

**В. Л. Королев, Т. В. Петухова<sup>а</sup>, Е. А. Бахматова, Т. С. Пивина,  
А. Б. Шереметев**

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МЕХАНИЗМОВ ТЕРМОЛИЗА НИТРАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ**

Методами математической химии выполнено моделирование вероятных механизмов термолиза С- и N-нитрамино-1,2,4-триазолов. Установлено, что при их деструкции возможно образование более разнообразного спектра продуктов, чем те, которые были ранее зарегистрированы различными экспериментальными методами. Последующая оценка термохимической предпочтительности каналов разложения соединений проведена методом функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G\*. Определено, что термодеструкция С- и N-нитраминозамещенных полиазотистых гетероциклов, способных к таутомерным превращениям, наиболее вероятно через термохимически наименее устойчивые нитрамин-ные формы; первичный же термораспад рассмотренных таутомеров предпочтителен по фрагменту NNO<sub>2</sub>, а не по триазольному циклу. Из сопоставления геометрических, элек-тронных и термохимических характеристик С–NNO<sub>2</sub>- и N–NNO<sub>2</sub>-замещенных 1,2,4-триазолов выявлены направления структурной стабилизации исследованных соединений.

**Ключевые слова:** нитрамино-1,2,4-триазолы, взаимосвязь структура–свойства, квантово-химические расчеты, метод функционала плотности, моделирование механизмов термолиза.

Для оценки перспектив практического использования энергоемких материалов (ЭМ) необходимы сведения об их термической стабильности, связанной с механизмами термораспада веществ [1–3]. Деструкция органических соединений является многостадийным процессом. Однако экспериментальные исследования механизмов термического распада ЭМ, как правило, ограничиваются начальной стадией и/или анализом конечных продуктов термолиза (часто не в полном объеме), что явно недостаточно для полного и объективного описания этих процессов [2, 3].

В последние годы все большее внимание уделяется созданию различных расчетных методов, позволяющих прогнозировать свойства ЭМ [4–9]. При этом успехи в моделировании тех или иных свойств энергоемких соединений не одинаковы. Так, теоретическое описание механизмов термического разложения ЭМ на сегодняшний день представляет собой сложную и трудно формализуемую задачу [2], подобные исследования немногочисленны. Поэтому создание эффективных подходов к решению указанной проблемы является крайне важным. Нами развивается методология компьютерного моделирования механизмов термораспада органических веществ (главным образом, нитросоединений [10–18]).

Среди энергоемких соединений структуры, включающие сочетания  $\text{NNO}_2$ -фрагмента с различными полиазотистыми гетероциклами, хорошо известны [19–22]. В частности, несомненный интерес как ЭМ представляют производные 1,2,4-триазола [19, 23–25], некоторые из которых показаны на рис. 1.

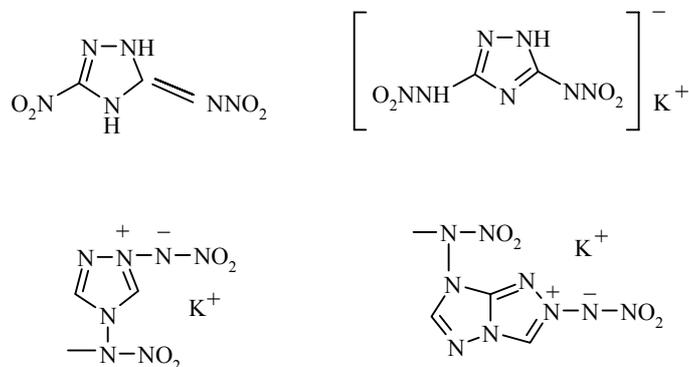
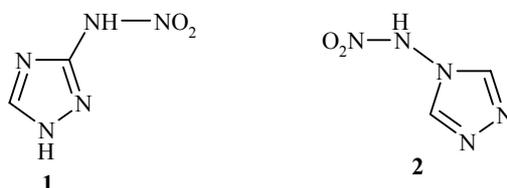


Рис. 1. Энергоемкие нитраминотриазолы

Общедоступные сведения по экспериментальному и теоретическому исследованиям механизмов термического разложения такого рода соединений немногочисленны [26–30]. В этой связи в настоящей работе осуществлено компьютерное моделирование механизмов термораспада подобных соединений (**1** и **2**).



Выбор именно этих структур определялся тем, что, с одной стороны, они являются простыми модельными объектами, а с другой, – для них имеются экспериментальные данные по составу продуктов разложения и некоторый анализ механизма первичной стадии термораспада [26–30], что позволило оценить качество полученных нами результатов.

Ранее [10–18] описан предложенный нами подход к математическому моделированию механизмов термодеструкции органических соединений. В нем на основе обобщения экспериментальных данных по механизмам термического распада нитросоединений различных классов разработаны эмпирические правила, позволяющие моделировать возможные пути деструкции соединений. Собранные в генераторы превращений, эти правила представляют собой систему экспертных формулировок, в структуре которых заложены критерии отбора реакций, характерных для соединений того или иного класса. Эти правила используются при генерации Реком-

бинационных Реакционных Сетей (PPC), представляющих собой определенный перебор комбинаций структур интермедиатов и исходных веществ [11, 18, 31–33], вовлеченных в процесс термолита.

После генерации возможных механизмов термораспада соединения далее (для оценки термохимической предпочтительности тех или иных каналов разложения) рассчитывались энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) [1] реакций, идущих при термолите. Для бирадикальных структур рассматривались триплетные спиновые состояния. Расчеты осуществлялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным потенциалом B3LYP [34] и стандартным валентно-расщепленным базисом 6-31G\* [35] при использовании пакета программ GAUSSIAN 98 [36] в вычислительном центре Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН.

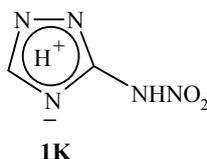
### Результаты моделирования механизмов термического распада соединений и их обсуждение

Общеизвестно, что направления термодеструкции соединения зависят от его строения. Оценить эту взаимосвязь мы попытались на примере соединений **1** и **2**.

Характерной особенностью азолов, имеющих в качестве заместителя монозамещенную или незамещенную аминогруппу, является способность к таутомерным превращениям, обусловленным миграцией протона (прототропная таутомерия). Для азолов и азинов этот процесс детально описан в ряде обзоров [37–40]. Нитраминины **1** и **2** являются типичными соединениями, способными к такой таутомерии. Более того, для соединений **1** и **2** необходимо учитывать еще один вид таутомерии – образование *аци*-формы нитраминогруппы [41–45].

На рис. 2 представлено 30 таутомерных форм и поворотных изомеров, возможных для С-нитрамино-1,2,4-триазола **1**.

Отметим, что обычно соединению **1** произвольно приписывают структуру какого-то одного таутомера, например, **1A–1C** [19, 26, 46–54], нитримина **1D** [28, 55] или цвиттериона **1K** [26]:



Экспериментальные доказательства доминирующего наличия (как и отсутствия) какой-либо таутомерной формы при термолите соединения **1** отсутствуют. Очевидно, что возможность существования нитрамина **1** в виде того или иного таутомера или смеси таутомеров может определяться конкретными условиями. При этом остается открытым ряд вопросов.

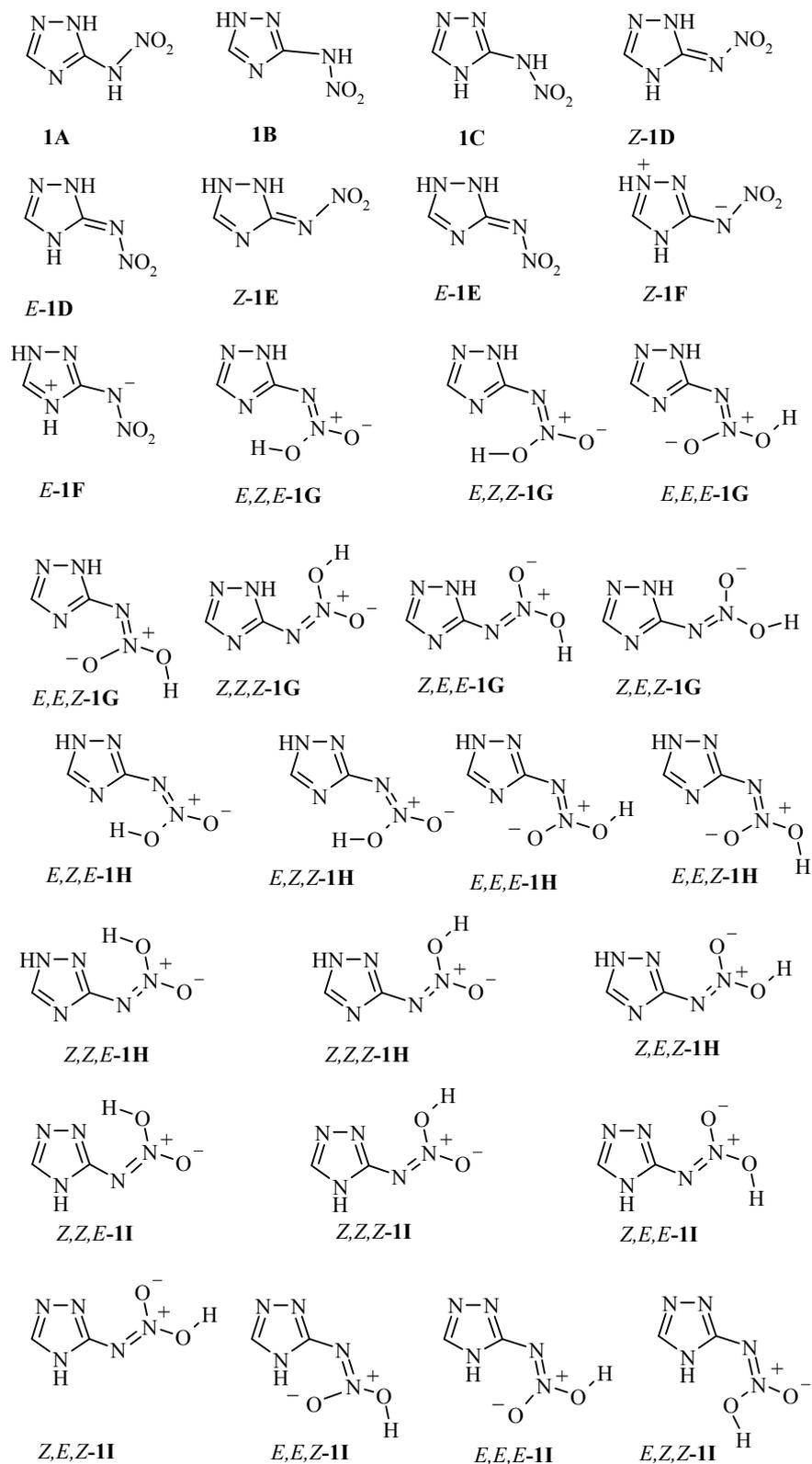


Рис. 2. Возможные таутомеры и поворотные изомеры С-нитрамино-1,2,4-триазола (для таутомеров **1D–1I** описание изомерных форм начинается с внециклической связи С–N)

Например, все ли из представленных на рис. 2 таутомеров могут существовать? Отражается ли форма исходного таутомера на механизме и составе продуктов термоллиза? Пытаясь ответить на эти вопросы, мы рассчитали термодинамические характеристики таутомеров **1A–II** и выполнили моделирование механизмов их термоллиза.

