

Научная статья

УДК 535.372; 547.792

DOI 10.25205/2541-9447-2025-20-1-67-74

**Фотофизическая активность продуктов  
медленного термического разложения  
3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-она (НТО)**

**Александр Васильевич Станкевич<sup>1</sup>, Данил Станиславович Ячевский<sup>2</sup>  
Геннадий Леонидович Русинов<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН  
Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической  
физики им. акад. Е. И. Забабахина  
Снежинск, Россия

<sup>1</sup> stankevich@ios.uran.ru, vniitf@vniitf.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8294-3608>

<sup>2</sup> yad@ios.uran.ru

<sup>3</sup> rusinov@ios.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8567-9435>

*Аннотация*

В данной работе приведены результаты исследования фотофизической активности продуктов медленного термического разложения энергетического материала 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-она (НТО). Показаны спектральные свойства, цветовая палитра и фотолюминесценция продуктов разложения НТО. Установлено, что при увеличении длины волны облучения от 400 до 700 нм увеличивается выход фотонов с меньшей энергией.

*Ключевые слова*

фотофизическая активность, цветовая палитра, фотолюминесценция, 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-он (НТО), продукты разложения

*Финансирование*

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №24-13-00420, 06.05.2024).

*Для цитирования*

Станкевич А. В., Ячевский Д. С., Русинов Г. Л. Фотофизическая активность продуктов медленного термического разложения 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-она (НТО) // Сибирский физический журнал. 2025. Т. 20, № 1. С. 67–74. DOI 10.25205/2541-9447-2025-20-1-67-74

# Photophysical Activity for Products of Slow Thermal Decomposition of 3-nitro-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one (NTO)

Alexandr V. Stankevich<sup>1</sup>, Danil S. Yachevskii<sup>2</sup>,  
Gennady L. Rusinov<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch, Russian Academy of Sciences  
Ekaterinburg, Russian Federation

<sup>1</sup> Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russia Research Institute of Technical Physics  
Russian Federation

<sup>1</sup> stankevich@ios.uran.ru, vniitf@vniitf.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8294-3608>

<sup>2</sup> yad@ios.uran.ru

<sup>3</sup> rusinov@ios.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8567-9435>

## Abstract

This paper presents the results of a study of the photophysical activity for products of slow thermal decomposition of energetic material 3-nitro-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one (NTO). The spectral properties, color palette, and photoluminescence of NTO decomposition products are shown. It has been found that with an increase in the irradiation wavelength from 400 to 700 nm, the output of photons with lower energy increases.

## Keywords

photophysical activity, color palette, photoluminescence, 3-nitro-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), decomposition products

## Acknowledgements

This study was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (agreement No. 24-13-00420 dated 06.05.2024).

## For citation

Stankevich A.V., Yachevskii D.S., Rusinov G.L. Photophysical activity for products of slow thermal decomposition of 3-nitro-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one (NTO). *Siberian Journal of Physics*, 2025, vol. 20, no. 1, p. 67–74. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2025-20-1-67-74

## Постановка задачи, мотивация

В настоящее время наиболее изученными фотокатализаторами являются металлосодержащие матричные композиты на основе углеродных материалов – носителей, содержащих оксиды металлов: TiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO [1–3] и металлы платиновой группы: Ni, Pt, Pd [4; 5]. Они используются в органическом синтезе при переработке полезных ископаемых [6; 7], при разложении воды [8; 9], восстановлении диоксида углерода [10] и в качестве компонентов технических устройств. Однако данные структуры имеют высокую стоимость из-за использования редкоземельных и драгоценных металлов платиновой группы, а металлоксидные композиты имеют узкую спектральную область активности в диапазоне от 230 до 450 нм. Кроме описанных материалов, многие органические вещества, полученные из относительно дешевого сырья, также обладают фотоактивностью [11; 12]. Например, фотофизическая активность нитрида углерода [13] – продукта медленного термического разложения (МТР) меламин – позволяет использовать его в качестве основы для фотокатализаторов [14; 15].

