decomposition and Combustion of Insensitive Explosives 3,3'-Diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) and 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF) / V.P. Sinditskii, M.C. Vu, V.P. Shelaputina, A.B. Sheremetev, N.S. Alexandrova. // Proceedings of 7th International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. – China: Beijing University Press, 2007. – Vol. 7. – P. 422-428.

77. Properties of Diaminoazofurazan and Diaminoazoxyfurazan / H.-z. Li, M. Huang, J.-h. Zhou, M. Shen, Y. Chen, Q. Peng. //Chinese Journal of Energetic Materials. – 2006. – Vol. 14. – №. 5. – P. 381-384.

78. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3′-diamino-4,4′-azofurazan (DAAzF) / V.P. Sinditskii, M.C. Vu, A.B. Sheremetev, N.S. Alexandrova. //Thermochimica Acta. – 2008. – Vol. 473. – №. 1-2. – P. 25-31. – DOI 10.1016/j.tca.2008.04.004.

79. Study on combustion of new energetic furazans / V.P. Sinditskii, W.D. He, V.V. Serushkin, A.E. Fogelzang, A.B. Sheremetev. // Energetic materials: Production, processing and characterisation: Proceedings of the 29th International annual conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, June 30 - July 3, 1998. – Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 1998. – P. 170.

80. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, В.В. Серушкин, С.А. Филатов. // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – №. 1. – С. 89-109. (Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reactions / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, V.V. Serushkin, S.A. Filatov. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2012. – Vol. 48. – №. 1. – P. 81-99. – DOI 10.1134/S001050821201011X.)

81. Зельдович, Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ / Я.Б. Зельдович. //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1942. – Т. 12 (11-12). – С. 498-524.

82. Синдицкий, В. П. Высокоэнергетические соли 5, 5'-азотетразола. 2. Закономерности и механизм горения / В.П. Синдицкий, Л.Е. Богданова, А.И. Левшенков. //Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – №. 5. – С. 25-38. – DOI DOI: 10.15372/FGV20190503.

83. Исследование горения солей 5, 5’-азотетразола с азотистыми основаниями / Л.Е. Левшенкова, П.А. Постников, Ч. Ньейн, А.И. Левшенков, В.П. Синдицкий. //Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – №. 3 (132). – С. 11-15.

84. Sinditskii, V. P. Study of the thermal decomposition and combustion of guanidinium 5, 5’-Azotetrazole Salt / V.P. Sinditskii, A.I. Levshenkov, L.E. Levshenkova. //Central European Journal of Energetic Materials. – 2013. – Vol. 10. – №. 4. – P. 529-539.

85. Rhee, S. B. Photochemical and thermochemical cis-trans isomerization of azoxybenzene / S.B. Rhee, H.H. Jaffe. //Journal of the American Chemical Society. – 1973. – Vol. 95. – №. 17. – P. 5518-5521. – DOI 10.1021/ja00798a015.

86. Basch, H. Azoxy rearrangement reactions / H. Basch, T. Hoz. //Molecular Physics. – 1997. – Vol. 91. – №. 5. – P. 789-804. – DOI 10.1080/002689797170905.

87. Krisyuk, B. E. Mechanism of thermal decomposition of 1-tert-butyl-and 1-ethyl-2-methoxydiazene-1-oxides / B.E. Krisyuk, T.M. Sypko, I.N. Zyuzin. //FirePhysChem. – 2023. – Vol. 3. – №. 2. – P. 142-148. – DOI 10.1016/j.fpc.2022.11.001.

88. The free radical chemistry of the azoxy group / P.S. Engel, S. Duan, S. He, K. Tsvaygboym, C. Wang, A. Wu, Y. Ying, W.B. Smith. //Arkivoc. – 2003. – Vol. 12. – P. 89-108. – DOI 10.3998/ark.5550190.0004.c11.

89. Oth, J. F. M. cis-Azoxy alkanes. 9. Energetics of heteroextrusion reactions. Molecular nitrogen vs. nitrous oxide / J.F.M. Oth, H. Olsen, J.P. Snyder. //Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99. – №. 26. – P. 8505-8507. – DOI 10.1021/ja00468a023.

90. Beal, R. W. Thermal Decomposition of Energetic Materials 77. Behavior of N-N Bridged Bifurazan Compounds on Slow and Fast Heating / R.W. Beal, T.B. Brill. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2000. – Vol. 25. – №. 5. – P. 241-246. – DOI 10.1002/1521-4087(200011)25:5<241::AID-PREP241>3.0.CO;2-S.

91. Olsen, H. cis-Azoxyalkanes. V. Concerted retrocycloaddition of nitrous oxide / H. Olsen, J.P. Snyder. //Journal of the American Chemical Society. – 1974. – Vol. 96. – №. 25. – P. 7839-7841. – DOI 10.1021/ja00832a053.

92. Olsen, H. cis-Azoxyalkanes. 8. Concerted thermal cycloreversion of unsaturated azo N-oxides / H. Olsen, J.P. Snyder. //Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99. – №. 5. – P. 1524-1536. – DOI 10.1021/ja00447a040.

93. Зюзин, И. Н. Кинетика термического разложения N-алкил-N'-метоксидиазен-N-оксидов в газовой фазе / И.Н. Зюзин, Д.Б. Лемперт, Г.Н. Нечипоренко. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1988. – №. 7. – С. 1506-1509. (Zyuzin, I. N. Kinetics of thermal decomposition of n-alkyl-n′-methoxydiazene-n-oxides in the gas phase / I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nechiporenko. //Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1988. – Vol. 37. – P. 1329-1332. – DOI 10.1007/BF00962732.)

94. Krisyuk, B. E. Quantum chemical investigation of the 1-methyl- and 1-neopentyl-2-methoxydiazene-1-oxides thermal decomposition mechanisms / B.E. Krisyuk, T.M. Sypko, I.N. Zyuzin. //Journal of Physical Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 35. – №. 10. – P. e4407. – DOI 10.1002/poc.4407.

95. Alternative mechanisms of the primary act of gas-phase monomolecular thermal decomposition of N-methyl-N’-methoxydiazene-N-oxide according to the data of quantum chemical calculations / E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, I.V. Aristov, D.L. Egorov, A.G. Shamov. //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 2052. – №. 1. – P. 012030. – DOI 10.1088/1742-6596/2052/1/012030.

96. Термическое разложение N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразола / В.В. Захаров, Н.В. Чуканов, И.Н. Зюзин, В.В. Неделько, Б.Л. Корсунский. // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 2. – С. 3-8. – DOI 10.1134/S0207401X19020146.

97. Термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1Н-пиразола / Б.Л. Корсунский, В.В. Захаров, Т.С. Ларикова, И.Н. Зюзин,

Н.В. Чуканов, В.В. Неделько. // Химическая физика. – 2022. – Т. 41. – № 7. – С. 32-38. – DOI 10.31857/S0207401X22070081.

98. Термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола / В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский, Т. С. Ларикова, И.Н. Зюзин, Н.В. Чуканов. // Химическая физика. – 2022. – Т. 41. – № 9. – С. 3-10. – DOI 10.31857/S0207401X22090126.

99. Термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-пиразола / В. В. Захаров, И. Н. Зюзин, Б. Л. Корсунский Т.С. Ларикова, Н.В. Чуканов. // Химическая физика. – 2022. – Т. 41. – № 12. – С. 7-12. – DOI 10.31857/S0207401X2212010X.

100. О-Динитропиразолилметилсодержащие диазений-1,2-диолаты: синтез и свойства / Г. А. Смирнов, И. А. Вацадзе, А. М. Герасимов Т.К. Шкинева, К.Ю. Супоницкий, А.Н. Пивкина, И.Л. Далингер. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 5. – С. 1352-1361. (O-Dinitropyrazolylmethyl-containing diazenium-1,2-diolates. Synthesis and properties / G. A. Smirnov, I. A. Vatsadze, A. M. Gerasimov T.K. Shkineva, K.Yu. Suponitsky, A.N. Pivkina, I.L. Dalinger. // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – Vol. 73. – No. 5. – P. 1352-1361. – DOI 10.1007/s11172-024-4253-3.)

101. Francois, E. G. The Development of a New Synthesis Process for 3, 3′-Diamino-4, 4′-azoxyfurazan (DAAF) / E.G. Francois, D.E. Chavez, M.M. Sandstrom. //Propellants, explosives, pyrotechnics. – 2010. – Vol. 35. – №. 6. – P. 529-534. – DOI 10.1002/prep.200900045.

102. Gunasekaran, A. Dense energetic compounds of C, H, N, and O atoms IV nitro and azidofurazan derivatives / A. Gunasekaran, M.L. Trudell, J.H. Boyer. //Heteroatom chemistry. – 1994. – Vol. 5. – №. 5-6. – P. 441-446. – DOI 10.1002/hc.520050505.

103. Synthesis and theoretical prediction of detonation properties of 3-azido-4-[(4-nitrofurazan-3-yl)-ONN-azoxy] furazan / X. Wu, Y. Chu, C. Zheng, T. Wang, W. Lei, F. Wang, M. Xia. //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2015. – Vol. 51. – №. 8. – P. 760-762. – DOI 10.1007/s10593-015-1772-8.

104. Лукьянов, О. А. Бис(нитро- и полинитрометил- ONN-азокси)-азоксифуразаны и некоторые их производные / О.А. Лукьянов, Г.В. Похвиснева,

Т.В. Терникова. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2012. – № 9. – С. 1767. (Luk'yanov, O. A. Bis (nitro-and polynitromethyl-ONN-azoxy) azoxyfurazans and some of their derivatives / O.A. Luk'yanov, G.V. Pokhvisneva, T.V. Ternikova. //Russian Chemical Bulletin. – 2012. – Vol. 61. – №. 9. – P. 1783-1786. – DOI 10.1007/s11172-012-0245-9.)

105. Koch, E. C. Insensitive High Explosives II: 3, 3′-Diamino-4, 4′-azoxyfurazan (DAAF) / E.C. Koch. //Propellants, explosives, pyrotechnics. – 2016. – Vol. 41. – №. 3. – P. 526-538. – DOI 10.1002/prep.201600014.

106. Theoretical study on the thermal decomposition mechanism of 3, 3′-dinitro-4, 4′-azoxyfurazan / L. Wang, C. Yi, H. Zou, Y. Liu, S. Li. //Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – Vol. 963. – №. 1. – P. 135-140. – DOI 10.1016/j.comptc.2010.10.018.

107. Initial decomposition step and bimolecular hydrogen transfer of 3, 3′-diamino-4, 4′-azoxyfurazan under high pressure and high temperature / C. Gao, J. Wang, J. Wang, R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang. //Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 240. – P. 111981. – DOI 10.1016/j.combustflame.2021.111981.

108. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan-and tetrazine-based high energy materials / M.B. Talawar, R. Sivabalan, N. Senthilkumar, G. Prabhu, S.N. Asthana. //Journal of hazardous materials. – 2004. – Vol. 113. – №. 1-3. – P. 11-25. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2004.05.016.

109. Badgujar, D. M. Thermokinetic decomposition and sensitivity studies of 4, 4′-diamino-3, 3′-azoxy furazan (DAAF)-based melt cast explosive formulations / D.M. Badgujar, M.B. Talawar. //Journal of Energetic Materials. – 2018. – Vol. 36. – №. 3. – P. 316-324. – DOI 10.1080/07370652.2017.1421725.

110. Исследование термической стабильности и закономерностей горения аминопроизводных азо- и азоксифуразанов / М.К. Ву, В.П. Синдицкий, В.П. Шелапутина, Н.С. Александрова. // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – № 4(72). – С. 93-96.

111. A comparative study of the structure, energetic performance and stability of nitro-NNO-azoxy substituted explosives / Y. Wang, S. Li, Y. Li, R. Zhang, D. Wang, S. Pang. //Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – №. 48. – P. 20806-20813. – DOI 10.1039/c4ta04716h.

112. Churakov, A. M. Synthesis of l-aryl-2-nitrodiazene 1-N-oxides / A.M. Churakov, S.L. Ioffe, V.A. Tartakovsky. //Mendeleev communications. – 1996. – Vol. 6. – №. 1. – P. 20-22. – DOI 10.1070/MC1996v006n01ABEH000560.

113. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Bis-3, 3′-(nitro-NNO-azoxy)-difurazanyl Ether / A.B. Sheremetev, S.E. Semenov, V.S. Kuzmin, Y.A. Strelenko, S.L. Ioffe. //Chemistry–A European Journal. – 1998. – Vol. 4. – №. 6. – P. 1023-1026. – DOI 10.1002/(SICI)1521-3765(19980615)4:6<1023::AID-CHEM1023>3.0.CO2-R.

114. An Energetic (Nitro-NNO-azoxy) triazolo-1, 2, 4-triazine / O.V. Anikin, N.E. Leonov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, A.A. Voronin, N.V. Muravyev, Y.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, V.A. Tartakovsky. //European Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Vol. 2019. – №. 26. – P. 4189-4195. – DOI 10.1002/ejoc.201900314.

115. Synthesis of new energetic materials based on furazan rings and nitro-NNO-azoxy groups / N.E. Leonov, M.S. Klenov, O.V. Anikin, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, A.A. Voronin, D.B. Lempert, N.V. Muravyev, I.V. Fedyanin, S.E. Semenov, V.A. Tartakovsky. //ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5. – №. 39. – P. 12243-12249. – DOI 10.1002/slct.202003182.

116. Novel energetic aminofurazans with a nitro-NNO-azoxy group / N.E. Leonov, S.E. Semenov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, A.N. Pivkina, I.V. Fedyanin, D.B. Lempert, T.S. Kon'kova, Y.N. Matyushin, E.A. Miroshnichenko, V.A. Tartakovsky. //Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31. – №. 6. – P. 789-791. – DOI 10.1016/j.mencom.2021.11.006.

117. Сравнение экспериментальной энтальпии образования и других физико-химических характеристик соединений, содержащих группы C-NO_2 и C-N(O)=N-NO_2 / Н.Е. Леонов, М.С. Кленов, А.М. Чураков, Т.С. Конькова, Е.А. Мирошниченко, Ю.Н. Матюшин, Н.В. Муравьев, В.А. Тартаковский // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71. – № 8. – С. 1634–1640. (Experimental enthalpies of formation and other physicochemical characteristics of compounds containing C-NO2 and C-N(O)=N-NO2 groups: a comparison / N.E. Leonov, M.S. Klenov, A.M. Churakov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – Vol. 71. – №. 8. – P. 1634-1640. – DOI 10.1007/s11172-022-3572-5.)