Рассчитаны полные энергии с поправкой на энергии нулевых колебаний ( $E + ZPE$ ) производных 1,2,4-триазола **1A–II** и энергии их таутомеризации, найденные по методу [56] (табл. 1). Как видно из таблицы, термодинамически самым устойчивым в газовой фазе является таутомер **1A**. Наиболее близки к нему по устойчивости таутомеры **1B**, **E-1D** и **Z-1D**, для которых ( $E + ZPE$ ) выше на 0.00042, 0.00140 и 0.00224 а. е., соответственно, по сравнению с таутомером **1A**. Энергии таутомеризации соединения **1A** составляют 0.3 (в **1B**), 0.9 (в **E-1D**) и 1.4 ккал/моль (в **Z-1D**).

Т а б л и ц а 1

Энергетические характеристики таутомеров и поворотных изомеров  
С-нитрамино-1,2,4-триазола **1A–II** в газовой фазе

Соединение	( $E + ZPE$ ), а. е.	$E_{\text{таут}}^*$ , ккал/моль	Соединение	( $E + ZPE$ ), а. е.	$E_{\text{таут}}^*$ , ккал/моль
<b>1A</b>	-502.00630	0.0	<b>Z,E,Z-1G</b>	-501.99202	9.0
<b>1B</b>	-502.00588	0.3	<b>E,Z,E-1H</b>	-501.99117	9.5
<b>1C</b>	-501.99581	6.6	<b>E,Z,Z-1H</b>	-501.98139	15.6
<b>Z-1D</b>	-502.00406	1.4	<b>E,E,E-1H</b>	-501.98536	13.1
<b>E-1D</b>	-502.00490	0.9	<b>E,E,Z-1H</b>	-501.98507	13.3
<b>Z-1E</b>	-501.97946	16.8	<b>Z,Z,E-1H</b>	-501.98776	11.6
<b>E-1E</b>	-501.96841	23.8	<b>Z,Z,Z-1H</b>	-501.98101	15.9
<b>Z-1F</b>	-501.96726	24.5	<b>Z,E,Z-1H</b>	-501.98561	13.0
<b>E-1F</b>	-501.98159	15.5	<b>Z,Z,E-1I</b>	-501.98945	10.6
<b>E,Z,E-1G</b>	-501.99828	5.0	<b>Z,Z,Z-1I</b>	-501.97494	19.7
<b>E,Z,Z-1G</b>	-501.98509	13.3	<b>Z,E,E-1I</b>	-501.97616	18.9
<b>E,E,E-1G</b>	-501.98700	12.1	<b>Z,E,Z-1I</b>	-501.97798	17.8
<b>E,E,Z-1G</b>	-501.98837	11.3	<b>E,E,Z-1I</b>	-501.98224	15.1
<b>Z,Z,Z-1G</b>	-501.98513	13.3	<b>E,E,E-1I</b>	-501.98284	14.7
<b>Z,E,E-1G</b>	-501.99253	8.7	<b>E,Z,Z-1I</b>	-501.97481	19.8

\* Энергия таутомеризации ( $E_{\text{таут}}$ ) соединения **1A** в соответствующий таутомер рассчитывалась как  $[(E + ZPE)_x - (E + ZPE)_y] \cdot 627.5$  ккал/моль [56] ( $E$  – полная энергия,  $ZPE$  – поправка на энергию нулевых колебаний,  $x$  – данные для соединения **1A**,  $y$  – данные для всех других соединений).

*аци*-Формы нитраминов **1G–II** уступают по устойчивости таутомеру **1A** на 0.00802–0.03149 а. е. Энергии таутомеризации соединения **1A** в *аци*-формы **1G–II** находятся в интервале 5.0–19.8 ккал/моль. К наименее устойчивым относятся таутомеры **Z-1E** и **E-1E**, а самым термодинамически невыгодным в газовой фазе является цвиттерион **Z-1F**.

Нами были смоделированы полные циклы распада всех возможных таутомеров. Остановимся, однако, лишь на отдельных, наиболее характерных примерах. Так, рассматривая полученные механизмы термодеструкции таутомеров **1A–1C**, можно выделить три наиболее вероятных направления их гомолитического распада – отрыв нитрогруппы (*канал I*), разрыв связи N–N гетероцикла (*канал II*) и разрыв внециклической связи C–N (*канал III*). Ранее [18] было показано, что на разрыв связи C–N цикла в нитро-1,2,4-триазолах затрачивается на 23.7–34.3 ккал/моль больше энергии, чем на разрыв связи N–N цикла (*канал II*), поэтому генерацию каналов термораспада с разрывом внутрициклических связей C–N (*канал IV*) мы не рассматривали. Термохимически невыгодная для N-нитропроизводных нитро-нитритная перегруппировка [1] также не принималась во внимание.

Для определения предпочтительности термораспада таутомеров **1A–1C** по тому или иному пути термолитического распада были рассчитаны энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) реакций, протекающих на первой стадии разложения. Как видно из табл. 2, наиболее выгоден радикальный отрыв нитрогруппы (*канал I*), для которого энергия активации составляет от 26.6 до 30.1 ккал/моль. Процессы, идущие по *каналам II* и *III*, требуют энергозатрат более чем в два раза, чем процесс по *каналу I*.

Известно, что во многих случаях закономерности реакций термического разложения сохраняются при переходе от газовой фазы к жидкой [1]. Однако для жидкой фазы возможны и иные направления распада, связанные с процессами ассоциации, сольватации и ионообразования [1, 2]. Отметим, что энергия активации реакции термораспада соединения **1** в водном растворе составляет 32.2 ккал/моль, а в растворе этиленгликоля – 27.1 ккал/моль [28]. Эти данные близки к вычисленным нами значениям  $E_{\text{акт}}$  реакции термолитического распада таутомеров **1A–1C** в газовой фазе (табл. 2). С целью иллюстрации вероятного механизма термораспада на схеме 1 для примера представлен фрагмент сгенерированного механизма постадийной деструкции таутомера **1B** по *каналу I*.

С помощью генератора реакций появляется возможность прогнозирования полного (постадийного) спектра реакций, протекающих при термодеструкции соединений, а также получения всего набора конечных продуктов распада. Отметим, что при высокоскоростном термолитическом расходе соединения **1** [26] экспериментально удалось зафиксировать лишь NO, NO<sub>2</sub>, HCN, CO, N<sub>2</sub>O. На схеме 1 показано, что при термолитическом расходе возможно образование целого ряда других, экспериментально не обнаруженных из-за ограничения метода, газообразных (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HNCO, аммиак, дициан) и конденсированных веществ (цианамид, дициандиамид, мочевины, циануровая кислота, меламин, 3(5)-амино-1,2,4-триазол, 4-амино-1,2,4-триазол, 1,2,4-триазол, 1,2,4-триазолон, 3(5)-нитро-1,2,4-триазол, 3(5)-нитрозо-1,2,4-триазол). Экспериментальные данные о составе конденсированного

Энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) реакций, протекающих на первой стадии распада таутомеров 1A–II

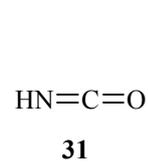
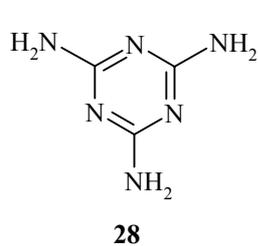
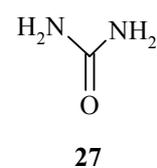
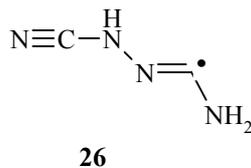
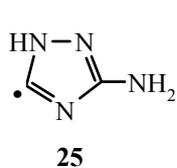
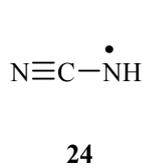
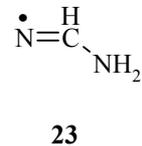
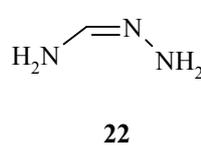
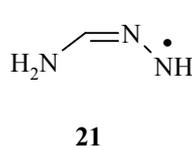
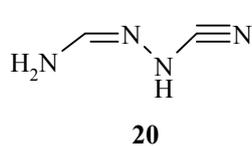
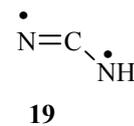
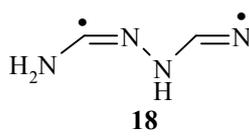
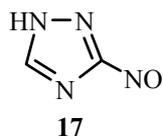
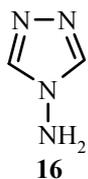
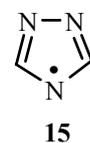
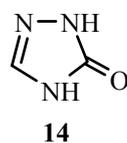
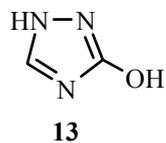
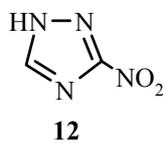
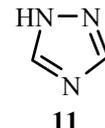
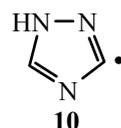
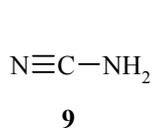
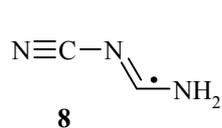
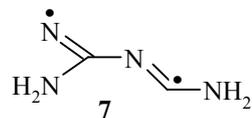
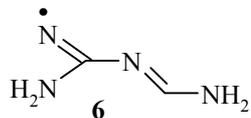
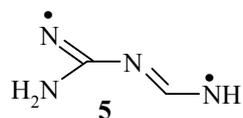
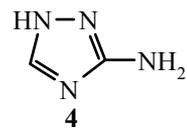
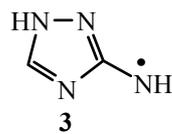
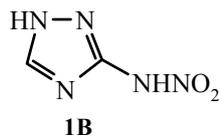
Таутомер	$E_{\text{акт}}$ , ккал/моль			
	Канал I	Канал II	Канал III	Канал IV*
1A	27.9	68.1	87.1	
1B	30.1	69.8	84.1	
1C	26.6	69.8	87.2	
Z-1D	52.5	73.4	90.8	90.5
E-1D	53.1	73.1	91.3	91.1
Z-1E	46.8	62.6	69.9	89.4
E-1E	39.7	51.4	62.9	83.6
Z-1F	38.4	52.3	57.6	
E-1F	47.4	61.3	61.7	
E,Z,E-1G	50.9	70.7	82.3	
E,Z,Z-1G	42.3	68.9	73.7	
E,E,E-1G	47.5	69.7	74.9	
E,E,Z-1G	48.4	70.9	75.8	
Z,Z,Z-1G	44.5	70.7	73.8	
Z,E,E-1G	47.1	73.8	78.5	
Z,E,Z-1G	46.8	73.3	78.2	
E,Z,E-1H	46.5	72.5	78.4	
E,Z,Z-1H	40.1	71.7	72.0	
E,E,E-1H	47.6	72.7	74.5	
E,E,Z-1H	47.4	72.8	74.3	
Z,Z,E-1H	45.3	74.6	76.2	
Z,Z,Z-1H	40.9	71.1	71.8	
Z,E,Z-1H	48.3	71.6	74.7	
Z,Z,E-1I	51.9	73.7	83.5	
Z,Z,Z-1I	42.5	68.4	74.1	
Z,E,E-1I	47.3	67.7	74.8	
Z,E,Z-1I	48.5	71.7	76.0	
E,E,Z-1I	52.8	73.7	78.8	
E,E,E-1I	53.2	68.3	79.2	
E,Z,Z-1I	44.4	68.3	74.0	

\* Канал IV рассматривался только для соединений 1D–1E.

остатка, образующегося при термоллизе нитрамино-1,2,4-тризолов, отсутствуют. Известно лишь [26, 57–59], что при термораспаде различных полиазотистых органических соединений образуются конденсированные продукты триазинового типа, что учитывается нами. Вероятность образования аналогичных остатков при термоллизе нитрамино-1,2,4-тризолов также велика.

Для оценки термохимической предпочтительности тех или иных каналов термоллиза соединения 1B (табл. 3, [18]) нами рассчитаны энтальпии всех полученных при генерации реакций.





