

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА N-ПРОПАРГИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 7H-ДИФУРАЗАНОФУРОКСАНОАЗЕПИНА И 7H-ТРИФУРАЗАНОАЗЕПИНА

© 2024 г. А. И. Казаков^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Е. Л. Игнатьева¹,
Д. В. Дашко², В. В. Разносчиков¹, Л. С. Яновский^{1, 3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 16.12.2022;

после доработки 28.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

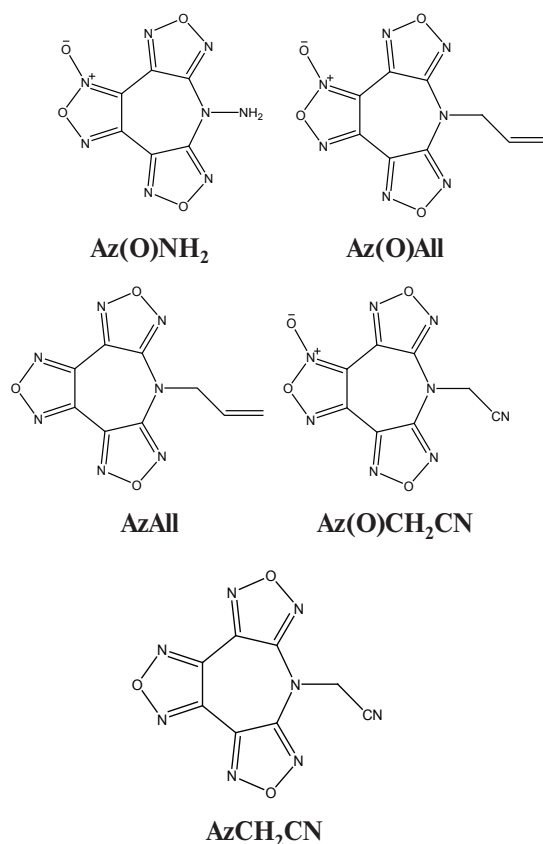
Изучена термическая стабильность новых энергетических соединений N-пропаргильных производных 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина в неизотермическом и изотермическом режимах. Определены формально-кинетические закономерности распада и температурные зависимости констант скоростей реакций. Сопоставлена термическая стабильность пропаргильных, цианометильных, аллильных и аминных производных фуразаноазепинов.

Ключевые слова: 7H-дифуразанофуроксаноазепин, 7H-трифуразаноазепин, пропаргильные производные фуразаноазепинов, термический распад, кинетика.

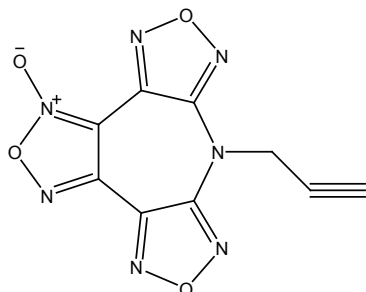
DOI: 10.31857/S0207401X24030053 EDN: VGHIRS

ВВЕДЕНИЕ

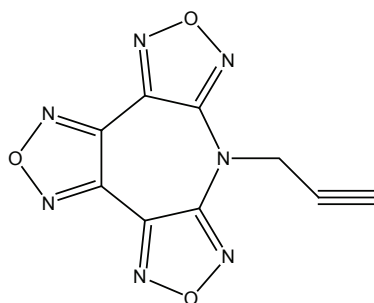
В последнее время в различных областях техники находят применение высокоэнтальпийные полиазотистые соединения с относительно низким кислородным коэффициентом, содержащие фуразановые, фуроксановые и азапиновые N-гетероциклы [1–10]. Типичные представители такого класса соединений — производные фуразаноазепинов с различными N-заместителями. Важным свойством, определяющим наряду с другими характеристиками возможность практического применения этих высокоэнергетических соединений, является их термическая стабильность. В работах [5–7] изучена кинетика тепловыделения в реакциях термического разложения соединений 7-амин-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)NH₂**), 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)All**), 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzAll**), 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH₂CN**), 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH₂CN**):



и проанализирована связь термической стабильности исследуемых соединений со строением их молекул. Недавно были синтезированы 7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуросано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)Prg**), и 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (**AzPrg**)



