

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМОРАСПАДА 1-(ДИНИТРОМЕТИЛ)-3-R-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

© 2020 г. Л. А. Круглякова*, Р. С. Степанов, К. В. Пехотин, О. А. Голубцова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева,
пр. имени газеты Красноярский рабочий 31, Красноярск, 660037 Россия

*e-mail: lakruglyakova@sibsau.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2019 г.

После доработки 4 декабря 2019 г.

Принято к печати 10 декабря 2019 г.

Раскрыты кинетические закономерности и механизм термораспада 3-замещенных 1-(динитрометил)-1H-1,2,4-триазолов в твердой фазе и в растворе в дибутилфталате. Найдены активационные параметры, корреляционные зависимости между логарифмом константы скорости лимитирующей стадии и константой заместителей Гаммета, а также pK_a кислоты.

Ключевые слова: 1H-1,2,4-триазол, термическое разложение, активационные параметры, основной катализ, корреляция

DOI: 10.31857/S0044460X20050030

Исследование кинетики термораспада 3-замещенных 1-(динитрометил)-1H-1,2,4-триазолов, достаточно сильных органических кислот, связано, во-первых, с синтезом энергоемких соединений различного назначения, а во-вторых, с изучением влияния заместителей на реакционную способность азолов в реакции термораспада, что необходимо не только для их безопасного применения, хранения, но и для целенаправленного синтеза.

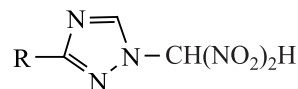
Нами изучена кинетика термораспада соединений **1–6** (схема 1) с целью выяснения влияния природы заместителя R на скорость, механизм и активационные параметры лимитирующей стадии.

На примере соединений **1** и **6** выполнен дифференциальный термогравиметрический анализ для определения влияния агрегатного состояния на характер и скорость термораспада, а также на температуру интенсивного разложения. Анализ термограмм показал, что термораспад соединений **1**, **6** наступает значительно раньше точек их плавления – при 82 и 78°C соответственно, протекает с большим экзотермическим эффектом (температура интенсивного разложения 86°C для соединения **1** и 82°C для соединения **6**) и с резкой потерей массы

вещества (на ~50–55%). Затем происходит плавная потеря массы образца вплоть до 7–5% от исходной величины (рис. 1). Резкая экзотермическая потеря массы образца на первой стадии приводит к вырождению эндотермических пиков плавления при 107 (**1**) и 116°C (**6**). Подобные термограммы характерны для автокаталитического термораспада.

В изотермических условиях термическое разложение соединения **6** ниже точки плавления протекает с ускорением (рис. 2, 1). Константа скорости распада зависит от отношения m/V (m – масса навески вещества, г; V – объем реакционного сосуда, см³). Для соединения **6** при 90°C увеличение m/V в 50 раз приводит к возрастанию константы скорости в 5 раз, период индукции сокращается в 6.5 раз. Зависимость константы скорости и индукционного периода от m/V , вероятно, связана с протеканием автокаталитического термораспада вещества.

Схема 1.



R = H (**1**), N₃ (**2**), Cl (**3**), Br (**4**), CH₃OC(O) (**5**), NO₂ (**6**).

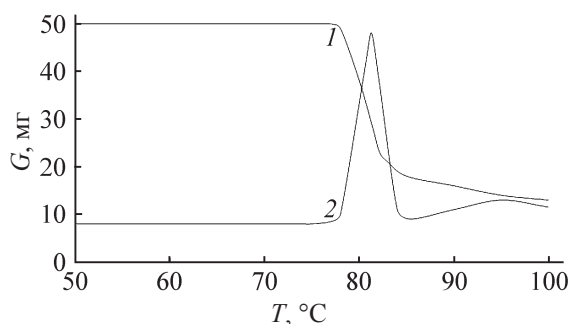


Рис. 1. Термограмма соединения 6. 1 – ТГ, 2 – ДТА.

Для проверки этого предположения, а также для нахождения истинной реакционной способности термораспад соединений 1–6 был изучен в инертном слабополярном ($\epsilon = 6.44$) термостойком растворителе – дибутилфталате, в котором исключены влияние кристаллической решетки и взаимодействие продуктов распада с исходным веществом. Исследование позволило выявить неизменность закономерности распада в растворе по сравнению с распадом твердой фазы, а также уменьшение конечного объема газов (V_{∞} , см³/г) в ~2 раза (рис. 2, 2).

