



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



ИОС УрО РАН

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В КРИСТАЛЛАХ АЗОЛ- АННЕЛИРОВАННЫХ И 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4,5- ТЕТРАЗИНАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ

А.В. Станкевич^{1,2}, С.Г. Толщина¹, А.В. Коротина¹, Р.И. Ишметова¹, К.Д. Кожуркин¹, П.А. Слепухин¹, Г.Л. Русинов¹, В.Н. Чарушин¹

¹ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина,
Снежинск, Россия

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ |

XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ 2025

Докладчик: Станкевич Александр Васильевич

Ведущий научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИТФ

Снежинск, 19.05-23.05.2025

Мотивация и цель



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Полиазотсодержащие гетероциклические соединения представляют интерес как высокоэффективные энергетические материалы, не содержащие в составе токсичных металлов [1]. Преимуществами данных соединений являются высокая термическая стабильность за счет ароматического характера гетероциклических фрагментов, возможность получения материалов с высокой плотностью и высокими значениями теплоты образования. Производные [1,2,4,5]тетразина, наиболее насыщенного атомами азота азинового гетероцикла, рассматриваются как перспективные энергетические материалы, которые в будущем могут найти применение в различных областях при использовании энергии, образованной в результате химических превращений самоподдерживающегося разложения [2, 3].

Совместно с кинетикой химических реакций изучение механизмов реакций термораспада вещества позволяет определять:

1. Порядок химической реакции на каждой стадии разложения;
2. Химическую активность газовой фазы по отношению к конденсированной;
3. Локализацию химически активных центров в кристаллах;
4. Химический состав вещества;
5. Каталитические эффекты.

Цель – определение каталитических эффектов заместителей в кристаллах азол-аннелированных и 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинах при термическом разложении.

Этапы:

1. **Цель и задачи**
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

[1] Herweyer, D. Brusso, J. L. Murugesu, M. //New Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 45, №. 23. – P. 10150-10159.

[2] Fershtat, L. L. //FirePhysChem. – 2023. – Vol. 3, №. 1. – P. 78-87.

[3] Wang, G. et al. //Chemistry–An Asian Journal. – 2018. – Vol. 13, №. 23. – P. 3718-3722

Задачи и методы решения.



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Задачи

1. Проведение экспериментов термического разложения совмещёнными методами ДТА-ТГА-ИК;
2. Предварительная обработка экспериментальных данных определение термостойкости;
3. Построение моделей кинетики термораспада и оценка механизмов реакций различными методами;
4. Сравнительный анализ результатов, полученных различными методами.

Этапы:

1. **Цель и задачи**
2. **Выбор методов измерения**
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Методы определения механизмов реакций термораспада (изотермические, изоконверсионные). Контрольные маркеры.

1. **Дериватография (ТГА-ДТА);**
2. Манометрические (МП - давление газовой фазы над образцом);
3. Терморентгенографические (монокристалл-порошок-изделие) ;
4. Спектральные (КР, ИК-спектрография, диэлектрическая спектроскопия, терагерцовая и другие) + In-situ микротомография;
5. **Совмещённые (ТГА-ДТА-ДСК-МП-РД-ЛД-ГХ-МС-ИК-Раман).**

Методы обработки данных

1. Интегральные (FWO, KAS, Coats-Redfern, Avrami-Erofeev, Sestak-Berggren, etc.);
2. Дифференциальные (Kissinger, Friedman, etc.);
3. Полнопрофильный анализ данных ДТА, ТГА, МС, РИ, КР, ИК,... с циклом квантово-химического моделирования.

Известные работы в области кинетики и механизмов реакций термораспада полиазотсодержащих веществ



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

- Stankevich, A.V. Tolshchina, S.G. Korotina A.V. et al. // Energetic Materials Frontiers 6 (2025) 74– 83.
- Stankevich, A.V. Tolshchina, S.G. Korotina A.V. et al. Mechanism, Kinetics and Thermodynamics of Decomposition for High Energy Derivatives of [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine // Molecules 27 (2022) 6966.
- Sinditskii, V.P. Burzhava, A.V. Usuntsinova, A.V. et al. Increasing the burning rate through energetic compound tuning: Hybrids of the furazan and [1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine ring systems // Combust. Flame 213 (2020) 343–356.
- Франк-Каменецкий, Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 407 с.
- J. Sestak, Thermal Analysis. Part D: Thermophysical Properties of Solids: their Measurements and Theoretical Thermal Analysis, Elsevier, New York, 1984.
- S. Vyazovkin, The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, in: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.), Recent Advances, Techniques and Applications, vol. 5, Elsevier, 2008, p. 503.
- Vyazovkin S., Burnham A., Criado J., Pérez-Maqueda L., Popescu C., Sbirrazzuoli N., 2011, Thermochim. Acta. 520, 1-19.
- J. Sestak, Science of Heat and Thermophysical Studies. A Generalized Approach to Thermal Analysis, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- J.M. Criado, A. Ortega, Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method, J. Non-Cryst. Solids 87 (1986) 302–311.
- T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.) 16 (1971) 22–31.
- J.H. Flynn, L.A. Wall, General treatment of the thermogravimetry of polymers, J. Res. Nat. Bur. Standards, Part A 70 (1966) 487.
- H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, J. Polym. Sci., Part C 6 (1964) 183–195.

