

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 C-NO_2 , то сразу возникает вопрос выбора реакционного центра. Это может быть как связь C-NO_2 нитроалкильного фрагмента, так и аналогичная связь гетероцикла. Кроме этого, можно предполагать в качестве первичной стадии разрыв связи 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

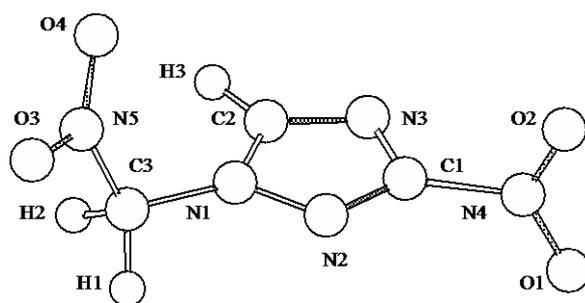
Концентрация, %	Константы скорости $k \cdot 10^5$ (с^{-1}), при температуре ($^{\circ}\text{C}$)				E_a , кДж/моль	lgA
	210	220	230	240		
1	4.14	8.64	21.39	49.98	172.6	14.25
10	–	–	25.30	–	–	–

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 (CO_2^+), (N_2O^+), 30 (NO^+), (CH_2O^+), 28 (CO^+), (N_2^+), 27 (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–NO₂ 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) [NO_2^+], свидетельствует о том, что электронно-ударная фрагментация соединения протекает с первичным разрывом связи C–NO₂. Пик молекулярного иона отсутствует.

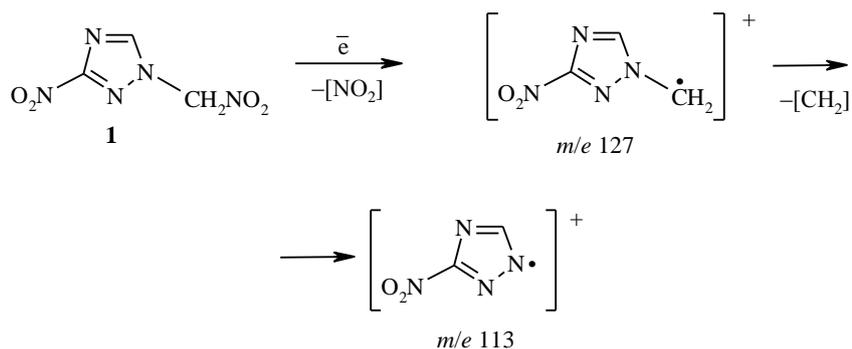
В принципе, осколочный ион с массовым числом 127 может образовываться при удалении любой нитрогруппы из молекулы **1**. Однако, на наш взгляд, он образуется именно при разрыве связи C–NO₂ в нитроалкильной функции:



Расчетные параметры оптимальной геометрии молекулы соединения 1

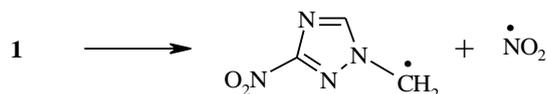
	MNDO	AM1	PM3
Длина связей, Å			
N ₍₂₎ -C ₍₁₎	1.343	1.369	1.345
N ₍₁₎ -N ₍₂₎	1.346	1.349	1.369
C ₍₁₎ -N ₍₃₎	1.394	1.428	1.395
C ₍₁₎ -N ₍₄₎	1.482	1.500	1.512
N ₍₃₎ -C ₍₂₎	1.336	1.339	1.342
C ₍₂₎ -N ₍₁₎	1.419	1.426	1.401
C ₍₂₎ -H ₍₃₎	1.086	1.098	1.096
N ₍₁₎ -C ₍₃₎	1.454	1.437	1.469
N ₍₄₎ -O ₍₁₎	1.207	1.193	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) $[\text{M}-\text{O}]^+$, 86(30.0) $[\text{M}-\text{N}_2]^+$, 69(67.0), 68(7.66) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 55(6.7), 53(12.0), 46(50.0) $[\text{NO}_2]^+$. Большая устойчивость последнего в сходных масс-спектрометрических условиях, состав осколочных ионов и, в частности, отсутствие значительных количеств иона с массой 68 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 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–NO₂ 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 CHCl_3 – CCl_4 и содержит, по данным ГЖХ, 99.8% основного вещества. Кинетику термораспада изучали манометрическим методом в изотермических условиях (± 0.2 – 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