

Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, О. А. Голубцова, А. М. Астахов

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ  
3-НИТРО-1-НИТРОМЕТИЛ-1,2,4-1Н-ТРИАЗОЛА В РАСТВОРЕ

Термическое разложение 3-нитро-1-нитрометил-1,2,4-1Н-триазола в 1% растворе фенилбензоата протекает гомолитически с первичным разрывом связи  $\text{CH}_2\text{-NO}_2$ . Активационные параметры процесса  $E_a = 172.6$  кДж/моль,  $\lg A = 14.25$ . Начальный основной путь фрагментации молекулы под действием электронного удара совпадает с первичным актом термораспада, что согласуется с рентгеноструктурными и расчетными квантово-химическими данными о прочности связей в молекуле.

**Ключевые слова:** гетероциклические нитросоединения, 3-нитро-1-нитрометил-1,2,4-1Н-триазол, термическое разложение, энергоемкие вещества.

Проблема реакционной способности энергоемких нитросоединений в реакции термического распада, несмотря на значительные успехи [1], еще далека до своего окончательного разрешения. Прежде всего это касается полифункциональных нитрогетероциклов, для которых возможно несколько альтернативных путей термораспада.

В настоящей работе изучено термическое разложение 3-нитро-1-нитрометил-1,2,4-1Н-триазола (**1**) [2]. Если предположить, что распад соединения **1**, подобно другим нитросоединениям [1], протекает гомолитически с первичным разрывом связи  $\text{C-NO}_2$ , то сразу возникает вопрос выбора реакционного центра. Это может быть как связь  $\text{C-NO}_2$  нитроалкильного фрагмента, так и аналогичная связь гетероцикла. Кроме этого, можно предполагать в качестве первичной стадии разрыв связи  $\text{C-N}$  между нитроалкильным фрагментом и триазольным циклом или деструкцию самого гетероцикла. Выяснению данного вопроса посвящено настоящее исследование.

Изучение термораспада в разбавленном растворе инертного, малополярного апротонного растворителя, когда не проявляется тормозящий эффект кристаллической решетки и в какой-то степени моделируются условия газовой фазы, позволяет получить представление об истинной реакционной способности соединения. Непосредственно изучить термораспад соединения **1** в газовой фазе не удастся, что связано с трудностью перевода вещества в газообразное состояние.

Кинетика термического разложения соединения **1** в 1% растворе фенилбензоата до глубины превращения 30–40% описывается реакцией первого порядка. На константу скорости распада практически не оказывает влияния концентрация вещества в растворе в пределах 1–10% (масс.). Константы скорости и активационные параметры термораспада приведены в табл. 1.

Кинетические параметры термораспада соединения **1** в растворе фенилбензоата

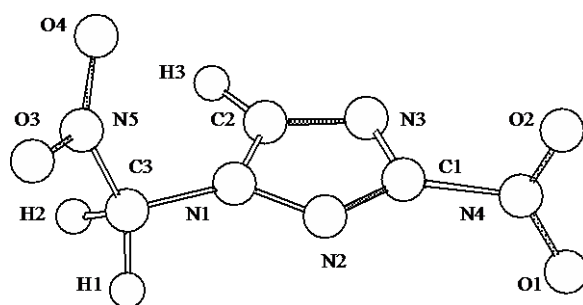
Концентрация, %	Константы скорости $k \cdot 10^5$ ( $\text{с}^{-1}$ ), при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ )				$E_a$ , кДж/моль	lgA
	210	220	230	240		
1	4.14	8.64	21.39	49.98	172.6	14.25
10	–	–	25.30	–	–	–

В газофазных продуктах распада соединения **1** в 1% растворе при температуре 230  $^{\circ}\text{C}$  и степени превращения 20% были зарегистрированы пики ионов с  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ), ( $\text{N}_2\text{O}^+$ ), 30 ( $\text{NO}^+$ ), ( $\text{CH}_2\text{O}^+$ ), 28 ( $\text{CO}^+$ ), ( $\text{N}_2^+$ ), 27 ( $\text{HCN}^+$ ).