Более 3000 работ по кинетике и механизмам реакций термораспада различных соединений.
Полиазотсодержащие гетероциклические соединения более 100 работ.

Этапы:

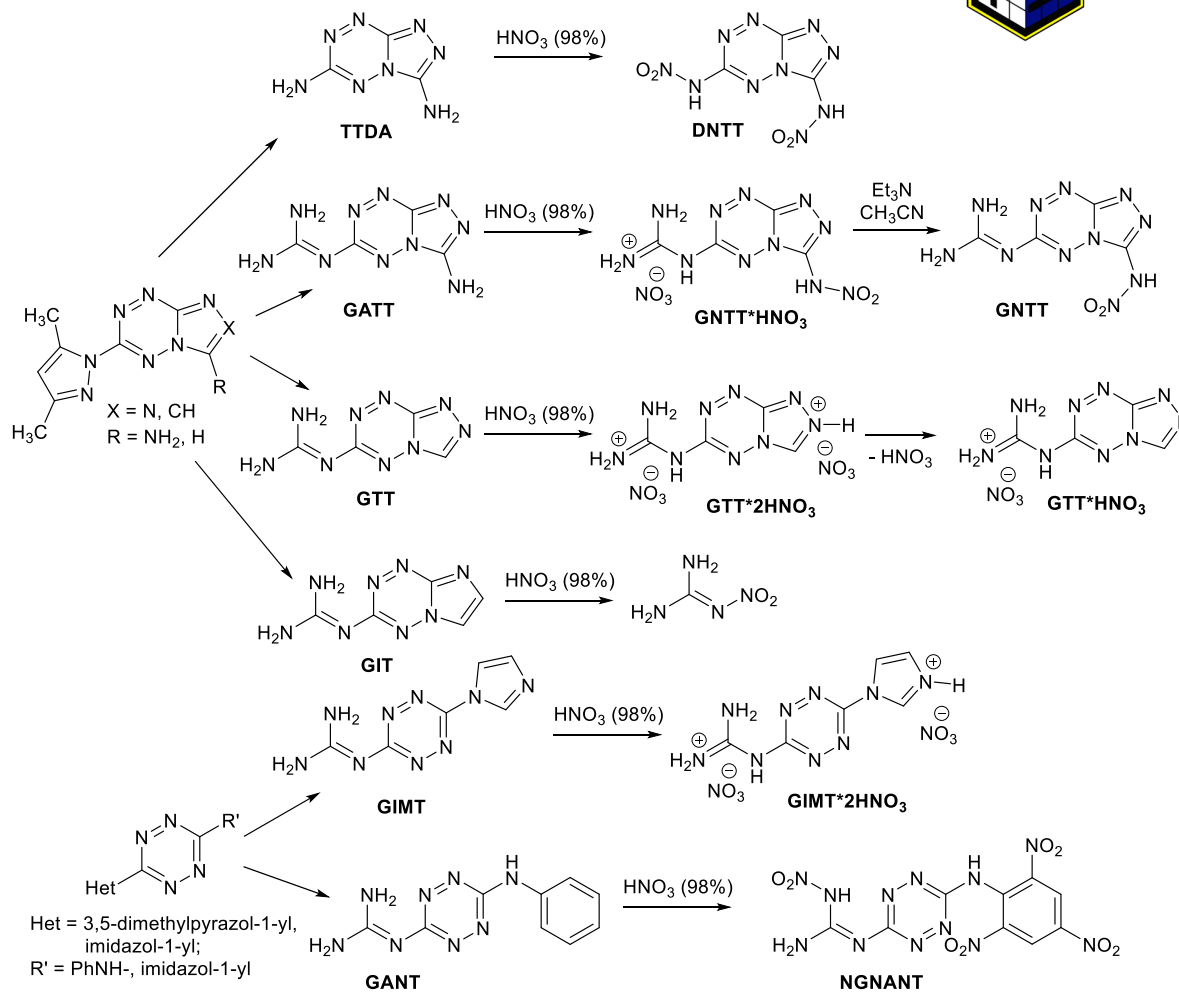
1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Синтез и общая характеристика веществ



