

## Изучение термических (фазовых и химических) превращений 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии

© Захаров\* Виктор Владимирович, Зюзин Игорь Николаевич  
и Чуканов<sup>†</sup> Никита Владимирович

Отдел горения и взрыва. Институт проблем химической физики Российской академии наук.

Проспект акад. Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Московская обл. Россия.

Тел.: +7 (496) 522-77-13. E-mail: [vzakh@icp.ac.ru](mailto:vzakh@icp.ac.ru), [chukanov@icp.ac.ru](mailto:chukanov@icp.ac.ru)

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** энергоемкие соединения, термическое разложение, фазовые превращения, азоксисоединения, нитропиразолы, термический анализ, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, кинетика.

### Аннотация

С использованием методов термического анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии изучены термические (фазовые и химические) превращения двух полиморфных модификаций ( $\alpha$  и  $\beta$ ) 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3-нитропиразола (**I**) в неизотермических условиях. Соединение **I** представляет практический интерес как прототип и модель широкого класса энергоемких соединений на основе пиразола. Для определения кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя) термического разложения **I** было использовано уравнение Киссинджера. Теплота полиморфного перехода  $\alpha$ -**I**→ $\beta$ -**I**, теплота плавления  $\beta$ -**I** и теплота термического разложения **I** равны, соответственно,  $-1.5 \pm 0.3$ ,  $-26.1 \pm 1.9$  и  $332.6 \pm 43.0$  кДж/моль. Проанализирован состав продуктов разложения. Среди продуктов найдены  $N_2O$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $N_2$ ,  $CH_3OH$  и 3-нитропиразол. На основании данных ИК-спектроскопии конденсированных продуктов термического разложения **I** сделан вывод о том, что основными конденсированными продуктами термического разложения **I** являются 3-нитропиразол и аморфный полимер, содержащий полисопряженную систему связей, образуемых атомами углерода и азота. Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии определены эффективные значения энергии активации процесса разложения, равные  $127.2 \pm 2.5$  и  $135.2 \pm 8.5$  кДж/моль соответственно. Подтверждено предположение о том, что первая стадия реакции включает отщепление метоксидазеноксидной группы через пятичленное циклическое переходное состояние. На основании данных о составе газообразных и конденсированных продуктов сформулирован механизм термического разложения **I**. Предложенная схема реакции предполагает, что термическое разложение **I** протекает последовательно и включает разложение образующегося промежуточного продукта (с образованием 3-нитропиразола) и его полимеризацию с раскрытием двойной связи  $C=C$ .