Az(O)Prg



AzPrg

исследована их кристаллическая структура, определена экспериментальная энтальпия образования и на основе этих данных оценена их энергоэффективность [4]. Настоящая работа посвящена изучению кинетики термического разложения соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **AzPrg** и **Az(O)Prg** получали из 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина и 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуросано[3'',4''-*d*]азепина соответственно по реакции с бромистым пропаргиллом [4]. Высокая чистота продуктов подтверждается результатами элементного анализа и данными ЯМР-спектроскопии [4]. Методики, примененные при исследовании кинетики тепловыделения при термических превращениях образцов синтезированных соединений в изотермических условиях на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [11] и в неизотермическом режиме с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Germany), описаны в работах [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении AzPrg

На рис. 1 представлены результаты по кинетике термического разложения **AzPrg**, полученные методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На кривой ДСК при разложении образца **AzPrg** наблюдаются два эндотермических пика. Первый из них при температуре 127.1 °С соответствует плавлению соединения, теплота этого процесса равна –76.73 Дж/г. Второй эндотермический пик при температуре 262.0 °С с тепловым эффектом, равным –230.2 Дж/г, характеризуется алгебраи-

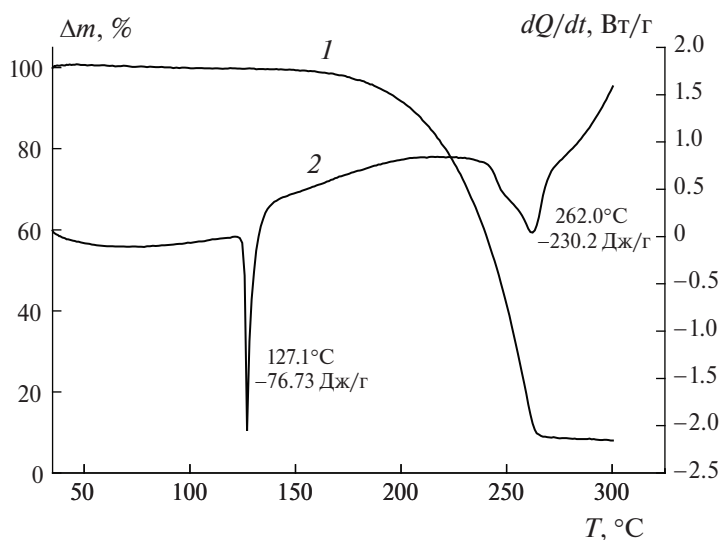


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении **AzPrg**. Масса навески ~2 мг, скорость нагрева – 5 К/мин, скорость продувки аргоном – 40 мл/мин.

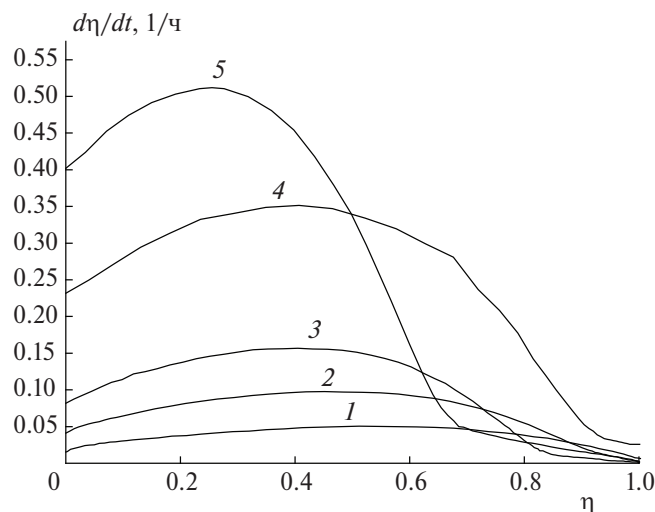


Рис. 2. Кривые зависимости скорости реакции термического разложения **AzPrg** от глубины разложения при различных температурах: 1 – 188.8, 2 – 200.4, 3 – 210.5, 4 – 220.0, 5 – 230.0 °C.