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

№	Шифр	Название	Физическое состояние	Ссылка на способ получения (для описанных соединений)
1	TTDA	[1,2,4]Триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-3,6-диамин	Ультрадисперсный порошок тёмно-фиолетового цвета	[1]
2	DNTT	3,6-Динитроамино[1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин	Ультрадисперсный порошок красно-оранжевого цвета	[1]
3	GATT	3-Амино-6-гуанидино[1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин	Порошок оранжевого цвета	[2]
4	GNTT•HNO ₃	6-Гуанидино-3-нитроамино[1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин нитрат	Порошок коричнево-оранжевого цвета	Данная работа
5	GNTT	6-Гуанидино-3-нитроамино[1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин	Порошок тёмно-коричневого цвета	Данная работа
6	GTT	6-Гуанидино[1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин	Порошок оранжевого цвета	[2]
7	GTT•2HNO ₃	6- Гуанидино [1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин динитрат	Кристаллы желтого цвета, неустойчивые на воздухе, легко разрушающиеся с выделением HNO ₃	Данная работа
8	GTT•HNO ₃	6-Гуанидино[1,2,4] триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин нитрат	Порошок желтого цвета	Данная работа
9	GIT	3- Гуанидиноимидазо[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин	Порошок желто-оранжевого цвета	[2]
10	GIMT	3-Гуанидино-6-имидазол-1-ил-1,2,4,5-тетразин	Порошок оранжевого цвета	[3]
11	GIMT•2HNO ₃	3-Гуанидино-6-имидазол-1-ил-1,2,4,5-тетразин динитрат	Порошок оранжевого цвета	Данная работа
12	GANT	3-Гуанидино-6-фениламино-1,2,4,5-тетразин	Порошок тёмно-красного цвета	[3]
13	NGNANT	3-(2-Нитрогуанидино)-6-[(2,4,6-тринитрофенил)амино]-1,2,4,5-тетразин	Мелкий порошок, содержащий кристаллы чёрного и тёмно-фиолетового цвета	[3]



Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

[1] Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 20. – С. 6966.

10.3390/molecules27206966.

[2] Russian Chemical Bulletin. – 2018. – Т. 67. – С. 2079-2087.

10.1007/s11172-018-2332-z

[3] Russian Chemical Bulletin. – 2023. – Т. 72. – №. 12. – С. 2965-2973.

10.1007/s11172-023-4107-4

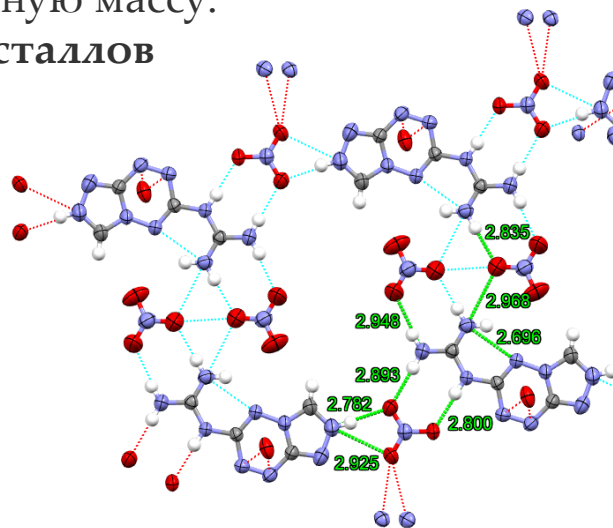
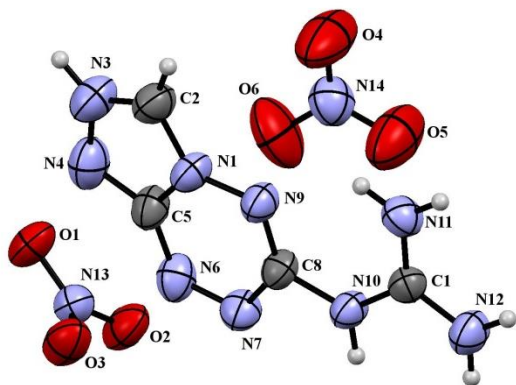
Синтез и общая характеристика веществ



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Учитывая, что большинство химических веществ имеет пределы термической стабильности был синтезирован ряд химических соединений производных 1,2,4,5тетразина с целью понимания устойчивости ядра и каталитического эффекта заместителей при разложении. Наибольший интерес представляют нитросодержащие соединения, поскольку каталитическая активность образованных в результате разложения ионов будет более активно взаимодействовать с ядром 1,2,4,5 тетразина. Предполагается, что это позволит оценить его химическую стойкость к различным видам радикального распада полиазотсодержащих соединений, а также выработать более безопасные стратегии синтеза нитросодержащих производных 1,2,4,5тетразина путём компенсационного введения небольшого количества ингибиторов – «ловушек радикалов» в реакционную массу.

Пример строения кристаллов



Таким образом, кристаллическая структура нитратов стабилизирована упорядоченными межмолекулярными водородными связями.

Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. **Изготовление образцов**
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Расчётные свойства



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Образец	ρ_{mc} [г/см³]	D [м/с]	P [ГПа]	SF
TTDA	1.592	7040	20.8	134
GATT	1.567	7230	22.9	121
GTT	1.573	6810	18.2	108
GIT	1.561	5480	9.8	108
GANT	1.542	6950	19.5	99
GIMT	1.568	6420	17.3	101
GNTT	1.618	7440	24.8	49
GTT•HNO ₃	1.551	7310	21.2	48
GIMT•2HNO ₃	1.584	7210	20.3	48
GNTT•HNO ₃	1.622	7480	24.3	43
NGNANT	1.824	8170	34.3	28
DNTT	1.914	9290	42.4	9