118. First synthesis of aliphatic nitro-NNO-azoxy compounds / N.E. Leonov, M.S. Klenov, O.V. Anikin, A.M. Churakov, Y.A. Strelenko, K.A. Monogarov, V.A.

Tartakovsky. //European Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Vol. 2019. – №. 1. – P. 91-94. – DOI 10.1002/ejoc.201801533.

119. Чураков, А. М. Циклические сопряженные полиазотные системы нового типа: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.03 / Ин-т орган. химии им. Н.Д. Зелинского РАН. – Москва, 2005. – 224 с.

120. Современная химия оксида азота(I) / А.В. Леонтьев, О.А. Фомичева, М.В. Проскурнина, Н.С. Зефиров. //Успехи химии. – 2001. – Т. 70 – №. 2. – С. 107–122. (Modern chemistry of nitrous oxide / A.V. Leont'ev, O.A. Fomicheva, M.V. Proskurnina, N.S. Zefirov. // Russian Chemical Reviews. – 2001. – Vol. 70. – №. 2. – P. 91-104. – DOI 10.1070/RC2001v070n02ABEH000631.)

121. Trogler, W. C. Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide / W.C. Trogler. //Coordination chemistry reviews. – 1999. – Vol. 187. – №. 1. – P. 303-327. – DOI 10.1016/S0010-8545(98)00254-9.

122. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger. //Analytical chemistry. – 1957. – Vol. 29. – №. 11. – P. 1702-1706. – DOI 10.1021/ac60131a045.

123. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. //Thermochimica acta. – 2011. – Vol. 520. – №. 1-2. – P. 1-19. – DOI 10.1016/j.tca.2011.03.034.

124. Muravyev, N. V. Critical appraisal of kinetic calculation methods applied to overlapping multistep reactions / N.V. Muravyev, A.N. Pivkina, N. Koga. //Molecules. – 2019. – Vol. 24. – №. 12. – P. 2298. – DOI 10.3390/molecules24122298.

125. Дубовицкий, Ф. И. Формально-кинетические закономерности термического разложения взрывчатых веществ в жидкой фазе / Ф.И. Дубовицкий, Г.Б. Манелис, А.Г. Мержанов. //Доклады Академии наук СССР. –1958. – Т. 121. – №. 4. – С. 668-670.

126. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики: Учеб. для хим. фак. ун-тов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.

127. Методы исследования горения энергетических материалов. Лабораторный практикум / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, М.В. Березин, В.В.

Серушкин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 104 с. – ISBN 978-5-7237-0837-2.

128. Belov, G. V. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure / G.V. Belov. //Propellants, explosives, pyrotechnics. – 1998. – Vol. 23. – №. 2. – P. 86-89. – DOI 10.1002/(SICI)1521-4087(199804)23:2<86::AID-PREP86>3.0.CO;2-2.

129. Shock detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package / A.I. Sumin, V.N. Gamezo, B.N. Kondrikov, V.M. Raikova. // Proceedings of the 11th International Detonation Symposium, Snowmass, Colorado, August 31 - September 4, 1998. – Bookcomp, Ampersand, 2000. – P. 30–35.

130. Синтез высокоэнергетических соединений, содержащих (3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азоксигруппу / А. А. Коннов, И. М. Дубровин, М. С. Кленов О.В. Аникин, А.М. Чураков, Ю.А. Стреленко, А.Н. Пивкина, В.А. Тартаковский. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – № 11. – С. 2189-2194. (Synthesis of energetic compounds bearing a (3,4-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)-NNO-azoxy group / A. A. Konnov, I. M. Dubrovin, M. S. Klenov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Vol. 70. – №. 11. – P. 2189-2194. – DOI 10.1007/s11172-021-3331-z.)

131. Novel energetic furazans containing isomeric N-(azoxy)-dinitropyrazole moieties: Synthesis, characterization and comparison of properties / A.A. Konnov, M.S. Klenov, A.M. Churakov, I.L. Dalinger, Y.A. Strelenko, I.V. Fedyanin, D.B. Lempert, A.N. Pivkina, T.S. Kon’kova, Y.N. Matyushin, V.A. Tartakovsky. //Energetic Materials Frontiers. – 2023. – Vol. 4. – №. 1. – P. 1-9. – DOI 10.1016/j.enmf.2022.10.001.

132. Патент № 2756321 C1 Российская Федерация, МПК C07D 413/12, C07D 413/14, C06B 25/34. Замещенные [(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)-NNO-азокси]фуразаны и способ их получения : № 2020135027 : заявл. 26.10.2020 : опубл. 29.09.2021 / М.С. Кленов, А.А. Коннов, А.М. Чураков, В.А. Тартаковский; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

133. Dmitrienko, A. O. Crystal structure of 3, 3′-(E)-diazene-1, 2-diylbis {4-[(3, 4-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)-NNO-azoxy]-1, 2, 5-oxadiazole} / A.O. Dmitrienko, A.A. Konnov, M.S. Klenov. //Powder Diffraction. – 2021. – Vol. 36. – №. 2. – P. 134-139. – DOI: 10.1017/S0885715621000208.

134. Dmitrienko, A. O. Crystal structure of 3-[(3, 4-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)-NNO-azoxy]-4-nitro-1, 2, 5-oxadiazole / A.O. Dmitrienko, A.A. Konnov, M.S. Klenov. //Powder Diffraction. – 2021. – Vol. 36. – №. 3. – P. 176-180. – DOI 10.1017/S0885715621000233.

135. 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.

136. Thermal decomposition kinetics and decomposition mechanism of (dinitropyrazolyl) azoxyfurazanes / V.P. Sinditskii, L.Y. 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.

137. 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.

138. 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.Y. 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.

139. Synthesis of 1, 1′-Azobis (3, 5-dinitropyrazole) / Y.-N. Li, T. Yu, P. Lian, X.-Z. Li, B.-Z. Wang. //Chinese Journal of Energetic Materials. – 2015. – Vol. 23. – №. 6. – P. 610-612. – DOI 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.019.

140. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles / V.P. Lebedev, Y.N. Matyushin, Y.O. Inozemtcev, I.L. Dalinger, S.A. Shevelev, I.V. Fomenkov. // Energetic materials: Production, processing and characterisation: Proceedings of the 29th International annual conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, June 30 - July 3, 1998. – Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, 1998. – P. 180.

141. Influence of the structure of N-amino derivatives of dinitropyrazoles on their combustion mechanism and thermal stability / V.P. Sinditskii, S.P. Smirnov, A.D.

Smirnova, S.A. Filatov, V.N. Singh, N.V. Yudin, I.A. Vatsadze, T.K. Shkineva, I.L. Dalinger. //Combustion and Flame. – 2026. – Vol. 283. – P. 114584. – DOI 10.1016/j.combustflame.2025.114584.

142. 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.

143. Создание новых азот-кислородных систем в Лаборатории химии нитросоединений Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук / М.С. Кленов, А.М. Чураков, А.А. Воронин, Д.Б. Виноградов, В.А. Тартаковский, // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 5. – С. 1473-1494. (Development of new nitrogen-oxygen systems in the Laboratory of Chemistry of Nitro Compounds at the Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences / M. S. Klenov, A. M. Churakov, A. A. Voronin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – Vol. 73. – №. 5. – P. 1473-1494. – DOI 10.1007/s11172-024-4269-8.)

144. Патент № 2782118 C1 Российская Федерация, МПК C07D 249/14, C06B 25/00. 1,1'-(E)-Диазен-1,2-диилбис[3-(нитро-NNO-азокси)-1H-1,2,4-триазол] и способ его получения : № 2022119318 : заявл. 14.07.2022 : опубл. 21.10.2022 / М.С. Кленов, Н.Е. Леонов, А.М. Чураков, В.А. Тартаковский ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

145. Review on melt cast explosives / P. Ravi, D.M. Badgujar, G.M. Gore, S.P. Tewari, A.K. Sikder. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2011. – Vol. 36. – №. 5. – P. 393-403. – DOI 10.1002/prep.201100047.

146. Strategies for constructing melt-castable energetic materials: A critical review / Q. Ma, Z. Zhang, W. Yang, W. Li, J. Ju, G. Fan. //Energetic Materials Frontiers. – 2021. – Vol. 2. – №. 1. – P. 69-85. – DOI 10.1016/j.enmf.2021.01.006.

147. Monosubstituted Polynitroalkoxy-1, 2, 4, 5-Tetrazines: A New Family of Melt-Castable Energetic Materials / G.F. Rudakov, A.I. Kalinichenko, T.Q. Nguyen, S.S. Zinchenko, G.V. Cherkaev, I.V. Fedyanin, V.P. Sinditskii. //Propellants, Explosives,

Pyrotechnics. – 2022. – Vol. 47. – №. 3. – P. e202100262. – DOI 10.1002/prep.202100262.

148. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3, 5-dinitropyrazole / M.V. Gorn, K.A. Monogarov, I.L. Dalinger, I.N. Melnikov, V.G. Kiselev, N.V. Muravyev. //Thermochimica Acta. – 2020. – Vol. 690. – P. 178697. – DOI 10.1016/j.tca.2020.178697.

149. 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.

150. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles / V.P. Sinditskii, S.P. Smirnov, V.Y. Egorshev, A.N. Chernyi, T.K. Shkineva, N.V. Palysaeva, K.Yu. Suponitsky, I.L. Dalinger. //Thermochimica acta. – 2017. – Vol. 651. – P. 83-99. – DOI 10.1016/j.tca.2017.02.019.

151. Trinitropyrazole derivatives: The features of thermal decomposition, combustion behaviors and mechanism / V.P. Sinditskii, S.P. Smirnov, A.D. Smirnova, N.V. Yudin, K.O. Ye, T.H. Hoang, I.L. Dalinger. //FirePhysChem. – 2025. – Vol. 5. – №. 5. – P. 478-490. – DOI 10.1016/j.fpc.2025.03.003.

152. Kinetics of polymorphic transitions in energetic compounds / N.V. Chukanov, V.V. Zakharov, B.L. Korsunskiy, A.D. Chervonnyi, S.A. Vozchikova. //Central European Journal of Energetic Materials. – 2016. – Vol. 13. – №. 2. – P. 483-504. – DOI 10.22211/cejem/64998.

153. Investigation of FOX-7 Polymorphs: new polymorphs – ϵ and ζ / A.A. Kushtaev, N.V. Yudin, N.N. Kondakova, N.N. Ilicheva, T.Q. Vu, V.L. Zbarskiy. //ChemistrySelect. – 2021. – Vol. 6. – №. 45. – P. 12562-12570. – DOI 10.1002/slct.202102810.

154. Bunaciu, A. A. Vibrational spectroscopy used in polymorphic analysis / A.A. Bunaciu, H.Y. Aboul-Enein, V.D. Hoang. //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 69. – P. 14-22. – DOI 10.1016/j.trac.2015.02.006.

155. Закономерности горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев,

М.В. Березин, В.В. Серушкин, Ю.М. Милехин, С.А. Гусев, А.А. Матвеев. // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – №. 7. – С. 69-74.

156. Горение фуразанотетразиндиоксида / В.П. Синдицкий, А.В. Буржава, В.Ю. Егоршев, А.Б. Шереметев, В.П. Зеленов. // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – №. 1. – С. 134-137. (Combustion of furazanotetrazine dioxide / V.P. Sinditskii, A.V. Burzhava, V.Yu. Egorshev [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2013. – Vol. 49. – №. 1. – P. 117-120. – DOI 10.1134/S0010508213010139.)

157. Исследование стационарного горения инициирующих взрывчатых веществ при высоких давлениях / А.Е. Фогельзанг, В.Ю. Егоршев, А.Ю. Пименов, А.Р. Саклантий, В.П. Синдицкий, Б.С. Светлов. // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 282. – №. 6. – С. 1449-1452.

158. Взрывчатые характеристики тетразена и МТХ-1 / В.И. Колесов, К.О. Капранов, А.В. Ткачева, И.А. Кулагин. // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – №. 3. – С. 104-110. – DOI 10.15372/FGV20210310.

159. Structural aspects of trans–cis isomerization of azobenzene, 4, 4′-azopyridine, and azoxybenzene / N.I. Giricheva, I.S. Lebedev, M.S. Fedorov, K.E. Bubnova, G.V. Girichev. //Journal of Structural Chemistry. – 2021. – Vol. 62. – №. 12. – P. 1976-1987. – DOI 10.1134/S0022476621120179.

160. О механизме высокотемпературного распада азометана в ударных волнах / Н.М. Кузнецов, Ю.К. Карасевич, Ю.П. Петров, С.В. Турецкий. // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 5. – С. 108-109. (On the mechanism of the high-temperature decomposition of azomethane in shock waves / N.M. Kuznetsov, Y.K. Karasevich, Yu.P. Petrov, S.V. Turetskii. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – Vol. 3. – №. 3. – P. 512-513. – DOI 10.1134/S1990793109030270.)

161. Прокудин, В. Г. Газофазный циклораспад фуразана и его N-окиси / В.Г. Прокудин, Г.М. Назин. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1987. – № 1. – С. 221. (Prokudin, V. G. Gas-phase cyclodecomposition of furazane and furazane N-oxide / V.G. Prokudin, G.M. Nazin. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. – 1987. – Vol. 36. – №. 1. – P. 199-201. – DOI 10.1007/BF00953885.)

162. Kohsari, I. Non-isothermal kinetic study of the thermal decomposition of diaminoglyoxime and diaminofurazan / I. Kohsari, S.M. Pourmortazavi, S.S.

Hajimirsadeghi. //Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2007. – Vol. 89. – №. 2. – P. 543-546. – DOI 10.1007/s10973-006-7551-0.

163. Исследование термического распада и горения 4,4"-динитро-трис-фуразана / В.П. Синдицкий, А.В. Буржава, Д.В. Дашко, Н.И. Шишов // Горение и взрыв. – 2014. – № 7. – С. 346-352.

164. Robertson, A. J. B. The thermal decomposition of explosives. Part II. Cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine / A.J.B. Robertson. //Transactions of the Faraday Society. – 1949. – Vol. 45. – P. 85-93. – DOI 10.1039/tf9494500085.

165. Перевозка опасных грузов: Рекомендации, подгот. Ком. экспертов ООН по перевозке опасных грузов. ST/SG/AC.10/... / ООН. - Нью-Йорк, Женева: [б. и.], 1976-.

11/Rev 5: Руководство по испытаниям и критериям. - 2009. - 460 с. – ISBN 978-92-1-439039-8.

166. Theoretical studies on a new furazan compound bis [4-nitramino-furazanyl-3-azoxy] azofurazan (ADNAAF) / C. Zheng, Y. Chu, L. Xu, F. Wang, W. Lei, M. Xia, X. Gong. //Journal of molecular modeling. – 2016. – Vol. 22. – №. 6. – P. 129. – DOI 10.1007/s00894-016-2995-z.

