

МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Д. Б. Лемперт^{1*}, Е. Л. Игнатьева¹, А. И. Степанов², Д. В. Дашко²,
А. И. Казаков¹, А. В. Набатова¹, Г. В. Шилов¹, Д. В. Корчагин¹, С. М. Алдошин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022;

после доработки 06.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Энергоемкие соединения $AzCH_3$ – 7-метил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин и $Az(O)CH_3$ – 7-метил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин подробно изучены как потенциальные диспергаторы газогенерирующих топлив. Рентгеноструктурным анализом определены основные параметры кристаллической решетки, получены экспериментальные данные по теплотам сгорания и энтальпиям образования $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$. Проведен термодинамический анализ эффективности этих соединений в составе газогенерирующих топлив. Показано, что $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ весьма эффективны в качестве потенциальных диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей.

Ключевые слова: метильные производные, азепины, фуразаны, рентгеноструктурный анализ, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X23090066, EDN: TTDDMT

ВВЕДЕНИЕ

Среди широко изучаемого класса высокоэнтальпийных полиазотистых соединений [1–9] есть группа производных азепина с аннелированными фуразановыми и фуроксановыми кольцами [10–14]. В последние несколько лет некоторые подобные структуры, например, 7-амин-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ($AzNH_2$), 7-метиламин-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ($Az(O)NH_2$), 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ($AzAl$), 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ($Az(O)Al$), 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ($AzCH_2CN$) и 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ($Az(O)CH_2CN$) (рис. 1) начали изучать в качестве потенциальных диспергаторов для твердых газогенерирующих топлив [15–18].

Их преимущества заключаются в высоких величинах энтальпии образования ΔH_f° , плотности, повышенной термостойкости, относительно высокой теплоте сгорания (15–18 МДж/кг или 26–28 МДж/л), что позволяет поднять объемную

теплоту сгорания композиции бинарного состава “диспергатор + изопреновый каучук” и обеспечивает объемную низшую теплоту сгорания при 1500 К (эту величину мы называем $Q_{v(1500)}^{low}$) на ~40% выше относительно состава на основе диспергатора перхлората аммония (ПХА), а это приводит к повышению основного параметра – дальности полета летательного аппарата [19]. Потенциальные диспергаторы, представленные на рис. 1, по величине $Q_{v(1500)}^{low}$ различаются незначительно (не более, чем на 3% от средней величины, составляющей ~33.5 МДж/л), но в подобных задачах на сегодняшний день уровень развития исследований выигрыш даже 3% в энергетике является существенным достижением. Одним из важнейших параметров диспергатора, влияющим на величину $Q_{v(1500)}^{low}$, является плотность, поэтому получение новых соединений с повышенной плотностью при близких других показателях (элементный состав, энтальпия образования) повысит энергетические параметры твердых топлив для газогенераторных двигателей. Важной задачей является и повыше-

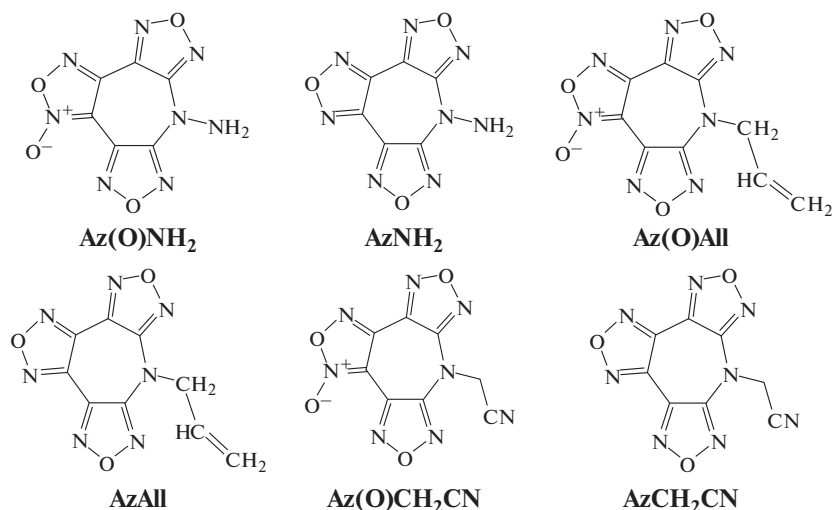
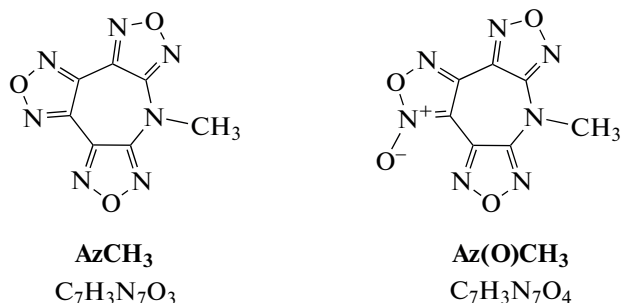