Наименование	Брутто Формула	MM [Дальтон]	$\Delta_f H_{SE}$ [кДж/моль]	V_{calc} [м³/кг]	Z_{calc}	ОБ _{CO2} [%]	КК
TTDA	C ₃ H ₄ N ₈	152.12	565.1	0.814	0.158	-84.14	
GATT	C ₄ H ₆ N ₁₀	194.16	643.2	0.829	0.155	-90.65	
GTT	C ₄ H ₅ N ₉	179.15	652.5	0.795	0.184	-93.78	
GIT	C ₅ H ₆ N ₈	178.16	558.5	0.765	0.236	-116.75	
GANT	C ₉ H ₁₀ N ₈	230.24	683.2	0.700	0.339	-159.84	
GIMT	C ₆ H ₇ N ₉	205.19	725.9	0.755	0.249	-120.87	
GNTT	(C ₄ H ₅ N ₁₁ O ₂ •1,5H ₂ O)	(239.16)	(700.6)	0.861	0.154	-51.09	0.29
	C ₄ H ₈ N ₁₁ O _{3.5}	266.18	365.3				
GTT•HNO ₃	(C ₄ H ₅ N ₉ •HNO ₃)	(179.15)	(652.5)	0.819	0.177	-52.86	0.27
	C ₄ H ₆ N ₁₀ O ₃	242.16	518.3				
GIMT•2HNO ₃	(C ₆ H ₇ N ₉ •2HNO ₃)	(205.19)	(725.9)	0.804	0.180	-50.72	0.36
	C ₆ H ₉ N ₁₁ O ₆	331.21	457.3				
GNTT•HNO ₃	(C ₄ H ₅ N ₁₁ O ₂ •HNO ₃ •2H ₂ O)	(239.16)	(700.6)	0.879	0.097	-28.39	0.54
	C ₄ H ₁₀ N ₁₂ O ₇	338.20	454.6				
NGNANT	C ₉ H ₆ N ₁₂ O ₈	410.22	896.7	0.695	0.189	-50.70	0.38
DNTT	(C ₃ H ₂ N ₁₀ O ₄ •0.5H ₂ O)	(242.11)	(716.3)	0.789	0.071	-19.11	0.60
	C ₃ H ₃ N ₁₀ O _{4.5}	251.12	604.6				

Этапы:

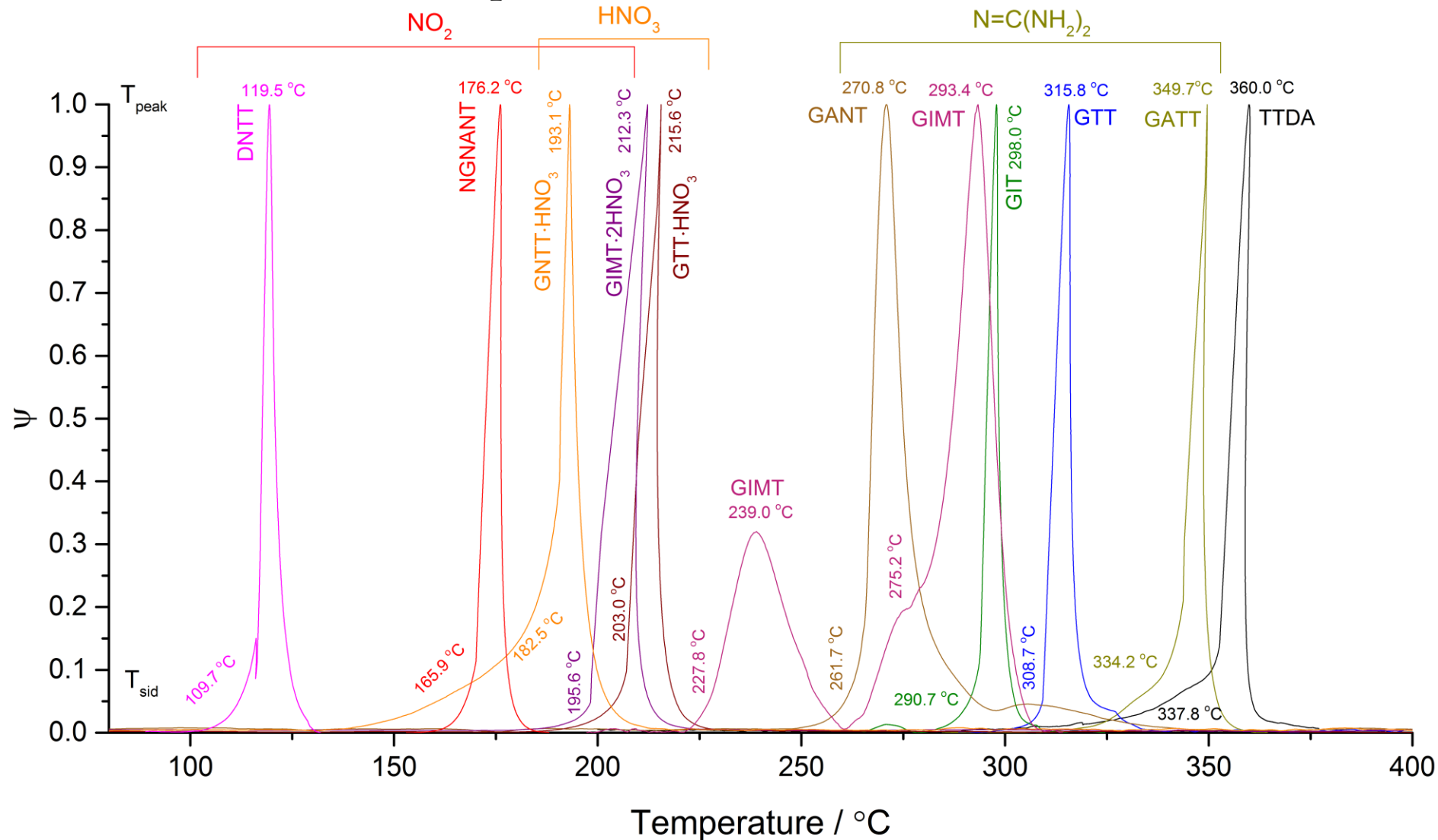
1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. **Расчёт свойств**
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Таким образом, предположительно нитросодержащие вещества имеют наибольшую плотность, мощность и чувствительность.