Хроматографический анализ конденсированного остатка, образующегося при распаде соединений 3 и 6 при глубине превращения 93–97%, показал наличие в нем соответственно 3-хлор- и 3-нитро-1*H*-1,2,4-триазола в случае их термораспада в 2 мас%-ном растворе в дибутилфталате и следов этих веществ при распаде соединения 3 в расплаве и соединения 6 в твердой фазе. Это позволяет понять разницу в газообразовании при термораспаде в растворе и в твердой фазе (рис. 2). Основные газообразные продукты термораспада соединений 3 и 6 в растворе и в твердой фазе – NO, N₂O и CO₂.

С уменьшением концентрации вещества в растворе от 20 до 2 мас% константа скорости термораспада уменьшается. Дальнейшее разбавление слабо влияет на величину константы скорости. Это указывает на то, что в растворе существуют не индивидуальные молекулы растворенного вещества, а, вероятно, ионные пары или более крупные ионные агрегаты, находящиеся в равновесии с

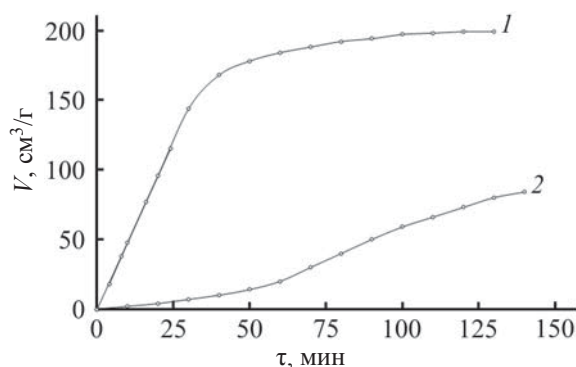


Рис. 2. Термическое разложение соединения 6 при 100°C: 1 – в твердой фазе; 2 – в 2 мас%-ном растворе в дибутилфталате.

сольватированными ионами. Учитывая вышеизложенное, влияние температуры на скорость распада изучали для 2 мас%-ных растворов в дибутилфталате (рис. 3).

В таблице представлены кинетические параметры, а также константы заместителей Гаммета $\sigma_{\text{п}}$ и константы ионизации некоторых СН-кислот, последние взяты из работы [1]. При анализе данных таблицы обращает на себя внимание существенная особенность: отношение $k_{\text{р-р}}/k_{\text{тв}}$ меньше единицы примерно на 1–2 порядка. Если обратиться к разным классам энергетических соединений, то для них отношение $k_{\text{р-р}}/k_{\text{тв}}$, как правило, больше единицы [2, 3], что связано с тормозящим эффектом протекания реакции в объеме кристаллической решетки [4].

Термораспад органических нитросоединений протекает в твердой фазе по дислокационному механизму на границах микроблоков, размеры которых не превышают 100 нм, и найденные отно-

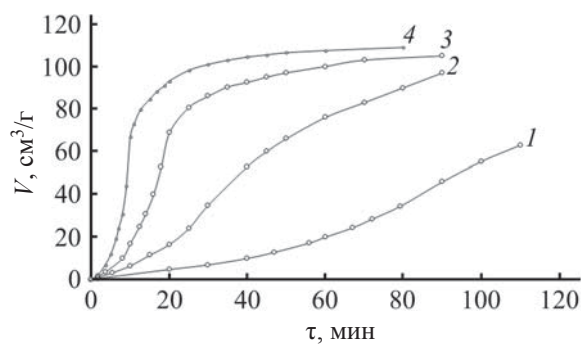


Рис. 3. Кинетика термораспада соединения 6 в растворе в дибутилфталате. 1 – 100°C, 2 – 110°C, 3 – 120°C, 4 – 130°C.

Активационные параметры термораспада соединений **1–6** в твердой фазе и в растворе в дибутилфталате, константы заместителей $\sigma_{\text{п}}$ и константы ионизации $pK_{\text{а}}$ [1]

№	R	Условия распада	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{а}},$ кДж/моль	$\lg A$	$k_{120^\circ\text{C}} \times 10^5,$ с^{-1}	$\Delta S_{120^\circ\text{C}}^\#,$ Дж/(моль·К)	$\sigma_{\text{п}}$	$pK_{\text{а}}$	$k_{\text{р-р}}/k_{\text{ТВ}}$
1	H	Твердая фаза	75–95	189.7	22.77	–	–	0	1.37	0.16
		Раствор	120–140	82.4	6.11	1.44	–180.6			
2	N ₃	Раствор	110–140	81.8	6.08	1.62	–168.6	0.08	1.22	
3	Cl	Раствор	110–140	80.8	6.03	1.96	–139.1	0.227	0.97	
4	Br	Раствор	110–130	80.5	6.02	2.10	–140.1	0.232		
5	CH ₃ OC(O)	Раствор	110–130	78.7	5/94	3.03	–140.3	0.39		
6	NO ₂	Твердая фаза	80–100	184.3	22.48	–	–	0.778	0.12	0.09
		Раствор	100–130	75.6	5.79	5.54	–144.7			