Рис. 1. Алкильные производные 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина.

ние термостойкости диспергаторов для того, чтобы можно было расширить диапазон возможного применения топлив на их основе.

В данной работе рассмотрены два других компонента — 7-метил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин (AzCH₃) и 7-метил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин (Az(O)CH₃), которые были впервые описаны в работах [13, 20].



Настоящая работа посвящена изучению основных свойств этих двух соединений; экспериментально определены кристаллическая структура, теплоты сгорания, энтальпии образования и оценены возможности их применения в энергетических композициях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез AzCH₃ и Az(O)CH₃

Синтез соединений AzCH₃ и Az(O)CH₃ впервые был описан в работах [13, 20]. Для наших исследований синтез проведен по следующей методике: 0.1 моль 4,4''-динитро[3,3':4,3'']трис[1,2,5]-оксадиазол-2'-оксида(3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуроксана) — исходное соединение для

Az(O)CH₃, или 4,4''-динитро[3,3':4,3'']трис[1,2,5]-оксадиазол-2'-3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)-фуразана) — исходное соединение для AzCH₃, растворяют в 200 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждают до 5–10°C и при этой температуре добавляют при перемешивании по каплям 25 г (0.3 моль) 38%-ного водного раствора метиламина. В ходе добавления метиламина наблюдается промежуточное окрашивание раствора в красный цвет. По окончании введения метиламина pH полученного раствора должен быть не менее 8, после чего смесь нагревают до 30–40°C и перемешивают в течение 2–3 ч. Полученный раствор разбавляют в 2–3 раза водой и отгоняют большую часть ацетонитрила под водоструйным насосом. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизуют из метанола.

Инфракрасные спектры кристаллических образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” с приставкой НПВО в диапазоне волновых чисел 4000–600 см^{–1} с разрешением 4 см^{–1}. Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Волновые числа полос ИК-спектров, см^{–1}: **AzCH₃** — 1585, 1547, 1503, 1463, 1452, 1420, 1402, 1376, 1363, 1320, 1303, 1292, 1224, 1191, 1080, 1059, 1041, 1025, 994, 983, 931, 897, 878, 866, 817, 762, 721, 616; **Az(O)CH₃** — 1643, 1642, 1612, 1592, 1560, 1541, 1485, 1458, 1412, 1390, 1379, 1356, 1249, 1204, 1139, 1061, 1044, 1020, 992, 969, 918, 897, 885, 834, 788, 744, 728, 720, 683, 619.

Элементный анализ образцов С, Н, N проведен на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016) с использованием классического метода Дюма–Прегля — сжигании

пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия). Точность составляла 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении С, Н, N. Процентное содержание элемента рассчитывали по вычисленному абсолютному содержанию элемента и навески образца.

AzCH₃ (брутто-формула C₇H₃N₇O₃, М.м. = 233.14). Найдено (мас.%): С – 36.57, Н – 1.18, N – 42.61. Вычислено (мас.%): С – 36.06, Н – 1.30, N – 42.05.

Az(O)CH₃ (брутто-формула C₇H₃N₇O₄, М.м. = 249.14). Найдено (мас. %): С – 34.67, Н – 1.17, N – 40.30. Вычислено (мас. %): С – 33.75, Н – 1.21, N – 39.35.