Определение температурно-временной зависимости контрольных маркеров (Интенсивность термического воздействия $0,07 \text{ с}^{-1}$)



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



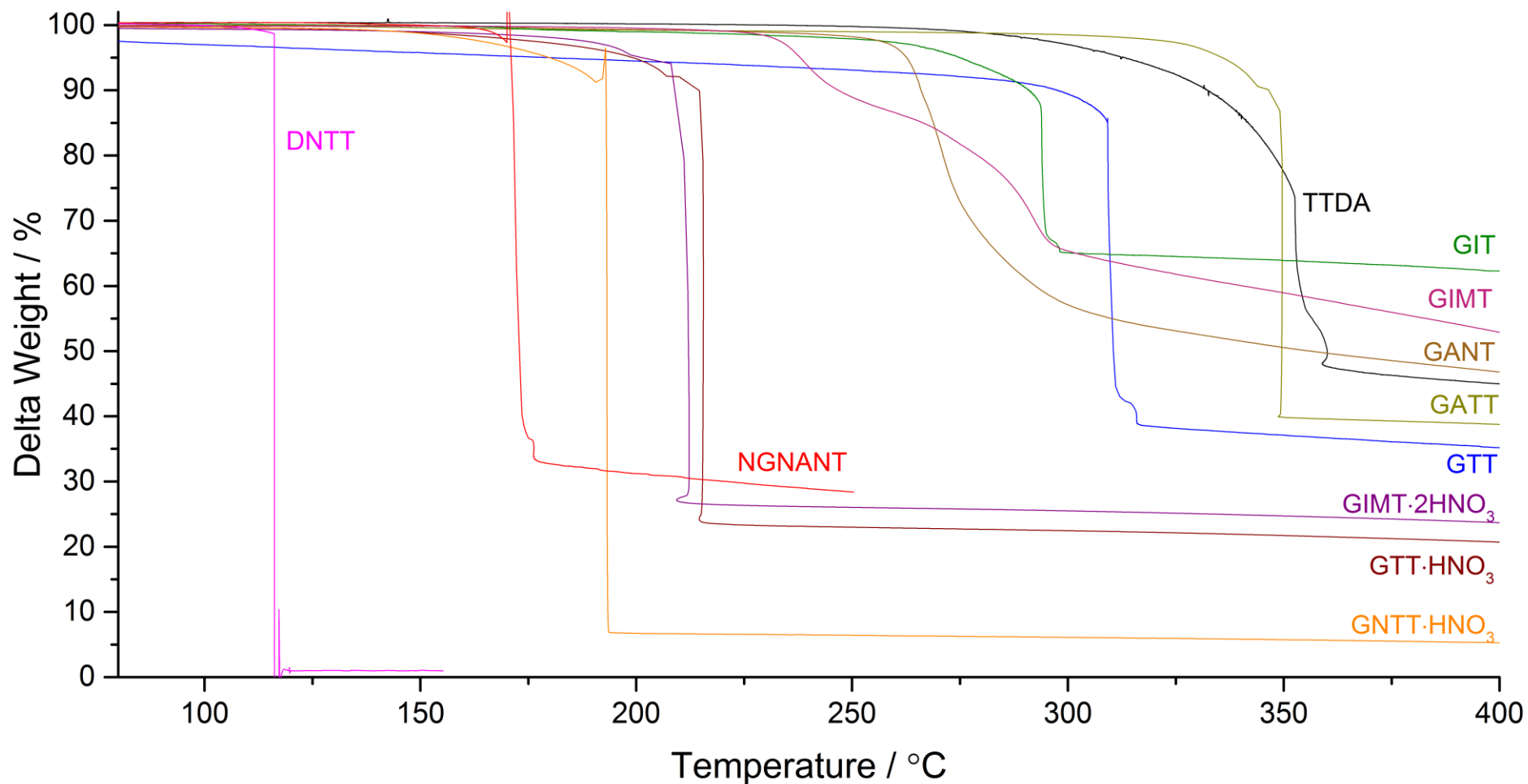
Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. **Измерение и построение зависимости маркеров от температуры**
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Определение температурно-временной зависимости контрольных маркеров (Интенсивность термического воздействия $0,07 \text{ c}^{-1}$)



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. **Измерение и построение зависимости маркеров от температуры**
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Бескислородные соединения имеют много конденсированных продуктов ТР.