Подобным образом продукты разложения органических полиазотсодержащих энергетических материалов (ЭМ) представляют научно-практический интерес в различных областях химической инженерии и медицины [16]. Кроме того, продуктами детонации некоторых ЭМ являются нанодисперсные алмазы и углерод в виде сажи [17; 18], которые могут содержать атомы азота и связи типа C...N, а также способны проявлять фотофизическую активность.

Одним из определяющих факторов фотоактивности вещества является его строение, т. е. элементный состав и тип химических связей между элементами. В свою очередь, строение вещества определяется прекурсорами его синтеза и механизмами химических реакций, которые формируют связи между атомами. Принимая данные факты во внимание, можно попытаться

за счет изменения механизма химических реакций термораспада влиять на фотоактивность продуктов.

В данной работе предпринята попытка получения углеродно-нитридных материалов (УНМ) с высокой фотофизической активностью, увеличивающейся по мере уменьшения частотных характеристик электромагнитного излучения (ЭМИ) источника воздействия. В качестве прекурсора синтеза УНМ выбран 3-нитро-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5-он (НТО), позволяющий за счет изменения условий термического разложения регулировать строение и, соответственно, свойства получаемого фотоактивного материала. При этом НТО является относительно недорогим и доступным продуктом.

### Изготовление и характеристика образцов

НТО был получен по методике [19]. Синтез фотоактивных веществ проводился в азотсодержащей атмосфере при термическом воздействии на НТО до точки окончания экзотермических превращений согласно данным ДСК-анализа [19] (рис. 1). О предположительном строении конденсированных продуктов термического разложения НТО сообщалось в работе [20]. Однако анализа строения продуктов разложения в работе не показано. Отсутствуют данные об элементном составе, спектральных свойствах: энергии колебательных состояний и электронное строение.

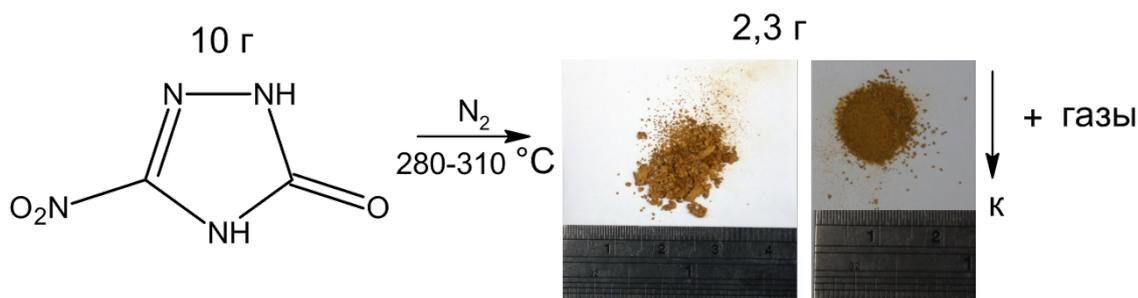


Рис. 1. Изготовление фотоактивных веществ из НТО  
Fig. 1. Production of photoactive substances from NTO

Мы полагаем, что механизм разложения может изменяться в зависимости от интенсивности инициирования химических реакций термического разложения, а структура конечных конденсированных продуктов реакции очевидно зависит от конечной температуры. Данный факт требует дальнейших исследований строения полученных веществ.

### Определение фотоактивности

Из-за специфики метода термического разложения (см. рис. 1) сложно добиться ровной поверхности образца, поэтому для измерения фотоактивности выполнялся поиск областей воздействия с минимальным количеством видимых неоднородностей, имеющих внутренние каналы (рис. 2, а).

