

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОПИРАЗОЛОВ*

А. Н. Пивкина¹, А. А. Брагин², Н. В. Муравьев³, К. А. Моногаров⁴,
О. С. Грызлова⁵, Т. К. Шкинева⁶, И. Л. Далингер⁷

Аннотация: В последнее время среди перспективных высокоэнергетических веществ активно изучаются сполна нитрованные по атомам углерода пятичленные гетероциклы (нитразолы) и, в частности, полинитропиразолы, обладающие высокими значениями плотности и энтальпии образования, а также пониженной чувствительностью к механическим воздействиям. В работе систематически исследована термическая стабильность первых членов ряда высокоэнергетических полинитропиразолов — 3,4-динитропиразола (ДНП), 3,5-динитропиразола и 3,4,5-тринитропиразола (ТНП) при атмосферном и повышенном давлении. Использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с повышенным давлением позволило снизить роль процесса испарения и определить температуру и тепловой эффект разложения 3,5-динитропиразола, значительно превысивший теплоту разложения для октогена. Впервые установлена стабильность газовыделения и определен состав газофазных продуктов разложения на каждой из стадий. В результате предложен вероятный канал термораспада исследованных соединений.

Ключевые слова: динитропиразол; тринитропиразол; термическая стабильность; ДСК высокого давления; газофазные продукты распада

Литература

1. Далингер И. Л., Попова Г. П., Вацадзе И. А., Шкинева Т. К., Шевелев С. А. Синтез 3,4,5-тринитропиразола // Изв. РАН, Сер. хим., 2009. Т. 10. Р. 2120.
2. Зайцев А. А., Далингер И. Л., Шевелев С. А. Динитропиразолы // Успехи химии, 2009. Т. 78. Вып. 7. С. 643–682.

* Работа выполнена за счет гранта РФФИ № 14-03-31555 мол.а.

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, alla_pivkina@mail.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, anatoliybragin@gmail.com

³Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, miravyev-nikita@yandex.ru