Т а б л и ц а 3

Реакции, возможные при термическом распаде нитрамино-1,2,4-триазолов 1, 2,  
и их энтальпии

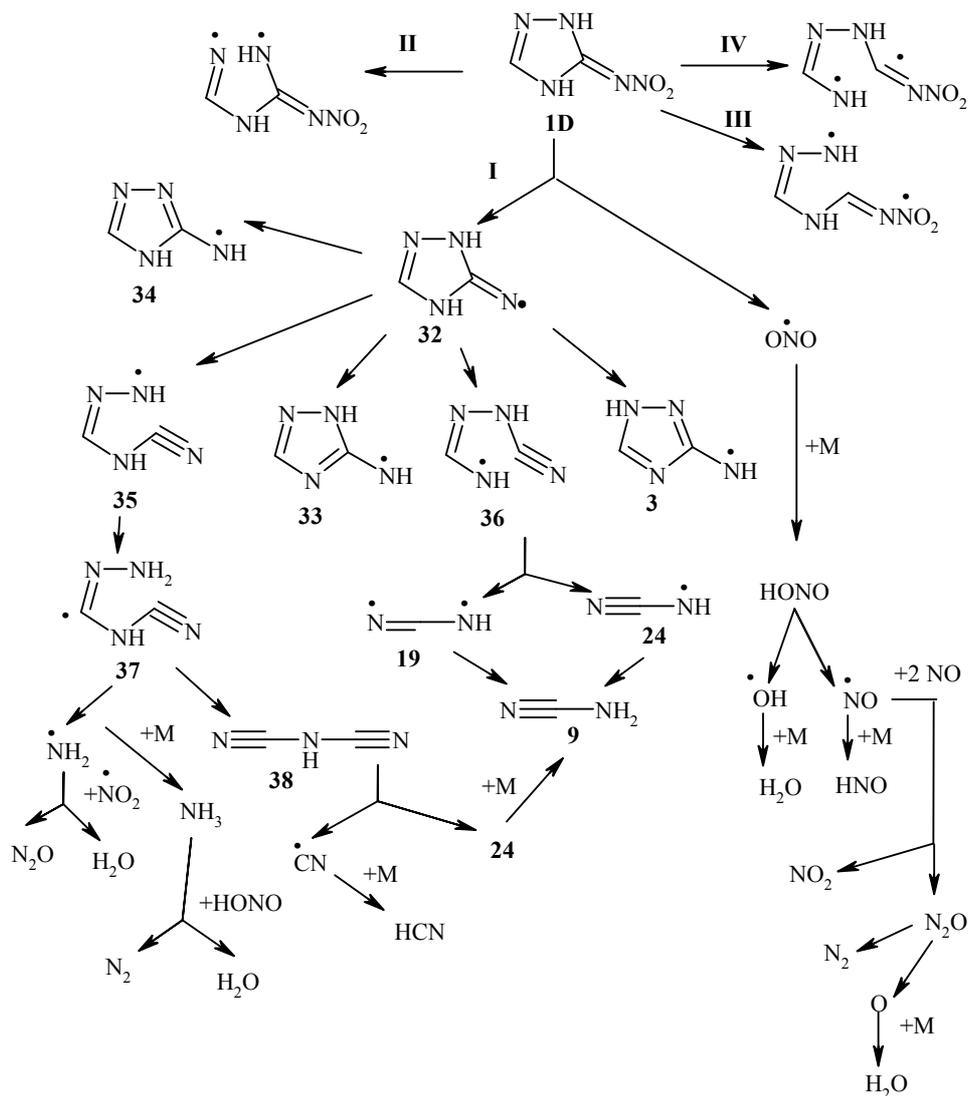
№	Реакция	$\Delta H_f^0$ , ккал/ моль	№	Реакция	$\Delta H_f^0$ , ккал/ моль
1	$3 + \text{HNO}_2 \rightarrow 4 + \cdot\text{ONO}$	-18.1	40	$32 \rightarrow 35$	12.2
2	$3 + \text{NH}_3 \rightarrow 4 + \cdot\text{NH}_2$	12.4	41	$32 \rightarrow 36$	12.7
3	$3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 + \cdot\text{OH}$	20.1	42	$32 \rightarrow 37$	27.5
4	$4 \rightarrow 5$	64.1	43	$36 \rightarrow 19 + 24$	50.5
5	$5 + \text{HNO}_2 \rightarrow 6 + \cdot\text{ONO}$	-16.4	44	$37 \rightarrow 38 + \cdot\text{NH}_2$	-9.5
6	$6 + \cdot\text{ONO} \rightarrow 7 + \text{HNO}_2$	24.7	45	$38 \rightarrow 24 + \cdot\text{CN}$	92.9
7	$7 \rightarrow 8 + \cdot\text{NH}_2$	22.8	46	$39 \rightarrow 33$	-30.0
8	$8 \rightarrow 9 + \cdot\text{CN}$	49.5	47	$39 \rightarrow 3$	-24.2
9	$4 \rightarrow 10 + \cdot\text{NH}_2$	109.8	48	$39 \rightarrow 34$	-24.7
10	$10 + \text{HNO}_2 \rightarrow 11 + \cdot\text{ONO}$	-46.0	49	$40 \rightarrow 10 + \text{N}_2\text{O}$	31.9
11	$10 + \cdot\text{NO}_2 \rightarrow 12$	-67.2	50	$41 + \text{HNO}_2 \rightarrow 16 + \cdot\text{ONO}$	-11.4
12	$10 + \cdot\text{OH} \rightarrow 13$	-117.4	51	$41 + \text{NH}_3 \rightarrow 16 + \cdot\text{NH}_2$	19.1
13	$13 \rightarrow 1\text{b}12$	-11.2	52	$41 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 16 + \cdot\text{OH}$	26.8
14	$10 \rightarrow 15$	-11.9	53	$41 \rightarrow 42$	61.8
15	$15 + \cdot\text{NH}_2 \rightarrow 16$	-64.0	54	$16 \rightarrow 15 + \cdot\text{NH}_2$	64.0
16	$10 + \cdot\text{NO} \rightarrow 17$	-54.7	55	$16 \rightarrow 43$	64.2
17	$4 \rightarrow 18$	101.5	56	$15 + \text{HNO}_2 \rightarrow 44 + \cdot\text{ONO}$	-27.7
18	$18 \rightarrow 9 + 19$	-74.9	57	$44 \rightarrow 11$	-6.8
19	$19 \rightarrow 9$	-58.0	58	$43 \rightarrow 45 + \text{HCN}$	-9.2
20	$18 \rightarrow 20$	-67.4	59	$45 \rightarrow 46$	-33.8
21	$20 \rightarrow 21 + \cdot\text{CN}$	92.7	60	$46 + \cdot\text{ONO} \rightarrow 47 + \text{HNO}_2$	-1.1
22	$21 + \text{HNO}_2 \rightarrow 22 + \cdot\text{ONO}$	-6.2	61	$47 + \cdot\text{ONO} \rightarrow 48 + \text{HNO}_2$	-8.4
23	$22 \rightarrow 23 + \cdot\text{NH}_2$	61.4	62	$48 + \cdot\text{ONO} \rightarrow 49 + \text{HNO}_2$	-4.1
24	$23 + \cdot\text{ONO} \rightarrow 9 + \text{HNO}_2$	-37.4	63	$49 \rightarrow \text{N}_2 + \cdot\text{CN}$	2.4
25	$20 \rightarrow 23 + 24$	46.7	64	$48 \rightarrow 50 + \cdot\text{CN}$	69.8
26	$3 \rightarrow 25$	26.8	65	$50 + \cdot\text{ONO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{HNO}_2$	-71.5
27	$25 \rightarrow 26$	19.4	66	$46 \rightarrow 24 + \cdot\text{NH}_2$	51.0
28	$26 \rightarrow 9 + 24$	-20.9	67	$46 \rightarrow 51 + \cdot\text{CN}$	95.0
29	$24 + \text{HNO}_2 \rightarrow 9 + \cdot\text{ONO}$	-16.8	68	$51 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \cdot\text{ONO}$	-3.3
30	$9 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 27$	-40.2	69	$2\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \cdot\text{ONO} \rightarrow 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-232.4
31	$7 \rightarrow 9$	-45.7	70	$42 \rightarrow 54$	-46.9
32	$6(27) \rightarrow 28 + 6\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2$	7.4	71	$54 \rightarrow 55 + \text{N}_2$	-9.3
33	$9 + 9 \rightarrow 29$	-30.2	72	$55 \rightarrow 56 + \text{HCN}$	24.0
34	$27 \rightarrow 30 + \cdot\text{NH}_2$	91.0	73	$56 + \cdot\text{ONO} \rightarrow \text{HCN} + \text{HNO}_2$	-38.1
35	$30 + \cdot\text{OH} \rightarrow 31 + \text{H}_2\text{O}$	-81.4	74	$\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	-8.8
36	$32 \rightarrow 33$	-25.4	75	$\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	-47.0
37	$\cdot\text{CN} + \cdot\text{CN} \rightarrow (\text{CN})_2$	-142.4	76	$\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{ONO} + \frac{1}{2} \text{N}_2$	-79.3
38	$32 \rightarrow 3$	-20.1	77	$48 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}_2$	-56.9
39	$32 \rightarrow 34$	-20.6			

Согласно табл. 3, термохимически наиболее выгодный вариант стабилизации радикала **3** состоит в образовании 3-амино-1,2,4-триазола **4**. Энергозатраты на этот процесс варьируются от  $-18.1$  до  $20.1$  ккал/моль (№ 1–3). Соединение **4** довольно устойчиво, его последующая деструкция с разрывом внециклической связи C–N (до радикала **10**) и внутрициклических связей N–N и C–N (до бирадикалов **5** и **18**) сопровождается значительными энергозатратами (от  $64.1$  до  $109.8$  ккал/моль, № 4, 9, 17). Из рассмотренных вариантов распада триазола **4** термохимически наиболее предпочтителен гомолитический разрыв внутрициклической связи N–N с энергией активации  $64.1$  ккал/моль (№ 4) и с образованием бирадикала **5**. На последующих этапах распада бирадикала **5** (по цепочке **5**→**6**→**7**→**8**→**9**) постадийные энергозатраты не превышают  $49.5$  ккал/моль. Возможные трансформации образующихся при этом радикалов NH<sub>2</sub>, CN и цианамиды **9**, а также энтальпии соответствующих им реакций, рассмотрены в [18].

Другое направление превращений радикала **3** (перегруппировка в радикал **25**) сопровождается незначительным поглощением энергии ( $26.8$  ккал/моль, № 26). Вероятность протекания этого процесса в сравнении с переходом **3**→**4** несколько меньше. Однако низкие энергозатраты на образование радикала **26** из радикала **25** ( $19.4$  ккал/моль, № 27), а также экзотермичность последующих реакций постадийного распада **26** до **9**, позволяют рассматривать это направление деструкции соединения **1B** как вполне вероятное. Таким образом, можно предположить наличие ряда конкурентно протекающих процессов многоканального распада **1B**, проходящих с разными энергозатратами. Очевидно предпочтение тех путей деструкции соединений, для которых энергозатраты минимальны.

Термический распад таутомеров **1D**, **1E** может включать гомолитический отрыв нитрогруппы (канал I), разрыв внутрициклических связей N–N (канал II) и C–N (каналы III, IV). В качестве примера иллюстрирующего эти процессы, на схеме 2 представлен распад таутомера **1D**. Таутомеры **1D**, **1E** включают дигидро-1,2,4-триазольный цикл. Анализ прочности связей C–N в подобного рода структурах ранее не проводился. В этой связи нами была выполнена оценка термохимической предпочтительности процессов термораспада по каналам III и IV.