167. Energies of Combustion and Specific Heat Capacities of Diaminofurazan, Dinitrofurazan and Diaminoazofurazan / Y.F. Li, L.J. Zhai, K.Z. Xu, J.R. Song, F.Q. Zhao. //Chinese Journal of Energetic Materials. – 2016. – Vol. 24. – №. 9. – P. 838-841. – DOI 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.09.003.

168. Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, V.V. Serushkin, A.I. Levshenkov, M.V. Berezin, S.A. Filatov. //International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2010. – Vol. 9. – №. 2. – P. 147-192. – DOI 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v9.i2.30.

169. Combustion Peculiarities of ADN and ADN-based Mixtures / V.P. Sinditskii, A.E. Fogelzang, V.Y. Egorshev, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin, V.I. Kolesov. //International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2002. – Vol. 5. – №. 1-6. – P. 502-512. – DOI 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v5.i1-6.540.

170. Combustion of ammonium dinitramide, part 2: combustion mechanism / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin. //Journal of Propulsion and Power. – 2006. – Vol. 22. – №. 4. – P. 777-785. – DOI 10.2514/1.17955.

171. Clathrates of CL-20: Thermal Decomposition and Combustion / V.P. Sinditskii, N.V. Yudin, N.A. Kostin, S.A. Filatov, V.V. Serushkin. //Nano and Micro-Scale Energetic Materials: Propellants and Explosives. – 2023. – Vol. 1. – P. 107-128. – DOI 10.1002/9783527835348.ch4.

172. Mechanism of Modifying the Burning Rate of Compositions Containing Nitro- and Nitrato Groups by High-Energy Polynitrogen Compounds / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, V.I. Kolesov, M.V. Berezin, A.E. Fogelzang. // Combustion of Energetic Materials. Fifth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion (5-ISICP). Stresa (Lake Maggiore), Italy, 18-22 June 2000. – Italy: Politecnico di Milano, 2000. – P. 317-318.

173. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, V.V. Serushkin, A.I. Levshenkov, M.V. Berezin, S.A. Filatov, S.P. Smirnov. //Thermochimica Acta. – 2009. – Vol. 496. – №. 1-2. – P. 1-12. – DOI 10.1016/j.tca.2009.07.004.

174. Синдицкий, В. П. Горение энергоемких циклических нитраминов / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, М.В. Березин // Химическая физика. – 2003. – Т. 22, № 4. – С. 56-63.

175. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке; Пер. с англ. канд. хим. наук В.А. Левицкого и В.М. Сахарова; Предисл. чл.-кор. АН СССР Я. И. Герасимова. – М.: Мир, 1971. – 807 с.

176. Багал, Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ / Л. И. Багал. – М.: Машиностроение, 1975. – 456 с.

177. Мельников, В. Э. Современная пиротехника / В.Э. Мельников. – М.: 2014. – 480 с. – ISBN 978-5-905999-25-3.

178. Колесов, В. И. Определение взрывчатых характеристик энергетических материалов. Лабораторный практикум: учеб. пособие / В.И. Колесов, В.В. Серушкин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – 108 с. – ISBN 978-5-7237-1893-7.

179. Данные Варламова Е. С., РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Приложение А

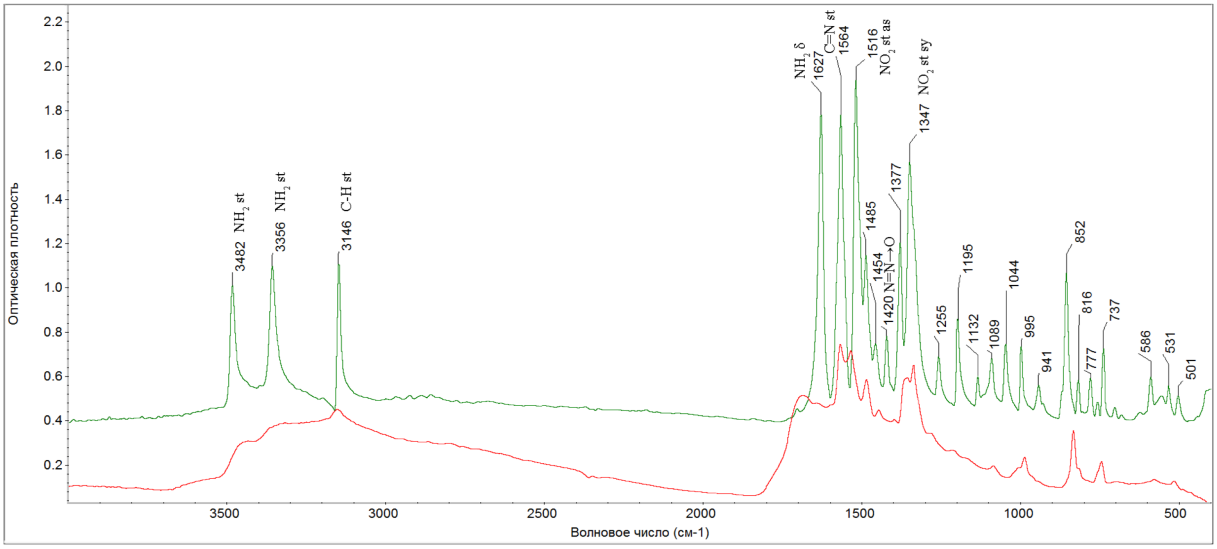


Рисунок 96 – Сравнение ИК спектров соединения **1** (зеленая линия) и продуктов его разложения в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 100 мин (красная линия)

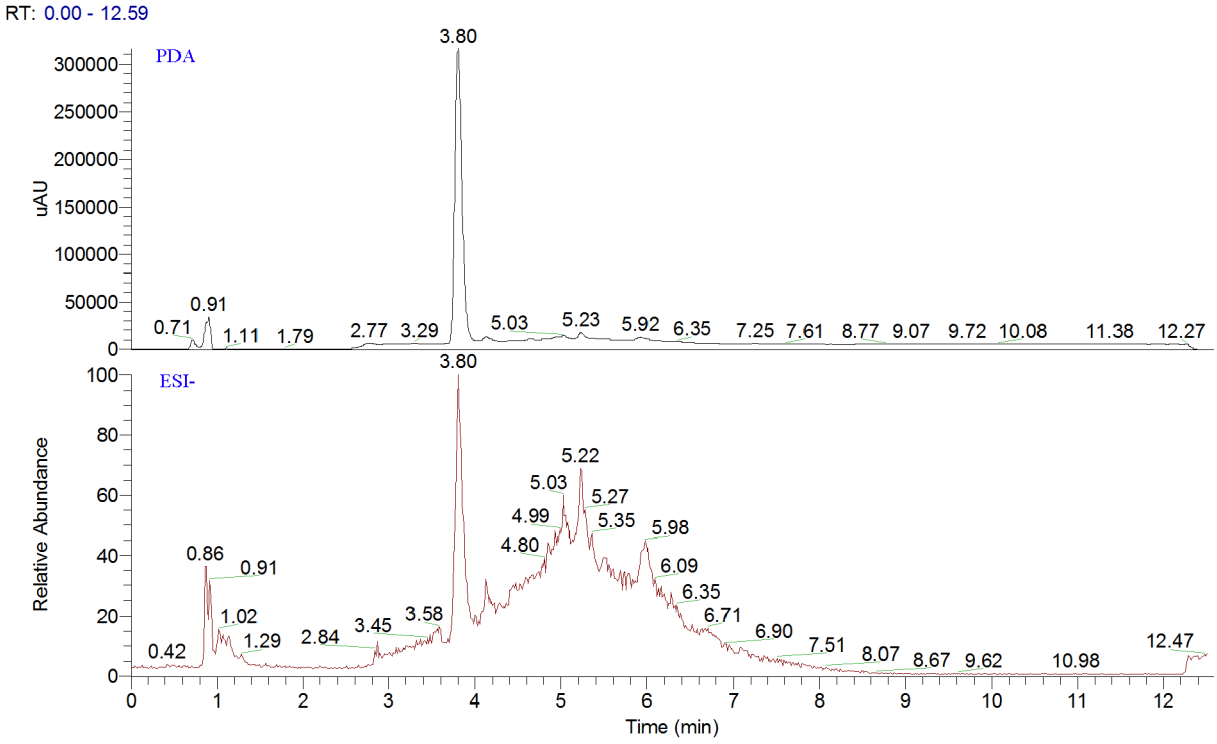


Рисунок 97 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения соединения **1** в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 100 мин

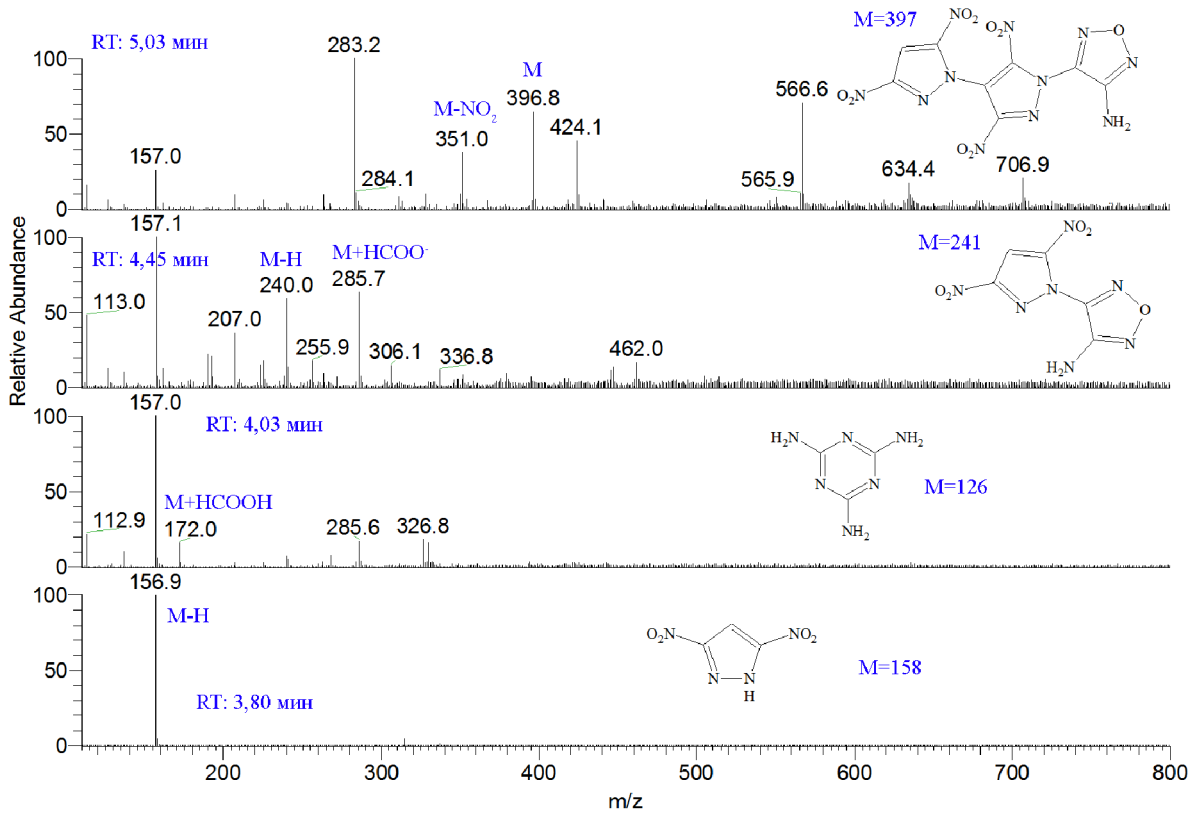


Рисунок 98 – Масс-спектр продуктов разложения соединения **1** (ESI^-) в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 100 мин

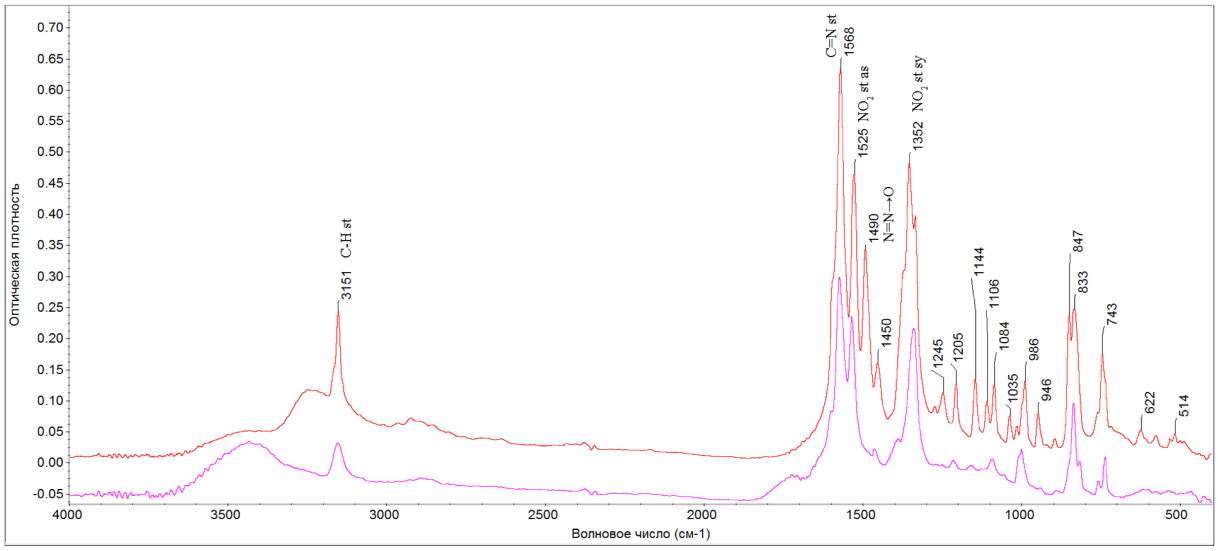


Рисунок 99 - Сравнение ИК спектров соединения **2** (красная линия) и продуктов его разложения в манометре Бурдона при 220ºС (фиолетовая линия)