ческой суммой двух разнознаковых процессов: экзотермического разложения и эндотермического испарения с большим вкладом по величине последнего. Протекание обоих процессов приводит к 92%-ному расходованию вещества при 300°C.

Для получения данных, необходимых для расчета глубины разложения исследуемого соединения как функции температуры и времени, было проведено изучение кинетики реакции в изотермических условиях на дифференциальном автоматическом микрокалориметре с определением закона зависимости скорости реакции от глубины разложения и зависимости кинетических констант от температуры. Полученные экспериментальные кривые зависимости скоростей реакции разложения **AzPrg** от глубины превращения в интервале температур 188.8–230.0 °C в изотермических условиях представлены на рис. 2.

Полный тепловой эффект реакции термического разложения **AzPrg** в изотермических экспериментах в запаянных ампулах составляет около 2.1 кДж/г. Форма кривых зависимости скорости реакции от глубины разложения с максимумом скорости при примерно 50%-ной глубине разложения при всех температурах, за исключением 230°C, (рис. 2) свидетельствует о протекании процесса разложения по закону автокаталитической реакции первого порядка:

$$(dQ/dt)/Q_0 = d\eta/dt = k_2(1 - \eta)(\eta + k_1/k_2),$$

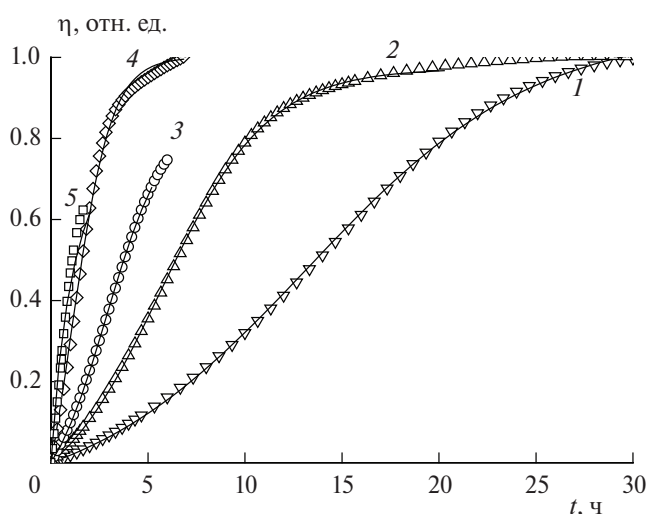


Рис. 3. Кинетические зависимости глубины разложения **AzPrg** от времени при различных температурах: 1 – 188.8, 2 – 200.4, 3 – 210.5, 4 – 220.0, 5 – 230.0 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (1).

где k_1 , с^{-1} – константа скорости некаталитической реакции; k_2 , с^{-1} – константа скорости каталитической реакции. Таким же кинетическим законом описывается и зависимость скорости термического разложения от глубины реакции при разложении **Az(O)NH₂** [5]. При температуре 230°C максимум скорости достигается уже при приблизительно 30%-ной глубине превращения, что, вероятно, объясняется возрастанием величины константы скорости начальной некаталитической стадии реакции с ростом температуры вследствие ее более высокой энергии активации и постепенным “вырождением” автокаталитического характера реакции.

В интегральное уравнение зависимости глубины разложения в автокаталитической реакции первого порядка от времени входят два неизвестных параметра: константы скорости некаталитической, k_1 , и каталитической, k_2 , стадий реакции:

$$\eta = \frac{(k_1/k_2)(\exp\{(k_1 + k_2)t\} - 1)}{1 + (k_1/k_2)\exp\{(k_1 + k_2)t\}}. \quad (1)$$

Применение программы Origin позволяет методом фиттинга (fitting), т.е. подбора значений k_1 и k_2 , построить расчетную кривую зависимости глубины разложения от времени с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных (рис. 3). Результатом такого подбора является установление (выдача) значений k_1 и k_2 для

Таблица 1. Значения констант скорости реакций термического разложения AzPrg и Az(O)Prg

Параметры	Значения параметров						
	AzPrg						
$T, ^\circ\text{C}$	188.8	200.4	210.5	220			
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	4.5	12	31	68			
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	4.2	8.3	12	23			
	Az(O)Prg						
$T, ^\circ\text{C}$	129.5	136.1	142.0	150.1	170.2	174.8	185.5
$k_1 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	2.2	3.6	5.7	9.4	32	37	74

каждой конкретной температуры эксперимента (табл. 1).