Расчет энергии активации реакций, происходящих на первой стадии распада соединения **1** (табл. 2), свидетельствует о том, что, как и в рассмотренном выше случае, для таутомеров **1D**, **1E** наиболее выгоден радикальный отрыв нитрогруппы (канал I). Причем, для термодинамически самого устойчивого таутомера *E*-**1D** энергозатраты составляют  $53.1$  ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии активации термического распада соединения **1** в твердой фазе ( $E_{\text{акт}} = 53.0$  ккал/моль) [28]. Доказательств в пользу нитриминного строения соединения **1**, т. е. существования его в виде таутомера **1D**, в кристаллическом состоянии нет. Однако для ряда его структурных аналогов нитриминное строение доказано методом PCA [55].



Дальнейшее превращение первичных интермедиатов, полученных при распаде нитримина **1D** по *каналу* I, изучалось более подробно. Фрагмент сгенерированных цепочек интермедиатов и возможные последовательности их превращений представлены на схеме 2. Следует отметить, что в результате генерации полного спектра реакций термолита изомера **1D** получен тот же набор конечных продуктов, что и при распаде таутомера **1B** (единственным отличием является образование дицианамина **38**). Однако последовательность реакций, ведущих к образованию конечных продуктов, иная. Вероятно, последнее обстоятельство должно отразиться на количественном соотношении продуктов термолита.

Для оценки термохимической предпочтительности сгенерированных

реакций, возможных при термическом распаде нитримина **1D**, нами выполнен расчет их энтальпий (табл. 3 [18]). Как видно из схемы 2, образующийся из соединения **1D** радикал **32** может перегруппироваться в радикалы **3**, **33**, **34**, **35** и/или **36**. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что термохимически наиболее выгодна изомеризация в радикалы **3**, **33** и **34**, сопровождающаяся выделением энергии (см. № 36, 38 и 39 в табл. 3). Последующий распад образующихся интермедиатов рассмотрен выше на примере радикала **3**. Вместе с тем, разрыв внутрициклических связей C–N в радикале **32** сопровождается незначительными энергозатратами (12.2, 12.7 ккал/моль, № 40, 41 в табл. 3), что в условиях термолиза позволяет предполагать вполне вероятными процессы образования радикалов **35** и **36**. Превращение радикала **35** (табл. 3) по цепочке **35**→**37** (27.5 ккал/моль, № 42)→**38** (–9.5 ккал/моль, № 44) приводит к дицианамину **38**, на распад которого до радикалов **24** и CN требуется затратить 92.9 ккал/моль (№ 45). Несколько менее выгоден по энергозатратам (в сравнении с переходом **35**→**37**) распад радикала **36** до радикалов **19** и **24** (50.5 ккал/моль, табл. 3, № 43). Трансформация последних радикалов рассмотрена выше.

Таким образом, выполненные термохимические расчеты подтверждают правомочность рассмотрения дополнительных (в сравнении с нитрамином **1B**) каналов деструкции нитримина **1D** до конечных продуктов распада. Вместе с тем, необходимо отметить, что энергозатраты на первичную стадию распада нитримина **1D** в среднем на 24.6 ккал/моль выше (табл. 2), чем для нитраминов **1A**–**1C**. Отсюда следует, что термолиз соединения **1** термохимически предпочтительнее через нитраминные формы **1A**–**1C** при возможности реализации соответствующих таутомерных переходов.

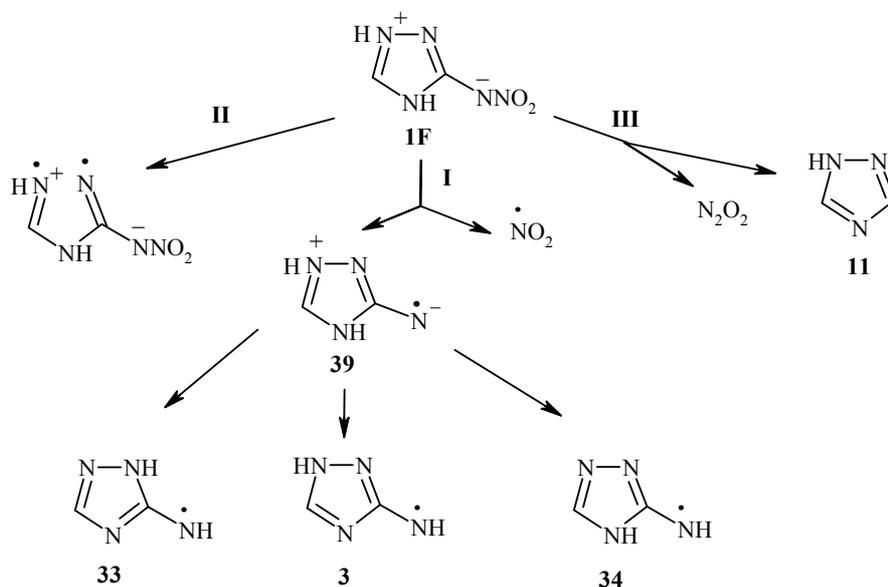
Следующие рассмотренные нами таутомеры соединения **1** – это цвиттерионы **1F**. Для них, на основании аргументации, представленной выше для нитраминов **1A**–**1C**, мы ограничились анализом трех направлений термолиза (схема 3): отрыв нитрогруппы (*канал I*), разрыв связи N–N в гетероцикле (*канал II*) и разрыв внециклической связи C–N (*канал III*). Расчет энергий активации (табл. 2) реакций, сопровождающих распад молекул **1F**, свидетельствует о предпочтительности разрыва связи N–NO<sub>2</sub> (по *каналу I*) в сравнении с другими каналами деструкции. Значения  $E_{\text{акт}}$  первичной стадии распада цвиттерионов **1F** по этому направлению находятся в диапазоне 38.4 (для *Z-1F*) – 47.4 ккал/моль (для *E-1F*) (табл. 2).

На схеме 3 в качестве примера показан фрагмент сгенерированного механизма термолиза соединения *Z-1F* по *каналу I*. Видно, что образующийся из цвиттериона *Z-1F* радикал **39** может далее перегруппировываться в радикалы **3**, **33** и **34** по трем независимым направлениям, причем все три процесса перегруппировки сопровождаются выделением энергии (табл. 3): –24.2 (№ 47), –30.0 (№ 46) и –24.7 ккал/моль (№ 48) соответственно. Поскольку только эти интермедиаты **3**, **33** и **34** образуются по термохимически предпочтительным направлениям распада нитраминов **1A**, **1B** и **1C**, правомочно сделать вывод об идентичности качественного состава продуктов их распада и продуктов распада соединения *Z-1F*.

Однако энергозатраты на первичную стадию распада цвиттерионов **1F** в среднем на 14.7 ккал/моль выше (табл. 2), чем в случае нитраминов **1A**–

**1C.** Отсюда следует термохимическая невыгодность деструкции соединения **1** через цвиттерионные формы **1F** по сравнению с распадом через нитраминные формы **1A–1C**.

Схема 3

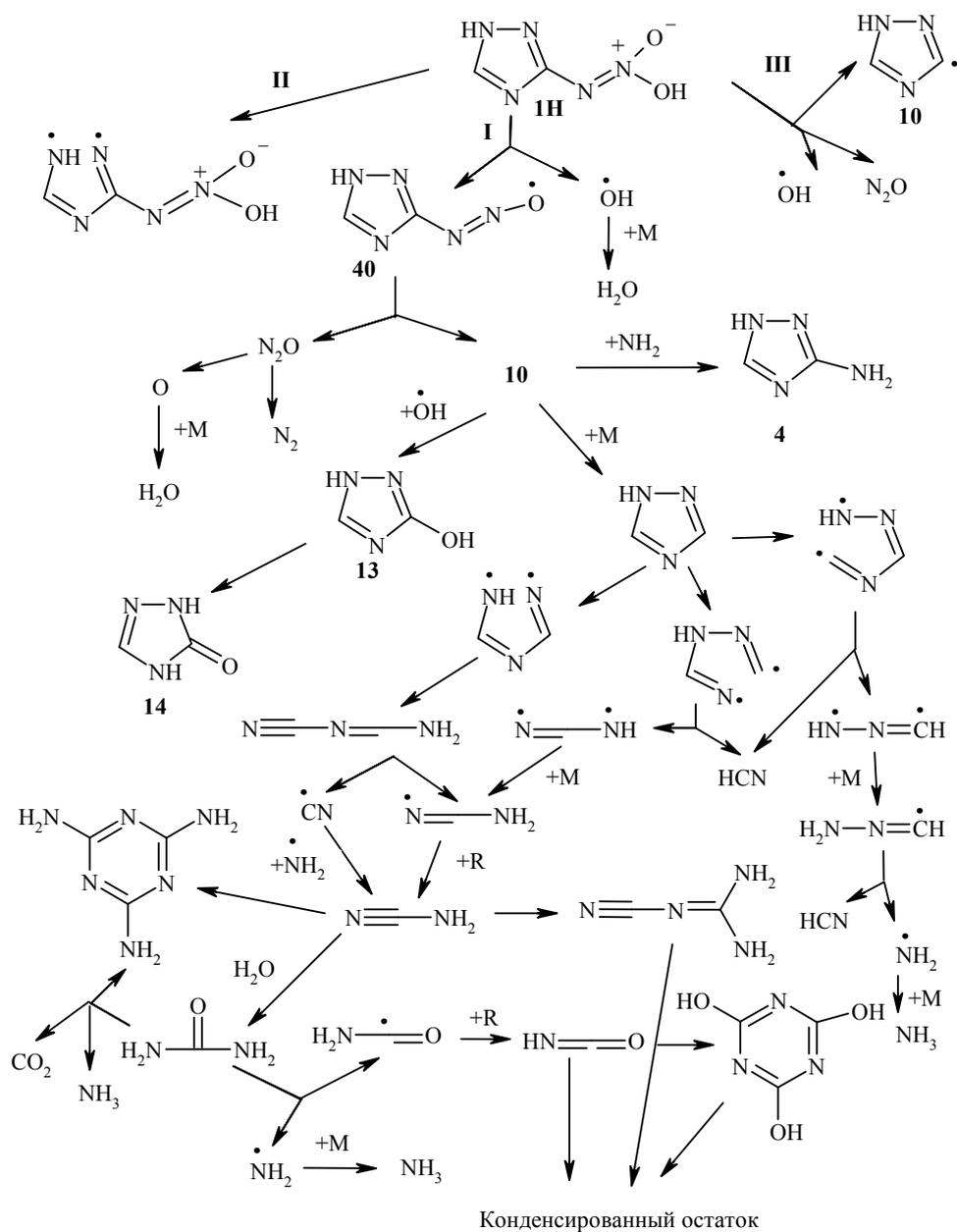


Вероятны следующие направления распада таутомеров **1G–1H**: отрыв гидроксильного радикала (*канал I*), разрыв внутрициклической связи N–N (*канал II*) и разрыв внециклической связи C–N с выбросом закиси азота (*канал III*). В качестве примера распада таутомеров группы **1G–1H** на схеме 4 представлен распад формы **1H**.

Термохимически наиболее выгодным направлением термоллиза таутомеров **1G–1H** является гомолитический отрыв гидроксила (*канал I*, табл. 2). Энергия активации этого процесса варьирует от 40.1 до 53.2 ккал/моль в зависимости от строения таутомера. На разрыв внутрициклической связи N–N (*канал II*) в таутомерах **1G–1H** затрачивается от 67.7 до 74.6 ккал/моль. Еще более высокие энергозатраты (71.8 – 83.5 ккал/моль) необходимы для разрыва внециклической связи C–N (*канал III*).