Измерение фотолюминесценции выполнялось с помощью лазерной накачки и регистрации отраженного от образца сигнала CCD-детектором (Andor). Воздействие производилось через объектив с увеличением  $10\times$ . Лазерная накачка выполнялась тремя источниками с длиной волны 473, 532 и 633 нм, для которых диаметр пятна взаимодействия лазерного излучения (ЛИ) составил 45, 30 и 40 мкм соответственно (рис. 2, б). Все исследования проводились на базе модульной платформы нанолaborатории Интегра-Спектра производства компании НТ-

МДТ РФ, общая оптическая схема которой приведена в работе [21], а оптическая схема эксперимента, выполненного в данной работе, показана на рис. 3. Спектры диффузного отражения получены с помощью спектрофотометра.

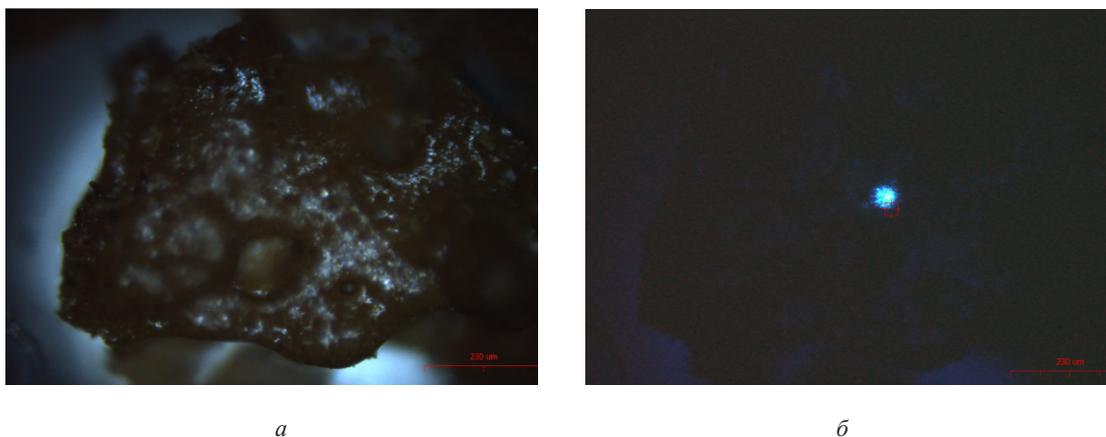


Рис. 2. Микрофотография поверхности продукта МТР НТО (а) и область воздействия ЛИ (б)  
Fig. 2. Microphotography of the surface of the STD NTO product (a) and the area of exposure to LR (b)