Спектры высокого разрешения ¹H ЯМР регистрировали на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц фирмы “Bruker” (USA) с рабочей частотой 500 МГц. Эксперименты проводили при температуре (22.2 ± 1)°С. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (DMCO-d₆) помещали в стандартные ЯМР-ампулы внешним диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала DMCO (2.50 м.д.). Получены следующие химические сдвиги, м.д.: **AzCH₃** – 3.71; **Az(O)CH₃** – 3.73.

Рентгеноструктурный анализ (PCA). Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном дифрактометре модели XCalibur, оснащенным CCD-детектором серии EOS (Agilent Technologies) при температуре 100 К. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездник”. В структуре **Az(O)CH₃** одна из независимых молекул разупорядочена; при ее уточнении накладывались ограничения на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [21].

Экспериментальное определение теплот сгорания и энтальпии образования Az(O)CH₃ и AzCH₃

Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования соединений **Az(O)CH₃** и **AzCH₃** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В методом, описанным в работах [16, 18], а именно, определение теплового значения калориметра $W = (5436.6 \pm 0.6)$ Дж/град осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3

(энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна (26434 ± 5) Дж/г). Исследуемые образцы сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения следов образующейся азотной кислоты и создания давления насыщенного пара. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали, промывали дистиллированной водой и полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции. Взвешивание образцов проводили на весах ВЛР-20 с погрешностью 0.025 мг. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т.е. без остатков несгоревшего углерода или иных углеродистых соединений.

Как было описано в более ранних работах [16, 18] энергию сгорания соединений в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывали с использованием встроенной программы персонального компьютера, входящего в комплект калориметра, согласно уравнению

$$-\Delta U_B = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign}) / m_s,$$

где m_s – масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W\Delta T$ – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; ΔT – подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; q_{HNO_3} – поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_t – энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити; q_{ign} – энергия поджига; q_{ba} – поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, $-\Delta U_B$ – теплота сгорания вещества в условиях бомбы. Расчет перечисленных выше поправок проводился с использованием следующих вспомогательных данных по теплотам сгорания веществ в условиях бомбы, определенных в отдельных опытах: бензойной кислоты – 26442 ± 5 Дж/г, х/б нити – 16336 ± 6 Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе составила 58000.0 Дж/моль [22]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна 16.0 Дж.

В табл. 1 представлены результаты по определению теплоты сгорания соединений **Az(O)CH₃** и **AzCH₃**. Средние значения теплоты сгорания **Az(O)CH₃** и **AzCH₃** в стандартных условиях $-\Delta U^\circ$, рассчитанные с учетом поправки Уошберна, равны (3815.6 ± 2.5) и (3830.8 ± 4.9) кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле

Таблица 1. Результаты опытов по определению теплоты сгорания $Az(O)CH_3$ и $AzCH_3$

№ опытов	m_s , г	Q	q_t	q_{HNO_3}	q_{ba}	$-\Delta U_B$, Дж/г	$-\Delta U_c^\circ$, кДж/моль
		Дж					
Az(O)CH ₃							
1	0.499102	25032.9	23.7	92.6	17246.3	15336.1	3815.5
2	0.498627	24966.9	26.2	93.1	17190.2	15325.0	3812.8
3	0.509709	25148.8	25.4	94.0	17190.7	15347.4	3818.3
4	0.502933	25012.9	28.6	98.1	17155.8	15338.9	3816.2
5	0.498066	24961.2	24.8	94.0	17189.1	15333.9	3815.0
AzCH ₃							
1	0.498592	25562.1	24.6	93.7	17214.0	16473.9	3835.5
2	0.498512	25541.1	30.3	93.1	17189.2	16473.9	3835.5
3	0.495746	25590.5	25.3	96.7	17294.3	16456.3	3831.4
4	0.5129	25795.4	30.3	95.4	17211.6	16459.5	3832.1
5	0.494291	25462.8	28.2	98.0	17201.4	16425.8	3824.3
6	0.496096	25462.9	28.6	97.0	17168.1	16434.7	3826.3

