

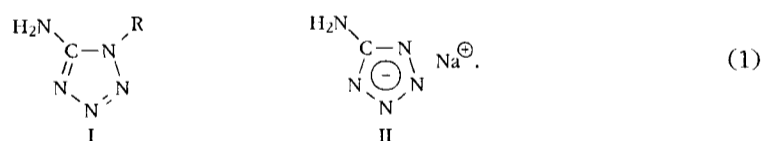
О. А. ИВАШКЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, П. Н. ГАПОНИК, А. И. БАЛАБАНОВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

5-Аминотетразолы характеризуются уникальным сочетанием свойств – значительной термической устойчивостью [1–4] при высоких положительных значениях энтальпий образования [5] и максимальном для органических соединений содержании азота (82,3 % для тетразола и 84,0 % для 1,5-диаминотетразола). В связи с этим 5-аминотетразолы рассматриваются как перспективные материалы для генерирования газов, вспенивания полимеров, в качестве компонентов высокоэффективных твердых топлив и других горючих и термически деструктурируемых систем [6, 7]. Поэтому исследование кинетики и механизма их термического разложения представляет большой интерес. Кроме того, поскольку 5-аминотетразолы проявляют склонность к изомеризации прототропного, кольчато-цепного и мезоионного типа [1, 2, 8], такое исследование имеет самостоятельный интерес для выявления и оценки роли структурных факторов в термопревращениях.

Ранее нами было изучено термическое разложение тетразола [9–11] и некоторых 5-аминотетразолов [1–3]. В настоящей работе представлены результаты сопоставительного исследования кинетики и механизма термического разложения ряда аминотетразолов, имеющих структуру, представленную на схеме (1), включая 5-аминотетразол (5-АТ, I, R = H), 1-метил-5-аминотетразол (МАТ, I, R = CH₃), 1,5-диаминотетразол (ДАТ, I, R = NH₂), поли-1-винил-5-аминотетразол (ПВАТ, гомополимер 1-винил-5-аминотетразола I, R = CH=CH₂) и натриевую соль 5-аминотетразола (НАТ, II), которая содержит тетразольный цикл в анионной форме.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и очистки 5-АТ, МАТ, ДАТ и ПВАТ описаны нами в работах [1–3]. НАТ получали взаимодействием эквимольных количеств 5-АТ и этилата

натрия в сухом этаноле с последующим удалением растворителя в вакууме. Данные элементного анализа соответствуют составу $\text{CH}_2\text{N}_5\text{Na}$.

Термическое разложение аминотетразолов исследовали методами комплексного термического анализа с помощью дериватографа OD-102 (Paulic-Paulic-Erdey) в запаянных стальных тиглях, термогравиметрически (ТГ) и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в проточной атмосфере азота либо при повышенном давлении азота на приборе Du Pont, снабженном ячейками TG 951 и DSC 901, а также ячейкой FGA для анализа выделяющихся летучих продуктов, имеющих щелочную и кислую природу. Кроме того, термолиз аминотетразолов исследовали термоволомометрически в стеклянных ампулах в атмосфере аргона при различных скоростях нагрева в диапазоне $0,63\text{--}40\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ с помощью прибора ДАГВ-70-2М [9].

Состав твердых продуктов термического разложения аминотетразолов исследовали методом FTIR на спектрометре Perkin-Elmer 2000 в таблетках с KBr. Идентификацию летучих и газообразных продуктов термолиза проводили с использованием хромато-масс-спектрометрии (GS 5890/MS 5970, Hewlett-Packard) и FTIR. Детальное описание методик отбора, подготовки и анализа образцов летучих и твердых продуктов термолиза 5-аминотетразолов на различных стадиях разложения представлено в работах [1–3].

Значения энергий активации термического разложения при различной степени превращения рассчитывали методом Озавы [12] из данных термоволомометрического анализа (ТВА). Величины энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (A) были рассчитаны также с использованием метода инвариантных кинетических параметров (ИКП) [13]. Указанный метод основан на наличии линейной корреляции между $\lg A$ и E , рассчитанных из уравнения (2) при использовании различных кинетических функций $g(\alpha)$.

$$\lg[g(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 0,475 \frac{E}{RT_0} - 2,315. \quad (2)$$

$$\lg A = aE + b. \quad (3)$$

Как было показано [13], параметры a и b в уравнении (3) при изменении скорости нагрева также обнаруживают линейную связь между собой. Указанные соотношения позволяют исключить влияние скорости нагрева и выбора кинетической функции на значения E и A [13]. Кроме уравнения Озавы, для расчета параметров a и b использовались также методы Коатса – Редферна [14] и Флинна [15]. Кинетическая функция $g(\alpha)$, описывающая термическое разложение каждого из аминотетразолов, выбиралась в соответствии со статистической процедурой, описанной в работе [16].

Квантовохимические расчеты значений полных энергий молекул проводили *ab initio* с использованием уровня теории MP2/6-31G** [17]. Энергии химических связей в различных изомерных формах 5-АТ рассчитывали в приближении MNDO [18]. Оба метода позволяют корректно оценивать энергетические параметры производных тетразола, в том числе относительную устойчивость различных изомерных форм [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Данные термогравиметрии свидетельствуют о том, что 5-АТ, ПВАТ и НАТ характеризуются двухстадийным разложением в температурном интервале 460–900 К, тогда как МАТ и ДАТ разлагаются практически в одну стадию при 470–620 К с последующей слабой потерей массы до температуры 870 К (рис. 1). Температур-