Установленные температурные зависимости констант скорости представлены в следующем виде:

$$k_1 = 10^{14.7 \pm 1.0} \exp\left[(-177.7 \pm 9.6) \cdot 10^3 / RT\right], \text{c}^{-1};$$

$$k_2 = 10^{6.8 \pm 0.8} \exp\left[(-98.7 \pm 7.3) \cdot 10^3 / RT\right], \text{c}^{-1},$$

где $R = 8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{град)}$.

Варьирование отношения величины массы навески к величине внутреннего объема ампулы, m/V , примерно в 2.5 раза в процессе исследования разложения AzPrg не повлияло на величину степени автокатализа. Следовательно, скорость разложения увеличивается по ходу процесса разложения AzPrg за счет накопления конденсированных продуктов разложения.

Кинетические закономерности тепловыделения при термическом превращении Az(O)Prg

На рис. 4 приведены результаты по кинетике реакции термического разложения соединения Az(O)Prg, полученные методами ТГ и ДСК.

На кривой ДСК наблюдаются три пика – эндотермический и два экзотермических. Первый из них при температуре 129.4°C отвечает плавлению соединения, теплота этого процесса равна -34.15 Дж/г . Два экзотермических пика на кривой ДСК при температурах 214.7 и 342.9°C отвечают двум стадиям термического превращения Az(O)Prg с тепловыми эффектами 974.5 и 742.7 Дж/г соответственно. При нагревании до температуры 450°C потеря массы составила $\sim 50\%$. Таким образом, в процессе разложения Az(O)Prg при высоких температурах в условиях открытой проточной системы образуется около 50% конденсированного продукта реакции. Этим соединением Az(O)Prg от-

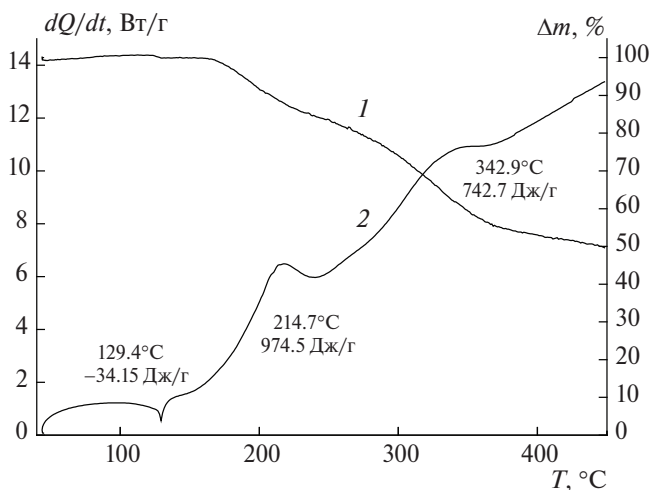


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении Az(O)Prg. Масса навески $\sim 2 \text{ мг}$, скорость нагрева – 5 К/мин , скорость продувки аргоном – 40 мл/мин .

личается от AzPrg, в случае которого потеря массы близка к 100% за счет образования газообразных продуктов и испарения исходного Az(O)Prg.

На рис. 5 для нескольких температур представлены кривые зависимости скорости тепловыделения от количества тепла, выделившегося к моменту времени t и пропорционального глубине разложения Az(O)Prg. При температуре 119.7°C термическое превращение Az(O)Prg протекает по кинетическому закону, формально совпадающему с уравнением автокаталитической реакции первого порядка. С увеличением температуры автокатализ “вырождается”, и скорость реакции описывается законом реакции первого порядка.