Кинетика медленного термического разложения

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^l k_i(T) f_i(\alpha) r_i(P) \quad k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p \quad r(P) = P^n = 1 - \frac{P_i}{P_e}$$

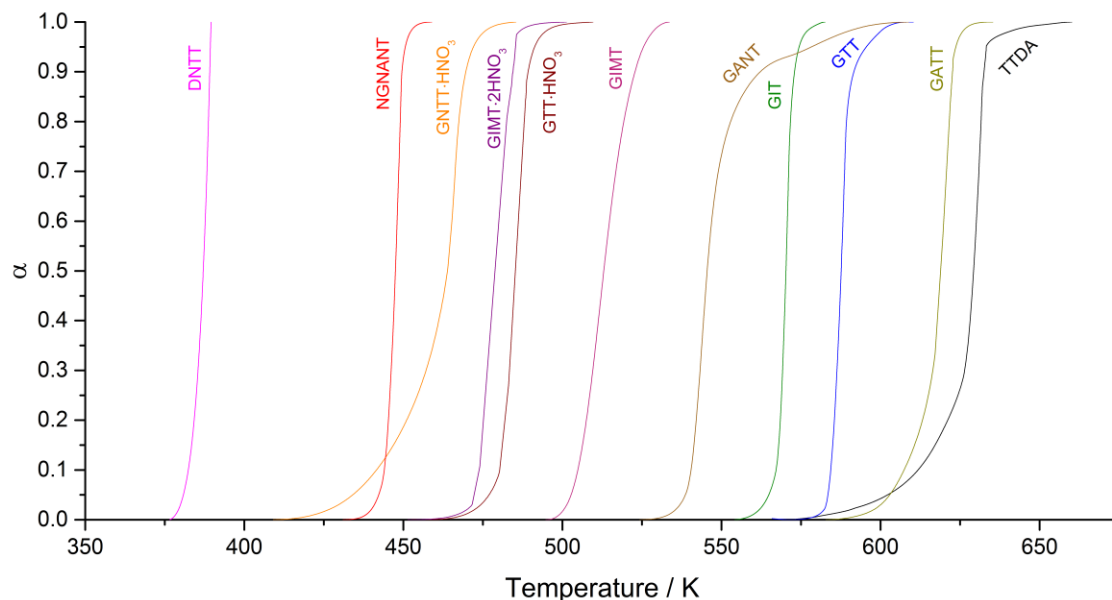


РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Наименование метода	Формула	Источник
Ordinary-integral (OI)	$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln[(AR/\beta E)(1-2RT/E)] - E/RT$	[1-3]
Agrawal	$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln\{(AR/\beta E)[1-2(RT/E)]/[1-5(RT/E)^2]\} - E/RT$	[1-3]
Mac Callum–Tanner	$\lg[G(\alpha)] = \lg(AE/\beta R) - 0.4828E^{0.4357} - (0.449 + 0.217E)/0.001T$ (E(ккал/моль))	[1-3]
Satava–Sestak	$\lg[G(\alpha)] = \lg(A_s E_s/\beta R) - 2.315 - 0.4567E_s/RT$	[2, 3]
CR (Coats-Redfern)	$\log\left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\right] - \frac{E}{2.303RT}$	[4, 5]
	$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \log\left[\frac{AR}{\beta E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\right] - \frac{E}{2.303RT}$	

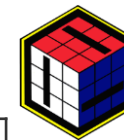
Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. **Преобразование и обработка данных**
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении



1. Brown, M.E. Gallagher, P.K. Handbook of thermal analysis and calorimetry, Elsevier, Amsterdam, 2008.
2. Šesták, J. Science of heat and thermophysical studies: a generalized approach to thermal analysis, 1st ed, Elsevier, Amsterdam, 2005.
3. Šesták, J. Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis, Elsevier, Amsterdam ; New York, 1984.
4. Coats, A. Redfern, J. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*. 1964; 201: 68-69
5. Vyazovkin, S. Burnham, A. Criado, J. Pérez-Maqueda, L. Popescu, C. Sbirrazzuoli, N. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data, *Thermochim. Acta*, 2011, 520, 1-19.