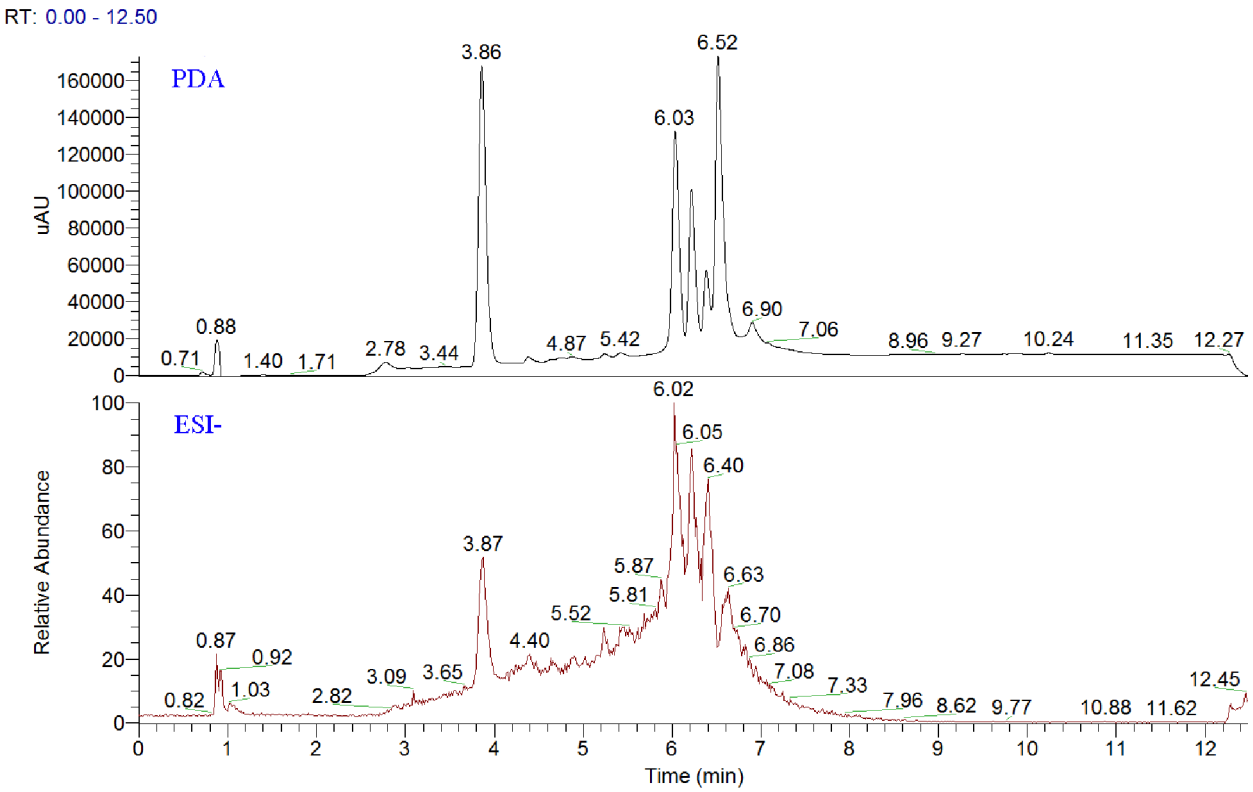


Рисунок 100 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения соединения **2** в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 40 мин

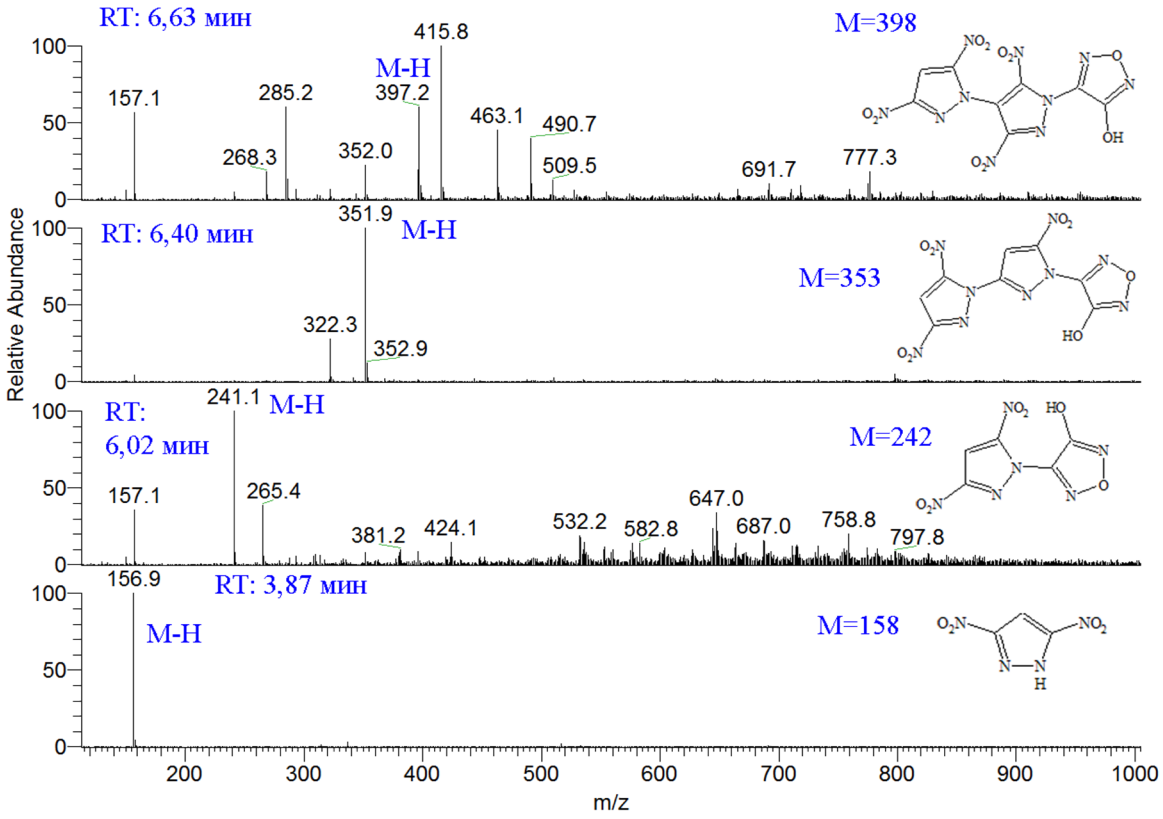


Рисунок 101 – Масс-спектр продуктов разложения соединения **2** (ESI^-) в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 40 мин

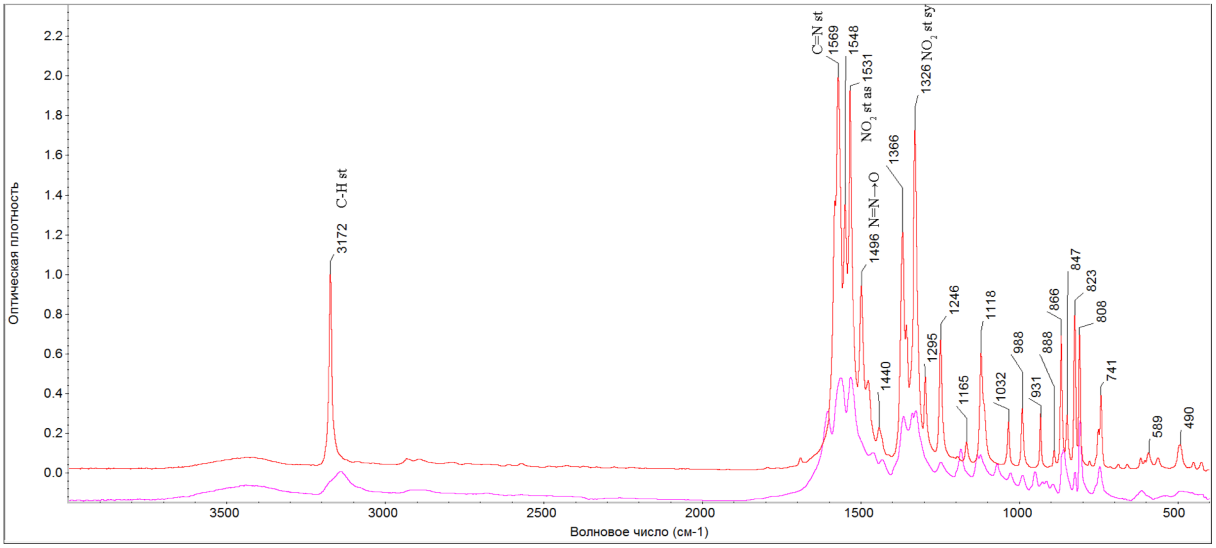


Рисунок 102 – Сравнение ИК спектров соединения **3** (красная линия) и продуктов его разложения в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 100 мин (фиолетовая линия)

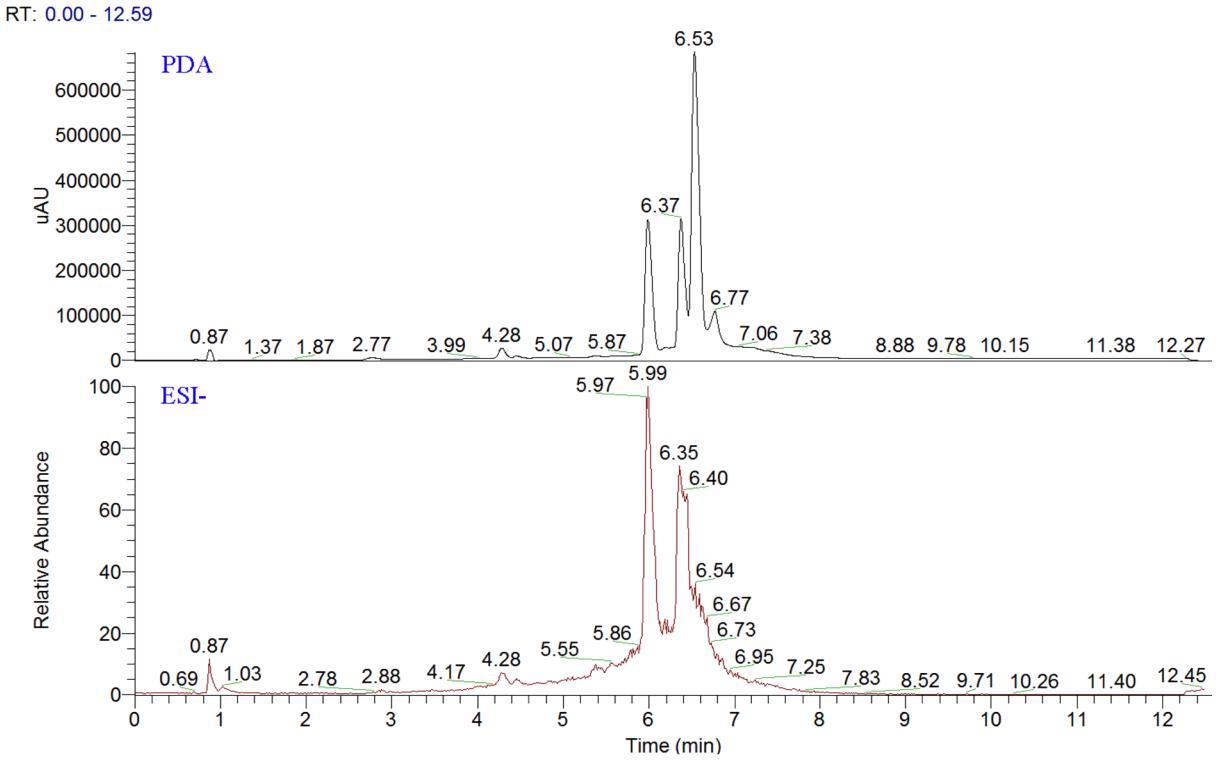


Рисунок 103 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения соединения **3** в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 100 мин

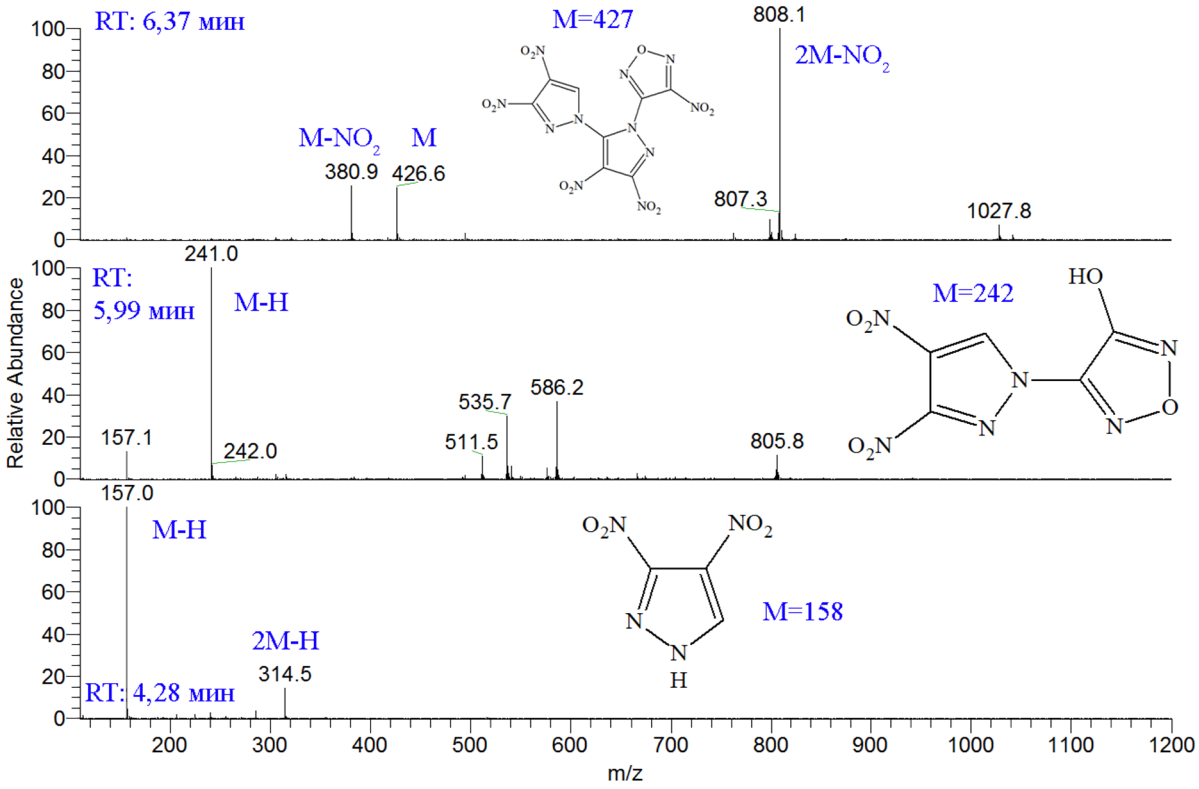


Рисунок 104 – Масс-спектр продуктов разложения соединения **3** (ESI^-) в стеклянной ампуле при 220ºС в течение 100 мин