Следует отметить, что активационный барьер термохимически самого выгодного направления распада таутомеров группы **1G–1H** (*канал I*) с минимальным значением  $E_{\text{акт}} = 40.1$  ккал/моль для *E,Z,Z-1H* (табл. 2) существенно выше, чем в случае разложения таутомеров группы **1A–1C** по *каналу I* (26.6–30.1 ккал/моль). Более того, отличительной чертой смоделированных в качестве примера механизмов глубокой деструкции таутомеров **1H** (схема 4) является отсутствие в составе продуктов распада таких соединений, как NO и  $\text{NO}_2$ , зарегистрированных экспериментально [26]. Энтальпии элементарных реакций, сопровождающих разложение **1H**, представлены в табл. 3 и в [18]. На основании представленных результатов правомерно заключить, что вероятность гомолитического распада

Схема 4



соединения **1** через *аци*-нитраминные формы **1G–II** невелика, поскольку он более энергозатратен в сравнении с нитраминными формами **1A–1C**.

В целом анализ результатов моделирования механизмов термодеструкции таутомеров *S*-нитрамино-1,2,4-триазола **1** и квантово-химические оценки энергозатрат на протекание процессов свидетельствуют о том, что при наличии прототропной таутомерии наиболее вероятен термораспад через нитраминные формы **1A–1C**.

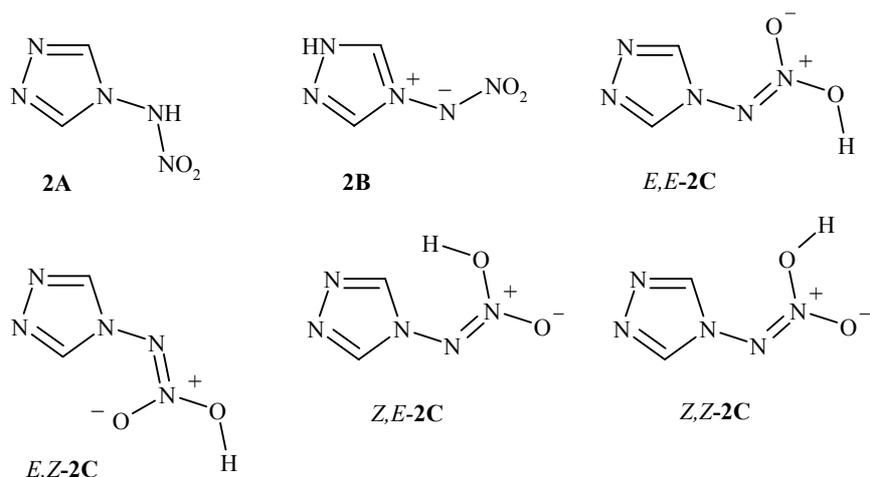


Рис. 3. Возможные таутомеры и поворотные изомеры N-нитрамино-1,2,4-триазола (описание изомерии *аци*-нитроформ (**2C**) начинается с внециклической связи N=N)

Для N-нитрамино-1,2,4-триазола **2** возможно существование шести таутомерных форм и поворотных изомеров (рис. 3).

Из них термодинамически наиболее устойчивым в газовой фазе является таутомер **2A** (табл. 4). Полная энергия с поправкой на энергию нулевых колебаний ( $E + ZPE$ ) менее устойчивого таутомера **2B** выше, чем у нитрамина **2A** (на 0.00599 а. е.). Энергия таутомеризации нитрамина **2A** в ониевый нитримид **2B** составляет 3.8 ккал/моль. Отметим, однако, что существование N-нитрамино-1,2,4-триазола в виде таутомера **2B** в растворе подтверждено методом ЯМР  $^1\text{H}$  [46], а в твердой фазе – методом РСА [60].

Т а б л и ц а 4

**Энергетические характеристики таутомеров  
и поворотных изомеров 2A–2C в газовой фазе**

Соединение	$(E + ZPE)$ , а. е.	$E_{\text{тауг}}^*$ , ккал/моль
<b>2A</b>	-501.95040	0.0
<b>2B</b>	-501.94441	3.8
<i>E,E</i> - <b>2C</b>	-501.93869	7.4
<i>E,Z</i> - <b>2C</b>	-501.94056	6.2
<i>Z,E</i> - <b>2C</b>	-501.92870	13.6
<i>Z,Z</i> - <b>2C</b>	-501.93356	10.6

\* Энергия таутомеризации нитрамина **2A** в соответствующий таутомер рассчитывалась так же, как для соединений, представленных в табл. 1.

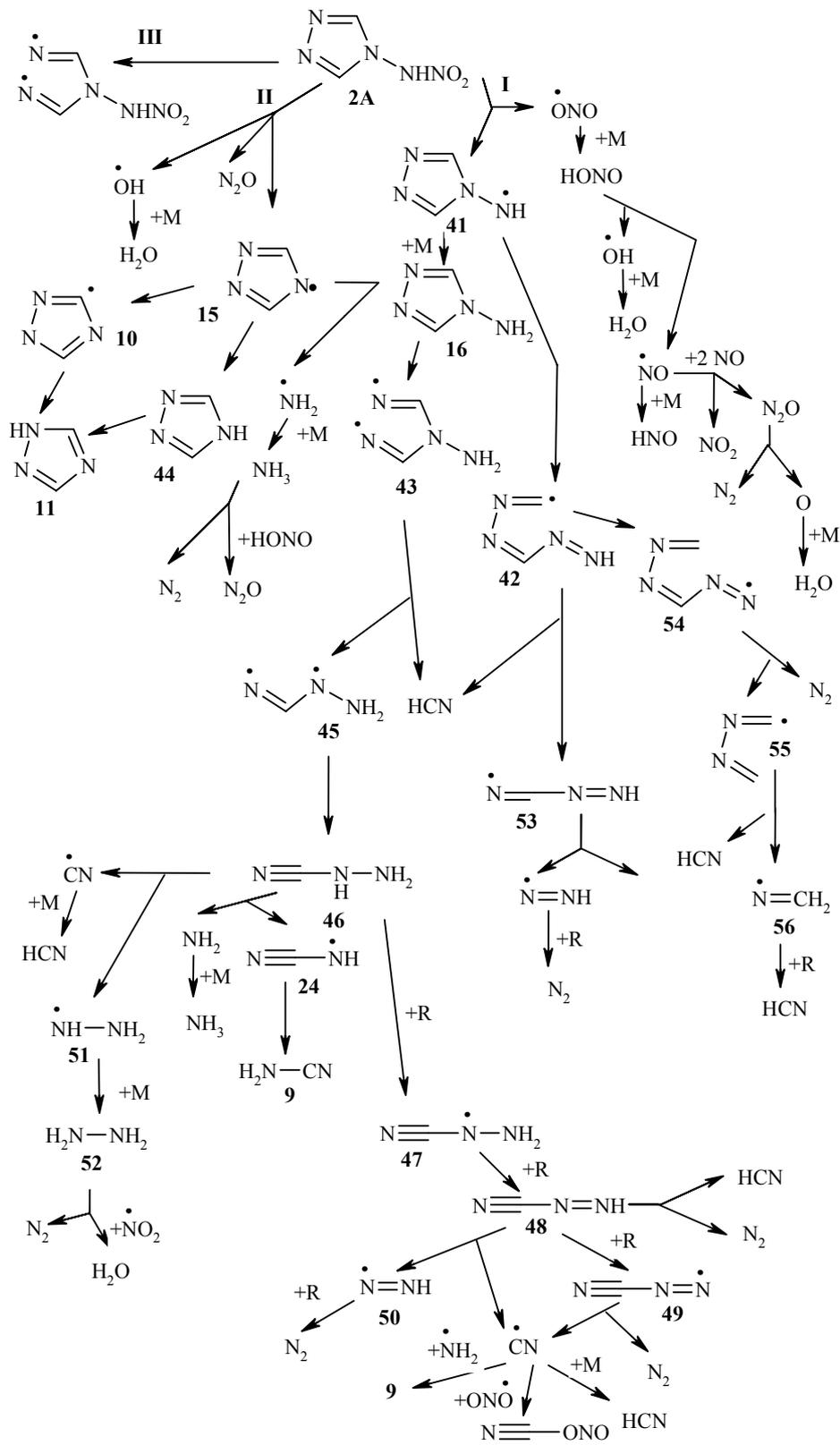
*аци*-Нитраминоформы **2С** термодинамически еще менее устойчивы, чем нитрамин **2А**, для них величина ( $E + ZPE$ ) больше на 0.00984 ( $E, Z-2С$ ) ÷ 0.02170 а. е. ( $Z, E-2С$ ). Энергии таутомеризации нитрамина **2А** в *аци*-нитраминамины **2С** находятся в диапазоне 6.2 ( $E, Z-2С$ ) – 13.6 ккал/моль ( $Z, E-2С$ ).

Данные по термохимической устойчивости таутомеров соединения **2** в условиях термолитического разложения в литературе отсутствуют, поэтому генерация возможных реакций термораспада была выполнена для всех таутомеров **2А–2С**.

Как показали результаты моделирования, термическое разложение нитрамина **2А** наиболее вероятно по трем направлениям: гомолитический отрыв нитрогруппы (*канал I*), разрыв внециклической связи N–N между атомом азота гетероцикла и нитраминным фрагментом с выбросом закиси азота (*канал II*) и разрыв внутрициклической связи N–N (*канал III*). Расчеты энергий активации реакций первичной стадии термодеструкции соединения **2А** (табл. 5) свидетельствуют о значительной термохимической предпочтительности гомолитического разрыва связи N–NO<sub>2</sub> (*канал I*,  $E_{\text{акт}} = 25.8$  ккал/моль) по сравнению с другими каналами распада. На схеме 5 представлен фрагмент сгенерированного механизма постадийной деструкции соединения **2А** по *каналу I*. Как и в случае деструкции соединения **1**, продукты распада нитрамина **2А** включают, помимо экспериментально зарегистрированных (N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HCN [26]), ряд других веществ (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, HNCO, аммиак, цианамид, дициандиамид, дициан, мочевины, циануровая кислота, меламин, 4-амино-1,2,4-триазол, 1,2,4-триазол, 3-амино-, 3-нитро-, 3-нитрозо-1,2,4-триазолы и 1,2,4-триазол-3-он).

Для оценки вероятных направлений постадийной деструкции таутомера **2А** по *каналу I* был выполнен расчет энтальпий элементарных реакций (табл. 3) процесса термолитического разложения. Для получающегося из соединения **2А** интермедиата **41**, в соответствии со схемой 5, возможны два пути превращений: образование 4-амино-1,2,4-триазола **16** и перегруппировка в радикал **42**, сопровождающаяся разрывом внутрициклической связи C–N.

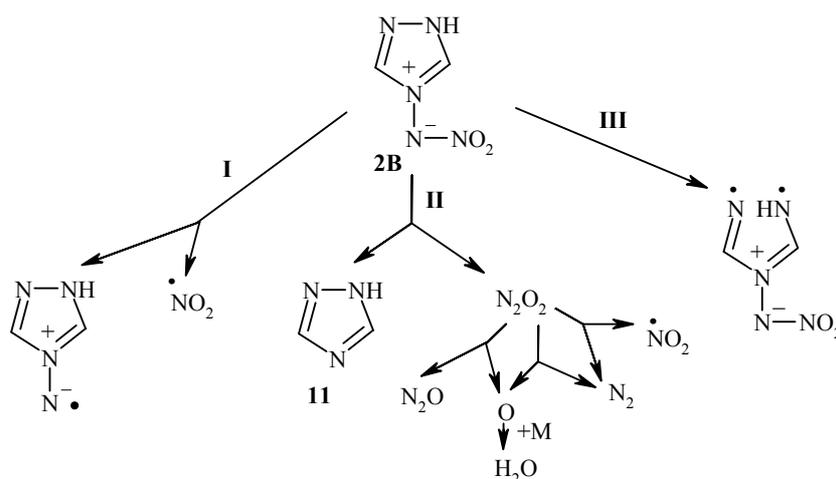
Из табл. 3 следует, что образование триазола **16** (№ 50–52) термохимически (на 46.4–73.2 ккал/моль) выгоднее, чем радикала **42** (№ 53). Последующая деструкция соединения **16** с разрывом внутрициклической (64.2, № 55) и внециклической (64.0 ккал/моль, № 54) связей N–N, ведущая к образованию радикалов **15** и **43**, соответственно, по энергозатратам равновероятна. Возникающий при этом радикал **15** экзотермически (–27.7 ккал/моль, № 56) может трансформироваться в 4Н-1,2,4-триазол **44**, а последний, также с выделением энергии (–6.8 ккал/моль, № 57), – в 1Н-1,2,4-триазол **11**. Перегруппировка радикала **15** в радикал **10** сопровождается несколько большими в сравнении с превращением **15**→**44**→**11** энергозатратами (11.9 ккал/моль, № 14) и, следовательно, термохимически менее вероятна. Возможные последующие превращения интермедиата **10** и соединения **11** описаны выше.