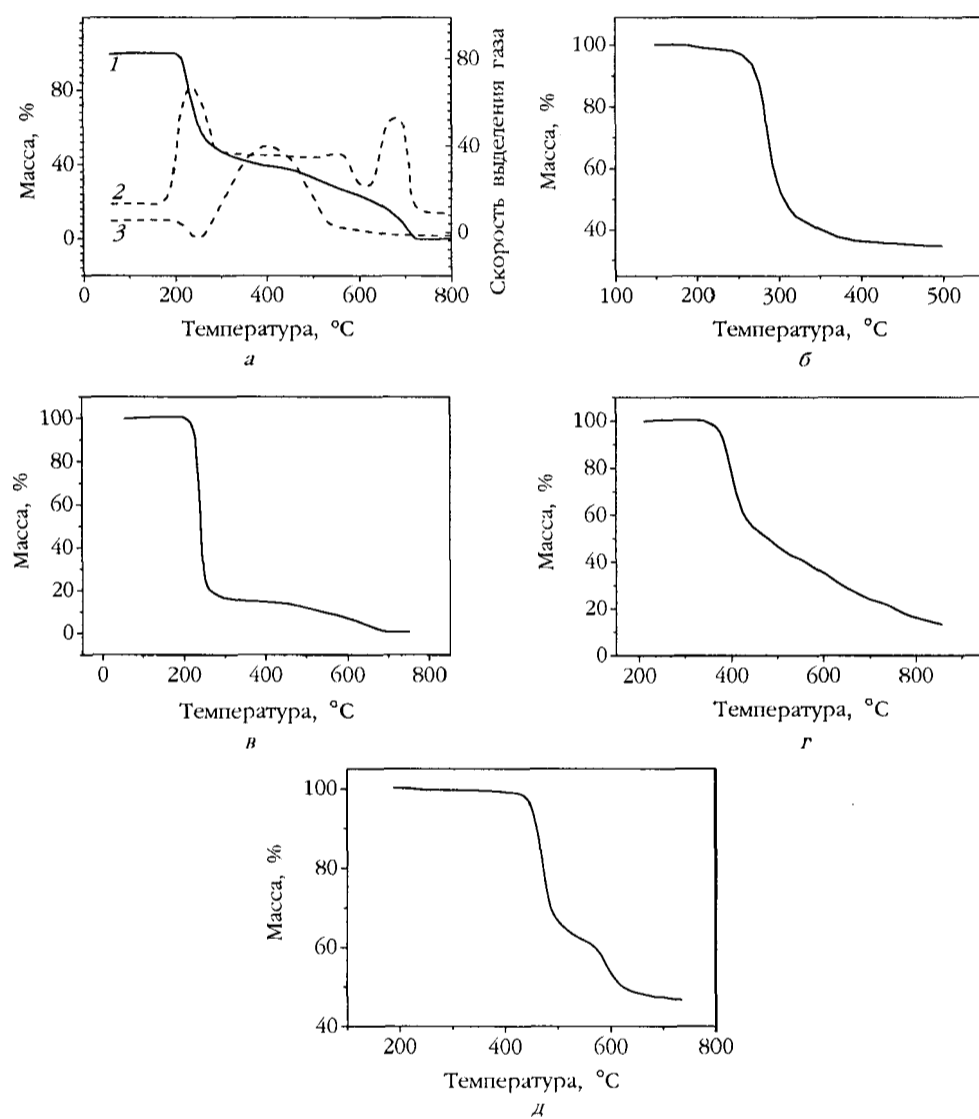


Рис. 1. Кривые ТГ термического разложения 5-аминотетразолов в токе азота ($60 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$) при скорости нагрева $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$: а – 5-АТ, 1 – кривая ТГ, 2 – скорость выделения газов, имеющих кислую природу, 3 – скорость выделения щелочных газов; б – МАТ; в – ДАТ; г – ПВАТ; д – НАТ

Таблица 1

**Характеристические параметры первой стадии
термического разложения 5-аминотетразолов**

Соединение	$T_{пл}$, К (ДСК)	Температурный интервал разложения, К (ДСК)	$-\Delta H_{разл}^{\Delta}$, кДж·моль ⁻¹ (ДСК)	Удельное газовыделение, см ³ ·г ⁻¹ (ГВА)	Относительная потеря массы, % (П)
5-АТ	478	480–610	8,5	130	50
МАТ	495	520–620	220	240	65
ДАТ	460	470–540	850	550	85
ПВАТ	–	493–615	70	250	40
НАТ	–	563–635	–	230	35

^{a)} Скорость нагрева 10 К·мин⁻¹, давление азота 10 атм.

ные интервалы, теплоты разложения, удельное газовыделение и относительная потеря массы для первой стадии термического разложения 5-аминотетразолов представлены в табл. 1. Термолиз 5-АТ, МАТ и ДАТ начинается сразу после плавления субстратов. Этот процесс является экзотермическим, когда разложение проводится в запаивных сосудах либо при повышенном давлении, причем тепловые эффекты термолиза возрастают с увеличением давления [2]. В то же время в проточной атмосфере азота 5-АТ, МАТ и НАТ, несмотря на значительные положительные энтальпии образования ($\Delta H_f^0(\text{газ}) = 323,62$ кДж/моль для 5-АТ и 302,26 ккал/моль для МАТ [5]), разлагаются эндотермически (рис. 2). Такое необычное поведение указанных соединений может быть обусловлено выделением при их разложении высокоэнергетического ($\Delta H_f^0(\text{газ}) = 263,97$ кДж/моль [21]) и легколетучего азотистого водорода (элиминирование из 5-АТ и МАТ) либо его смеси с азидом натрия (элиминирование из НАТ). Эти продукты при разложении в проточной атмосфере азота удаляются из зоны реакции, частично разлагаются с выделением тепла при повышенном давлении и претерпевают полную деструкцию при проведении процесса в запаивных сосудах. В противоположность 5-АТ, МАТ и ДАТ плавление образцов ПВАТ и НАТ наблюдается после начала термического разложения. Кривые ДСК для исследованных аминотетразолов представлены на рис. 2.

При термическом разложении 5-аминотетразолов образуется три типа продуктов – газообразные, летучие конденсированные и нелетучий твердый остаток. В табл. 2 суммированы данные по составу газообразных и летучих продуктов термолиза исследованных соединений. Во всех случаях среди продуктов идентифицированы азот, азотистый водород и аммиак.

Таблица 2

**Состав газообразных и летучих продуктов
термического разложения 5-аминотетразолов**

Соединение	Газообразные продукты	Летучие продукты
5-АТ	N ₂ , HN ₃ , NH ₃	NH ₄ N ₃ , меламин
МАТ	N ₂ , HN ₃ , NH ₃ , HCN, CH ₃ NH ₂	NH ₄ N ₃ , CH ₃ NH ₂ , HN ₃ , триметилмеламин
ДАТ	N ₂ , HN ₃ , NH ₃ , HCN	NH ₄ N ₃ , 1,2,4-триазол
ПВАТ	N ₂ , HN ₃ , NH ₃	NH ₄ N ₃ , меламин
НАТ	N ₂ , HN ₃ , NH ₃	NH ₄ N ₃ , меламин