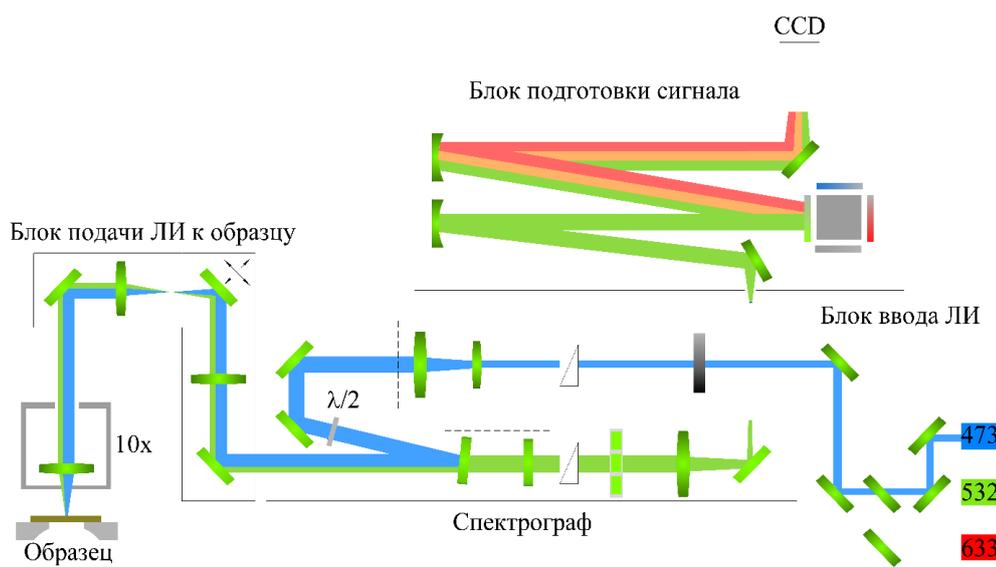


Рис. 3. Оптическая схема эксперимента  
Fig. 3. Optical scheme of the experiment

Известно, что фотоактивность зависит не только от химического строения вещества (элементный состав, химические связи), но и от его субмикроструктуры, в том числе микроморфологии поверхности полученных образцов (см. рис. 2, а), что позволяет регулировать выход фотонов за счет создания развитой поверхности. Стоит отметить, что рабочая поверхность одновременно должна быть плоской и развитой, чтобы выход фотонов не затруднялся сложной микроканальной морфологией. Этим требованиям удовлетворяет поверхность, состоящая из микро- или наносфер [13], уложенных в одной плоскости. Воздействие ЛИ длиной волны 473 нм (см. рис. 2, б), демонстрирует незначительную неравномерность рассеяния ЛИ, следовательно, стоит ожидать минимального снижения интенсивности сигнала фотолюминесценции (рис. 4) относительно плоской поверхности образца. Однако для выхода большего чис-

ла фотонов с общей поверхности целесообразно оптимизировать метод получения образцов, что является целью дальнейших исследований.

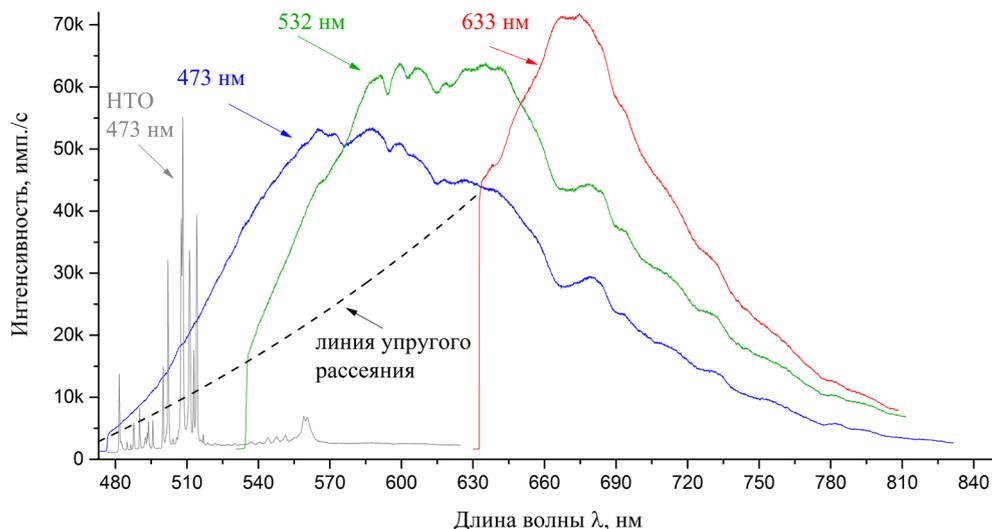


Рис. 4. Спектр фотолуминесценции продуктов МТР НТО в зависимости от длины волны ЛЛ и рамановский спектр НТО при одинаковой дозе облучения (8 мкДж)

Fig. 4. The photoluminescence spectrum of STD NTO products depending on the wavelength and Raman spectrum of the radiation at the same dose (8  $\mu$ J)

Спектры диффузного отражения (рис. 5), упругая составляющая рассеяния фотонов (см. рис. 4), демонстрируют увеличение коэффициента отражения ЭМИ от продуктов МТР НТО в диапазоне от 380 до 1100 нм и, соответственно, уменьшение поглощения (адсорбции) фотонов с энергиями от 3,20 до 1,13 эВ. В отличие от НТО, имеющего ширину запрещенной зоны  $2,9 \pm 0,3$  эВ по экспериментальным данным собственного поглощения, продукты его разложения характеризуются полизональным строением и поэтому более широкой зоной фотофизической активности. Таким образом, можно отметить сужение области неупругого рассеяния и увеличение интенсивности упругого рассеяния по мере уменьшения энергии падающих фотонов, что позволяет получать более монохроматичный поток в длинноволновой области спектра.

