

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ АНИОНОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ СОЛЕЙ 3-НИТРО-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А. В. Станкевич^{1,2}, Д. С. Ячевский¹, В. И. Филякова¹, Г. Л. Русинов¹, И. В. Чемагина²

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

²ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина», Снежинск, Россия

К высокоэнергетическим соединениям, которые находят применение в различных составах взрывчатых веществ для оборонных технологий в ряде стран, относят 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-он (НТО) [1, 2]. Данное вещество имеет высокие значения теплоты образования, плотности и низкую чувствительность к внешним воздействиям [2]. В то же время, НТО обладает недостатками, которые препятствуют его широкому применению, такими как пониженный уровень энергетических характеристик (87% от гексогена) и химической стойкости, в частности повышенный уровень кислотности самого соединения и растворов на его основе. Из-за низкого $pK_a = 3,67$ [2] в процессе хранения и переработки НТО могут образовываться металлсодержащие соли НТО, которые относятся к высокому классу опасности 1.1А [3]. Кроме того, каталитическое действие воды на НТО при хранении и транспортировке было показано авторами работы [4] теоретическими методами квантовой химии. Один из путей увеличения химической стабильности НТО, с возможным увеличением скорости его взрывчатого превращения, является создание солей, содержащих в объеме элементарной ячейки (ЭЯ) кристаллического твердого тела два и более иона, различных по строению и не содержащих ионов металлов и воды. Таким образом, низкий уровень pH в целом не мешает применению НТО и даже позволяет создавать более энергоемкие соли, ион-молекулярные комплексы и со-кристаллы [3, 5].

В данной работе с помощью совокупности методов порошковой рентгеновской дифракции, элементного анализа, Рамановской и ИК-Фурье спектроскопии исследованы структуры солей 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-она (НТО) с аммиаком, гидразином и гидроксиламином. Впервые полученные данные Рамановских спектров солей НТО **2a-c** (схема 1) целесообразно использовать для экспресс-оценки химического состава веществ на основе НТО, а также составления фоновых спектров. Анализ структурных фрагментов солей **2a-c** позволил выявить взаимосвязи между термической стабильностью и химической активностью. Совмещенными методами термического анализа, ИК-Фурье спектроскопии и масс-спектрометрии установлены механизмы активации и разложения солей НТО **2a-c**. Получены значения каталитических эффектов анионов в кристаллах солей НТО (табл. 1).

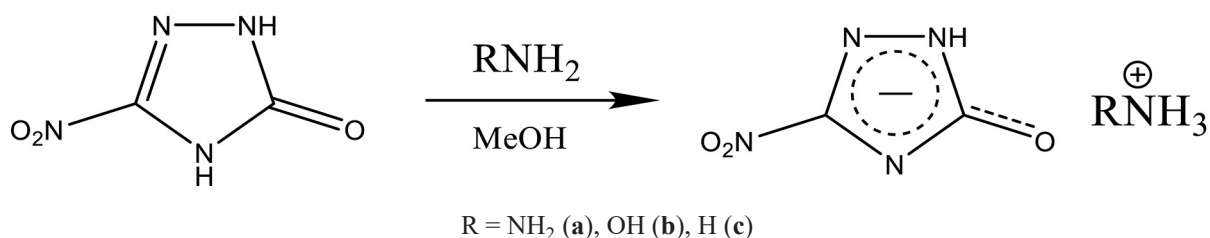


Схема 1. Синтез образцов солей НТО

Таблица 1

Каталитические эффекты найденные для процессов термического разложения солей НТО **2a-c** относительно НТО **1**

Наименование	Структурный фрагмент-катализатор разложения кристалла	Каталитический эффект	
		%	кДж/моль
HNTO 2a	⁺ NH ₃ NH ₂	139,0	136,1
HANTO 2b	⁺ NH ₃ OH	144,6	155,6
ANTO 2c	H ₂ O, ⁺ [H ₄ N]	158,4	203,7

Показано, что при термическом воздействии соли НТО **2a-c** претерпевают перестроение кристаллических структур и постепенно, в несколько стадий, разлагаются с выделением слабосвязанных в решетке соединений. Характер разложения солей **2a-c** зависит от скорости термического воздействия. Соль 3-нитро-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-он аммония моногидрат (АНТО, **2c**) при медленном термическом воздействии со скоростями не более $0,25\text{ c}^{-1}$ разлагается с образованием исходного НТО **1**. При более высоких скоростях воздействия наблюдаются каталитические эффекты ионов аммония на процесс разложения НТО. Соль 3-нитро-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-он гидроксил-аммония (НАНТО, **2b**) разлагается с выделением гидроксиламина, который является катализатором процесса разложения НТО. Соль 3-нитро-5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-он гидразиния (ННТО, **2a**) является термически стабильной на уровне гексогена, обладает схожей плотностью и чувствительностью к механическим воздействиям, но при этом имеет большее значение скорости детонации. Процессы завершаются разложением НТО, конечными продуктами которого являются азот и вода. Установлено, что устойчивость НТО к термическим воздействиям придает его кристаллическая структура, а не молекулярное строение.

Благодарности

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

Литература

1. **Oxley, J. C.** Thermal stability studies comparing IMX -101 (dinitroanisole/nitroguanidine/NTO) to analogous formulations containing dinitrotoluene [Text] / J. C. Oxley, J. L. Smith, M. A. Donnelly et al. // Propellants, Explos Pyrotech. – 2016. – Vol. 41, No. 1. – P. 98–113.
 2. **Lee, Kien-Yin** Chapman & Michael D. Cobura 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive [Text] / Lee Kien-Yin, B. Lonnie // Journal of Energetic Materials. – 1987 – Vol. 5, No. 1 – P. 27–33.
 3. **Singh, G.** Studies on energetic compounds. Part 32: crystal structure, thermolysis and applications of NTO and its salts. Journal of molecular structure [Text] / G. Singh, S. P. Felix. – 2003. – Vol. 649, No. 1–2. – P. 71–83.
 4. **Wei, R.** Water molecules can significantly increase the explosive sensitivity of Nitrotriazolone (NTO) in storage and transport [Text] / R. Wei, Z. Fei, M. Yoosefian // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 336. – P. 116372.
 5. **Zhang, M.** Promising hydrazinium 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one and its analogs [Text] / M. Zhang, C. Li, H. Gao et al. // J Mater Sci. – 2016. – Vol. 51. – P. 10849–10862.
-