Максимальный тепловой эффект реакции первого порядка наблюдается при температуре 150.1°C и составляет примерно 2.1 кДж/г . Теплота превращения соединения Az(O)Prg в изотермических условиях в закрытой системе больше, чем количество теплоты термического превращения

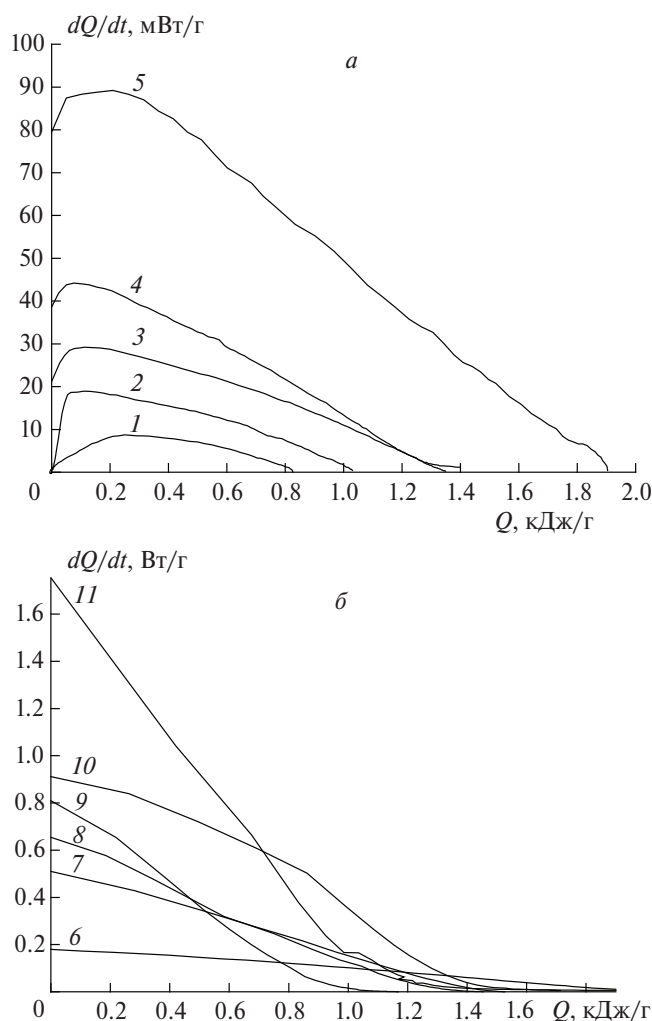


Рис. 5. Зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла, выделившегося к данному моменту времени при разложении соединения **Az(O)Prg** при различных температурах: а) 1 – 119.7, 2 – 124.6, 3 – 129.5, 4 – 136.1, 5 – 142.0; б) 6 – 150.1, 7 – 170.2, 8 – 174.8, 9 – 185.5, 10 – 190.0 °C.

Az(O)Prg при температуре первого экзотермического пика в открытой системе (~ 1 кДж/г), измеренной методом ДСК. Вероятно, это связано с испарением и уносом из реакционной зоны части навески **Az(O)Prg**. При проведении изотермических экспериментов при температурах больше 150 °C наблюдаемая величина полного теплового эффекта реакции уменьшается, так как при высоких температурах реакция проходит на значительную глубину за время прогрева ампулы с веществом до достижения температуры ячейки в микрокалориметре.

Величины константы скорости реакции первого порядка k_1 (табл. 1) находили так же, как было описано выше для соединения **AzPrg**, с ис-

пользованием программы Origin методом подбора значений $Q_{1,0}$ и k_1 , при построении расчетной кривой зависимости текущей теплоты процесса Q_t от времени, задаваемой интегральным уравнением реакции первого порядка (рис. 6):

$$Q_t = Q_{1,0} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

с минимальным отклонением расчетных значений от экспериментальных. Найденная температурная зависимость константы скорости реакции первого порядка (в с^{-1}) представляется в виде $k_1 = 10^{7.6 \pm 0.2} \exp((-94.4 \pm 1.5) \cdot 10^3 / RT)$, $R = 8.314$ Дж/(моль · град).