Кинетика медленного термического разложения



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Наименование	Константа скорости	Кинетическое уравнение
TTDA	$k(T) = 10^{27.55} \exp\left(\frac{-352000}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{28.03} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-4.24 \times 10^4 / T}$
GATT	$k(T) = 10^{25.53} \exp\left(\frac{-323100}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{26.01} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-3.89 \times 10^4 / T}$
GTT	$k(T) = 10^{27.37} \exp\left(\frac{-326600}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{28.07} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{4/5} \exp^{-3.93 \times 10^4 / T}$
GIT	$k(T) = 10^{28.48} \exp\left(\frac{-328600}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{29.18} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{4/5} \exp^{-3.95 \times 10^4 / T}$
GANT	$k(T) = 10^{25.64} \exp\left(\frac{-285800}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{26.34} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/5} \exp^{-3.44 \times 10^4 / T}$
GIMT (I-III)	$k(T) = 10^{20.65} \exp\left(\frac{-219800}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{21.25} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-2.64 \times 10^4 / T}$
	$k(T) = 10^{24.01} \exp\left(\frac{-269200}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{24.61} \alpha^{2/3} \exp^{-3.24 \times 10^4 / T}$
	$k(T) = 10^{26.02} \exp\left(\frac{-300600}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{26.62} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-3.62 \times 10^4 / T}$
GTT•HNO ₃	$k(T) = 10^{20.63} \exp\left(\frac{-209100}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{21.10} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-2.52 \times 10^4 / T}$
GIMT•2HNO ₃	$k(T) = 10^{19.38} \exp\left(\frac{-194600}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{19.85} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-2.34 \times 10^4 / T}$
GNTT•HNO ₃	$k(T) = 10^{19.45} \exp\left(\frac{-191000}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{19.93} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{2/3} \exp^{-2.30 \times 10^4 / T}$
NGNANT	$k(T) = 10^{18.47} \exp\left(\frac{-173900}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{19.08} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{3/4} \exp^{-2.09 \times 10^4 / T}$
DNTT (I-II)	$k(T) = 10^{13.33} \exp\left(\frac{-112800}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{13.94} \alpha^{3/4} \exp^{-1.36 \times 10^4 / T}$
	$k(T) = 10^{15.31} \exp\left(\frac{-120500}{RT}\right)$	$\frac{d\alpha}{dt} = 10^{16.09} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{5/6} \exp^{-1.45 \times 10^4 / T}$

Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. **Определение кинетики и механизмов реакций**
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Каталитический эффект найденный для процессов разложения производных тетразина



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ

Группа	Name	Структурный фрагмент-катализатор разложения	Каталитический эффект	
			%	кДж/моль
I азолотетразин	TTDA		100.0	
	GIT	$C_{getz} (N-C-N_2H_4)$	106.4	23.4
	GTT	$H_{getz} (N-C-N_2H_4)$	107.2	25.4
	GATT	$(N-C-N_2H_4)$	108.2	28.9
	$GTT \cdot HNO_3$	$(N-C-N_2H_4)^+ / NO_3^-$	140.6	142.9
	$GNTT \cdot HNO_3$	$(N-NO_2), (N-C-N_2H_4)^+ / NO_3^-$	145.7	161.0
	DNTT	$2x (N-NO_2)$	166.4	231.5
II 3-замещенный тетразин 6- фениламино	GANT	$(N-C-N_2H_4)$	100.0	
	NGNANT	$3x (C-NO_2), (N-NO_2)$	139.2	111.9
II 3-замещенный тетразин 6- имидазол	GIMT	$(N-C-N_2H_4)$	100.0	
	$GIMT \cdot 2HNO_3$	$2x (NO_3)^-$	111.5	25.2