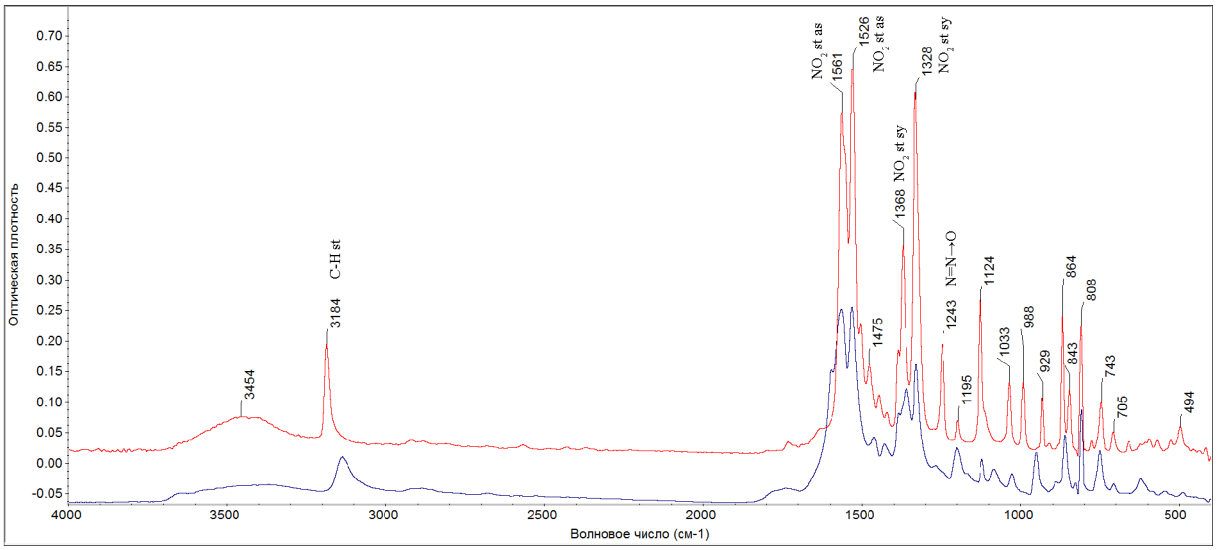


Рисунок **105 –** Сравнение ИК спектров соединения **4** (красная линия) и продуктов его разложения в манометре Бурдона при 220 ºС (синяя линия)

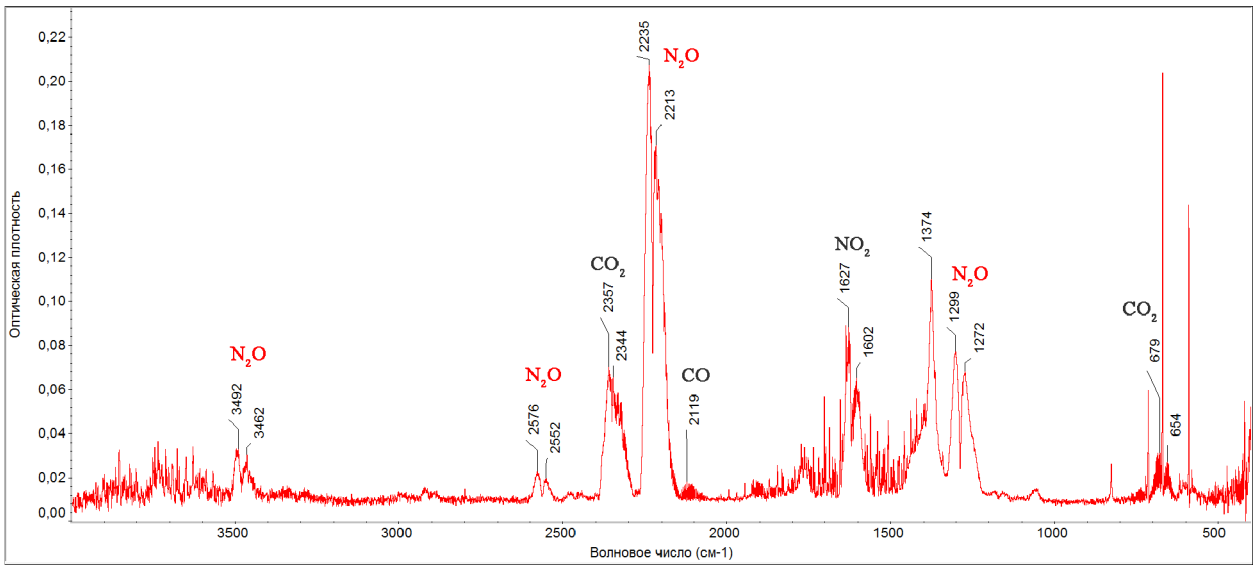


Рисунок 106 – ИК спектр газообразных продуктов разложения соединения **4** в манометре Бурдона при 220ºС

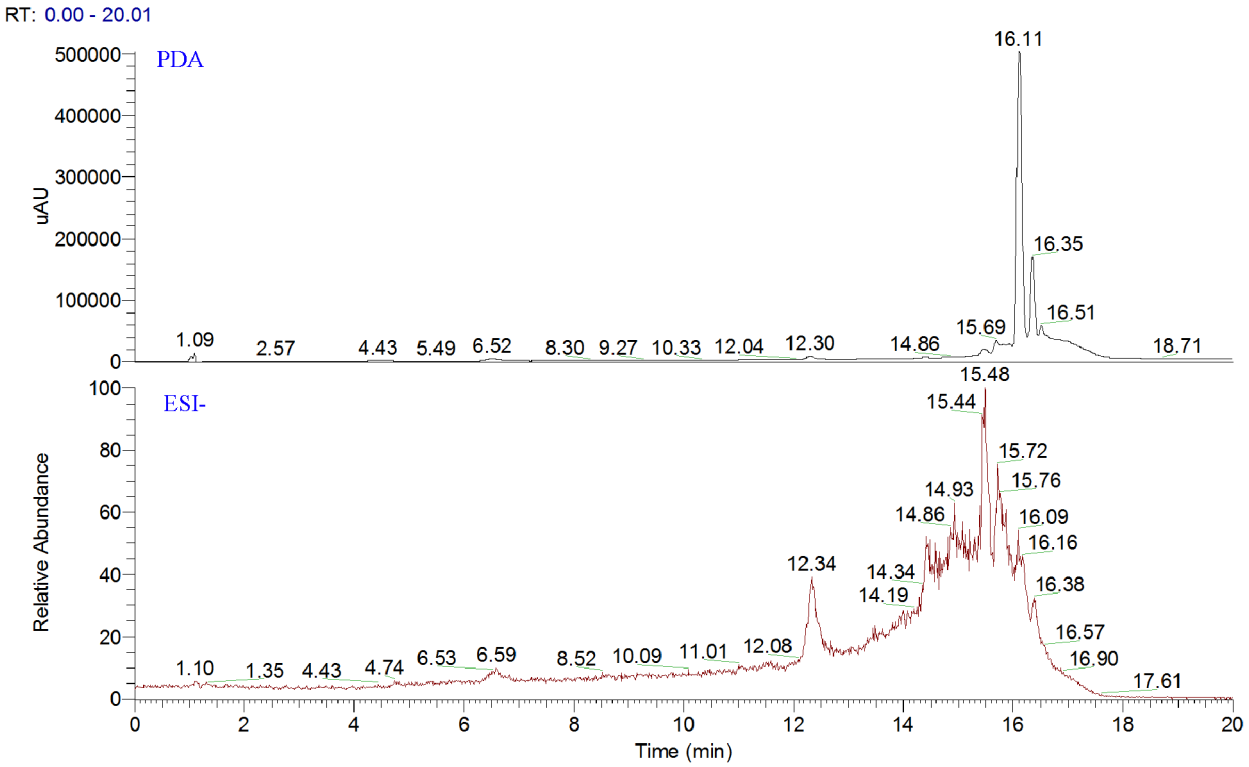


Рисунок 107 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения соединения **4** в манометре Бурдона при 220ºС

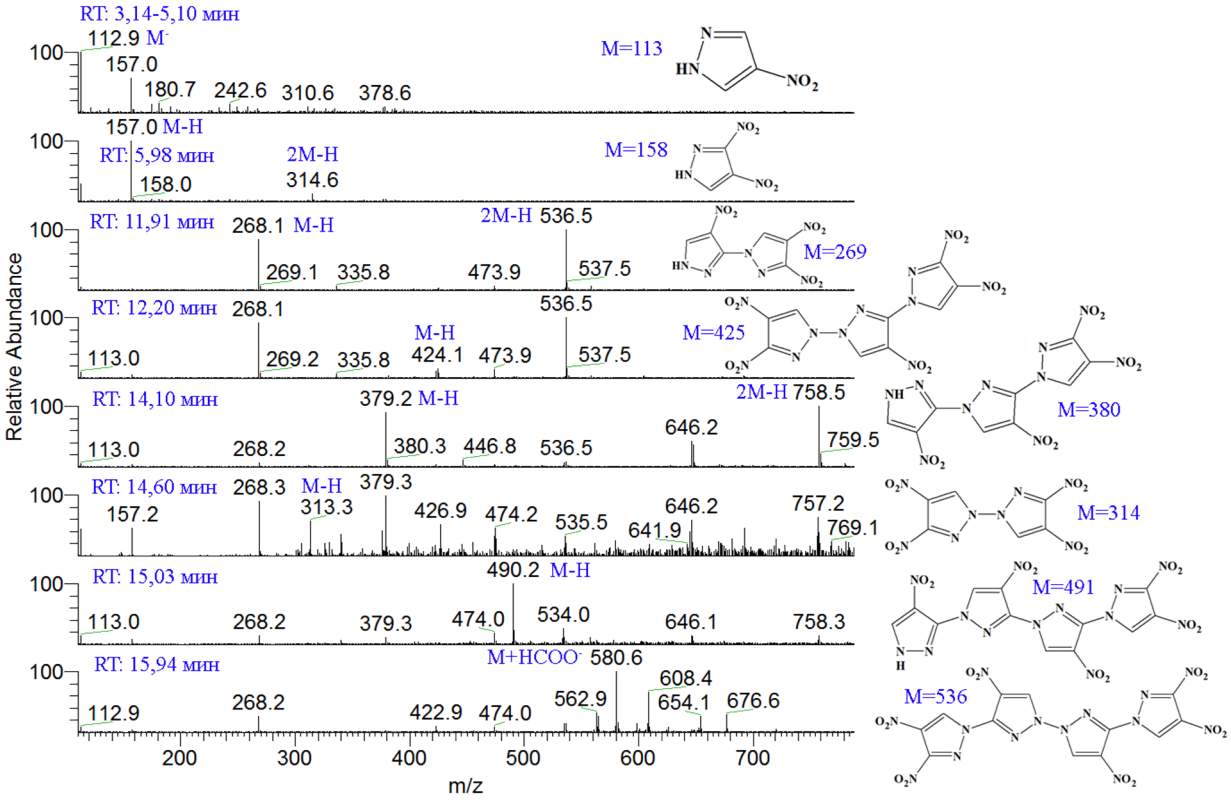


Рисунок 108 – Масс-спектр продуктов разложения соединения **4** (ESI⁻) в манометре Бурдона при 220ºС

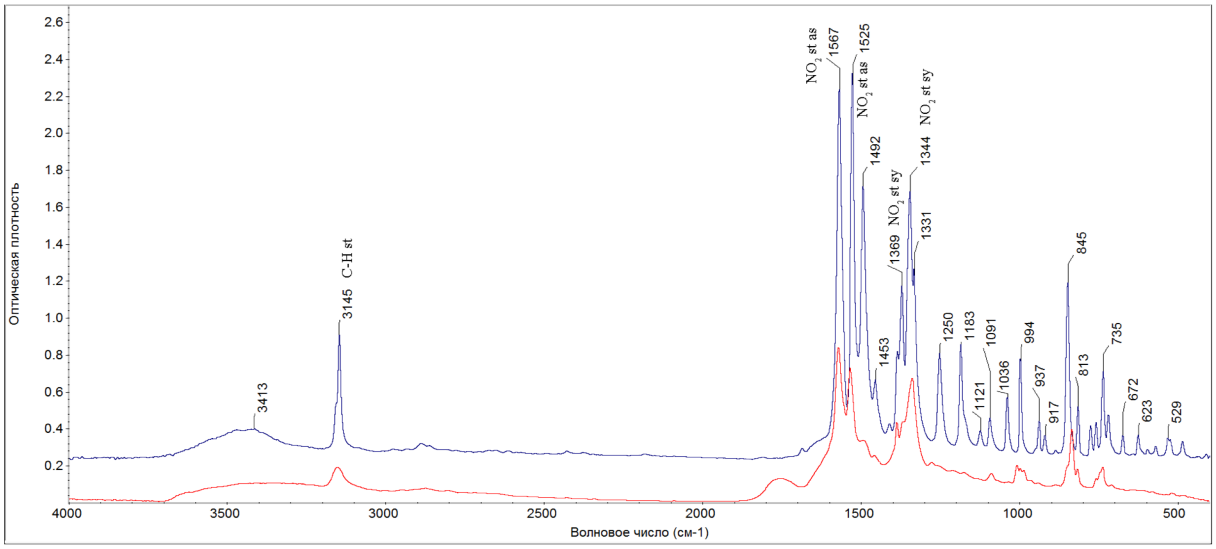


Рисунок 109 – Сравнение ИК спектров соединения **5** (синяя линия) и продуктов его разложения в манометре Бурдона при 220ºС (красная линия)