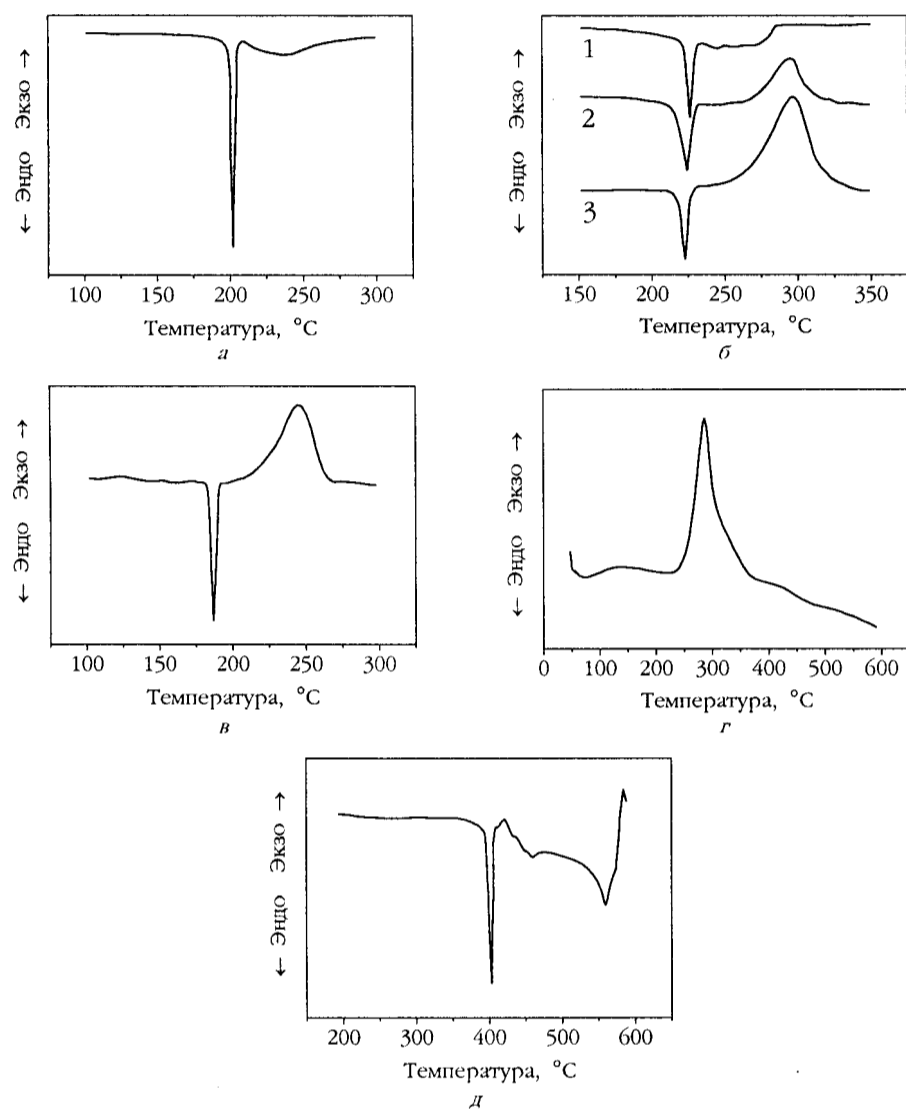


Рис. 2. Кривые ДСК термического разложения 5-аминотетразолов в токе азота ($60 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$) при скорости нагрева $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$: а – 5-АТ; б – МАТ, 1 – ток азота, $60 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, 2 – давление азота, 4 МПа, 3 – капсулированные алюминиевые чашки; в – ДАТ; г – ПВАТ; д – НАТ

Разложение ДАТ сопровождается выделением дополнительно цианистого водорода, а термоллиз МАТ – цианистого водорода и метиламина. Основными летучими конденсированными продуктами при термическом разложении 5-АТ, ПВАТ и НАТ являются меламин и азид аммония. Деструкция ДАТ сопровождается также образованием небольшого количества 1,2,4-триазола, тогда как МАТ разлагается с выделением, помимо меламина и азид аммония, триметилмеламина и азид триметиламмония (см. табл. 2). Согласно данным FTIR, твердые остатки разложения всех аминотетразолов содержат шитые *симм*-триазиновые и *симм*-изотриазиновые структуры [1–3].

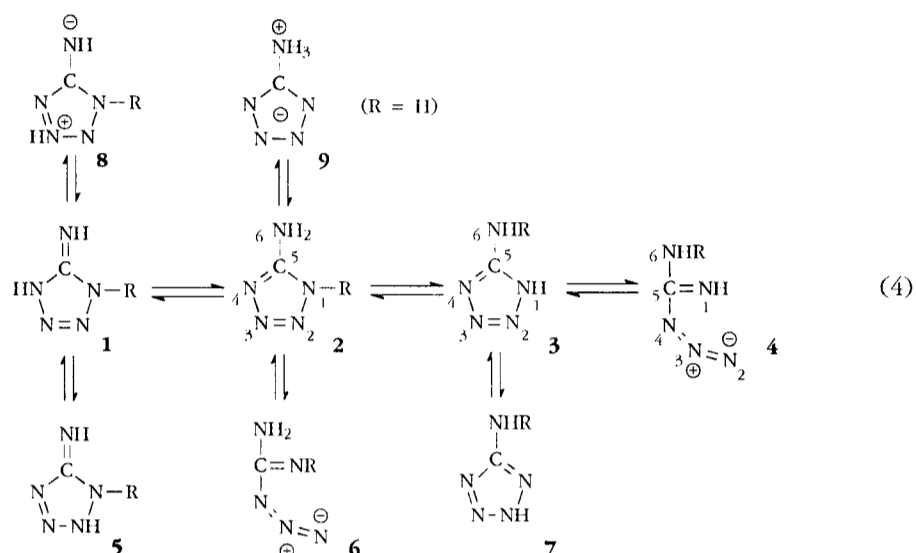
Данные по составу летучих продуктов разложения, имеющих кислую и щелочную природу, свидетельствуют о том, что выделение кислотных продуктов наблюдается на начальной стадии термолитического разложения (в качестве примера на рис. 1, а представлены данные для 5-АТ). Согласно данным FTIR (полосы поглощения при 2155, 2125, 1165 и 1140 см^{-1}) и масс-спектрометрии, основным кислотным продуктом, выделяющимся при разложении 5-аминотетразолов, является азотистый водород. С другой стороны, выделение летучих продуктов, имеющих основную природу (аммиак, метиламин), начинается в конце первой стадии термического разложения [1–3].

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛОВ

5-Аминотетразолы с заместителями в положении «1» тетразольного цикла могут существовать в виде различных форм, определяемых изомеризацией прототропного, кольчато-цепного и мезоинного типа, а также миграцией заместителя в положение «5» цикла (схема (4)). Поэтому экспериментальные данные, подтверждающие или опровергающие наличие тех или иных изомерных форм 5-аминотетразолов в твердом состоянии, расплаве и растворах, имеют исключительно важное значение для понимания механизма термического разложения 5-аминотетразолов. Согласно литературным данным [22], наличие аминокимной таутомерии $1 \leftrightarrow 2$ (нумерация схемы (4)) для 5-АТ является дискуссионным. Так, исследование 5-АТ методом ИК-спектроскопии позволило авторам работ [23–26] на основании присутствия в спектрах полос поглощения экзоциклических $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{N}$ связей высказать предположение о том, что в твердом состоянии 5-АТ содержит как аминокимную форму **2**, так и имино-форму **1**. С другой стороны, в работе [27] присутствие полос поглощения $\nu_{\text{C}=\text{N}_{\text{экзоцикл}}}$ в ИК-спектрах некоторых алкилзамещенных 5-аминотетразолов было интерпретировано наличием структур с разделением зарядов. В соответствии с данными ^{15}N CP/MAS ЯМР, кристаллический моногидрат 5-АТ существует в виде 1-Н-формы (**2**, $\text{R} = \text{H}$) с сильными водородными связями между атомами азота цикла и молекулами воды [8], тогда как в растворе диметилсульфоксида 5-АТ представляет собой преимущественно изомер **2** с быстрым обменом протона между атомами азота в положениях «1» и «4» цикла [28]. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C замещенных 1-фенил-5-аминотетразолов и 1-замещенных фениламинотетразолов в CDCl_3 показывают, что химические сдвиги атома углерода тетразольного цикла и атома C_1 фенильного ядра соответствуют таковым для 5-амино-форм [29]. Существование 5-амино- и 5-алкиламинотетразолов в диметилсульфоксиде и спиртах в виде аминокимной формы установлено в работе [30].