Можно предположить, что данная реакция представляет собой термически инициированный процесс полимеризации по тройной связи пропаргильной группы. Для инициирования реакции полимеризации по пропаргильной группе необходимо термически инициированное зарождение в реагирующей системе свободных радикалов. В данном случае реакцией зарождения цепи может быть раскрытие фуроксановых циклов по связи N–O с образованием бирадикальных фрагментов [12]. Раскрытие фуроксановых циклов протекает с большими скоростями по сравнению со скоростью раскрытия фуразановых циклов, и уже в относительно низком интервале температур концентрация образующихся бирадикальных фрагментов достаточна, чтобы инициировать наблюдаемую реакцию полимеризации **Az(O)Prg**. Рост скорости реакции при 119.7 °C с глубиной реакции (рис. 5), вероятно, связан с увеличением вязкости среды в процессе полимеризации и, следовательно, уменьшением коэффициента диффузии макрорадикалов и уменьшением константы скорости обрыва цепи.

Раскрытие фуразановых циклов в случае соединения **AzPrg** с образованием бирадикальных фрагментов протекает в существенно более высоком интервале температур. Возможная реакция полимеризации, вероятно, успевает закончиться за время прогрева ампулы с веществом в калориметре, и поэтому она не фиксируется на микрокалориметре. После прогрева ампулы до температуры термостата регистрируется уже скорость реакции термического разложения продукта полимеризации **AzPrg** по тройной связи.

Величины константы скорости начальной реакции термического превращения при 250 °C в ряду уже исследованных соединений соотносятся как **Az(O)Prg** : **Az(O)All** : **AzPrg** : **Az(O)CH₂CN** : **Az(O)**

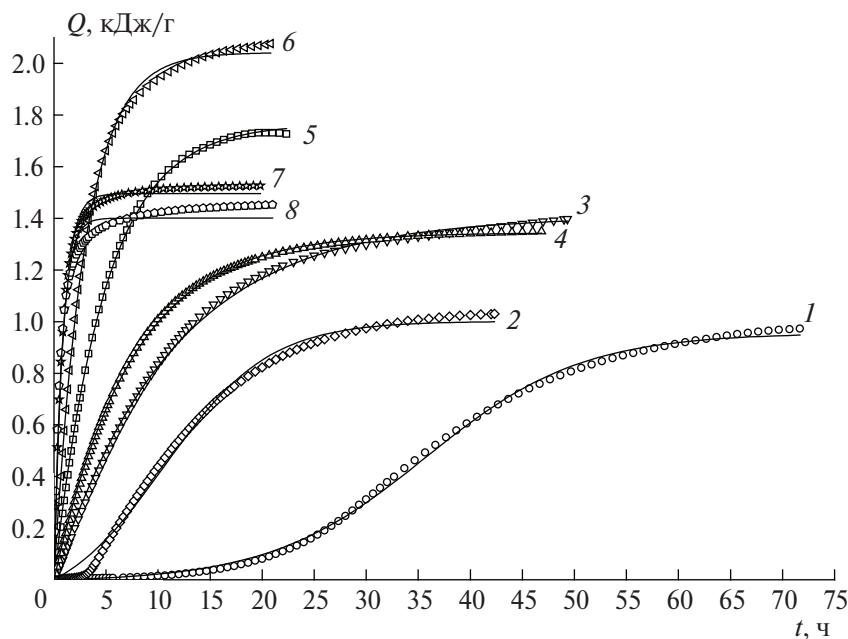


Рис. 6. Кинетические зависимости количества теплоты Q , выделившегося при термическом превращении соединения $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$, от времени при различных температурах: 1 – 119.7, 2 – 124.6, 3 – 129.5, 4 – 136.1, 5 – 142.0, 6 – 150.1, 7 – 170.2, 8 – 174.8 °C. Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет по уравнению (2).

$\text{NH}_2 : \text{AzAll} : \text{AzCH}_2\text{CN} = 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.15 : 0.01$. За единицу принята константа скорости реакции разложения $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$. В каждой родственной паре азепин, содержащий фуроксановое кольцо ($\text{Az}(\text{O})\text{R}$), менее термостабилен по сравнению со своим аналогом, в составе которого имеются только фуразановые кольца (AzR). Наименее термостабильны фуроксансодержащие соединения $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, имеющие в составе заместителей с кратными связями, которые подвержены уже при относительно низких температурах реакции термически инициированной полимеризации. В реакции полимеризации тройные связи в $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ примерно в пять раз реакционноспособней двойных связей в $\text{Az}(\text{O})\text{Al}$.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что температуры плавления и теплоты плавления соединений 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (AzPrg) и 7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина ($\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$) составляют 127.1 °C, –76.73 Дж/г и 129.4 °C, –34.15 Дж/г соответственно.