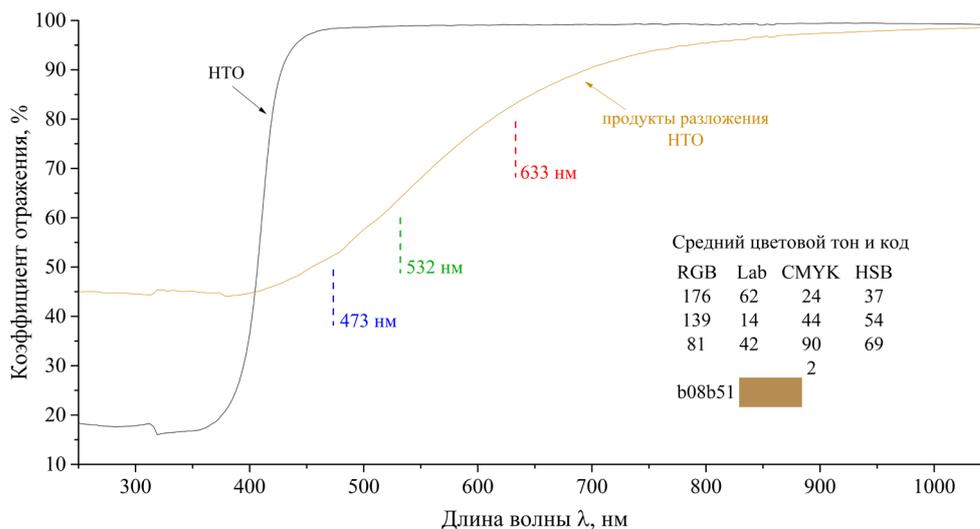


Рис. 5. Спектр диффузного отражения в области 250–1050 нм для продуктов МТР НТО

Fig. 5. Diffuse reflection spectrum in the range of 250–1050 nm for STD NTO products

Мы полагаем, что наблюдаемое красное смещение свидетельствует о перераспределении электронных пар в зависимости от энергетического спектра и природы взаимодействия электронных облаков при  $Sp-Sp^2$  гибридизации в гетероциклических соединениях. Учитывая, что гетероциклические формы нитрида углерода  $g-C_3N_4$  проявляют аналогичный эффект [13], можно предположить, что он может оказаться полезным при создании комбинированных структур для фототехнических и фотохимических процессов, работающих в более широком диапазоне длин волн. Стоит отметить, что УНМ на основе оксидов металлов проявляют снижение фотоактивности по мере снижения энергии фотонов источника воздействия.

### Выводы

Полученные спектры фотолюминесценции позволяют утверждать, что продукты разложения НТО являются фотоактивными, при этом сам НТО не проявляет фотоактивности во всем видимом диапазоне частот ЭМИ. Профиль полученных спектров фотолюминесценции позволяет использовать их в качестве реперных точек для создания комбинированных фоточувствительных элементов.

Учитывая данные фотолюминесценции и микроморфологии поверхности частиц продуктов разложения НТО, можно утверждать, что полученные квантовые выходы фотонов не являются предельными для рассматриваемых материалов.

Таким образом, энергетические материалы выступают прекурсорами синтеза ряда структур, построенных на основе  $C...N$  и  $N...N$  связей различного типа, и обладающих фотоактивностью.