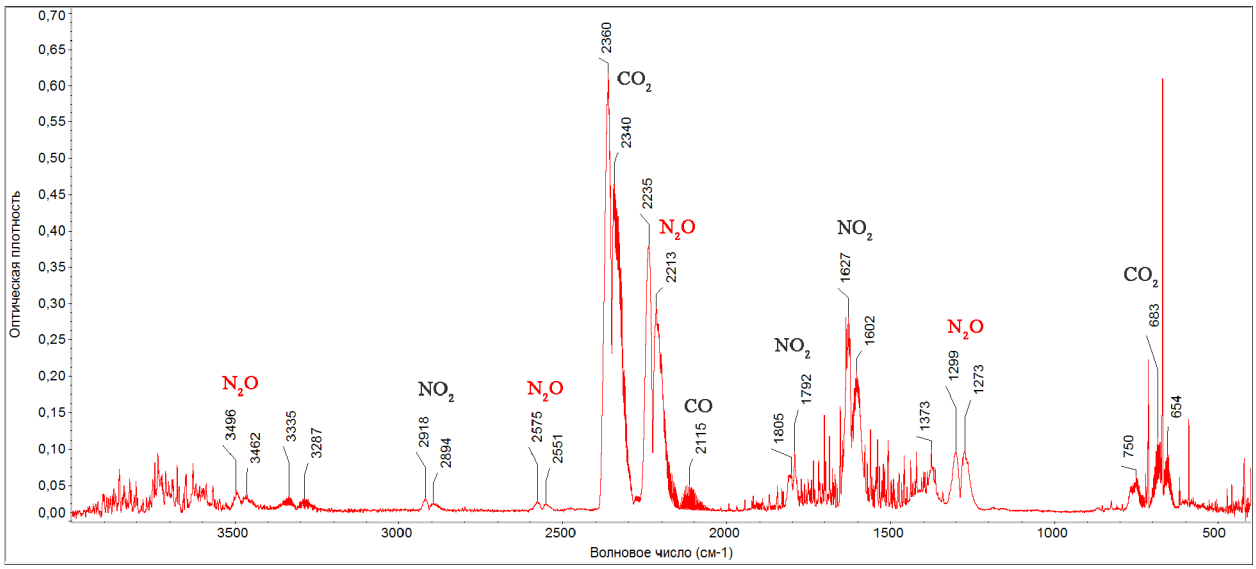


Рисунок 110 – ИК спектр газообразных продуктов разложения соединения **5** в манометре Бурдона при 210 ºС

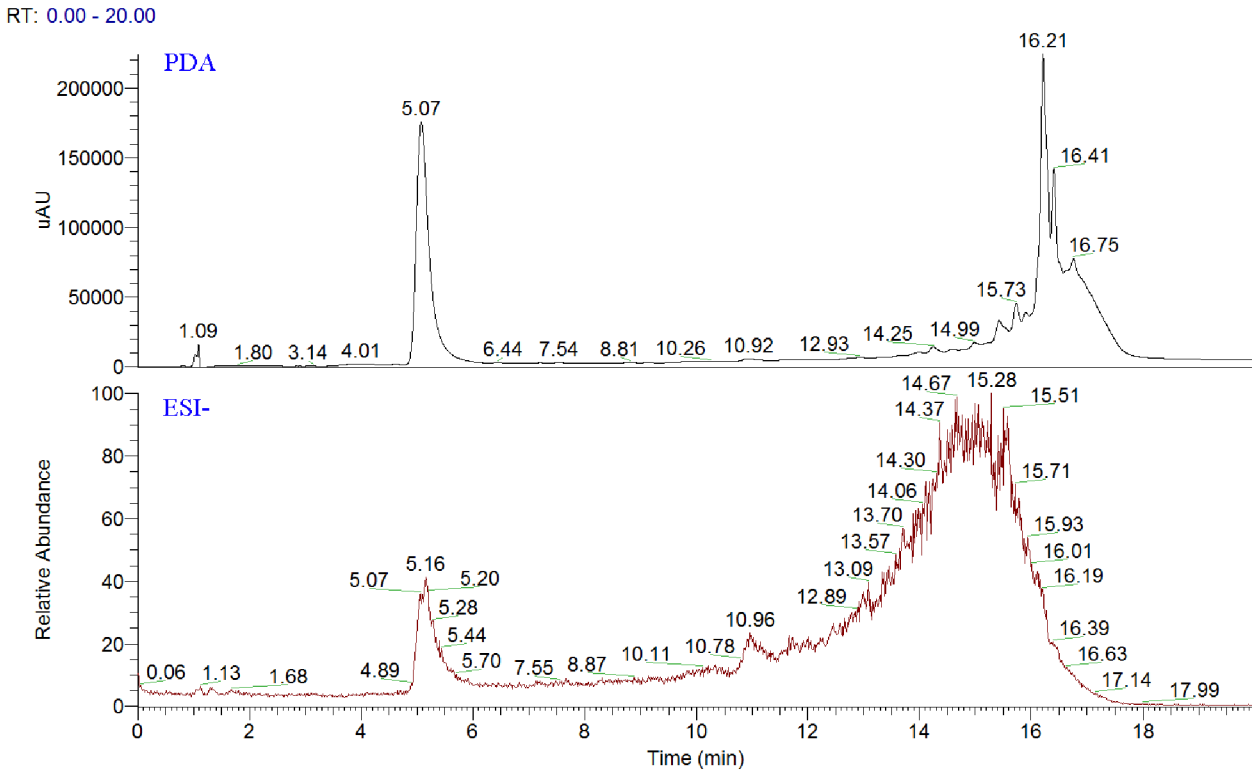


Рисунок 111 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения соединения **5** в манометре Бурдона при температуре 210ºС

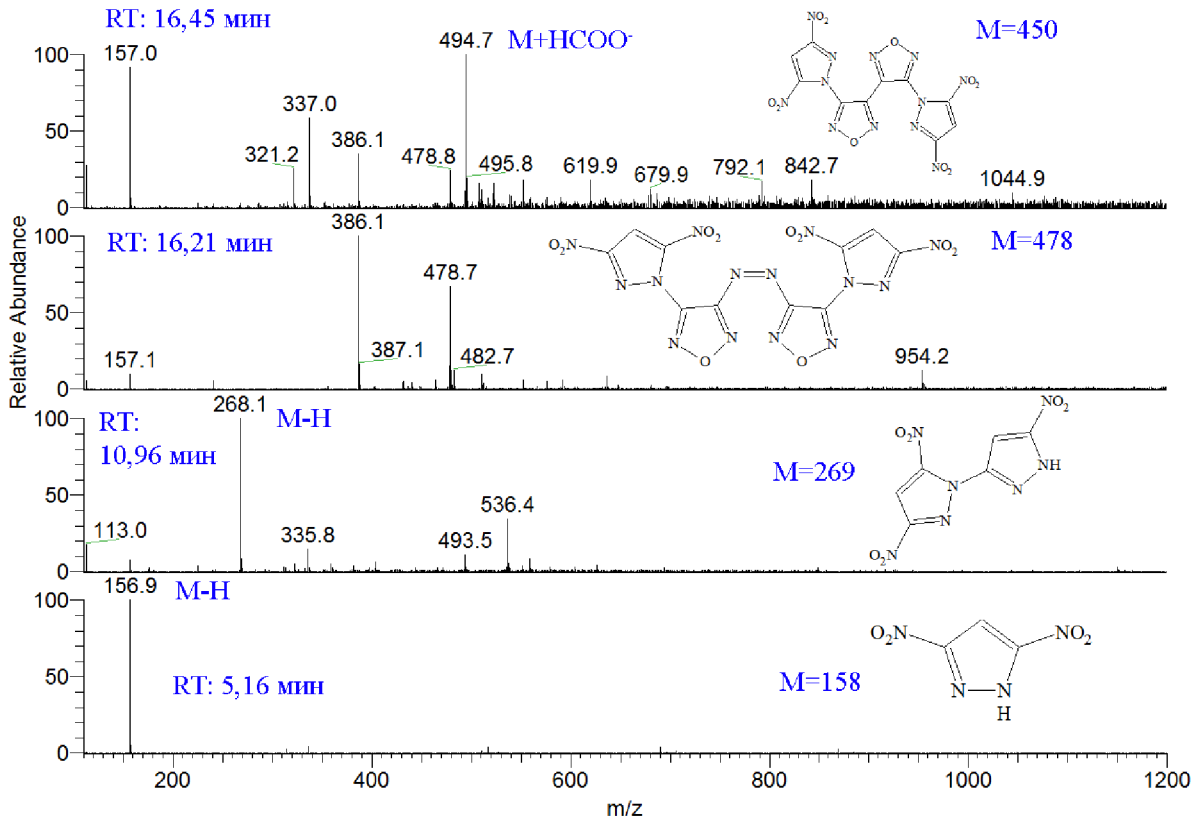


Рисунок 112 – Масс-спектр продуктов разложения соединения **5** (ESI^-) в манометре Бурдона при температуре 210ºС

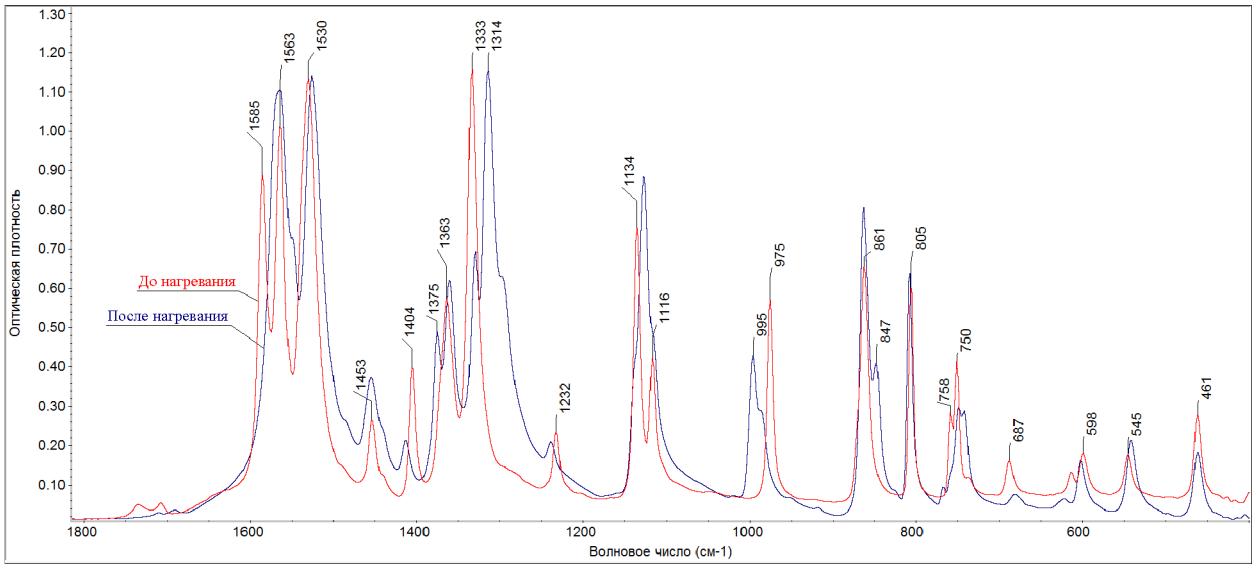


Рисунок 113 – Сравнение ИК спектров исходного 3,4-DNPAz и образца, нагретого до 220°C

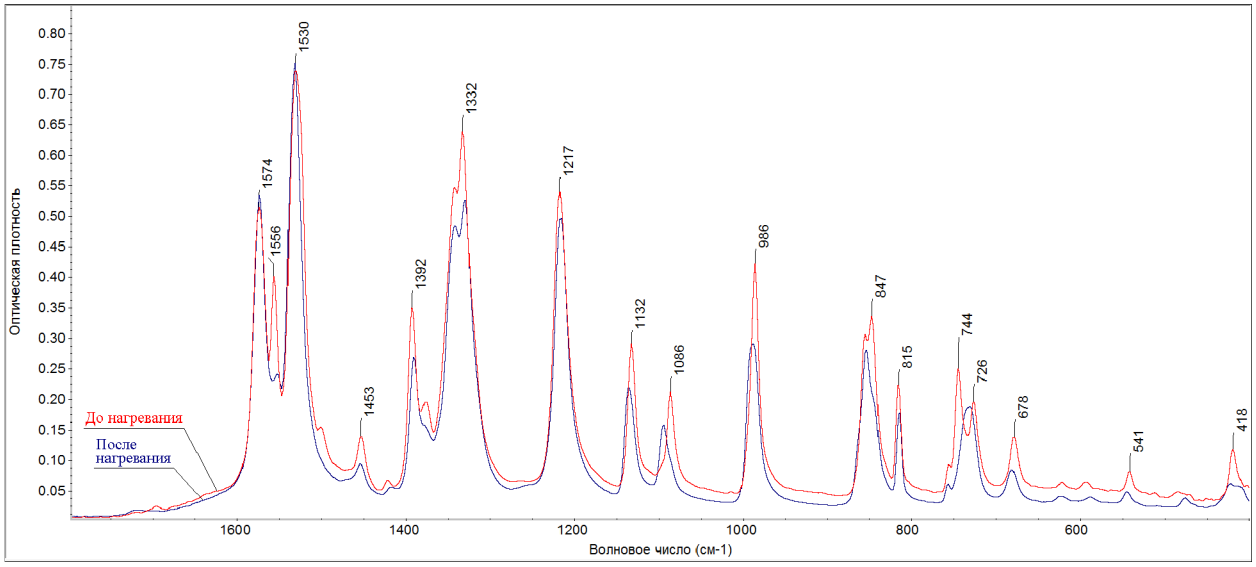


Рисунок 114 - Сравнение ИК спектров исходного 3,5-DNPAz и образца, нагретого до 210°C

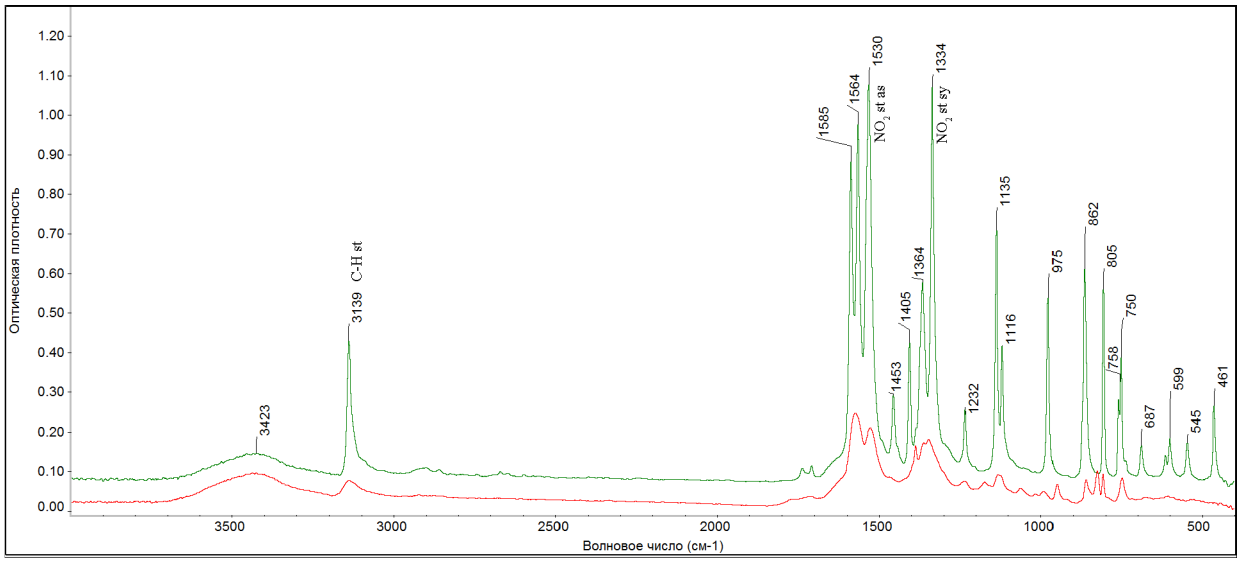


Рисунок 115 – Сравнение ИК спектров исходного 3,4-DNPAz (зеленая линия) и конденсированных продуктов его разложения в манометре Бурдона при 200ºС (красная линия)