Для оценки строения и реакционной способности соединения **1** в реакции распада полуэмпирическим квантово-химическим методом в приближениях MNDO, AM1 и PM3 были рассчитаны параметры оптимальной геометрии молекулы (табл. 2). Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что наибольшая длина связи C–NO<sub>2</sub> наблюдается в нитроалкильном фрагменте молекулы. Это позволяет предположительно ожидать ее меньшую прочность и большую реакционную способность при распаде по сравнению с другими рассмотренными вариантами разрыва связи C–N. Полученные расчетные данные о прочности связей в молекуле соединения **1** качественно согласуются с результатами ранее выполненного рентгеноструктурного исследования [2]. В то же время, расчетные значения длин связей в молекуле в основном завышены по сравнению с экспериментальными данными. В отличие от последних, полуэмпирические расчеты показывают большую предпочтительность ортогонального расположения нитрогруппы (связанной с триазольным циклом) относительно плоскости гетероцикла. На наш взгляд, это расхождение связано не с влиянием кристаллической решетки, а с недооценкой полуэмпирическими методами эффекта сопряжения между триазольным циклом и нитрогруппой.

Для многих соединений первичный акт гомолитического термораспада совпадает с основным направлением диссоциативной ионизации при электронном ударе [3]. Масс-спектр соединения **1** [ $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %)]: 127(97.4) [ $\text{M}-\text{NO}_2^+$ ], 113(33), 100(5.7), 86(7.0), 73(13.2), 69(100), 58(17.3), 53(12.0), 52(59.8), 46(95.3) [ $\text{NO}_2^+$ ], свидетельствует о том, что электронно-ударная фрагментация соединения протекает с первичным разрывом связи C–NO<sub>2</sub>. Пик молекулярного иона отсутствует.

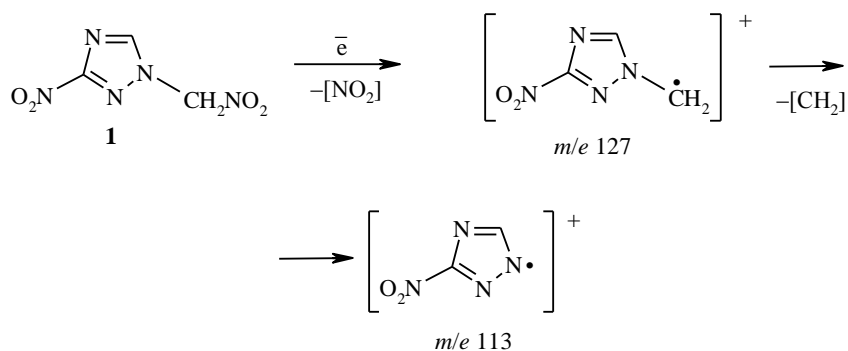
В принципе, осколочный ион с массовым числом 127 может образовываться при удалении любой нитрогруппы из молекулы **1**. Однако, на наш взгляд, он образуется именно при разрыве связи C–NO<sub>2</sub> в нитроалкильной функции:



Расчетные параметры оптимальной геометрии молекулы соединения 1

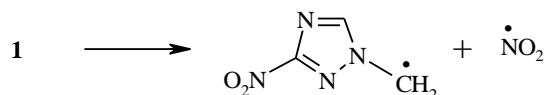
	MNDO	AM1	PM3
Длина связей, Å			
N(2)-C(1)	1.343	1.369	1.345
N(1)-N(2)	1.346	1.349	1.369
C(1)-N(3)	1.394	1.428	1.395
C(1)-N(4)	1.482	1.500	1.512
N(3)-C(2)	1.336	1.339	1.342
C(2)-N(1)	1.419	1.426	1.401
C(2)-H(3)	1.086	1.098	1.096
N(1)-C(3)	1.454	1.437	1.469
N(4)-O(1)	1.207	1.193	1.208
N(4)-O(2)	1.206	1.194	1.207
C(3)-N(5)	1.571	1.553	1.562
C(3)-H(1)	1.117	1.132	1.116
C(3)-H(2)	1.118	1.130	1.112
N(5)-O(3)	1.206	1.195	1.206
N(5)-O(4)	1.209	1.196	1.209
Валентные углы, °, град.			
C(1)-N(2)-N(1)	103.4	103.7	105.8
N(2)-C(1)-N(3)	114.5	113.6	109.9
N(2)-C(1)-N(4)	123.7	124.3	125.9
N(3)-C(1)-N(4)	121.7	122.1	124.2
C(1)-N(3)-C(2)	103.6	102.9	108.1
N(3)-C(2)-N(1)	108.3	109.6	106.1
N(3)-C(2)-H(3)	127.3	127.3	126.2
N(1)-C(2)-H(3)	124.4	123.1	127.7
N(2)-N(1)-C(2)	110.1	110.1	110.1
N(2)-N(1)-C(3)	120.0	123.6	121.9
C(2)-N(1)-C(3)	129.9	125.6	128.0
C(1)-N(4)-O(1)	118.1	117.6	117.8
C(1)-N(4)-O(2)	118.4	117.6	118.1
O(1)-N(4)-O(2)	123.5	124.7	124.1
N(1)-C(3)-N(5)	108.3	114.6	112.7
N(1)-C(3)-H(1)	111.8	111.0	109.5
N(1)-C(3)-H(2)	110.9	108.6	108.6
N(5)-C(3)-H(1)	108.6	105.9	110.3
N(5)-C(3)-H(2)	107.2	104.9	109.3
H(1)-C(3)-H(2)	110.0	111.8	106.2
C(3)-N(5)-O(3)	118.9	116.9	117.3
C(3)-N(5)-O(4)	118.9	118.8	118.1
O(3)-N(5)-O(4)	122.2	124.2	124.5