### Список литературы

1. **Lee K. M. et al.** Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review // *Water research*. 2016. No. 88. Pp. 428–448.
2. **Park H. et al.** Surface modification of  $TiO_2$  photocatalyst for environmental applications // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2013. No. 15. Pp. 1–20.
3. **Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L.** Brookite, the least known  $TiO_2$  photocatalyst // *Catalysts*. 2013. No. 3(1). Pp. 36–73. doi.org/10.3390/catal3010036
4. **Caux M. et al.** Impact of the annealing temperature on  $Pt/g-C_3N_4$  structure, activity and selectivity between photodegradation and water splitting // *Catalysis Today*. 2017. No. 287. Pp. 182–188. doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.007
5. **Chen X. et al.** Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on  $g-C_3N_4$  nanosheets catalysts in water // *Scientific reports*. 2016. No. 6(1). P. 28558. doi.org/10.1038/srep28558
6. **Bradford M. C. J., Vannice M. A.**  $CO_2$  reforming of  $CH_4$  // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999. No. 41(1). Pp. 1–42. doi.org/10.1081/CR-100101948
7. **Артюнов В. С., Крылова О. В.** Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998. 361 с.
8. **Maeda K. et al.** Photocatalyst releasing hydrogen from water // *Nature*. 2006. No. 440(7082). Pp. 295–295. doi.org/10.1038/440295a
9. **Kudo A.** Photocatalyst materials for water splitting // *Catalysis Surveys from Asia*. 2003. No. 7. Pp. 31–38. doi.org/10.1023/A:1023480507710
10. **Rajalakshmi K. et al.** Photocatalytic reduction of carbon dioxide by water on titania: Role of photophysical and structural properties // *Indian J. Chem.*, No. 51A(03). 2012. Pp. 411–419. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/13652>
11. **Irgashev R. A. et al.** Synthesis, photophysical and electrochemical properties of novel 6, 12-di (thiophen-2-yl) substituted indolo [3, 2-b] carbazoles // *Tetrahedron*. 2014. No. 70(31). Pp. 4685–4696. doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.093

12. **Tebello Nyokong, Edith Antunes.** Photochemical and Photophysical Properties of Metallophthalocyanines. Handbook of Porphyrin Science. Pp. 247–357. doi.org/10.1142/9789814307246\_0006
13. **Zinin P. V. et al.** Anomalous fluorescence of the spherical carbon nitride nanostructures // Chemical Physics Letters. 2015. No. 633. Pp. 95–98. doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.020
14. **Thomas A. et al.** Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts // Journal of Materials Chemistry. 2008. No. 18(41). Pp. 4893–4908. doi.org/10.1039/B800274F
15. **Hui J. et al.** Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coated floating glass beads for photocatalytic destruction of synthetic and natural organic compounds in water under UV light // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021. No. 405. P. 112935. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112935
16. **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. 2022. No. 27(20). P. 6966. 10.3390/molecules27206966
17. **Петров Е. А.** Кинетические аспекты детонационного получения наноалмазов // Южно-сибирский научный вестник. 2022. № 4. С. 99–105.
18. **Kashkarov A. O., Pruel E. R., Ten K. A. et al.** Detonation synthesis of non-agglomerated metallic nanoparticles deposited on carbon supports. // JPCS. 2019. No. 1147(1). P. 012037. 10.1088/1742-6596/1147/1/012037
19. **Lee K. Y., Chapman L. B., Cobura M. D.** 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive // Journal of Energetic Materials. 1987. No. 5(1). Pp. 27–33. doi.org/10.1080/07370658708012347
20. **Singh G. et al.** Studies on energetic compounds: Part 16. Chemistry and decomposition mechanisms of 5-nitro-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazole-3-one (NTO) // Journal of Hazardous Materials. 2001. No. 81(1–2). Pp. 67–82.
21. Зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра (конфигурация upright) // Руководство по эксплуатации. ЗАО «Нанотехнология-МДТ». М., Зеленоград. 2011. С. 28. (114 с.)