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\sum x^2}{N(N-1)}}$$

для 95%-ного доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, N — число опытов, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Метод оценки эффективности соединений $Az(O)CH_3$ и $AzCH_3$ в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив

Оценка эффективности компонентов как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей проводили способом, описанным в работе [19] по величине расчетной низшей объемной теплоты сгорания, ($Q_{v(1500)}^{low}$), композиции бинарного состава “диспергатор + изопреновый каучук СКИ-3” при таком соотношении входящих компонентов, чтобы было обеспечено достижение расчетной температуры адиабатического преобразования T_{ad} , равной 1500 К при 50 атм.

Испытания на чувствительность к удару и трению проводили способами, описанными в работах [16, 18]. Чувствительность к удару измеряли на приборе Копер К-44-П: масса груза — 10 кг,

высота — 25 см, роликовый прибор № 1, температура — 20°C; чувствительность к трению — на приборе Копер К-44-П: масса груза — 1.5 кг, температура — 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа, 1H ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 156–157°C ($AzCH_3$) и 195–196°C ($Az(O)CH_3$), плотность по данным РСА составляет 1.716 и 1.724 г/см³ соответственно.

Оценка чувствительности к механическим воздействиям

Показано (табл. 2), что чувствительность к удару для $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ равны 16 и 20% соответственно, а чувствительность к трению составила (3000 ± 200) кг/см² у обоих соединений, что сопоставимо с аналогичными значениями для $Az(O)CH_2CN$ и $Az(O)NH_2$. Сравнение чувствительности $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ с их аминными, ал-

Таблица 2. Сравнение чувствительности к механическим воздействиям образцов соединений $AzCH_3$, $Az(O)CH_3$ с другими производными трифуразаноазепина и дифуразанофуроксаноазепина

Соединение	Чувствительность к удару, %	Чувствительность к трению, кг/см ²
$Az(O)CH_3$	20 ± 4	3000 ± 200
$AzCH_3$	16 ± 4	3000 ± 200
$Az(O)AlI$	4 ± 4	3400 ± 200
$AzAlI$	0	2900 ± 200
$Az(O)NH_2$	96 ± 4	3100 ± 200
$AzNH_2$	32 ± 4	3400 ± 200
$Az(O)CH_2CN$	32 ± 4	3400 ± 200
$AzCH_2CN$	24 ± 4	3600 ± 200

Таблица 3. Основные кристаллографические данные для $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$

Параметры	Значения параметров	
	$AzCH_3$	$Az(O)CH_3$
Формула	$C_7H_3N_7O_3$	$C_7H_3N_7O_4$
Молекулярный вес	233.16	249.16
Температура, К	100(1)	100(1)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P2_1$	$P4_2/c$
a , Å	7.7620(7)	24.3670(9)
b , Å	6.2250(4)	24.3670(9)
c , Å	9.1357(6)	6.2724(3)
α , град	90	90
β , град	98.593(6)	90
γ , град	90	90
V , Å ³	436.47(6)	3724.2(3)
Z	2	16
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.774	1.778
μ , мм ⁻¹	0.145	0.150
$F(000)$	236	2016
Размер кристалла, мм	$0.3 \times 0.2 \times 0.07$	$0.35 \times 0.20 \times 0.10$
Фактор Goof	1.061	0.941
Финальный R -фактор для $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0352, wR_2 = 0.0801$	$R_1 = 0.0528, wR_2 = 0.1205$

лильными и цианометильными аналогами (табл. 2) показывает, что метильные производные $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ более чувствительны к удару, чем алильные, несколько менее чувствительны, чем цианометильные, и существенно менее чувствительны, чем аминные. Чувствительность к удару $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ близка к чувствительности диаминодинитроэтилена (FOX-7), который считается низкочувствительным взрывчатым веществом.

Строение кристаллических структур $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$

Экспериментально полученные параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные представлены в табл. 3.