Изомеризация МАТ в 5-метиламинотетразол ($2 \leftrightarrow 3$, $\text{R} = \text{CH}_3$) при повышенных температурах исследована в работе [31]. Найдено, что содержание 5-метиламинотетразола в расплаве МАТ составляет 4,2 %. Обнаружена также изомеризация 5-амино-1-алкиламинотетразолов в 5-тетразолилгидразоны, протекающая при нагревании в растворах диметилсульфоксида или ксилола [32]. Наконец, прототропная 1-Н \leftrightarrow 2-Н изомерия $3 \leftrightarrow 7$ является типичной для N-незамещенных 5R-тетразолов, включая 5-АТ [30].

В связи с тем, что наиболее противоречивые точки зрения касаются аминокимной таутомерии в 5-аминотетразолах, нами была предпринята попытка



идентификации имино-формы **1** и amino-формы **2** в 5-АТ при его термообработке в различных режимах [1]. Данные ИК-спектроскопии образцов кристаллического 5-АТ, подвергнутого дегидратации, испарению в вакууме и быстрой закалке на холодной поверхности, а также нагреванию до точки плавления и быстрому охлаждению, указывают на то, что обезвоженный 5-АТ представляет собой смесь amino- и имино-форм. Гидратация, нагревание образцов и их испарение приводят к росту содержания amino-формы. Об этом свидетельствуют взаимозависимые изменения относительных интенсивностей полос поглощения при 1680 см^{-1} ($\nu_{\text{C=N экзоникл}}$), 1264 см^{-1} ($\nu_{\text{C-N экзоникл}}$), $740\text{--}775\text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{N-H}}$), $2510\text{--}3080\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{частично неполяр N-H}}$) и $3280, 3380, 3485\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{N-H}}$) [1].

Нами выдвинута гипотеза о том, что экспериментальные данные по составу продуктов, образующихся на начальной стадии термического разложения 5-аминотетразолов, могут быть использованы в качестве критерия для оценки структуры исходных соединений. Данные по составу газообразных продуктов термолитиза 5-аминотетразолов показывают, что во всех случаях разложение сопровождается выделением азотистого водорода HN_3 (см. табл. 2). Анализ структурных особенностей 5-аминотетразолов (схема (4)) позволяет полагать, что теоретически HN_3 может элиминироваться только при фрагментации изомеров, содержащих атом водорода при одном из атомов азота цикла (соединения **1**, **3**, **5**, **7** и, возможно, мезоионная форма **8**). Это подтверждается наличием аналогий в процессах термического разложения и масс-спектрометрической фрагментации тетразолов [33], а также тем фактом, что производные тетразола, которые не содержат атом водорода при одном из атомов азота цикла, в том числе поли-1-винилтетразол [34], натриевая соль тетразола [35], поли-1-винил-5-фенилтетразол [3], 1,5-диметилтетразол и 1-фенилтетразол [36], разлагаются без выделения азотистого водорода независимо от условий проведения процесса. Принимая во внимание тот факт, что незамещенный тетразол и 1,5-замещенные тетразолы разлагаются при нагре-

вании с образованием соответствующих азидов **4** или **6** с последующим отщеплением молекулы азота и стабилизацией образующихся нитренов [9–11, 37, 38], можно полагать, что термолит соединений **3** должен протекать преимущественно без выделения HN_3 . Таким образом, наличие азотистого водорода среди продуктов, образующихся на начальной стадии термического разложения исследованных аминотетразолов, может свидетельствовать о том, что во всех случаях претерпевающий деструкцию субстрат содержит имино-формы. При этом необходимо подчеркнуть, что amino-имино-таутомерия в твердых 5-аминотетразолах изучена недостаточно и требует дальнейшего углубленного комплексного исследования.

Согласно квантовохимическим расчетам полных энергий различных изомерных форм 5-АТ, в газообразном состоянии термодинамически наиболее устойчивым является 2-Н-таутомер **7**, который несколько (на 19,14 кДж/моль) более стабилен, чем 1-Н-таутомер **2** (табл. 3). Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по относительной устойчивости N-замещенных тетразолов, свидетельствующими о более высокой стабильности 2-изомеров [19]. Имино-форма **1** менее устойчива, чем amino-формы **2** (**7**) и азидо-формы **4** (**6**). Остальные изомеры характеризуются существенно большими значениями полных энергий молекул (см. табл. 3).

Для различных изомерных форм МАТ, в котором атом водорода в положении «1» цикла замещен метильной группой, разница в значениях полных энергий молекул не так велика (см. табл. 3). Как и в случае 5-АТ, наименее стабильным изомером МАТ является 1-метил-3Н-5-иминотетразол **5** и мезоионные формы **8**, **9**.

Таблица 3

Полные энергии молекул и энергии химических связей
в тетразольном цикле для различных изомерных форм 5-АТ и МАТ

Соединение ^{a)}	Метод расчета							
	MP2/6-31G ^{**}		MNDO					
	Полная энергия E_T , а. е.	ΔE , кДж/моль ⁻¹	Энергии связей, эВ					
			$\text{N}_1\text{-N}_2$	$\text{N}_2\text{-N}_3$	$\text{N}_3\text{-N}_4$	$\text{N}_4\text{-C}_5$	$\text{N}_1\text{-C}_5$	$\text{C}_5\text{-N}_6$
7 , R = H	-312,7663122467	0,0	-17,3	-17,5	-21,7	-17,0	-20,6	-17,4
2 , R = H	-312,7590132584	19,14 ^{b)}	-17,0	-21,4	-17,8	-20,2	-18,2	-17,1
4,6 , R = H	-312,7480744139	47,81 ^{b)}	–	-32,0	-19,6	-16,0	-24,4	-16,0
1 , R = H	-312,7362685938	78,76 ^{b)}	-16,5	-22,8	-16,7	-17,7	-17,2	-24,1
8 , R = H	-312,7192731092	123,31 ^{b)}	-17,1	-19,9	-18,2	-15,8	-14,9	-24,1
9 , R = H	-312,7104257716	146,50 ^{b)}	-20,5	-18,0	-20,5	-18,0	-18,0	-16,1
5 , R = H	-312,7051929754	160,22 ^{b)}	-14,5	-15,1	-24,3	-14,5	-15,1	-24,9
2 , R = CH ₃	-351,9427086519	0,0						
7 , R = CH ₃	-351,9393182647	8,90 ^{b)}						
3 , R = CH ₃	-351,9315824202	29,18 ^{b)}						
6 , R = CH ₃	-351,9225967550	52,71 ^{b)}						
4 , R = CH ₃	-351,9200091865	59,52 ^{b)}						
1 , R = CH ₃	-351,9198370112	59,94 ^{b)}						
8 , R = CH ₃	-351,9038836158	101,78 ^{b)}						
9 , R = CH ₃	-351,8934100610	129,25 ^{b)}						
5 , R = CH ₃	-351,8867288631	135,11 ^{b)}						

^{a)} Нумерация соединений соответствует схеме (4).