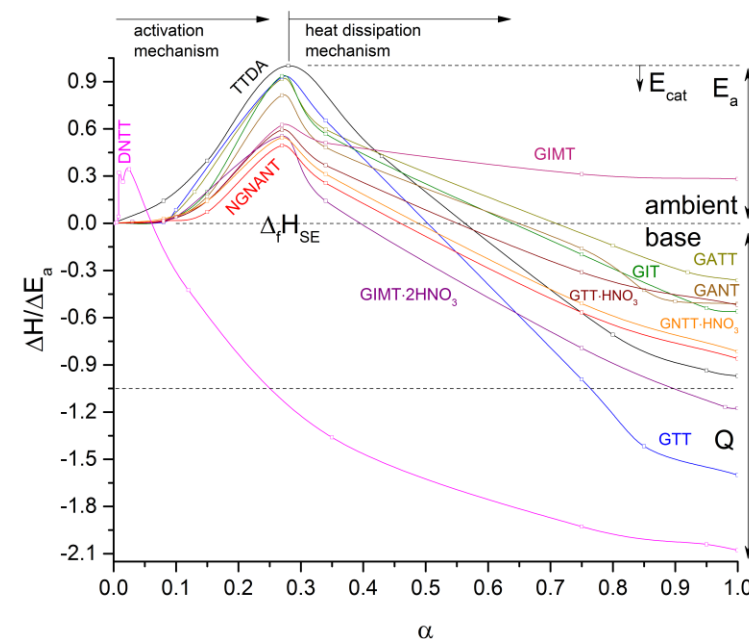
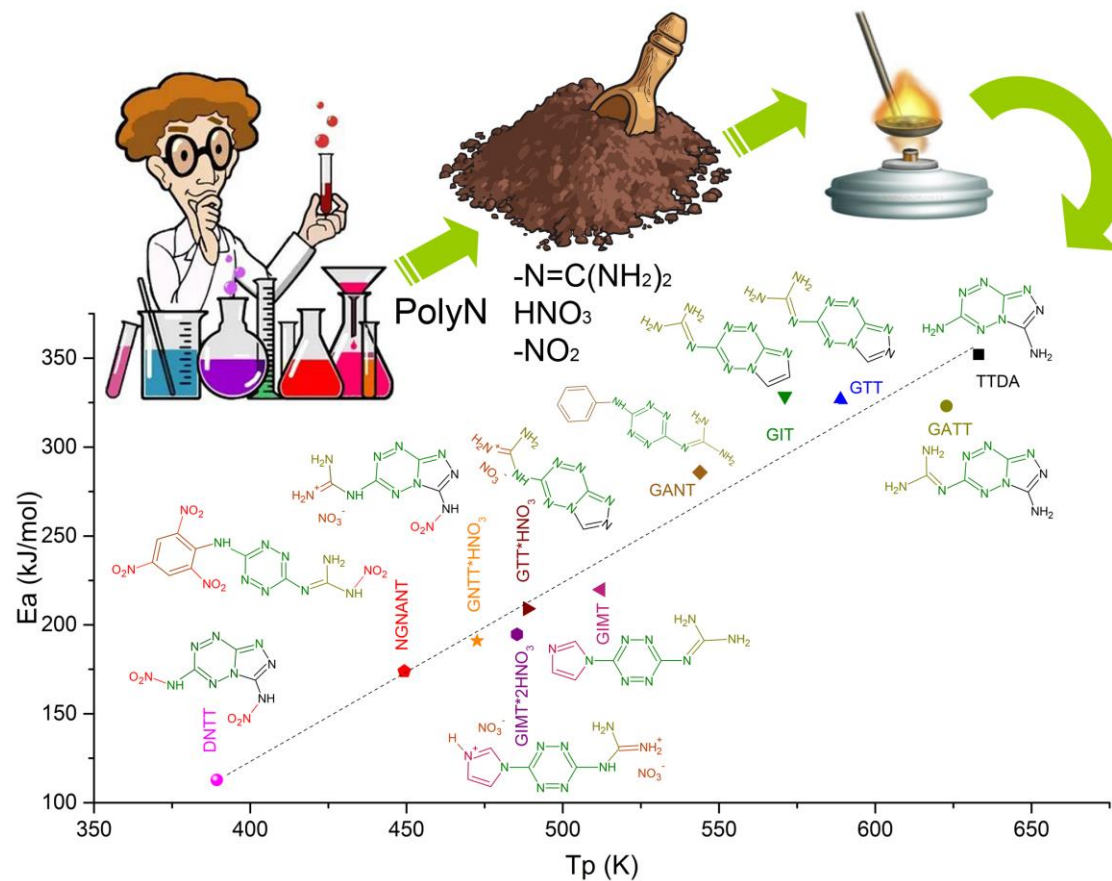
Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении

Каталитический эффект найденный для процессов разложения производных тетразина



РФЯЦ-ВНИИТФ
РОСАТОМ



Этапы:

1. Цель и задачи
2. Выбор методов измерения
3. Анализ известных данных
4. Изготовление образцов
5. Расчёт свойств
6. Измерение и построение зависимости маркеров от температуры
7. Преобразование и обработка данных
8. Определение кинетики и механизмов реакций
9. Сравнительный анализ и оценка каталитических эффектов при термическом разложении



Заключение

В данной работе* представлен синтез молекулярных и молекулярно-ионных производных азоло[1,2,4,5]тетразина и 1,2,4,5-тетразина, содержащих аминные и гуанидиновые фрагменты. Проведены экспериментально-расчётные исследования вклада различных заместителей - гуанидиновых, нитроаминовых, тринитробензольных, а также нитрат ионов в термическую стабильность, энергию активации и механизм реагирования на внешнее термическое воздействие. Термостойкость соединений оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и рассчитывали их энергетические характеристики. Выполнен расчёт кинетических параметров для основной стадии термического разложения. Показана высокая термическая устойчивость соединений с амино-группами и низкая для нитратов и N-нитропроизводных. Энергия активации в рассматриваемом ряду соединений изменяется от 352 до 121 кДж/моль, порядок реакции от 3 до 6. Каталитический эффект разложения базового структурного фрагмента для вводимых заместителей меняется от 30 до 230 кДж/моль (таблица 1).

Проведённые исследования показывают прямую взаимосвязь термостойкости, энергии активации термического разложения, кислородного коэффициента со строением молекулярных кристаллов и молекул аннелированных и 3,6-замещенных производных тетразина. Установлено, что нитросодержащие производные имеют наименьшее значение энергии активации от 110 до 170 кДж/моль и являются высокоопасными химическими соединениями. Каталитический эффект по отношению к базовому фрагменту более 160 кДж/моль. Соединения, содержащие в объёме элементарной кристаллической ячейки фрагменты ионов $(\text{NO}_3)^-$ катализируют процесс разложения основного фрагмента на величину от 130 до 170 кДж/моль в зависимости от локализации, ориентировки нитрат иона, и плотности упаковки.

- Stankevich, A.V. Tolshchina, S.G. Korotina A.V. et al. // Energetic Materials Frontiers 6 (2025) 74– 83.
doi.org/10.1016/j.enmf.2025.02.004

Благодарности

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (соглашение №24-13-00420, дата 06.05.2024).

Спасибо за внимание!

Станкевич А.В.

stankevich@ios.uran.ru

vniitf@vniitf.ru

19.05-23.05.2025