шения $k_{\text{р-р}}/k_{\text{ТВ}}$ находятся в пределах 5–50 [5]. Возрастание дефектности кристаллов соединений в нашем случае может происходить не только за счет разрушения сростков кристаллов в ходе термораспада, но и за счет захвата ими влаги из растворителя или самого растворителя при очистке соединений путем кристаллизации [6]. Можно отметить и другую причину увеличения дислокаций при термораспаде, а именно, способность соединений **1, 6** (сильных кислот, см. таблицу) во влажном состоянии осуществлять травление кристаллов.

Из таблицы следует, что с увеличением константы $\sigma_{\text{п}}$ заместителей увеличивается константа скорости термораспада. В координатах $\lg k_{120^\circ\text{C}} - \sigma_{\text{п}}$ точки хорошо укладываются на прямую линию с уравнением регрессии (1).

$$\lg k_{120^\circ\text{C}} = (0.770 \pm 0.034 \pm) \sigma_{\text{п}} - (4.851 \pm 0.013), \quad (1)$$

$$r = 0.995; S_y = 0.047; n = 6.$$

Величина $pK_{\text{а}}$ СН-кислот линейно связана с константами заместителей Гаммета $\sigma_{\text{п}}$ [1]. В этом случае должна выполняться линейная зависимость между логарифмами констант скорости термораспада и $pK_{\text{а}}$, что и наблюдается в нашем случае [корреляционное уравнение (2)]. В ряду изученных СН-кислот **1–6** установлен компенсационный кинетический эффект, который описывается уравнением (3).

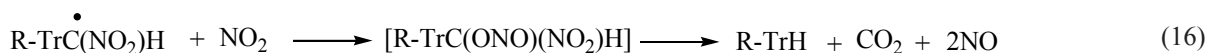
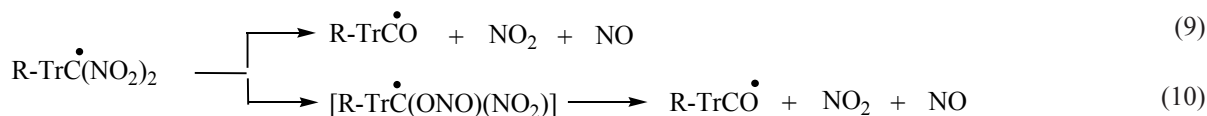
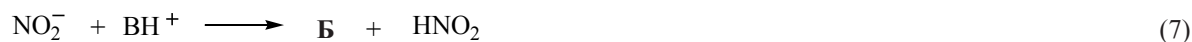
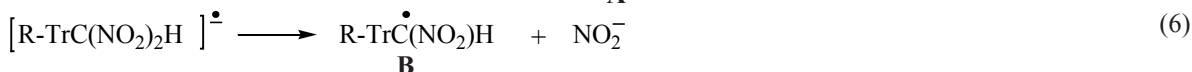
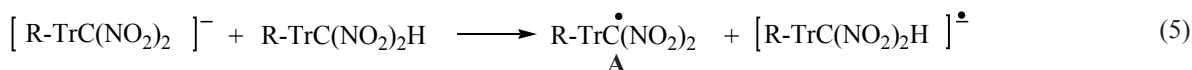
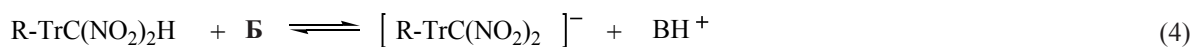
$$\lg k_{120^\circ\text{C}} = -(0.476 \pm 0.026) pK_{\text{а}} - (4.211 \pm 0.027), \quad (2)$$