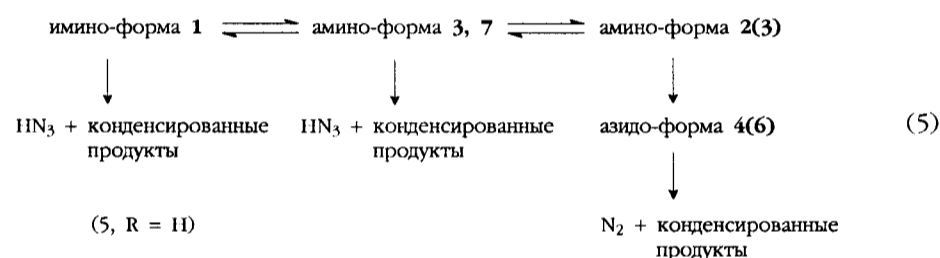
^{b)} Относительно 2Н-5-аминотетразола **7** (R = H).

^{c)} Относительно 1-метил-5-аминотетразола **2** (R = CH₃).

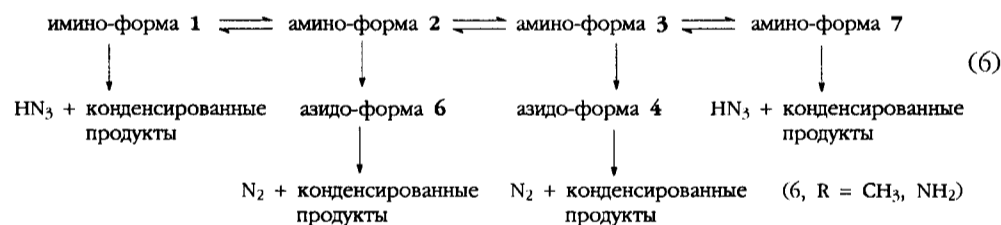
Поскольку перенос протона в расплаве протекает быстрее, чем в газовой фазе [39], можно предположить, что в расплаве 5-АТ существует в виде изомерных форм **1**, **2(3)**, **4(6)** и **7** (схема (4), R = Н), причем термодинамически наименее устойчивой является имино-форма **1** (см. табл. 3). В случае 1-замещенных 5-аминотетразолов возможно также присутствие изомерных форм **3** и **7** (схема (4), R = CH₃).

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Квантовохимические расчеты энергий связей в различных изомерных формах 5-АТ показывают (см. табл. 3), что термодинамически наиболее вероятным путем фрагментация имино-формы **1** является отщепление молекулы HN₃, тогда как амино-форма **2** может достаточно легко трансформироваться в азидо-форму **4(6)**, деструкция которой сопровождается отщеплением молекулы азота. Поскольку экспериментальные данные свидетельствуют о том, что дегидратированный 5-АТ содержит как амино-, так и имино-форму **1**, которая при нагревании частично трансформируется в амино-форму **2**, и, с другой стороны, HN₃ выделяется на начальной стадии термоллиза, предполагаемая схема термического разложения 5-АТ может быть представлена следующим образом:



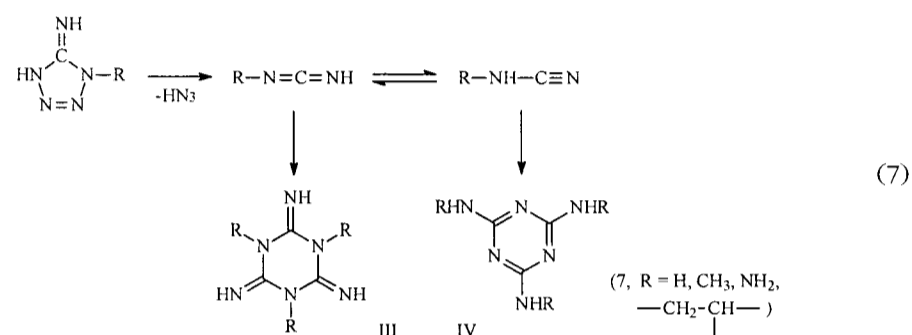
Поскольку 1-замещенные 5-аминотетразолы способны изомеризоваться в 5-аминозамещенные 1(2)-Н-тетразолы (**2** ↔ **3** ↔ **7**), которые, согласно квантовохимическим расчетам, являются относительно устойчивыми соединениями, общую схему термоллиза МАТ и ДАТ можно представить следующим образом:



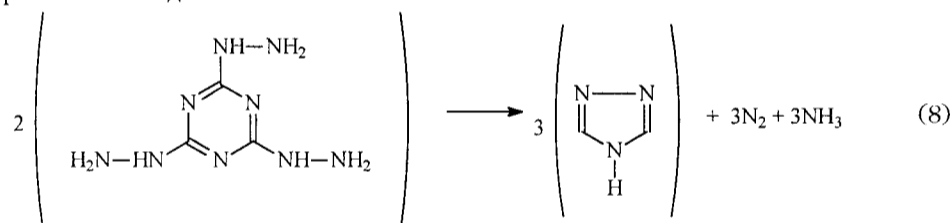
При этом, с учетом данных по относительной устойчивости амино-форм **2**, **3** и **7** МАТ (см. табл. 3), незначительное содержание 5-метиламинотетразола в расплаве МАТ [31] не дает оснований для вывода о том, что вклад амино-форм **3** и **7** в общую картину термоллиза МАТ и ДАТ несуществен.

Данные по составу летучих и конденсированных продуктов термического разложения показывают, что 5-АТ, МАТ, ДАТ и ПВАТ разлагаются с выделением HN₃

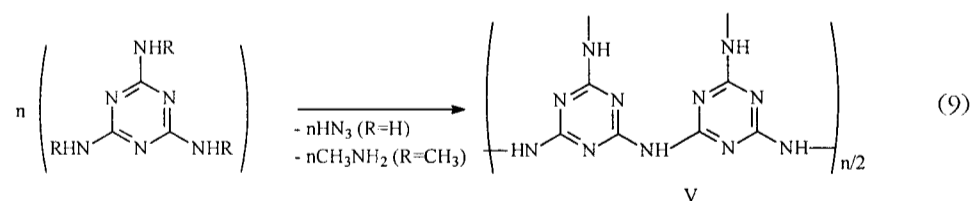
и образованием монозамещенных карбодиимидов, которые являются неустойчивыми и в условиях разложения способны изомеризоваться в цианамиды [40] либо циклотримеризуются в *симм*-изотриазины. Образующиеся цианамиды, в свою очередь, могут циклотримеризоваться с образованием *симм*-триазинов [41]. Полученные данные позволяют полагать, что на начальной стадии термолizu подвергаются имино-формы 5-АТ, МАТ, ДАТ и ПВАТ:



Среди конденсированных продуктов разложения 5-АТ и МАТ идентифицированы меламина (IV, R = H) и N'N'N'-триметилмеламина (IV, R = CH₃) соответственно (см. табл. 2). В противоположность 5-АТ и МАТ при термолizu ДАТ не образуется продукт тримеризации соответствующего цианамиды – N'N'N'-триаминамеламин (IV, R = NH₂). Вместо него среди летучих конденсированных продуктов обнаружен 1,2,4-триазол. Вероятно, это обусловлено неустойчивостью N'N'N'-триаминамеламин в условиях термолizu [2] и его разложением с образованием 1,2,4-триазола и выделением азота и аммиака:

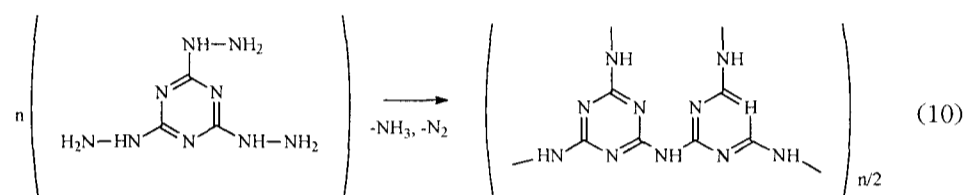


Некоторая часть образующихся при термолizu 5-АТ и МАТ меламина и N'N'N'-триметилмеламина в условиях эксперимента испаряется и обнаруживается на стенках охлаждаемой части сосудов, в которых проводится разложение, однако основная их доля подвергается конденсации с образованием сшитых *симм*-триазиновых структур (мелам, мелем и мелон) [42, 43], которые идентифицированы в твердом остатке разложения:



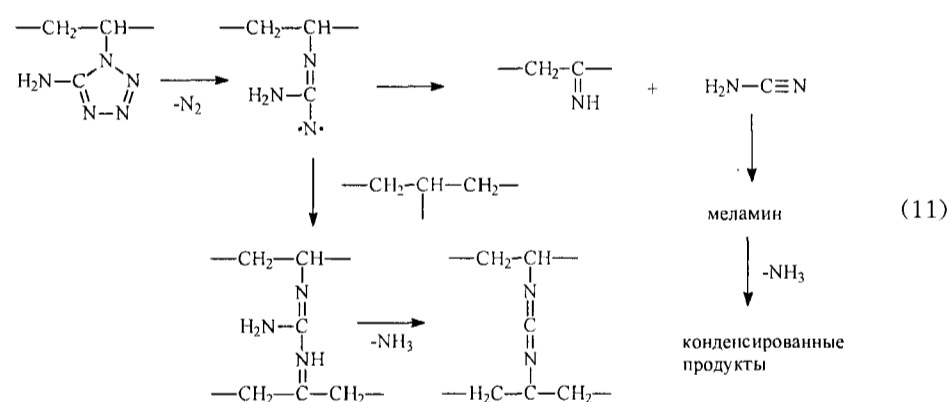
Процесс конденсации сопровождается элиминированием аммиака и метиламина соответственно, которые идентифицируются среди газообразных продуктов (см. табл. 2), причем их выделение начинается в конце первой стадии разложения (см. рис. 1, а). Выделяющиеся NH_3 и CH_3NH_2 взаимодействуют с азотистым водородом, элиминирующимся на первой стадии разложения, с образованием соответственно азидов аммония и метиламмония (см. табл. 2).

Среди продуктов, содержащихся в твердом остатке термолита ДАТ, также обнаружены шитые *симм*-триазиновые структуры V (схема (9)). Можно предположить, что разложение *N'**N'**N'*-триметилмеламина в соответствии со схемой (8) сопровождается его частичной конденсацией с выделением аммиака и азота:



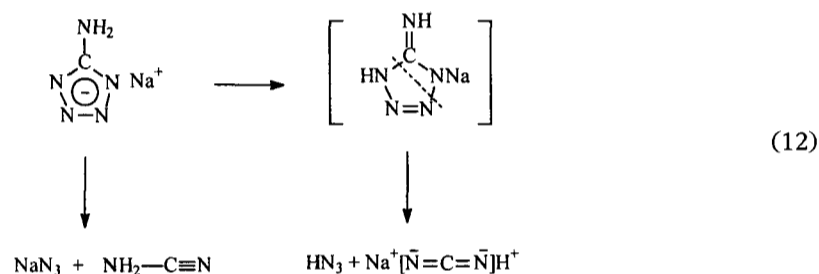
Амино-формы **2** и **3** разлагаются через образование соответствующих азидо-форм **4**, **6** с последующим отщеплением от последних молекулы азота и образованием соответствующих нитренов, которые в случаях, когда $\text{R} = \text{CH}_3, \text{NH}_2$ подвергаются распаду с выделением газообразных продуктов (см. табл. 2). Присутствие HCN в газообразных продуктах и более высокое по сравнению с другими 5-аминотетразолами удельное газовыделение при термическом разложении МАТ и ДАТ (см. табл. 1), вероятно, обусловлено разложением соответствующих нитренов.

В твердом остатке, образующемся при термолитизе ПВАТ, идентифицированы карбодимидные и полиаминовые структуры, состав которых позволяет предположить, что разложение амино-формы ПВАТ протекает в соответствии со следующей схемой:



Следует отметить, что термолитиз 5-аминотетразолов может осложниться процессами конденсации амино-форм неразложившегося субстрата с образующимися в ходе процесса *симм*-триазинами. Это приводит к образованию интермедиатов, которые при дальнейшем нагревании претерпевают деструкцию с выделением азота и образованием шитых продуктов со структурой, подобной мелему и меламу [3].

НАТ характеризуется существенно более высокой термической устойчивостью, чем остальные исследованные 5-аминотетразолы (см. табл. 1). Это согласуется с данными по термостабильности других производных тетразола, содержащих тетразольный цикл в анионной форме, в частности, натриевых солей тетразола [35] и поли-5-винилтетразола [44] и, вероятно, обусловлено большей ароматичностью тетразолат-анионов по сравнению с соответствующими 5-замещенными тетразолами [45]. В противоположность другим 5-аминотетразолам НАТ разлагается с образованием на первой стадии азидата натрия и цианамиды. Вторичными реакциями являются разложение азидата натрия с выделением азота [21] и циклотримеризация цианамиды с образованием меламина и продуктов его конденсации. Подобный механизм наблюдается для первой стадии термического разложения натриевой соли поли-5-винилтетразола, приводящего к образованию азидата натрия и полиакрилонитрила [44]. Образование при термолитизе НАТ азотистого водорода (см. табл. 2) указывает на то, что в ходе процесса может иметь место перенос протона от амино-группы к атому азота в положениях «1» или «4» цикла. Образующийся интермедиат разлагается с выделением HN_3 и образованием термически стабильного гидроцианамиды натрия, который фиксируется среди конечных продуктов разложения НАТ (схема (12)):



КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Все исследованные 5-аминотетразолы характеризуются сложными зависимостями эффективной энергии активации от степени превращения $E(\alpha)$ (рис. 3). Это свидетельствует о том, что термическое разложение 5-аминотетразолов является сложным процессом, включающим одновременное протекание, по меньшей мере, нескольких химических реакций, вклад которых в общую картину термолитиза может изменяться в ходе процесса. По форме зависимости $E(\alpha)$ исследованные соединения можно условно разделить на две группы. Первая включает 5-АТ, МАТ и ДАТ, которые характеризуются ниспадающей зависимостью энергии активации от степени превращения, тогда как зависимости $E(\alpha)$ относящихся ко второй группе НАТ и ПВАТ имеют максимум (см. рис. 3). Известно, что ниспадающая зависимость $E(\alpha)$ характерна для сложных процессов с обратимой стадией [46]. Можно предположить, что в случае 5-АТ, МАТ и ДАТ обратимой химической реакцией, протекающей при термическом разложении, является таутомерный переход между амино- и имино-формами ($1 \leftrightarrow 2$). В случае 5-АТ такой обратимой стадией может быть также изомеризация 1-Н-формы в 2-Н-форму ($3 \leftrightarrow 7$, $\text{R} = \text{H}$). С другой стороны, зависимость энергии активации от степени превращения,

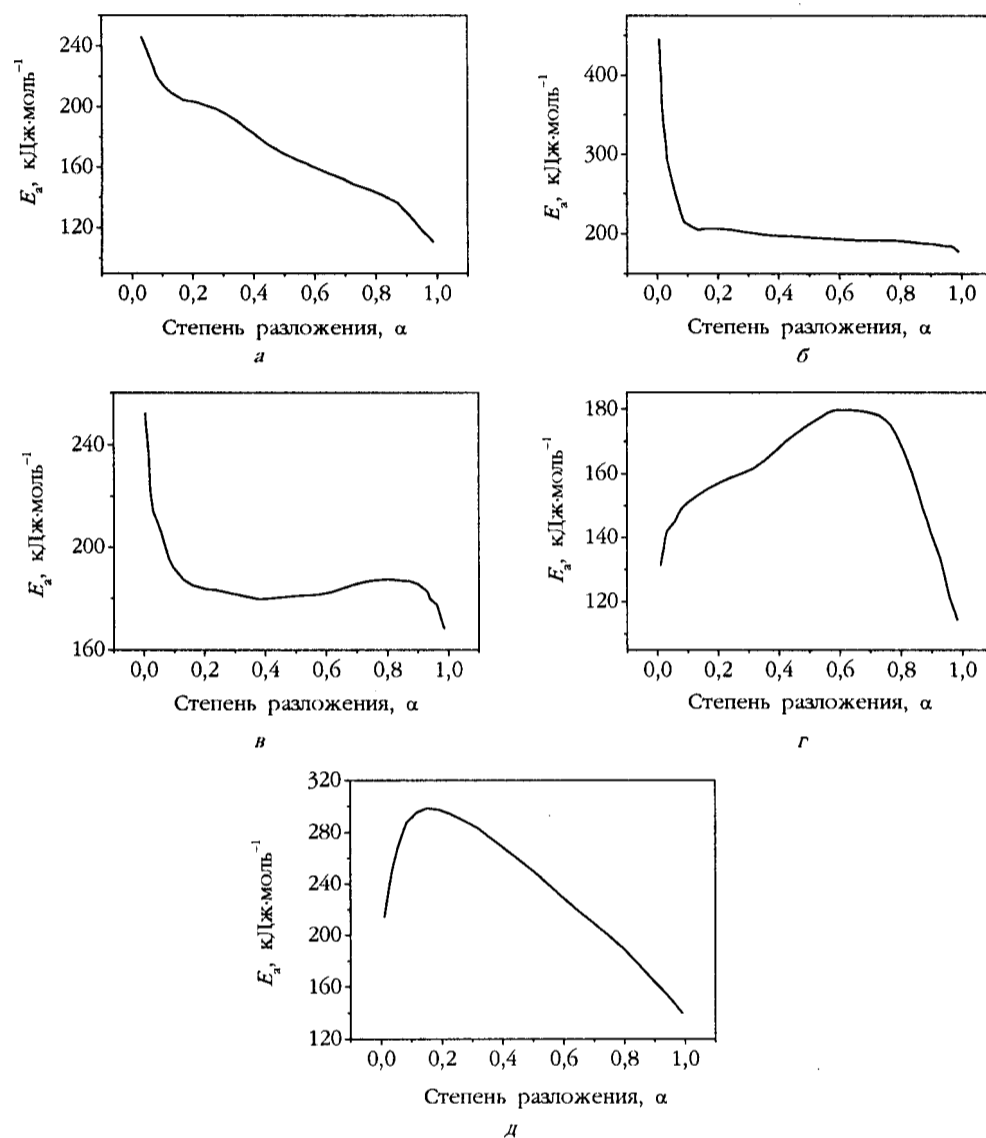


Рис. 3. Зависимости энергии активации термического разложения 5-аминотетразолов от степени разложения: а – 5-АТ; б – МАТ; в – ДАТ; г – ПВАТ; д – НАТ

характеризующаяся максимумом, используется для описания процессов термического разложения, включающих несколько конкурирующих реакций [47]. Поскольку разложение НАТ и ПВАТ начинается без плавления, обратимые переходы между различными изомерными формами затруднены и доминирующими процессами на начальной стадии, по-видимому, являются конкурирующие реакции разложения соответствующих amino- и imino-форм.

Можно полагать, что для 5-АТ участки зависимости $E(\alpha)$ с $E_a \sim 200$ кДж/моль ($0,1 < \alpha < 0,2$) и $E_a \sim 150$ кДж/моль ($0,5 < \alpha < 0,8$) соответствуют двум различным

механизм разложения (рис. 3, *а*) – элиминированию азотистого водорода из имино-формы и выделению азота из амина-формы соответственно. Это предположение основывается на данных по составу продуктов разложения, указывающих на то, что на начальной стадии термоллиза 5-АТ разложению подвергается преимущественно имино-форма **1**, являющаяся наименее стабильной, а также на том факте, что энергия активации термоллиза поли-1-винилтетразола, разлагающегося исключительно с выделением азота, составляет 145 кДж/моль [33], что практически совпадает с величиной E_a термического разложения 5-АТ при $0,5 < \alpha < 0,8$. Дальнейшее изменение энергии активации при $\alpha > 0,9$ обусловлено, вероятно, вторичными процессами конденсации в твердом остатке.

Можно предположить, что участки кривых $E(\alpha)$ со значениями эффективной энергии активации $E_a \sim 200$ (рис. 3, *б*) и $E_a \sim 180$ кДж/моль (рис. 3, *в*), соответствуют разложению имино-форм МАТ и ДАТ. Как можно было ожидать, энергия активации разложения НАТ существенно выше, чем у других исследованных 5-аминотетразолов, и составляет ~ 300 кДж/моль (рис. 3, *е*), что обусловлено более высокой термической устойчивостью НАТ (см. табл. 1).

Значения инвариантных кинетических параметров и статистически выбранные кинетические функции для термического разложения 5-аминотетразолов представлены в табл. 4. Разложение всех исследованных соединений, кроме МАТ, имеет первый порядок, причем величины E и $\lg A$, рассчитанные методами Озавы, Флинна и Коатса–Редферна, близки между собой (табл. 4). Значения E и $\lg A$ соответствуют максимальной скорости термического разложения и могут быть использованы для расчета скорости горения 5-аминотетразолов.