Кристаллическая структура $AzCH_3$. Соединение $AzCH_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $P2_1$. Независимая

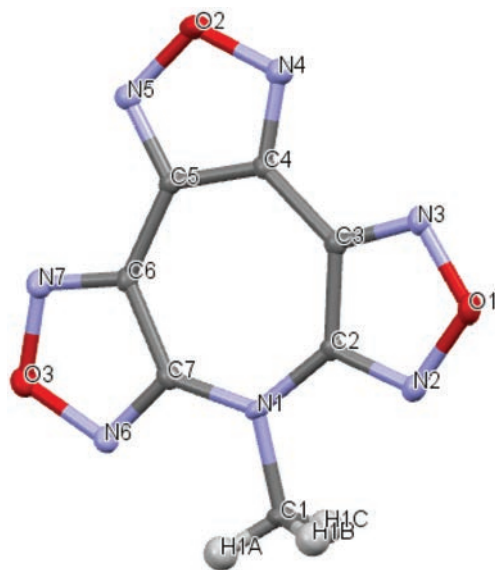


Рис. 2. Молекулярная структура AzCH_3 . Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

часть включает одну молекулу. На рис. 2 представлена молекулярная структура соединения.

На рис. 3 показана упаковка кристаллической структуры AzCH_3 , на одну элементарную ячейку приходится две молекулы. Кристаллическая структура стабилизируется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий. Методом атом-атомных потенциалов выполнена оценка энергий межмолекулярных парных взаимодействий и кристаллической упаковки в структуре AzCH_3 . Общая энергия кристаллической упаковки составляет -148.5 кДж/моль.

Кристаллическая структура Az(O)CH_3 . Соединение Az(O)Me кристаллизуется в тетрагональной сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $P4_21c$. Независимая часть включает две молекулы, одна из них разупорядочена по двум позициям с вероятностью заселения 50%. На рис. 4а и 4б показаны независимые пары молекул. В результате проведенных исследований было установлено, что независимые молекулы принадлежат двум рацемическим изомерам с различным расположением Az(O) цикла. Разупорядоченные молекулы принадлежат одному изомеру.

На одну элементарную ячейку приходится 16 молекул. На рис. 5 представлена упаковка кристаллической структуры Az(O)CH_3 . Структура стабилизируется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий.

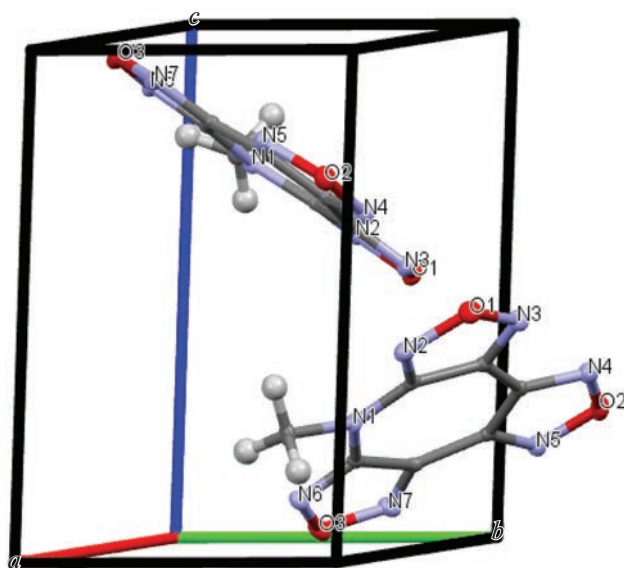


Рис. 3. Упаковка кристаллической структуры AzCH_3 . Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

Предположим, что реализуются два типа кристаллической структуры. Первый тип — структуру образуют молекулы, представленные на рис. 4а (изомеры 1), а второй тип молекулы — на рис. 4б (изомеры 2). Они различаются между собой распределением межмолекулярных контактов.