\*  $\Delta H_f = 325.7$  (MNDO), 434.6 (AM1), 200.4 (кДж/моль).



Это подтверждается продуктами дальнейшей деструкции иона с  $m/z$  127, а также масс-спектрометрическими данными для 3-нитро-1,2,4-триазола: [ $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %)]: 114(100)  $M^+$ , 98(7.66)  $[M-O]^+$ , 86(30.0)  $[M-N_2]^+$ , 69(67.0), 68(7.66)  $[M-NO_2]^+$ , 55(6.7), 53(12.0), 46(50.0)  $[NO_2]^+$ . Большая устойчивость последнего в сходных масс-спектрометрических условиях, состав осколочных ионов и, в частности, отсутствие значительных количеств иона с массой 68  $[M-NO_2]^+$ , вероятно, свидетельствуют о первичной фрагментации триазольного цикла.

Активационные параметры разложения соединения **1** (табл. 1) близки к параметрам гомолитического термораспада фенолнитрометана ( $E_a = 176.4$  кДж/моль,  $\lg A = 13.75$ ) [1] и существенно отличаются от таковых, для 3-нитро-1-этил-1,2,4-триазола ( $E_a = 272.6$  кДж/моль,  $\lg A = 16.81$ ) [4]. Это дает основание полагать, что термическое разложение соединения **1**, как и в случае фенолнитрометана [1], протекает с первичным разрывом связи C-NO<sub>2</sub> в нитроалкильной функции:



Таким образом, лимитирующая стадия термораспада совпадает с первичным актом фрагментации под действием электронного удара, что находится в полном соответствии с данными о прочности связей в молекуле, полученными рентгеноструктурным анализом и квантово-химическими расчетами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** очищали тройной перекристаллизацией из смеси  $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$  и содержит, по данным ГЖХ, 99.8% основного вещества. Кинетику термораспада изучали манометрическим методом в изотермических условиях ( $\pm 0.2\text{-}0.3$  °C) с использованием нуль-манометра типа Бурдона [5]. Константы скорости рассчитывали по уравнению реакции первого порядка. Ошибка в определении констант скоростей составляла не более 7%. Погрешность нахождения энергии активации не превышала 0.5 кДж/моль, а логарифма предэкспоненциального множителя 0.05 лог. ед.

Масс-спектры получены на приборах KRATOS MS-30 и МИ 12-01-Т при давлении в ионизационной камере  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  Торр, энергии ионизации 70 эВ, ускоряющем напряжении 5 кВ.

Полуэмпирические квантово-химические расчеты выполнены по пакету программ CS MORAC-93.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*, Наука, Москва, 1996.
2. A. D. Vasiliev, A. M. Astachov, O. A. Golubtsova, L. A. Kruglyakova, R. S. Stepanov, *Acta Crystallogr.*, **C56**, 999 (2000).
3. Ю. В. Шурухин, Н. А. Ключев, И. И. Грандберг, *ХГС*, 723 (1985).
4. Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, *Кинетика и катализ*, **37**, 339 (1996).
5. Р. С. Степанов, *Физико-химические испытания взрывчатых веществ*, Изд-во Красноярск. политехн. ин-та, Красноярск, 1989, **1**.

*Сибирский государственный  
технологический университет,  
Красноярск 660049, Россия  
e-mail: andunef@mail.kts.ru*

*Поступило в редакцию 20.07.2000*