При распаде 4-амино-1,2,4-триазола **16** до радикала **43** происходят дальнейшие превращения (табл. 3) по цепочке **43** → **45** (–9.2, № 58) → **46** (–33.8, № 59) → **47** (–1.1, № 60) → **48** (–8.4, № 61) → **49** (–4.1, № 62) →  $\text{N}_2 + \cdot\text{CN}$  (2.4 ккал/моль, № 63). Первые пять стадий этого процесса сопровождаются заметным выделением энергии и лишь последняя – незначительными энергозатратами (2.4 ккал/моль). Таким образом, всю рассмотренную цепочку превращений следует признать энергетически выгодной и, следовательно, термодеструкции весьма вероятной.

Рассмотрим возможные механизмы термодеструкции другого таутомера соединения **2** – 4-нитримиды 1,2,4-триазолия **2В**. Вероятные направления его распада следующие: гомолитический отрыв  $\text{NO}_2$  (канал I), разрыв семиполярной связи  $\text{N}^+-\text{N}^-$  (канал II) и расщепление внутрциклической связи  $\text{N}-\text{N}$  (канал III) (схема 6). Отличительной особенностью деструкции этого таутомера, в противоположность нитрамину **2А**, является термодеструкция предпочтительность первичного разрыва связи  $\text{N}^+-\text{N}^-$  (канал II). Энергия активации процесса расщепления этой семиполярной связи  $\text{N}^+-\text{N}^-$  составляет 38.3 ккал/моль (табл. 5).

Схема 6



Образующийся на первичной стадии деструкции соединения **2В** (по каналу II) продукт  $\text{N}_2\text{O}_2$  может распадаться до  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  по трем независимым направлениям с выделением энергии (№ 74–76, табл. 3). Вторым продуктом первичного распада нитримиды **2В** является 1,2,4-триазол **11**, вероятные каналы деструкции которого обсуждались выше.

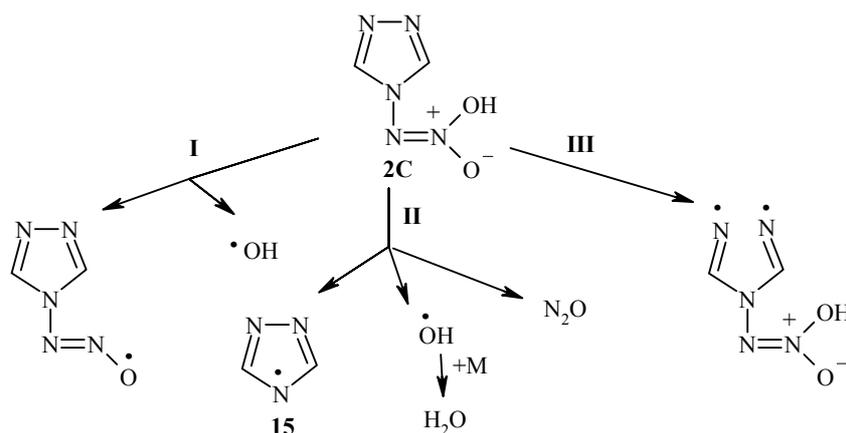
Сравнение продуктов разложения таутомеров **2В** и **2А** показывает, что их качественный состав близок, однако, количественное соотношение продуктов может значительно различаться. Более того, поскольку пути

образования конечных продуктов различны, очевидно, что суммарные (по всей цепочке превращений) энергозатраты на эти процессы также будут различаться. Подробная их оценка является предметом наших дальнейших исследований.

Необходимо отметить, что энергозатраты (табл. 5) на наиболее предпочтительную первичную стадию распада (*канал I*, схема 5) нитрамина **2A** на 12.5 ккал/моль меньше энергозатрат на распад по наиболее выгодному направлению для нитримида **2B** (*канал II*, схема 6). Эти данные указывают на термохимическую предпочтительность распада соединения **2** через нитраминную форму **2A**.

Возможными направлениями термического распада таутомера **2C** являются отрыв гидроксильного радикала (*канал I*, схема 7), разрыв внециклической связи N–N между атомом азота гетероцикла и фрагментом  $\text{NNO}_2$  с выбросом закиси азота (*канал II*, схема 7) и разрыв внутрициклической связи N–N (*канал III*, схема 7). Расчеты (табл. 5) показывают, что термохимически наиболее выгодно гомолитическое расщепление внециклической связи N–N (*канал II*). В зависимости от строения таутомера **2C** энергозатраты на ее разрыв составляют от 27.0 до 34.4 ккал/моль.

Схема 7



Дальнейшая деструкция образующегося из таутомера **2C** 1,2,4-триазольного радикала **15** происходит в соответствии с реакциями, представленными выше (см. схемы 1, 4, 5). На схеме 1 показана его рекомбинация с радикалом  $\text{NH}_2$ , ведущая к образованию 4-амино-1,2,4-триазола **16**. Перегруппировка интермедиата **15** в радикал **10** и далее в 1,2,4-триазол **11** представлена на схеме 5. Поэтапная деструкция соединения **11** до простейших конечных продуктов распада показана на схеме 4.

Отличие смоделированных механизмов термолиза таутомера **2C** от механизмов распада таутомеров **2A** и **2B** состоит в отсутствии в продуктах разложения первого таутомера диоксида азота, зарегистрированного экспериментально [26]. Это обстоятельство свидетельствует о невысокой вероятности деструкции (в условиях эксперимента [26]) соединения **2** в виде

Энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ , ккал/моль) реакций, протекающих на первой стадии распада таутомеров 2A–2C

Таутомер	$E_{\text{акт}}$		
	Канал I	Канал II	Канал III
<b>2A</b>	25.8	40.7	65.3
<b>2B</b>	59.2	38.3	49.3
<i>E,E</i> - <b>2C</b>	48.2	33.3	68.4
<i>E,Z</i> - <b>2C</b>	49.4	34.4	68.8
<i>Z,E</i> - <b>2C</b>	39.0	27.0	65.0
<i>Z,Z</i> - <b>2C</b>	42.1	30.4	67.1

таутомера **2C**. Первичная стадия деструкции *аци*-нитраминоформы **2C** по предпочтительному направлению (канал II, схема 7) по энергозатратам (табл. 5) сопоставима с распадом нитраминной формы **2A** по наиболее выгодному каналу (канал I, схема 5): различие составляет от 1.2 (для *Z,E*-**2C**) до 8.6 ккал/моль (для *E,Z*-**2C**). В совокупности эти данные свидетельствуют о низкой вероятности присутствия таутомера **2C** при термоллизе соединения **2**.

Экспериментальные данные по энергиям активации реакции термического распада соединения **2** в газовой и твердой фазах отсутствуют. В жидкой фазе для нитрамина **2**  $E_{\text{акт}}$  составляет 40.05 (в воде), 29.33 (в фенолбензоате) и 19.63 ккал/моль (в изопропиловом спирте) [26]. Столь существенные различия  $E_{\text{акт}}$ , вероятно, могут быть объяснены различиями в механизмах распада соединения **2** в разных растворителях. Отметим, однако, что экспериментальные значения  $E_{\text{акт}}$  близки к вычисленным нами  $E_{\text{акт}}$  для реакций, идущих по предпочтительным каналам распада таутомеров **2A–2C** (табл. 5): 38.3 для **2B** (канал II), 27.0–34.4 для **2C** (канал II) и 25.8 ккал/моль для **2A** (канал I).

Выполненный анализ механизмов термоллиза соединений **1** и **2** дает основание полагать, что, независимо от таутомерии, первичная стадия термического распада не затрагивает 1,2,4-триазольный цикл, а начинается с деструкции фрагмента  $\text{NNO}_2$ . Однако энергозатраты на его распад для таутомеров **1A–1I** и **2A–2C** варьируют в широком диапазоне (от 25.8 до 53.2 ккал/моль; табл. 2, 5). Различия в термохимической устойчивости соединений **1A–1I** и **2A–2C** обусловлены как положением фрагмента  $\text{NNO}_2$  в гетероцикле (у атома углерода или атома азота), так и различиями в строении.

С целью выявления взаимосвязей между активационными барьерами реакций разложения различных форм таутомеров соединений **1** и **2** и их строением были выполнены расчеты геометрических параметров и оценены порядки химических связей [35] (рис. 4*a,b*, 5*a,b*).

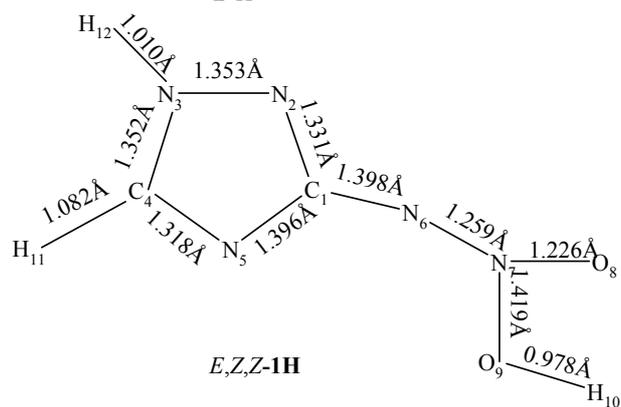
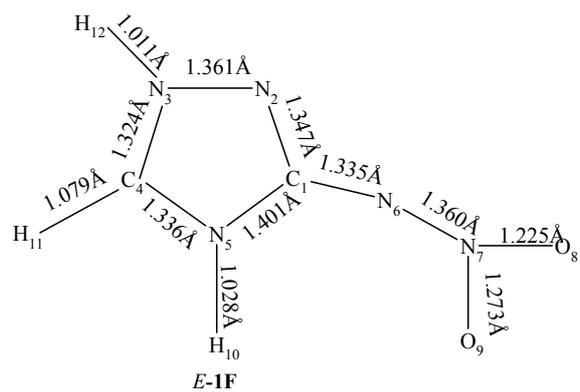
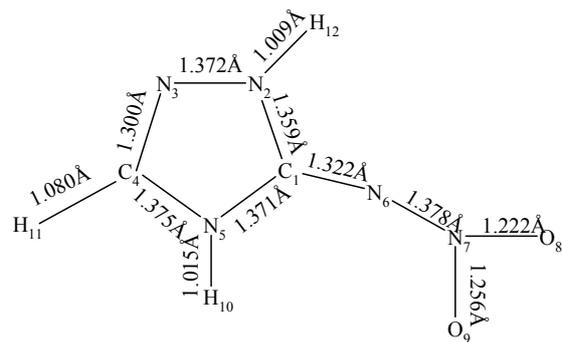
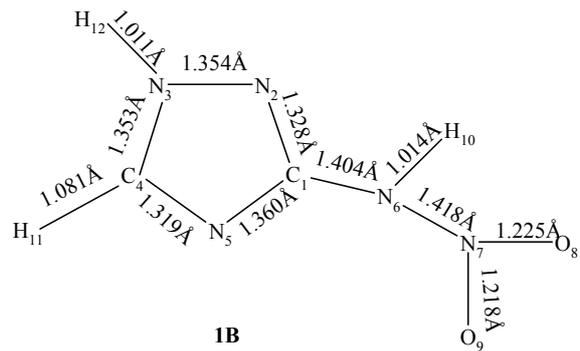
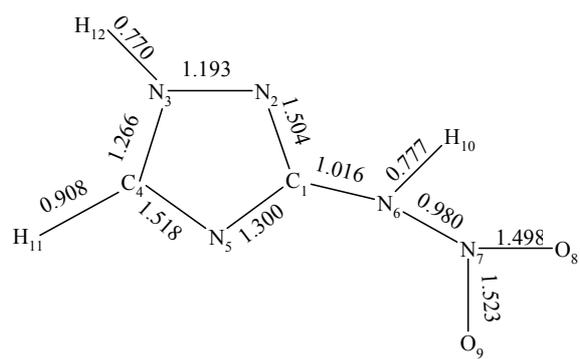
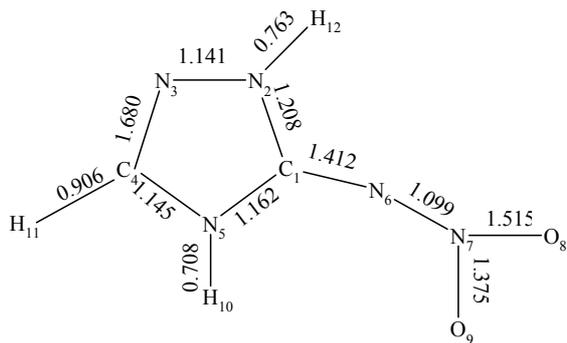