Для двух изомеров методом атом-атомных потенциалов выполнена оценка энергий межмолекулярных парных взаимодействий и кристаллической упаковки в целом. Общие энергии кристаллических упаковок для изомеров 1 и 2 составляют

Таблица 4. Значения параметров элементарных ячеек

Параметры	Значения параметров	
	AzCH_3	Az(O)CH_3
T , К	295(1)	295(1)
a , Å	7.8096(15)	24.343(2)
b , Å	6.353(2)	24.343(2)
c , Å	9.2065(19)	6.4811(9)
α , град	90.0	90.0
β , град	98.997(19)	90.0
γ , град	90.0	90.0
V , Å ³	451.18(19)	3840.7(7)
$d_{\text{выч}}$, г · см ⁻³	1.716	1.724

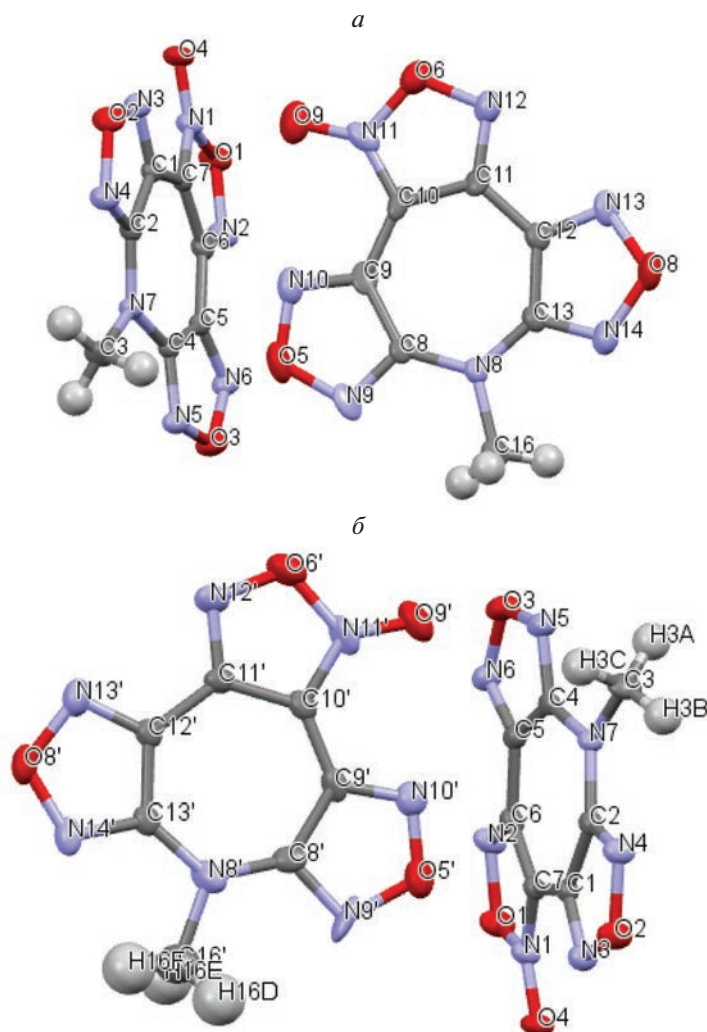


Рис. 4. Два варианта (*а*, *б*) кристаллически независимых молекул соединения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. Молекулы, имеющие одинаковую нумерацию (со штрихом и без штриха), показывают положения разупорядоченной молекулы. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

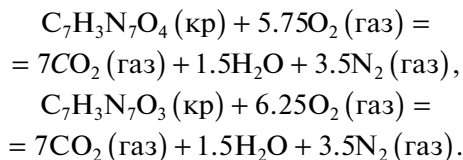
–285.1 и –268.8 кДж/моль соответственно. Как показал расчет, что если бы кристалл состоял только из изомера 1, то кристаллическая структура была бы энергетически более выгодной на ~16.4 кДж/моль.

Были определены параметры элементарной ячейки для кристаллов AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ при температуре 295 К и рассчитаны их плотности. Данные представлены в табл. 4.

Проведенные методом РСА исследования показали, что расчетная плотность AzCH_3 при 100 К на 0.004 г/см³ меньше, чем у $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$, т.е. добавление атома кислорода не приводит к заметному увеличению плотности. С ростом температуры от 100 до 295 К разница в значениях плотности становится равной 0.008 г/см³.

Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования

Уравнения реакции сгорания соединений $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ и AzCH_3 имеют следующий вид:



По среднему значению величины ΔU° с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе, ΔnRT , где Δn – разность количества молей газа в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества, вычислены стандартные энтальпии сгорания, ΔH_c° , и образования, ΔH_f° , соединений:

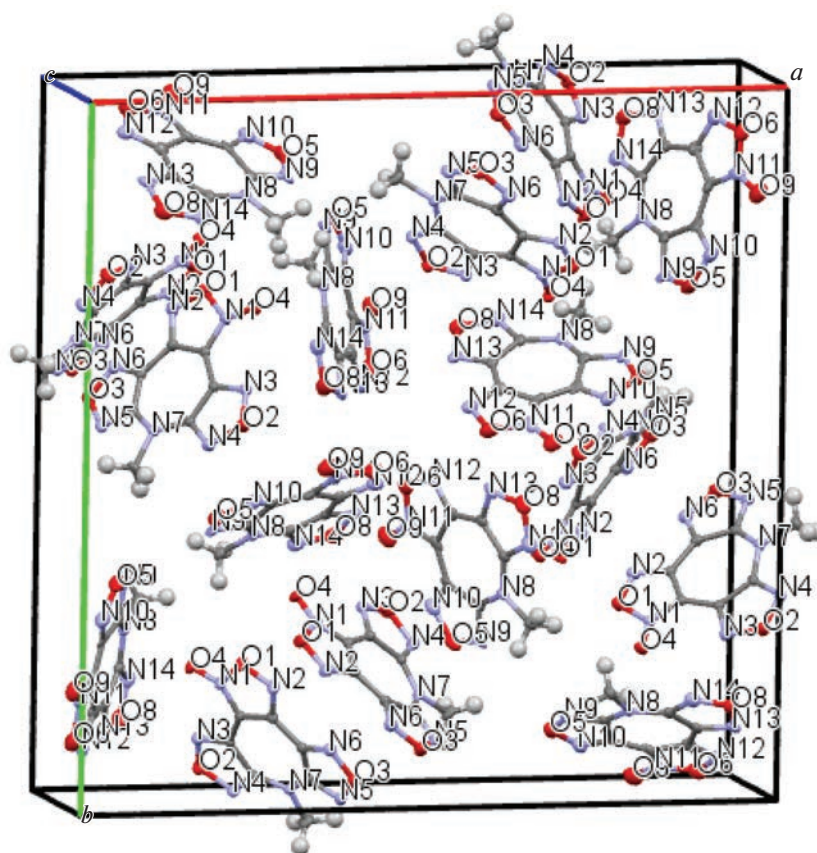


Рис. 5. Упаковка кристаллической структуры $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. Атомы углерода и водорода не обозначены.

для $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ $\Delta H_c^\circ = -(3803.8 \pm 2.5)$ кДж/моль,

$\Delta H_f^\circ = (620.5 \pm 2.5)$ кДж/моль $((2491 \pm 10)$ кДж/кг);

для AzCH_3 $\Delta H_c^\circ = -(3820.3 \pm 4.9)$ кДж/моль,

$\Delta H_f^\circ = (637.0 \pm 4.9)$ кДж/моль $((2732 \pm 21)$ кДж/кг).

При расчетах стандартных энтальпий образования исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных энтальпий известных соединений: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393.514$ кДж/моль; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.830$ кДж/моль [23].

При сопоставлении энтальпий образования соединений AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$, AzAll и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ и AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ попарно установлено, что включение в состав молекулы фуросанового кольца вместо фуразанового в рассматриваемых соединениях приводит к уменьшению ΔH_f° . Для пары AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ уменьшение энтальпии составляет 16.5 кДж/моль; в случае AzAll и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ оно составляет 1.7 кДж/моль, а для пары

AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ равно 1.5 кДж/моль, т.е. в пределах ошибки измерения энтальпии рассматриваемых соединений практически равны. При анализе ΔH_f° ранее изученных фуразановых и фуросановых производных азепинов установлено, что разница в ΔH_f° существенно варьируется в зависимости от строения соединений. Так, для Az и $\text{Az}(\text{O})$ она составляет 14.7 кДж/моль [24], а для димеров азепинов $\text{Az}-\text{Az}$ и $\text{Az}(\text{O})-\text{Az}(\text{O})$ разница ΔH_f° в расчете на одну N-оксидную группу составляет уже 31.8 кДж/моль [25].