⁴Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; kostyk3d@mail.ru

⁵Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, olga_ord@mail.ru

⁶Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, tanya_shkineva@mail.ru

⁷Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, dalinger@ioc.ac.ru

3. *Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Popova G. P., Shevelev S. A.* The specific reactivity of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole // *Mendeleev Commun.*, 2010. Vol. 20. No. 5. P. 253–254.
4. *Hervé G., Roussel C., Graindorge H.* Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010. Vol. 49. P. 3177.
5. *Zhang Y., Guo Y., Joo Y.-H., Parrish D. A., Shreeve J. M.* 3,4,5-Trinitropyrazole-based energetic salts // *Chem. Eur. J.*, 2010. Vol. 16. Iss. 35. P. 10778–10784.
6. *Далингер И. Л., Вацадзе И. А., Шкинева Т. К., Попова Г. П., Узрак Б. И., Шевелев С. А.* Нитропиразолы. Сообщение 18. Синтез и превращение 5-амино-3,4-динитропиразола // *Изв. РАН, сер. хим.*, 2010. Т. 8. С. 1589–1595.
7. *Nelyubina Yu. V., Dalinger I. L., Lyssenko K. A.* Pseudosymmetry in trinitropyrazole: The cost of error in space-group determination // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2011. Vol. 50. P. 2892.
8. *Ek S., Yudina Wahlström L., Latypov N.* Derivatives of 3(5),4-dinitropyrazole as potential energetic plasticisers // *J. Chem. Eng.*, 2011. Vol. 5. P. 929.
9. *Dalinger I. L., Shkineva T. K., Vatsadze I. A., Popova G. P., Shevelev S. A.* Nucleophilic substitution in 1-methyl-3,4,5-trinitro-1H-pyrazole // *Mendeleev Commun.*, 2011. Vol. 21. P. 48.
10. *Dalinger I., Shevelev S., Korolev V., Khakimov D., Pivina T., Pivkina A., Ordzhonikidze O., Frolov Yu.* Chemistry and thermal decomposition of trinitropyrazoles // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011. Vol. 105. P. 509.
11. *Zhang Y., Parrish D. A., Shreeve J. M.* Synthesis and properties of 3,4,5-trinitropyrazole-1-ol and its energetic salts // *J. Mater. Chem.*, 2012. Vol. 22. P. 12659.
12. *Sheremetev A. B., Yudin Y. L., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Y.* Synthesis of 3-(3,5-dinitropyrazol-4-yl)-4-nitrofurazan and its salts // *J. Heterocycl. Chem.*, 2012. Vol. 49. P. 394.
13. *Dalinger I., Pivkina A., Gryzlova O., Korolev V., Pivina T., Nelyubina Yu., Shevelev S., Frolov Yu.* Chemistry and thermal decomposition of trinitropyrazoles // 38th Pyrotechnics Seminar (International) Proceedings. Denver, CO, USA, 2012. P. 479.
14. *Ravi P., Gore G. M., Sikder A. K., Tewari S. P.* Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole // *Thermochim. Acta*, 2012. Vol. 528. P. 53–57.
15. *Wang Y.-L., Zhao F.-Q., Ji Y.-P., Pan Q., Yi J.-H., An T., Wang W., Yu T., Lu X.-M.* Synthesis and thermal behaviors of 4-amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2012. Vol. 98. P. 231–235.
16. *Zhong J., He C., Parrish D. A., Shreeve J. M.* Nitramines with varying sensitivities: Functionalized dipyrazolyl-N-nitromethanamines as energetic materials // *Chem. Eur. J.*, 2013. Vol. 19. P. 8929.
17. *He C., Zhang J., Parrish D. A., Shreeve J. M.* 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole: A precursor for promising insensitive energetic compounds // *J. Mater. Chem. A*, 2013. Vol. 1. P. 2863–2868.
18. *Klapötke T. M., Penger A., Pflüger C., Strierstorfer J., Suceska M.* Advanced open-chain nitramines as energetic materials: Heterocyclic-substituted 1,3-dichloro-2-nitrazapropane // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013. Vol. 26. P. 4667–4678.
19. *Zhang Y., Parrish D. A., Shreeve J. M.* Polynitro-substituted pyrazoles and triazoles as potential energetic materials and oxidizers // *J. Mater. Chem. A*, 2014. Vol. 2. P. 3200.
20. *Ek S., Latypov N.* Four syntheses of 4-amino-3,5-dinitropyrazole // *J. Heterocycl. Chem.*, 2014. Vol. 51. P. 1621.
21. *Palysaeva N. V., Kumpan K. P., Struchkova M. I., Dalinger I. L., Kormanov A. V., Aleksandrova N. S., Chernyshev V. M., Pyreu D. F., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B.* A direct approach to a 6-hetarylamino[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine // *Org. Lett.*, 2014. Vol. 16. P. 406.

22. Zhang J., Parrish D. A., Shreeve J. M. Thermally stable 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based energetic materials // Chem. Asian J., 2014. Vol. 9. P. 2953.
23. Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. M. N-diazo-bridged nitroazoles: Catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities // Chem. Eur. J., 2014. Vol. 20. P. 6707.
24. Ritums J., Oscarson C., Liljedahl M., Goede P., Dudek K., Heiche U. Evaluation of 3(5),4-dinitropyrazole (DNP) as a new melt cast matrix // 45th Conference (International) of the Fraunhofer ICT Proceedings. — Karlsruhe, Germany, 2014. P. 2-1–2-12.
25. Ravi P. Experimental and DFT studies on the structure, infrared and Raman spectral properties of dinitropyrazoles // J. Mol. Struct., 2015. Vol. 1079. P. 433.
26. Janssen J. W. A. M., Koeners H. J., Kruse C. G., Habraken C. L. Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles // J. Org. Chem., 1973. Vol. 38. Iss. 10. P. 1777–1782.
27. Cho J. R., Kim K. J., Cho S. G., Kim J. K. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) // J. Heterocycl. Chem., 2002. Vol. 39. P. 141.
28. Мирошниченко Е. А., Конькова Т. С., Матюшин Ю. Н., Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В. Термохимические свойства гетероазолов // Горение и взрыв, 2012. Вып. 5. С. 291–296.
29. Lebedev V. P., Matyushin Yu. N., Inozemtsev Ya. O., Dalinger I. L., Shevelev S. A., Fomenkov I. V. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles // 29th Annual Conference (International) of ICT Proceedings. — Karlsruhe, Germany, 1998. P. 180-1–180-13.

Поступила в редакцию 17.11.15