$$r = 0.991; S_y = 0.044; n = 4;$$

$$\lg A = (0.047 \pm 0.006) E_{\text{а}} + (2.265 \pm 0.450), \quad (3)$$

$$r = 0.992; S_y = 0.06; n = 6.$$

Термораспад соединений **1–6** характеризуется малыми величинами активационных параметров (таблица), существенно отличающихся от таковых для 1-(R-динитрометил)-3-нитро-1*H*-1,2,4-триазолов [7], распад которых протекает по гомолитическому механизму с первичным разрывом связи C–NO₂ в *гем*-динитрометильной группе. С учетом вышеотмеченного слабого влияния концентрации вещества в растворе и температуры опыта на изменение константы скорости (таблица), а также отрицательных значений энтропии активации и зависимости константы скорости от константы ионизации ($pK_{\text{а}}$) соединений **1–6** это свидетельствует скорее в пользу гетеролитического, чем гомолитического механизма термораспада. Поэтому по аналогии с 5-(динитрометил)-2-метил-2*H*-1,2,3-триазолом [8], термораспад которого протекает по аутопротолитическому механизму и лимитируется в апротонном малополярном дибутилфталате реакцией основного катализа (4), для термораспада соединений **1–6** можно записать последовательность реакций (4)–(8). Дальнейшие превращения (9)–(10) радикалов **A** и **B** соответствуют общепринятым представлениям о реакциях свободных радикалов с NO и NO₂.



Tr – 1,2,4-триазилил; Б – 3-R-Tr-1-C(NO₂)₂H, H₂O, NO₂⁻, RTrH, SH – растворитель.

Представить себе во всех деталях аутопротоли- тический механизм термораспада соединений **1–6** ниже фазовой точки (температуры плавления) не- легко. Однако ясно, что ионизация СН-кислот про- исходит в жидкости (воде), которая образуется не только в ходе распада, но и присутствует с самого начала термораспада, когда исследуемое соедине- ние может содержать внутрикристалльную влагу [9] или, как уже отмечалось выше, может захватывать влагу растворителя при кристаллизации. Наличие внутрикристалльной влаги в твердой фазе приводит при повышенных температурах (80–100°C) к де- градации молекулярной кристаллической решетки [9] и, вместе с этим, – к достаточно быстрой ио- низации [реакция (4)]. Повышенные температуры опыта создают благоприятные условия для раз- вития ион-радикальных реакций [уравнения (5), (6)], в результате чего происходит регенерация воды. Далее, в результате протекания свободно-ра-

дикальных реакций (9), (10) возникает малоста- бильный 3-R-1,2,4-триазольный радикал [реак- ция (12)], который распадается путем раскрытия азольного цикла с образованием синильной кис- лоты и конденсированного остатка [реакция (13)]. Появление 1 моля синильной кислоты (доказано методом ИК спектроскопии) объясняет разницу в конечном газообразовании (V_{∞} , рис. 2) между твердой фазой и раствором. В последнем случае 3-R-1,2,4-триазольный радикал по реакции (14) стабилизируется, превращаясь в 3-R-1H-1,2,4-три- азол. Поскольку 3-R-1H-1,2,4-триазолы более сла- бые кислоты ($pK_a \geq 6.05$ [10]), чем соединения **1–6**, то они выступают в качестве оснований Б [катали- заторов кислотно-основного равновесия (4)]. Что же касается ионизации соединений **1–6** в растворе, то по сравнению с твердой фазой, где в зоне исход- ных дислокаций накапливаются пары воды, она протекает медленнее в 20–25 раз [11], а ускорение

распада происходит при возникновении воды [реакция (8)] и 3-R-1H-1,2,4-триазола [реакция (14)]. Специальными опытами установлено, что термораспад соединения **6** в 2 мас%-ном растворе в нитробензоле при 93°C значительно ускоряется в присутствии диоксида азота и 5–8%-ной добавки 3-нитро-1H-1,2,4-триазола, в то время как добавка серной кислоты ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$) в количестве ~5% от массы раствора существенно подавляла аутокатализитичность процесса. К сожалению, в последнем случае кинетические кривые от опыта к опыту имели плохую воспроизводимость.

В заключение отметим, что последовательностью реакций (4)–(17), в которой лимитирующая стадия – реакция (4), логично объясняются влияние концентрации азота в растворе на константу скорости, величина активационных параметров и отрицательное значение энтропии активации для лимитирующей стадии, кинетические закономерности термораспада ниже фазовой точки, в расплаве и в растворе в дибутилфталате, аутокатализ, а также зависимость константы скорости от rK_a .

Уравнение (1) можно использовать для оценки термостабильности неизвестных 1-(динитрометил)-3-R-1H-1,2,4-триазолов при их синтезе. Термостабильность 1-(динитрометил)-3-нитро-1H-1,2,4-триазола в растворе в дибутилфталате при 120°C в 23 раза меньше, чем 1-(1,1-динитроэтил)-3-нитро-1H-1,2,4-триазола [7], что указывает на большую опасность в обращении при синтезе и хранении 3-замещенных 1-(динитрометил)-1H-1,2,4-триазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1–6**, синтезированные и очищенные нами известными методами [1], хроматографически чистые, содержали не менее 99% основного вещества. Используемый для термораспада растворитель (дибутилфталат) предварительно трижды промывали 5 мас%-ным содовым раствором, затем водой до pH = 7.0, сушили сульфатом магния и фракционно перегоняли в вакууме. Перегнанный в вакууме нитробензол хроматографически чистый, $n_D^{20} 1.5527$. На время проведения исследований дибутилфталат и нитробензол хранили в вакуум-эксикаторе над силикагелем.