2. Соединение AzPrg в температурном интервале 190–230.0 °C разлагается с тепловыделением по закону автокаталитической реакции первого порядка по исходному веществу и первого порядка

по продукту реакции. Менее термостабильное соединение $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ разлагается с тепловыделением по закону реакции первого порядка в температурном интервале 130–190 °C.

3. Величины константы скорости начальных стадий термического превращения при 250 °C AzPrg и $\text{Az}(\text{O})\text{Prg}$ в ряду уже исследованных соединений AzCH_3CN , $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, AzAll , $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ и $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ соотносятся как $\text{Az}(\text{O})\text{Prg} : \text{Az}(\text{O})\text{All} : \text{AzPrg} : \text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN} : \text{Az}(\text{O})\text{NH}_2 : \text{AzAll} : \text{AzCH}_2\text{CN} = 430 : 90 : 26 : 2 : 1 : 0.15 : 0.01$. Термостабильность изученных соединений определяется наличием или отсутствием в их составе фуроксановых циклов, наличием связи N–N азепинового цикла с заместителем, наличием кратных связей в заместителе и фазовым состоянием соединения, в котором протекает разложение.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
2. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
3. Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 20.

4. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 1. С. 66.
5. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1651; <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
6. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
7. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 3.
8. Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Аверьков И.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 4. С. 685.
9. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
10. Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Яновский Л.С. // Там же. 2019. Т. 92. № 12. С. 1577; <https://doi.org/10.1134/S0044461819120089>
11. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Труды шестой Всесоюзной конференции по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
12. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF N-PROPARGIL DERIVATIVES OF 7H-DIFURAZANOFUXANOAZEPINE AND 7 H-TRIFURASANOAZEPINE

A. I. Kazakov^{1*}, D. B. Lempert¹, A. V. Nabatova¹, E. L. Ignatieva¹,
D. V. Dashko², V. V. Raznoschikov¹, L. S. Yanovskiy^{1,3}

¹ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

² "Tekhnolog" Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, 193076 Russia

³ Moscow Energetic Institute, 111250, Moscow

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

The thermal stability of the propargyl derivatives of 7H-difurazanofuroxanoazepine and 7H-trifurazanoazepine in isothermal and non-isothermal modes has been studied. Formal kinetic regularities of decomposition and temperature dependences of reaction rate constants are determined. The thermal stability of propargyl, cyanomethyl, allyl and amine derivatives of azepines is compared.

Keywords: 7H-difurazanofuroxanoazepine, 7H-trifurazanoazepine, propargyl derivatives of azepines, thermal decomposition, kinetics.

REFERENCES

1. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 1. P. 1.
2. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 3. P. 702.
3. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 5. P. 1106.
4. Lempert D.B., Ignatieva E.L., Stepanov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2024. V. 18. № 1. P. 172.
5. Kazakov A.I., Lempert D.B., Nabatova A.V. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92(12). P. 1696 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
6. Kazakov A.I., Lempert D.B., Nabatova A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 42. № 5. P. 3.
7. Kazakov A.I., Lempert D.B., Nabatova A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 42. № 9. P. 3.
8. Zholudev A.F., Kislov M.B., Averkov I.S. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2021. V. 70(4). P. 685; <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3137-z>
9. Yanovskii L.S., Lempert D.B., Raznoschikov V.V., Aver'kov I.S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92(3). P. 367; <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>
10. Lempert D.B., Raznoschikov V.V., Yanovskii L.S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92(12). P. 1690; <https://doi.org/10.1134/S1070427219120097>
11. Galperin L.N., Kolesov Yu.R., Mashkinov L.B., Turner Yu.E. // Differential automatic calorimeters (DAC) for various purposes, Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry. Tbilisi: Metsniereba, 1973. P. 539.
12. Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin V.A. // Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants. London and New York: Taylor and Francis Group, 2003. 376 p.; <https://doi.org/10.1201/9781482288261>