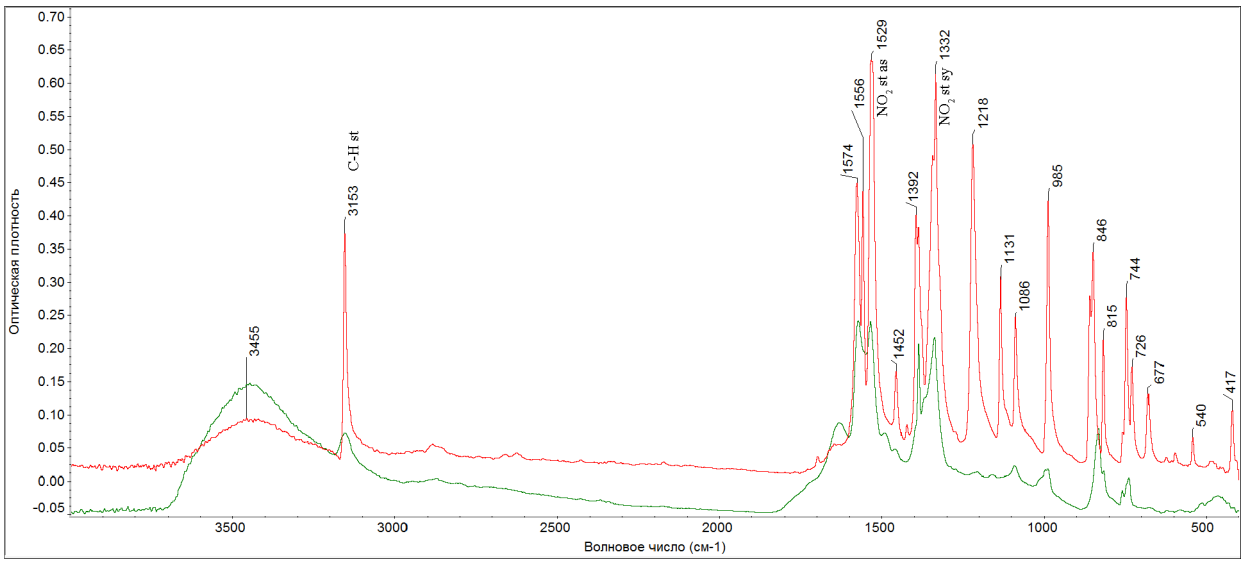


Рисунок 116 – Сравнение ИК спектров исходного 3,5-DNPAz (красная линия) и конденсированных продуктов его разложения в манометре Бурдона при 220ºС (зеленая линия)

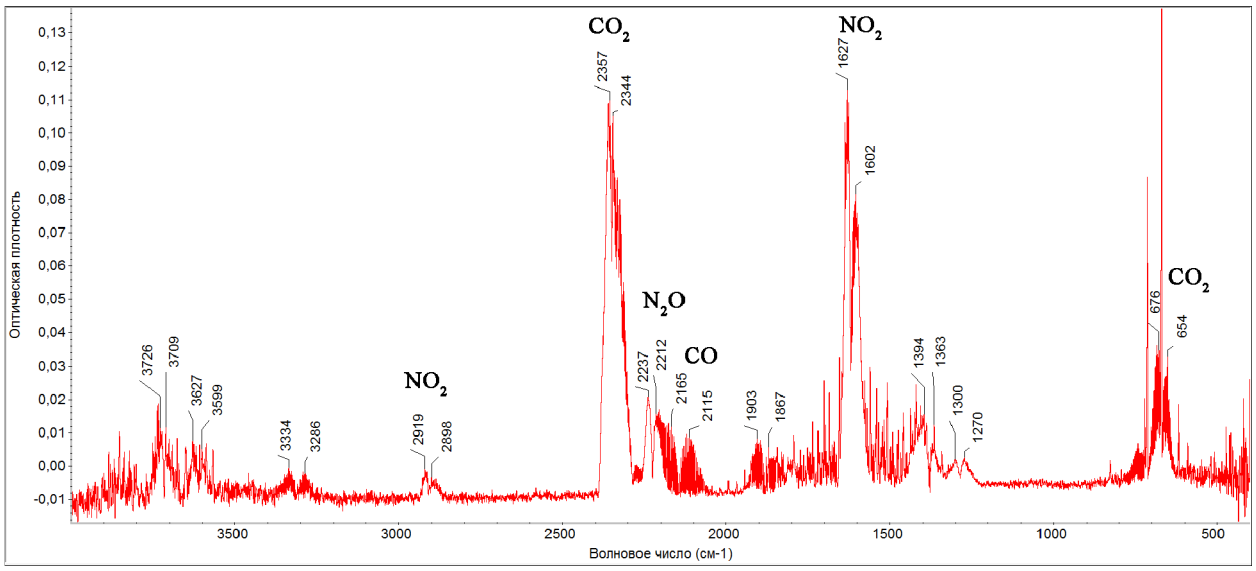


Рисунок 117 – ИК спектр газообразных продуктов разложения 3,5-DNPAz в манометре Бурдона при 220°С

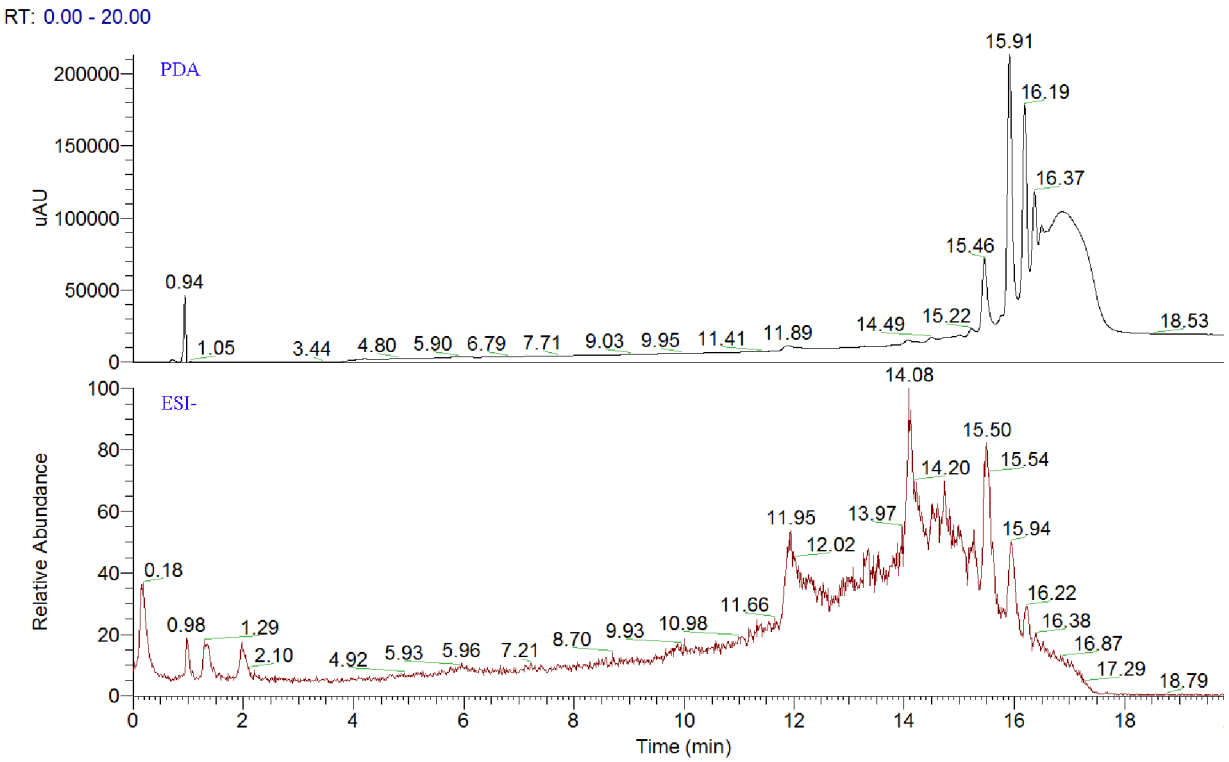


Рисунок 118 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения 3,4-DNPAz после манометрического эксперимента при 200°C

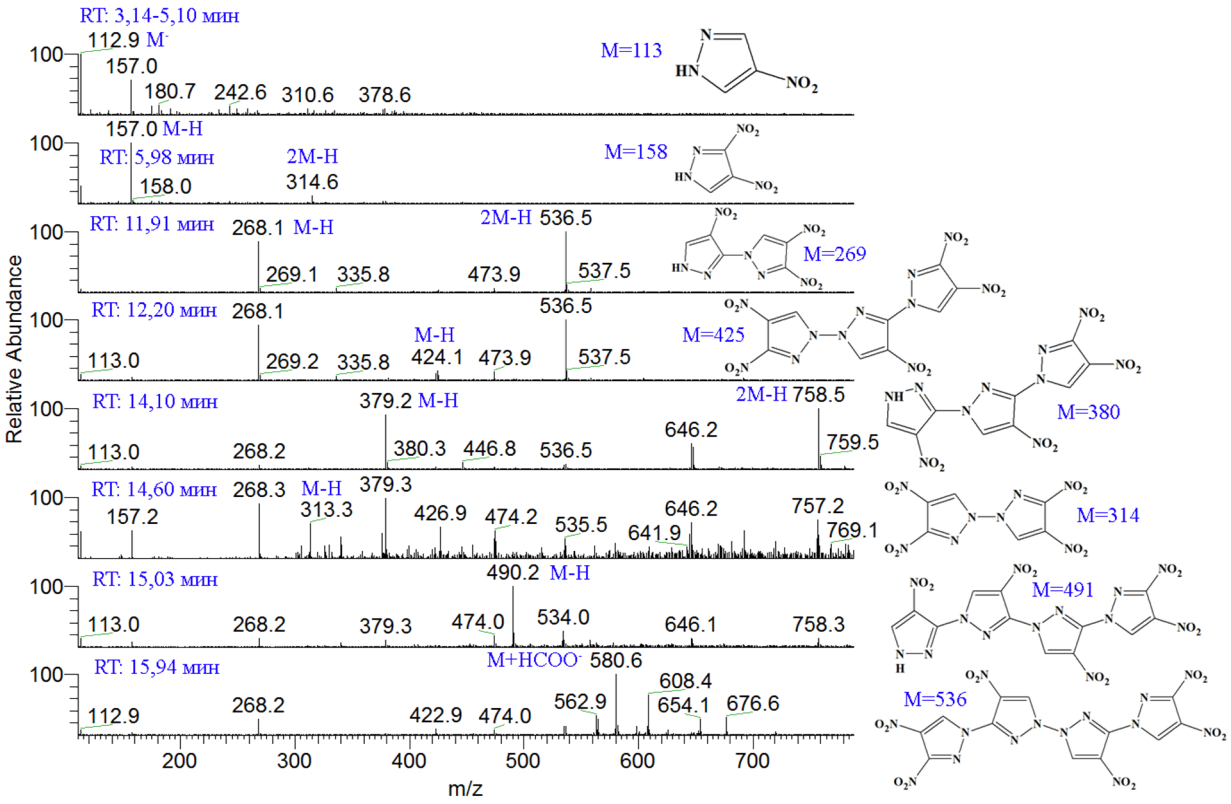


Рисунок 119 – Масс-спектры продуктов разложения 3,4-DNPAz (ESI-) после манометрического эксперимента при 200°C

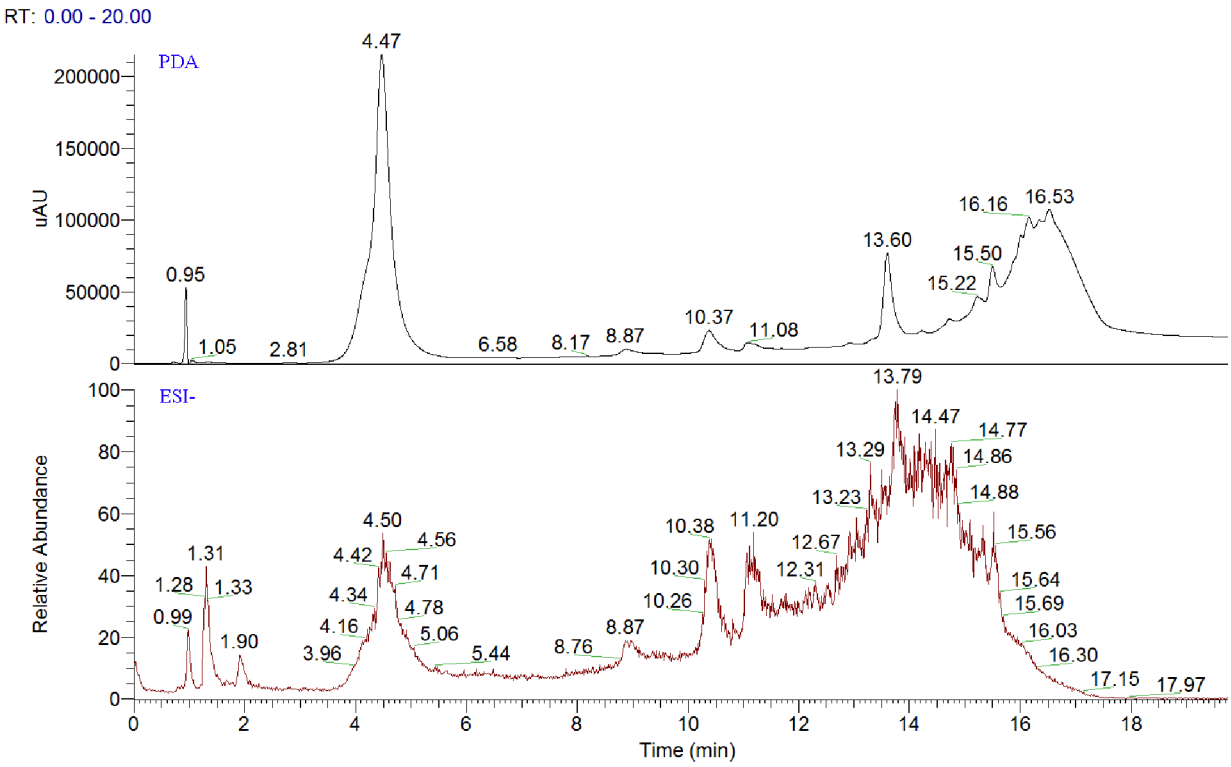


Рисунок 120 – ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения 3,5-DNPAz после манометрического эксперимента при 220°C