Кинетику термораспада изучали манометрическим методом в изотермических условиях с ис-

пользованием манометра Бурдона при остаточном давлении воздуха в сосуде 10^{-2} – 10^{-1} мм рт. ст. [12]. Точность регулировки температуры в термостате $\pm 0.2^\circ$. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1500 системы Паулик–Паулик–Эрдей в интервале температур 20–120°C при скорости нагрева 2.5 град/мин [12]. Навеска вещества была постоянной и составляла 50 мг. Идентификацию промежуточных и конечных газообразных продуктов термораспада проводили методами ГЖХ на приборе ЛХМ-80 (колонка с полисорбом-1 длиной 12 м, температура испарителя и детектора – 40°C, ток детектора – 150 мА) и ИК спектроскопии в газовой кювете из NaCl на приборе UR-20. Анализ конденсированных продуктов распада проводили на хромато-масс-спектрометре МХ-1312 (температура колонки со скваланом – 80°C, эффузионной камеры – 100°C). Константы скорости рассчитывали из начальных скоростей термораспада, которые находили дифференцированием кинетической кривой. Ошибка в определении константы скорости 6.5%. Среднеквадратичная погрешность нахождения энергии активации не превышала 2.1 кДж/моль, а логарифма предэкспоненциального множителя – 0.22 лог. ед.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кофман Т.П., Трубицын А.Е., Дмитриенко И.В., Глазкова Е.Ю., Целинский И.В. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 5. С. 760; *Kofman T.P., Trubitsyn A.E., Dmitrienko I.V., Glazkova E.Yu., Tselinskii I.V.* // *Rus. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43. N 5. P. 758. doi 10.1134/S1070428007050193
2. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г. // Докл. АН. 2006. Т. 411. № 5. С. 642; *Manelis G.B., Nazin G.M., Prokudin V.G.* // *Doklady Phys. Chem.* 2006. Vol. 411. N 5. P. 335. doi 10.1134/S0012501606120049
3. Манелис Г.Б. Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973. 208 с.
4. Назин Г.М., Прокудин В.Г. // Матер. III Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». Черноголовка, 2006. С. 187.
5. Бон С. Химия твердого состояния / Под ред. В. Гарнера. М.: ИЛ, 1961. 544 с.

6. Збарский В.Л., Максимов Ю.Я., Орлова Е.Ю. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1967. Вып. 53. С. 84.
7. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 473; *Stepanov R.S., Kruglyakova L.A., Astakhov A.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. N 3. P. 474. doi 10.1134/S1070428007030293
8. *Stepanov R.S., Kruglyakova L.A., Astakhov A.M.* // Book of Abstracts 38th Int. ICT-Conf. 2007. Karlsruhe, P. 62/1.
9. Никитина Е.В., Старова Г.Л., Франк-Каменецкая О.В., Певзнер М.С. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 3. С. 485.
10. Багал Л.И., Певзнер М.С. // ХГС. 1970. № 4. С. 558; *Bagal L.I., Pevzner M.S.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1970. Vol. 6. N 4. P. 517. doi 10.1007/BF00478408
11. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 413 с.
12. Степанов Р.С. Физико-химические испытания взрывчатых веществ. Красноярск: КПИ, 1989. 84 с.

Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of 1-(Dinitromethyl)-3-R-1H-1,2,4-Triazoles

L. A. Kruglyakova*, R. S. Stepanov, K. V. Pekhotin, and O. A. Golubtsova

M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia
**e-mail: lakruglyakova@sibsau.ru*

Received December 4, 2019; revised December 4, 2019; accepted December 10, 2019

Kinetic regularities and the mechanism of thermal decomposition of 3-substituted 1-(dinitromethyl)-1H-1,2,4-triazoles in the solid phase and in dibutyl phthalate solution were revealed. The activation parameters and correlation dependencies between the logarithm of the rate constant of the limiting stage and the Hammett constant of substituents, as well as pK_a value, were found.

Keywords: 1H-1,2,4-triazole, thermal decomposition, activation parameters, basic catalysis, correlation