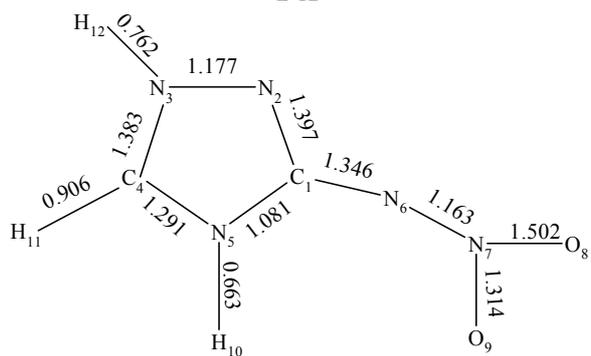
Рис. 4а. Рассчитанные длины химических связей для таутомеров соединения **1**



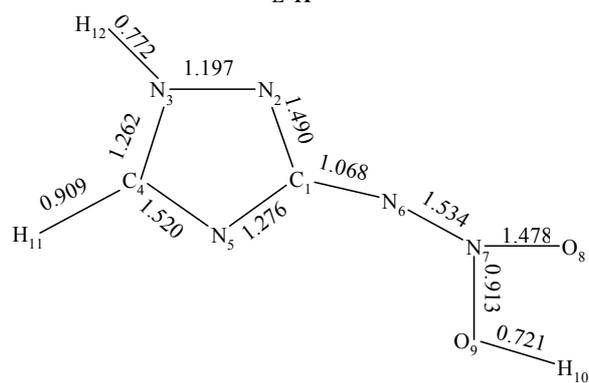
**1B**



**E-1D**



**E-1F**



**E,Z,Z-1H**

Рис. 4b. Рассчитанные порядки химических связей для таутомеров соединения **1**

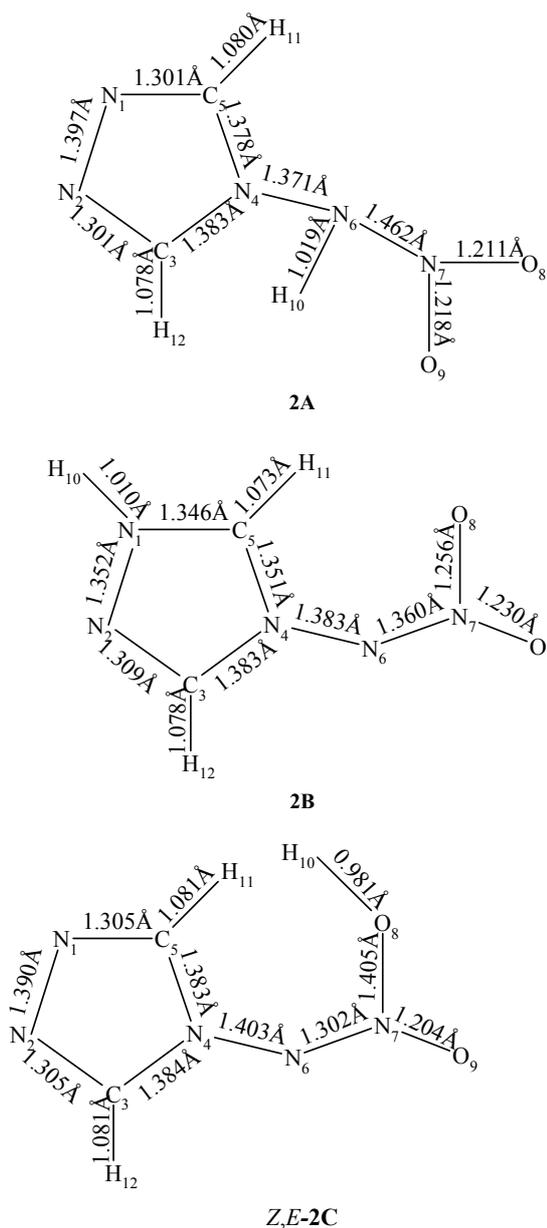
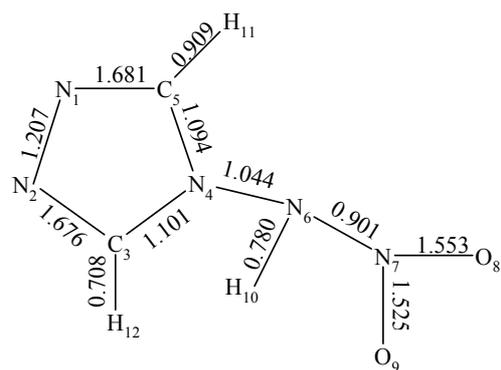
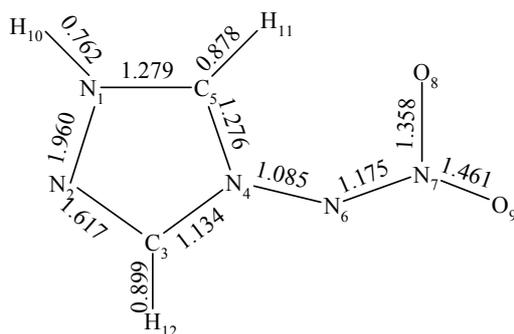


Рис. 5a. Рассчитанные длины химических связей для таутомеров соединения **2**

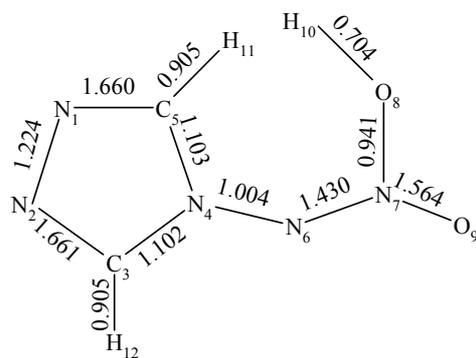
Как следует из результатов расчетов, переход от 3-нитрамино-1,2,4-триазола **1B** к нитримину *E*-**1D**, цвиттериону *E*-**1F** и *аци*-нитрамину *E,Z,Z*-**1H** сопровождается уменьшением длины связи N<sub>(6)</sub>-N<sub>(7)</sub> на 0.040, 0.058 и 0.159 Å соответственно. При этом наблюдается увеличение порядка этой связи на 0.120, 0.183 и 0.555. Для таутомеров *E*-**1D** и *E*-**1F**



2A



2B



Z,E-2C

Рис. 5b. Рассчитанные порядки химических связей для таутомеров соединения 2

полученные данные коррелируют с увеличением энергозатрат (на 23.0 и 17.3 ккал/моль, табл. 2), идущих на гомолитический разрыв этой связи (в сравнении с соединением **1B**). Деструкция таутомеров **1B**, **E-1D** и **E-1F** начинается с разрыва связи N–NO<sub>2</sub> (табл. 2). Для *аци*-нитрамина **E,Z,Z-1H**, в отличие от соединений **1B**, **E-1D** и **E-1F**, характерна существенная

неравноценность связей NO: связь  $N_{(7)}-O_{(9)}(H)$  удлинена по сравнению со связью  $N_{(7)}-O_{(8)}$  на 0.193 Å (рис. 4) и, как следствие, значительно сокращен ее порядок (на 0.565). В результате, именно фрагмент  $N_{(7)}-O_{(9)}$  молекулы *E,Z,Z-1H* (а не связь  $N_{(6)}-N_{(7)}$ , как в таутомерах **1B**, *E-1D* и *E-1F*) оказывается слабым звеном в условиях термического распада (табл. 2). Однако и для этого, самого термохимически неустойчивого из *аци*-нитраминонов, соединения энергозатраты на гомолитический разрыв связи  $N_{(7)}-O_{(9)}$  оказываются на 10.0 ккал/моль больше, чем в случае нитрамина **1B** (табл. 2). Таким образом, таутомер, получающийся комбинацией 1,2,4-триазольного цикла с С-нитраминным заместителем, термохимически наименее выгоден. Более устойчивы молекулярные системы, в которых С-нитраминная группа трансформирована в нитриминную, цвиттерионную нитраминную и оксидиазеноксидную группировки.

Что касается N-нитраминотриазола **2**, то, согласно результатам расчетов, представленным на рис. 5, при переходе от 4-нитрамино-1,2,4-триазола **2A** к ониевому нитримиду **2B** и далее к *аци*-нитрамину *Z,E-2C* длина связи  $N_{(6)}-N_{(7)}$  сокращается на 0.102 и 0.364 Å, а ее порядок увеличивается, соответственно, на 0.274 и 0.525. Как следствие, для таутомера **2B** энергозатраты, идущие на гомолитический разрыв этой связи, возрастают на 33.4 ккал/моль (по сравнению с нитрамином **2A**, табл. 3). Деструкция *аци*-нитрамина *Z,E-2C* с разрывом формально двойной связи  $N_{(6)}-N_{(7)}$  маловероятна. Таким образом, из соединений этого ряда лишь для нитрамина **2a** процесс распада может начинаться с гомолитического разрыва связи  $N_{(6)}-N_{(7)}$  (отрыва нитрогруппы).

Длина связи  $N_{(4)}-N_{(6)}$  при переходе от таутомера **2A** к **2B** и *Z,E-2C* увеличивается на 0.012 и 0.032 Å соответственно. Несмотря на удлинение, порядок этой связи в ониевом нитримиде **2B** становится больше лишь на 0.041 (в сравнении с нитрамином **2A**). Последнее обстоятельство, по всей вероятности, обусловлено семиполярным характером связи  $N_{(4)}-N_{(6)}$  в таутомере **2B**. Порядок этой же связи в *аци*-нитраmine *Z,E-2C* уменьшается на 0.040 (по сравнению с нитрамином **2A**). Увеличение длины связи  $N_{(4)}-N_{(6)}$  при переходе от нитрамина **2A** к таутомерам **2B** и *Z,E-2C* ведет к уменьшению энергозатрат, идущих на ее гомолитический разрыв (на 2.4 и 13.7 ккал/моль, соответственно, табл. 3).