Такая разница в значениях ΔH_f° фуразановых и фуросановых производных, зависящая от строения сравниваемых соединений, может объ-

ясняться различающимися значениями дополнительных энергетических вкладов в ΔH_f° этих соединений, которые определяются видом и числом укороченных диполь-дипольных контактов между функциональными группами при упаковке молекул в кристалле.

Относительная эффективность $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей

Расчетами было показано, что рассматривать соединения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ в качестве компонентов смесевых твердых топлив вместе с ПХА, как делали в работах [16–18] на основе других высокоэнтальпийных компонентов с относительно низкой величиной α (0.3–0.6), неперспективно, т.к. у $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ эти величины слишком низкие (~ 0.2 – 0.25) для использования в СТРТ. Однако $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ так же, как и $AzNH_2$, $Az(O)NH_2$, $AzAl$, $Az(O)Al$, $AzCH_2CN$, $Az(O)CH_2CN$ (эффективность шести последних исследована в работах [15, 16, 18]) могут быть успешно использованы в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив.

Предварительная оценка эффективности соединений $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ как диспергаторов проведена методом, описанным в работах [16, 18], на основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$. Рассчитано, что в смеси с каучуком СКИ-3 величины $Q_{v(1500)}^{low}$ (достигаются при содержании диспергатора $\sim 63.3\%$ в смеси с каучуком) составляют 33.5 и 32.6 МДж/л соответственно, тогда как для $Az(O)NH_2$ величина $Q_{v(1500)}^{low} = 33.1$ МДж/л, т.е. соединение $Az(O)CH_3$ по дальности полета должно уступить 1.5% диспергатору $Az(O)NH_2$, а $AzCH_3$ должно выигрывать у последнего 1.2%.

Поскольку по уровню достигаемой дальности полета соединения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ практически эквивалентны диспергатору $Az(O)NH_2$ и другим, представленным на рис. 1 [15, 16, 18], то основными критериями в выборе диспергаторов для их реального применения станет сравнение скоростей горения топливных композиций и скоростей термораспада при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные физико-химические свойства 7-метил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина ($AzCH_3$) и 7-метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина

($Az(O)CH_3$): чувствительность к удару и трению, параметры кристаллической решетки, экспериментальная теплота сгорания и стандартная энтальпия образования. Показано, что применение соединений $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ в качестве диспергаторов твердых топлив в газогенераторных двигателях может обеспечить практически ту же (в пределах $\pm 0.3\%$) дальность полета летательного аппарата, что и при применении диспергатора $Az(O)NH_2$.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9, № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: De Gruyter, 2015.
2. Chavez D.E. // Topics in Heterocyclic Chemistry / Ed. Larionov O.V. Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1; https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
3. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
4. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
5. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001179>
6. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575; <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
7. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
8. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
9. Xia C., Zheng C., Zhang T. et al. // Chin. J. Energetic Mater. 2015. V. 23. № 11. P. 1089; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010>
10. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
11. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
12. Степанов А.И., Астрат'ев А.А., Дашко Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
13. Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087; <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
14. Zhanga J., Zhou J., Bi F., Wang B. // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>

15. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1657; <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
16. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
17. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
18. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
19. Leonov N.E., Setenov S.E., Klenov M.S. et al. // Men-deleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
20. Степанов А.И., Дашко Д.В., Астратъев А.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2013. № 7. С. 1145.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystall. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
23. Глушко В.П. Термические константы веществ. Справ. в 10 вып. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1965.
24. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
25. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Набатова А.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 6. С. 3; <https://doi.org/10.15372/FGV20200601>