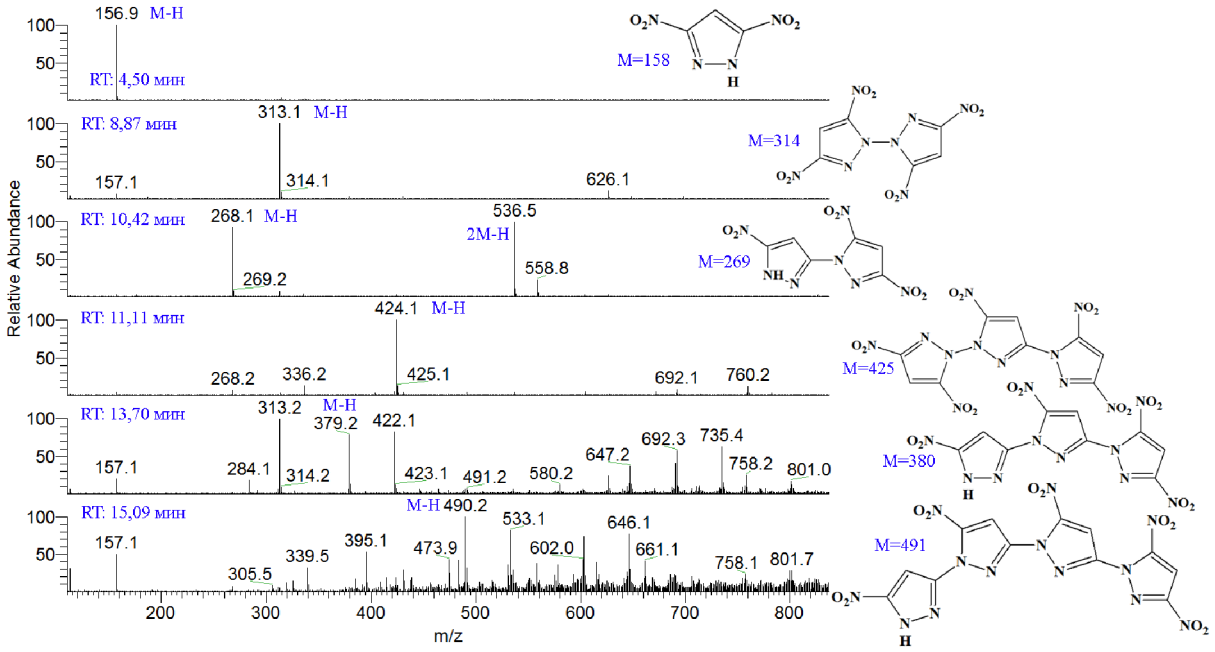


Рисунок 121 – Масс-спектры продуктов разложения 3,5-DNPAz (ESI⁻) после манометрического эксперимента при 220°C

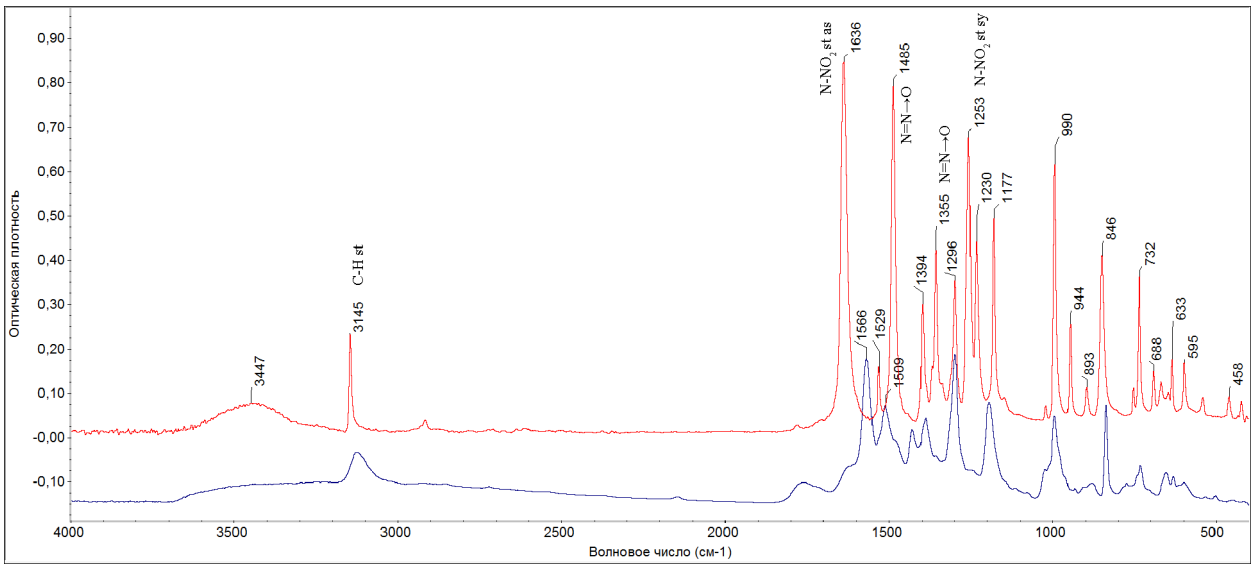


Рисунок 122 – Сравнение ИК спектров исходного ANAzTr и конденсированных продуктов его разложения в манометре Бурдона при 150°C

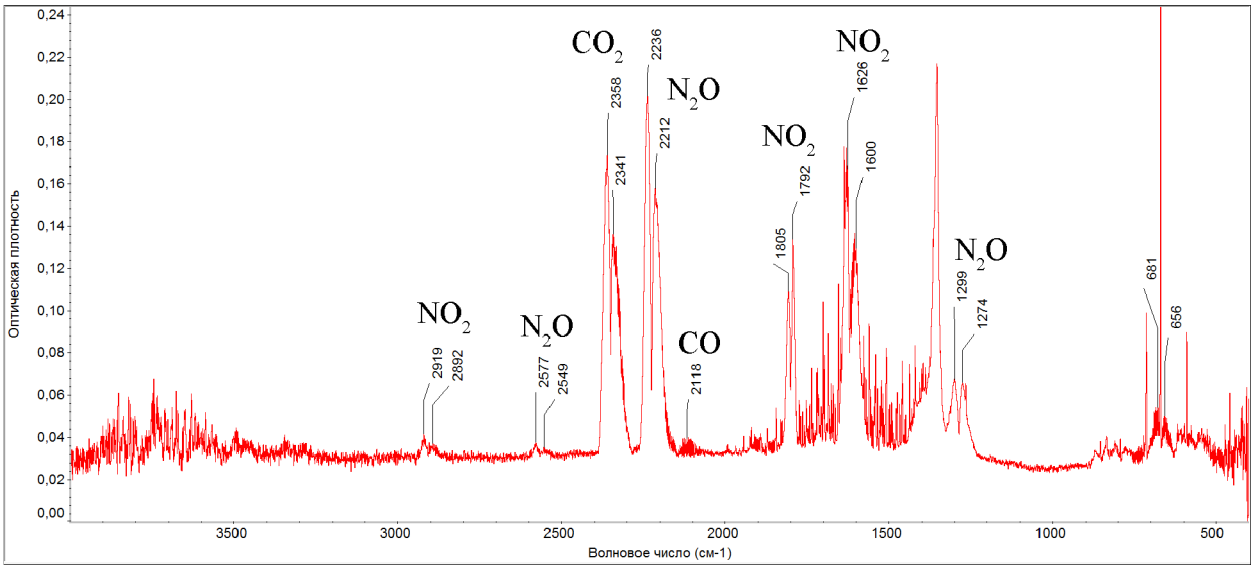


Рисунок 123 – ИК спектр газообразных продуктов разложения ANAzTr в манометре Бурдона при 130°C

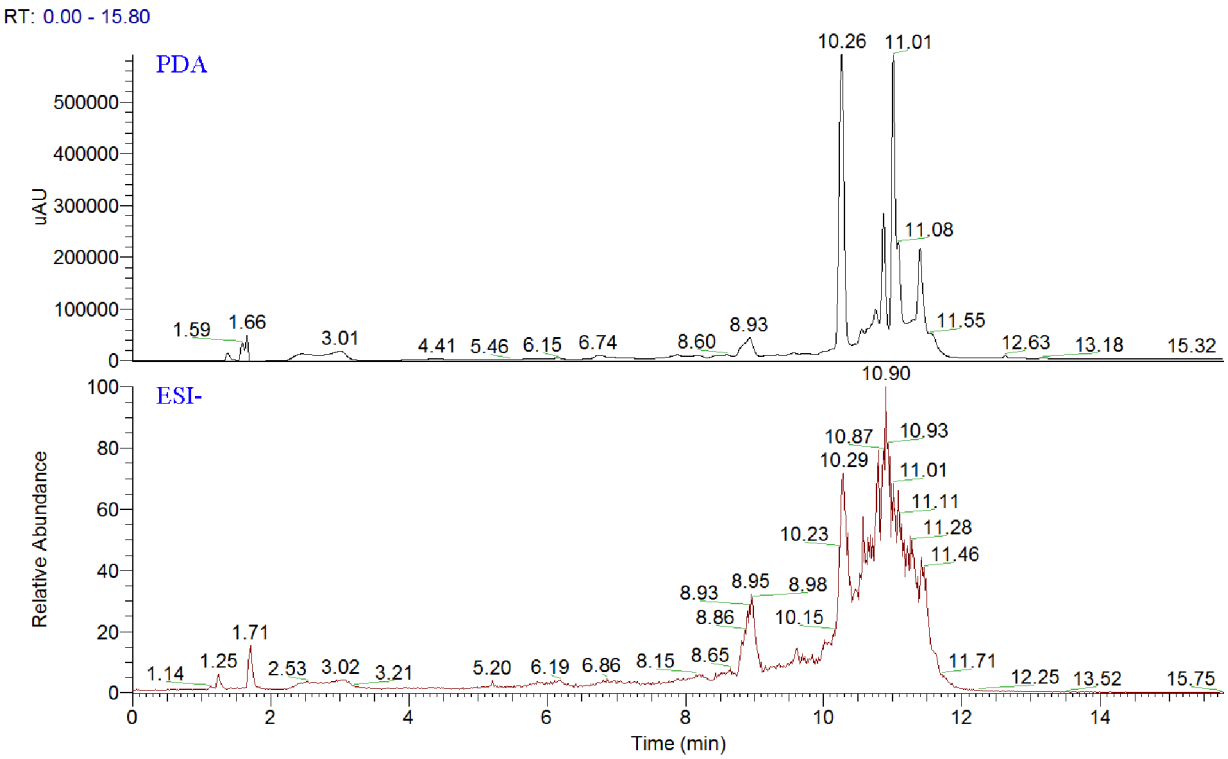


Рисунок 124– ЖХ-МС хроматограммы продуктов разложения ANAzTr после манометрического эксперимента при 150°C

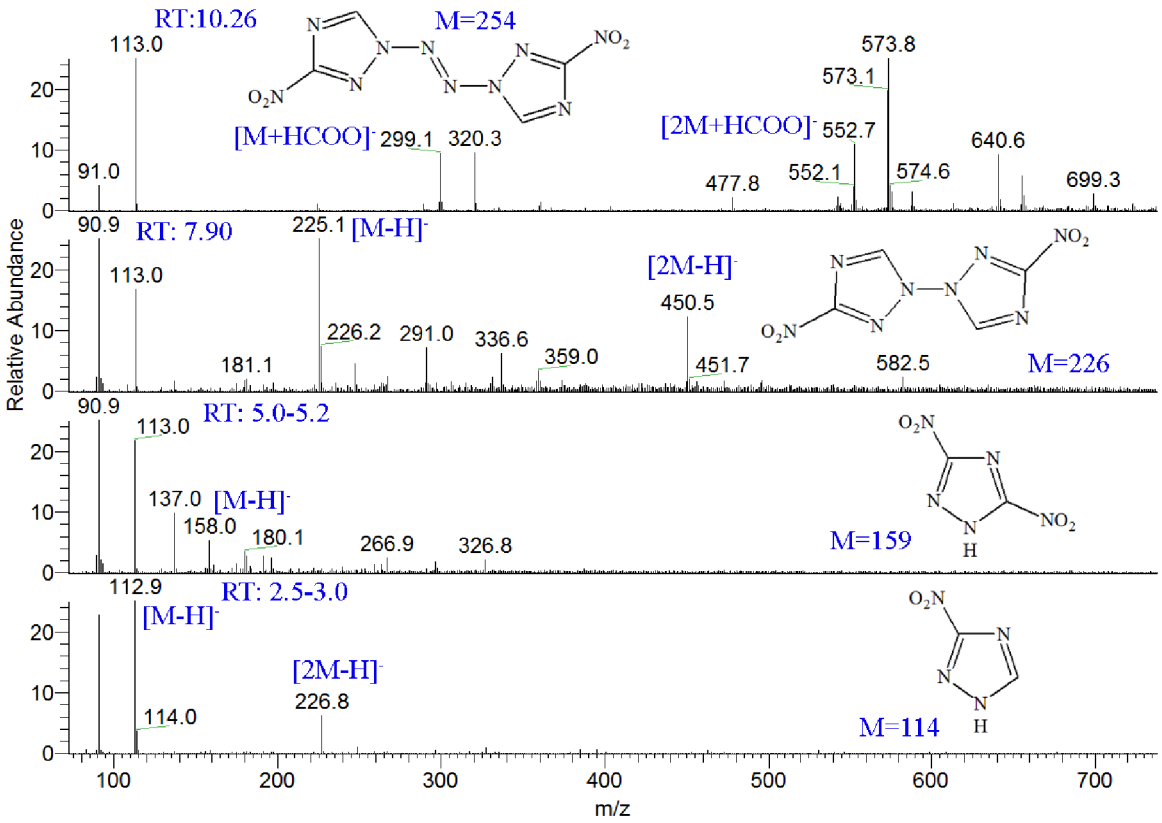


Рисунок 125 – Масс-спектры продуктов разложения ANAzTr (ESI^-) после манометрического эксперимента при 150°C