Таким образом, термодеструкция ониевого нитримиды **2B** и *аци*-нитрамина *Z,E-2C* начинается с отрыва фрагмента  $NNO_2$  от гетероцикла. При этом активационный барьер реакции распада таутомера **2B** оказывается на 12.5 ккал/моль выше, чем барьер отрыва нитрогруппы от нитрамина **2A**. Для *аци*-нитрамина *Z,E-2C* эта разница несущественна: всего 1.2 ккал/моль.

Связи N–O в *аци*-нитраmine *Z,E-2C*, в отличие от нитрамина **2A** и ониевого нитримиды **2B**, существенно неравноценны (рис. 5). Это выражается в том, что связь  $N_{(7)}-O_{(8)}$  удлинена по сравнению со связью  $N_{(7)}-O_{(9)}$  на 0.193 Å, а ее порядок на 0.624 уменьшен. Однако гомолитический разрыв связи  $N_{(7)}-O_{(8)}$  по энергозатратам не имеет преимуществ перед деструкцией таутомера *Z,E-2C* с первичным разрывом связи  $N_{(4)}-N_{(6)}$ . Активационный барьер в последнем случае ниже на 12.0 ккал/моль (табл. 3).

Моделирование механизмов термолиза таутомеров С- и N-нитрамино-

1,2,4-триазолов позволило получить полный спектр реакций, идущих при распаде этих соединений до конечных продуктов. Наряду с зарегистрированными экспериментально простейшими продуктами деструкции ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCN$ ) при термоллизе нитраминотриазолов возможно образование целого ряда других газообразных и конденсированных продуктов:  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $HNCO$ , аммиак, цианамид, дициандиаמיד, дициан, дицианамин, мочевины, циануровая кислота, меламин, 3(5)-амино-1,2,4-триазол, 4-амино-1,2,4-триазол, 1,2,4-триазол, 1,2,4-триазолон, 3(5)-нитро-1,2,4-триазол, 3(5)-нитрозо-1,2,4-триазол. Сравнение состава продуктов разложения по группам таутомеров (отдельно для С- и N-нитрамино-1,2,4-триазолов) свидетельствует о том, что их качественный состав близок, однако, вследствие различия в путях образования конечных продуктов, их количественное соотношение может значительно различаться.

Установлено, что первичный термораспад таутомеров С- и N-нитрамино-1,2,4-триазолов предпочтителен по фрагменту  $NNO_2$ , а не по триазольному циклу.

Выполненная оценка термохимической предпочтительности каналов разложения соединений позволяет заключить, что термодеструкция С- и N-нитраминозамещенных полиазотистых гетероциклов, способных к таутомерным превращениям, наиболее вероятно через термохимически наименее устойчивые нитраминные формы. В ряду С- $NNO_2$ -1,2,4-триазолов наиболее устойчивы к термодеструкции те таутомеры, в которых нитраминный фрагмент находится в форме нитриминной, цвиттерионной нитраминной или оксидиазеноксидной групп. Для N- $NNO_2$ -замещенных 1,2,4-триазолов структурную стабилизацию молекулярной системы обеспечивает сочетание фрагмента  $NNO_2$  с гетероциклом по третичному атому азота в ониевой N-нитримидной форме.

*Авторы выражают признательность канд. хим. наук А. А. Поролло за помощь в выполнении работы.*

#### 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. Л. П. Смирнов, *Успехи химии*, **73**, 1210 (2004).
3. Л. П. Смирнов, в кн. *Энергетические конденсированные системы. Всерос. конф., 2–12 ноября 2004*, Черногловка, 2004, с. 72.
4. В. Ф. Сопин, Г. А. Марченко, в кн. *Современные проблемы технической химии. Всерос. конф., 21–22 ноября 2003*, Казань, 2003, с. 40.
5. P. Politzer, J. S. Murray, in *Organic Energetic Compounds*, P. L. Marinkas (Ed.), Nova Sci. Publ., Inc., New York, 1996, p. 1.
6. G. A. Olah, R. Squire, in *Chemistry of Energetic Materials*, G. A. Olah (Ed.), Acad. Press, San Diego, 1991, p. 212.
7. J. Kohler, R. Meyer, *Explosives*, 4 rev. and extended ed., Weinheim: VCH, 1993, p. 457.
8. P. L. Marinkas, in *Organic Energetic Compounds*, P. L. Marinkas (Ed.), Nova Sci. Publ., Inc., New York, 1996, p. 425.
9. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, in *Theoretical and Computational Chemistry*,

- 12 (*Energetic Materials, Pt 1*), P. Politzer, J. S. Murray (Eds.), Elsevier, London, New York, 2003, p. 247.
10. A. A. Porollo, D. E. Lushnikov, T. S. Pivina, V. P. Ivshin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **391**, 117 (1997).
  11. А. А. Поролло, Д. Е. Лушников, Т. С. Пивина, В. П. Ившин, Н. С. Зефиоров, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1869 (1999).
  12. A. A. Porollo, T. V. Petukhova, V. P. Ivshin, T. S. Pivina, D. E. Lushnikov, in *Proc. 30th Intern. Ann. Conf. ICT – Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, June 29–July 2, Karlsruhe, Germany, 1999*, p. 15/1.
  13. T. S. Pivina, A. A. Porollo, T. V. Petukhova, V. P. Ivshin, in *Proc. of the 26th Inter. Pyrotechnics Seminar, Nanjing, China, 1999*, p. 438.
  14. T. S. Pivina, A. A. Porollo, T. V. Petukhova, V. P. Ivshin, in *Proc. of the 5th Inter. Symp. Special Topics in Chemical Propulsion (5-ISICP), Italy, 2000*, p. 343.
  15. А. А. Поролло, Т. В. Петухова, В. П. Ившин, Т. С. Пивина, Е. А. Смоленский, в кн. *Тез. докл. 2-й Всерос. конф. "Молекулярное моделирование"*, Москва, 2001, с. 94.
  16. A. A. Porollo, T. V. Petukhova, V. P. Ivshin, T. S. Pivina, B. L. Korsunskii, O. Golovanov, in *Proc. 32nd Intern. Ann. Conf. ICT – Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, July 3–July 6, Karlsruhe, Germany, 2001*, p. 87/1.
  17. T. V. Petukhova, A. A. Porollo, V. L. Korolev, V. P. Ivshin, Y. N. Surikova, T. S. Pivina, in *Proc. 33rd Intern. Ann. Conf. ICT – Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, June 25–June 28, Karlsruhe, Germany, 2002*, p. 60/1.
  18. В. Л. Королев, Т. В. Петухова, Т. С. Пивина, А. А. Поролло, А. Б. Шереметев, К. Ю. Супоницкий, В. П. Ившин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1338 (2006).
  19. М. С. Певзнер, *Рос. хим. журн.*, **41**, 73 (1997).
  20. А. Б. Шереметев, *Рос. хим. журн.*, **41**, 43 (1997).
  21. H. H. Licht, S. Braun, M. Wanders, H. Ritter, in *Proc. 29th Intern. Ann. Conf. ICT – Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, June 30–July 3, Karlsruhe, Germany, 1998*, p. 47/1.
  22. В. Л. Королев, Т. В. Петухова, Т. С. Пивина, А. Б. Шереметев, Е. А. Мирошниченко, В. П. Ившин, *XTC*, 1817 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1568 (2004)].
  23. A. M. Astachov, V. A. Revenko, E. S. Buka, in *Proc. 7th Seminar – New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, the Czech Republic, 2004*, p. 424.
  24. В. А. Мясников, В. А. Вязков, И. Л. Юдин, О. П. Шитов, В. А. Тартаковский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1239 (1991).
  25. V. A. Tartakovsky, in *Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials: Symposium held November 27–30, 1995, Boston, Massachusetts, USA*, T. V. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, R. B. Wardle (Eds.), Materials Research Society Symposium Proceeding, vol. 418, p. 15.
  26. A. Gao, A. L. Reingold, T. V. Brill, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **16**, 97 (1991).
  27. T. V. Brill, T. V. Patil, *Termochim. Acta*, **235**, 225 (1994).
  28. А. М. Астахов, Дис. канд. хим. наук, Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, 1999, 118 с.
  29. R. S. Stepanov, A. M. Astachov, L. A. Kruglova, in *Proc. 34th Intern. Ann. Conf. ICT – Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, June 24–June 27, Karlsruhe, Germany, 2003*, p. 53/1.
  30. А. А. Нефедов, Дис. канд. хим. наук, Сибирский государственный технологический университет, Красноярск, 2004, 150 с.
  31. E. V. Sokerina, D. E. Lushnikov, T. S. Pivina, A. A. Porollo, V. P. Ivshin, in *Proc. of 21st Inter. Pyrotechnics Seminar, Moscow, 1995*, p. 849.
  32. А. А. Поролло, Дис. канд. хим. наук, Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, 1999, 135 с.
  33. Т. В. Петухова, Дис. канд. хим. наук, Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, 2004, 136 с.
  34. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemists's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 300 p.
  35. Т. Кларк, *Компьютерная химия*, Мир, Москва, 1990, 383 с. [T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1985].

ческих исследований РАН.

37. E. D. Raczynska, R. Kosińska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *Chem. Rev.*, **105**, 3561 (2005).
38. J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisenko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 1 (2001).
39. V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisenko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **76**, 157 (2001).
40. I. Shcherbakova, J. Elguero, A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl. Chem.*, Acad. Press, **77**, 51 (2001).
41. В. Г. Авакян, О. В. Фатеев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 100 (1993).
42. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, С. С. Новиков, *Успехи химии*, **38**, 1448 (1969).
43. *Химия нитро- и нитрозогрупп*, под ред. Г. Фойера, Мир, Москва, 1972.
44. С. С. Новиков, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников, *Химия алифатических и алициклических нитросоединений*, Химия, Москва, 1974.
45. Ю. А. Орлова, *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*, Химия, Ленинград, 1980.
46. Т. П. Кофман, Г. Ю. Карцева, М. Б. Щербинин, *ЖОрХ*, **38**, 1397 (2002).
47. H. H. Licht, H. Ritter, *J. Energ. Mat.*, **12**, 223 (1994).
48. J. E. De Vries, E. St. Clair Gantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1008 (1954).
49. Ж. Н. Фидлер, М. Г. Лучина, В. А. Лопырев, *ЖОрХ*, **9**, 1205 (1973).
50. R. A. Nengy, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5343 (1950).
51. Г. И. Чипен, В. Я. Гринштейн, Р. П. Прейман, *ЖОХ*, **32**, 454 (1962).
52. М. С. Певзнер, Т. Н. Кулибабина, Н. А. Поварова, Л. В. Килина, *ХТС*, 1132 (1979). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **15**, 929 (1979)].
53. T. G. Bonner, J. C. Lockhart, *J. Chem. Soc.*, **11**, 3858 (1958).
54. М. С. Певзнер, Н. В. Гладкова, Т. А. Кравченко, *ЖОрХ*, **32**, 1230 (1996).
55. А. М. Астахов, А. Д. Васильев, М. С. Молокеев, В. А. Ревенко, Р. С. Степанов, *ЖОрХ*, **41**, 928 (2005).
56. P. Politzer, M. E. Grice, J. M. Seminario, *J. Quantum Chem.*, **61**, 389 (1997).
57. A. Gao, Y. Oyumi, T. V. Brill, *Combust Flame*, **83**, 345 (1991).
58. T. V. Brill, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **18**, 91 (1992).
59. T. V. Brill, H. Ramanathan, *Combust Flame*, **122**, 165 (2000).
60. A. D. Vasiliev, A. M. Astachov, R. S. Stepanov, S. D. Kirik, *Acta Crystallogr.*, **C55**, 830 (1999).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991  
e-mail: tsp@ioc.ac.ru

Поступило 17.04.2006

<sup>a</sup>Марийский государственный университет,  
Йошкар-Ола 424001, Россия