Таблица 4
Инвариантные кинетические параметры и кинетические функции для первой стадии термического разложения 5-аминотетразолов

Соединение	Метод расчета	E , кДж/моль ⁻¹	$\lg A$, с ⁻¹	$f(\alpha)$
5-АТ	Озавы	147±10	13,1±1,0	1 - α
	Флинна	153±10	13,7±1,0	
	Коатса–Редферна	136±13	11,8±1,4	
МАТ	Озавы	178±4	14,8±0,4	$-(1 - \alpha) -\ln(1 - \alpha) ^{1/3}$
	Флинна	169±7	13,9±0,6	
	Коатса–Редферна	179±6	14,8±0,5	
ДАТ	Озавы	175±7	15,9±0,7	1 - α
	Флинна	183±9	16,6±0,9	
	Коатса–Редферна	181±6	16,4±0,6	
НВАТ	Озавы	164±8	13,2±0,8	1 - α
	Флинна	172±10	13,9±0,8	
	Коатса–Редферна	175±6	14,1±0,7	
НАТ	Озавы	189±3	14,3±0,3	1 - α
	Флинна	199±4	15,1±0,3	
	Коатса–Редферна	168±6	12,3±0,5	

В целом данные по кинетике термического разложения 5-аминотетразолов хорошо согласуются с механизмом их фрагментации, предлагаемом на основании данных по составу продуктов термоллиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik S. V., Ivashkevich O. A., Balabanovich A. I. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 207. P. 115–131.
2. *Levchik S. V., Balabanovich A. I., Ivashkevich O. A. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 225. P. 53–63.
3. *Levchik S. V., Balabanovich A. I., Ivashkevich O. A. et al.* // *Polymer Degrad. Stability.* 1995. V. 47. P. 333–338.
4. *Gao A., Oyumi Y., Brill T. B.* // *Combustion and Flame.* 1991. V. 83. P. 345–352.
5. *Козыро А. А., Смирский В. В., Красулин А. П. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64, № 3. С. 656–661.
6. *Lund G. K., Blau R. G.* (Thiokol Co.). US Pat. 5500059 (1996).
7. *Ramaswamy C. P., Grzelczyk C.* (Breed Automotive Technology). US Pat. 5661261 (1997).
8. *Komiczki W., Stefaniak L., Wiench J. W.* // *Polish J. Chem.* 1995. V. 69. P. 74–79.
9. *Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A., Printsev G. V. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 145. P. 195–202.
10. *Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I., Luytsko V. A.* // *Thermochim. Acta.* 1990. V. 165. P. 17–22.
11. *Lesnikovich A. I., Ivashkevich O. A., Printsev G. V. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1990. V. 171. P. 207–213.
12. *Ozawa T.* // *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 1965. V. 38. P. 1881–1886.
13. *Lesnikovich A. I., Levchik S. V.* // *J. Therm. Anal.* 1983. V. 27. P. 89–95.
14. *Coats A. V., Redfern J. P.* // *Nature.* 1964. V. 201. P. 68–69.
15. *Flynn J. H.* // *J. Therm. Anal.* 1983. V. 27. P. 95–102.
16. *Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M., Normand D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 90. P. 1909.
17. *Frisch M. J., Head-Gordon M., Pople J. A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 166. P. 275.
18. *Dewar M. J. S., Thiel W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 4899–4908.
19. *Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Виталий Э., Матулис Вацлав Э.* // *Журн. общ. химии.* 2001 (в печати).
20. *Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1992. V. 43. P. 813–826.
21. *Барат Л. И.* *Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ.* М., 1975.
22. *Katritzky A. R., Rees C. W., Scriven E. F. V.* *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II.* V. 4. Pergamon, 1996. P. 622–678.
23. *Jonassen H. R., Pankert T., Henry R. A.* // *Appl. Spectrosc.* 1967. V. 21. P. 89–91.
24. *Nelson J. H., Baglin F. G.* // *Spectrosc. Lett.* 1972. V. 5. P. 101–103.
25. *Бармин М. И., Караулова И. Б., Гребенкин А. Н. и др.* *Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы.* № 64хп–85|Деп. РЖХим. 1985. 11Б1376. Деп.
26. *Бармин М. И., Громова С. А., Касатикова Е. Л. и др.* // *Журн. орг. химии.* 1992. Т. 28. С. 1767–1768.
27. *Murphy D. B., Picard J. P.* // *J. Org. Chem.* 1954. V. 19. P. 1807–1809.
28. *Vocian W., Jazwinsky J. J., Kozminsky W. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1994. P. 1327–1331.
29. *Goljer L., Svetnik J., Hrusovsky J.* // *Monatsh. Chem.* 1983. V. 114. P. 65–69.
30. *Butler R. N.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* 1977. V. 21. P. 323–435.
31. *Henry R. A., Finnegan W. G., Lieber E. L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 88–93.
32. *Moderhack D., Goos K.-H., Preu L.* // *Chem. Ber.* 1990. Bd. 123. S. 1575–1577.
33. *Шурухин Ю. В., Ключев Н. А., Грандберг И. И.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 1985. № 6. С. 723–741.

34. *Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Ivashkevich O. A. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 215. P. 303–313.
35. *Ivashkevich O. A., Lesnikovich A. I., Printsev G. V. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1991. V. 183. P. 193–202.
36. *Wu J. Z., Chen J. M., Ito M. et al.* // *Kayaku Gakkaishi.* 1994. V. 55, № 5. P. 188–193.
37. *Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Balabanovich A. I. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 200. P. 427–441.
38. *Прокудин В. Г., Поплавский В. С., Островский В. А.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1996. № 9. С. 2216–2219.
39. *Burshtein K. Ya., Isaev A. N.* // *J. Mol. Struct. (Theochem).* 1985. V. 133. P. 263–267.
40. *Kurrer F., Douraghi-Zadeh K.* // *Chem. Rev.* 1967. V. 67. P. 107.
41. *Панкратов В. А., Чеснокова А. Е.* // *Успехи химии.* 1989. Т. 58, вып. 9. С. 1528–1548.
42. *Costa L., Camino G.* // *J. Therm. Anal.* 1988. V. 34. P. 423–428.
43. *Williams G. K., Palopoli S., Brill T. B.* // *Combustion and Flame.* 1994. V. 98, № 3. P. 197–204.
44. *Ивашкевич О. А., Левчик С. В., Гапоник П. Н., Красицкий В. А.* // *Докл. НАН Беларуси.* 1994. Т. 38, № 2. С. 59–62.
45. *Островский В. А., Ерусалимский Г. Б., Шербинин М. Б.* // *Журн. органич. химии.* 1995. Т. 31, вып. 9. С. 1422–1431.
46. *Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I.* // *Thermochim. Acta.* 1988. V. 128. P. 69–75.
47. *Vyazovkin S. V., Goryachko V. I., Lesnikovich A. I.* // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 197. P. 41–45.