### References

1. **Lee K. M. et al.** Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 2016, vol. 88, pp. 428–448.
2. **Park H. et al.** Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, vol. 15, pp. 1–20.
3. **Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L.** Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Catalysts*, 2013, vol. 3(1), pp. 36–73. doi.org/10.3390/catal3010036
4. **Caux M. et al.** Impact of the annealing temperature on Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure, activity and selectivity between photodegradation and water splitting. *Catalysis Today*, 2017, vol. 287, pp. 182–188. doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.007
5. **Chen X. et al.** Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets catalysts in water. *Scientific reports*, 2016, vol. 6(1), p. 28558. doi.org/10.1038/srep28558
6. **Bradford M. C. J., Vannice M. A.** CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1999, vol. 41(1), pp. 1–42. doi.org/10.1081/CR-100101948
7. **Artyunov V. S., Krylova O. V.** Oxidative transformations of methane. *Nauka*, 1998, 361 p.
8. **Maeda K. et al.** Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 2006, vol. 440(7082), pp. 295–295. doi.org/10.1038/440295a
9. **Kudo A.** Photocatalyst materials for water splitting. *Catalysis Surveys from Asia*, 2003, vol. 7, pp. 31–38. doi.org/10.1023/A:1023480507710
10. **Rajalakshmi K. et al.** Photocatalytic reduction of carbon dioxide by water on titania: Role of photophysical and structural properties. *Indian J. Chem.*, vol. 51A(03), 2012, pp. 411–419. http://nopr.niscares.in/handle/123456789/13652

11. **Irgashev R. A. et al.** Synthesis, photophysical and electrochemical properties of novel 6, 12-di (thiophen-2-yl) substituted indolo [3, 2-b] carbazoles. *Tetrahedron*, 2014, vol. 70(31), pp. 4685–4696. doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.093
12. **Tebello Nyokong, Edith Antunes.** Photochemical and Photophysical Properties of Metallophthalocyanines. *Handbook of Porphyrin Science*, pp. 247–357. doi.org/10.1142/9789814307246\_0006
13. **Zinin P. V. et al.** Anomalous fluorescence of the spherical carbon nitride nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 2015, vol. 633, pp. 95–98. doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.020
14. **Thomas A. et al.** Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18(41), pp. 4893–4908. doi.org/10.1039/B800274F
15. **Hui J. et al.** Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coated floating glass beads for photocatalytic destruction of synthetic and natural organic compounds in water under UV light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, vol. 405, P. 112935. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112935
16. **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*, 2022, vol. 27(20), P. 6966. 10.3390/molecules27206966
17. **Petrov E. A.** Kinetic aspects of the detonation production of nanodiamonds. *South Siberian Scientific Bulletin*, 2022, vol. 4, pp. 99–105. (in Russ.)
18. **Kashkarov A. O., Pruel E. R., Ten K. A. et al.** Detonation synthesis of non-agglomerated metallic nanoparticles deposited on carbon supports. *JPCS*, 2019, vol. 1147(1), P. 012037. 10.1088/1742-6596/1147/1/012037
19. **Lee K. Y., Chapman L. B., Cobura M. D.** 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive. *Journal of Energetic Materials*, 1987, vol. 5(1), P. 27–33. doi.org/10.1080/07370658708012347
20. **Singh G. et al.** Studies on energetic compounds: Part 16. Chemistry and decomposition mechanisms of 5-nitro-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazole-3-one (NTO). *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. 81(1–2), pp. 67–82.
21. NTEGRA Spectra Probe Nanolab (upright configuration). *User Manual (NT-MDT)*, 2011, P. 28.

### Сведения об авторах

**Станкевич Александр Васильевич**, кандидат технических наук, научный сотрудник

**Ячевский Данил Станиславович**, младший научный сотрудник

**Русинов Геннадий Леонидович**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

### Information about the Authors

**Alexandr V. Stankevich**, Candidate of Science (Engineering)

**Danil S. Yachevskii**, Researcher

**Gennady L. Rusinov**, Candidate of Science (Chemistry)

*Статья поступила в редакцию 25.11.2024;  
одобрена после рецензирования 05.12.2024; принята к публикации 05.03.2025  
The article was submitted 25.11.2024; approved after reviewing 05.12.2024;  
accepted for publication 05.03.2025*