

УДК 541.11:547.235.5

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ N-(2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛ)АМИНО- И N-(2,2,2-ТРИНИТРОЭТИЛ)НИТРОАМИНО- ПРОИЗВОДНЫХ АЗИДОТРИАЗИНОВ

Д. Б. Лемперт, А. И. Казаков, А. В. Набатова, А. Г. Корепин,  
А. В. Шастин

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

Экспериментально измерены стандартные энтальпии образования четырех соединений: 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амина, 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина, 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-динитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина и N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-тринитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина — соответственно  $690.1 \pm 5.9$ ,  $326.2 \pm 13.6$ ,  $630.1 \pm 6.1$ ,  $415.9 \pm 9.3$  кДж/моль. На основании этих величин определен энергетический эквивалент замещения атома водорода и азидогруппы на тринитроэтиламинную и тринитроэтилнитроаминную группы в триазине и азидозамещенных триазина. Расчетным путем установлено, что на базе 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-динитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина и N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-тринитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина при коэффициенте обеспеченности кислородом больше 1.0 можно создать составы с невысоким содержанием алюминия, удельный импульс которых равен  $257 \div 260$  с.

Ключевые слова: 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амин, 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин, 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-динитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин, N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-тринитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, энтальпия образования, смесевое твердое ракетное топливо, удельный импульс.

DOI 10.15372/FGV20200108

## ВВЕДЕНИЕ

Идея создания молекул, являющихся комбинацией азотсодержащих гетероциклов с различными заместителями, широко эксплуатируется химиками для придания молекулам энергоемких соединений определенного комплекса свойств. При этом удается не только оптимизировать желаемое свойство, но и получить соединения с новыми свойствами, расширяющими область их применения. В ряду энергетических гетероциклических азотсодержащих соединений определенный

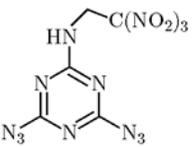
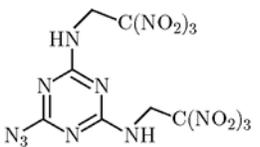
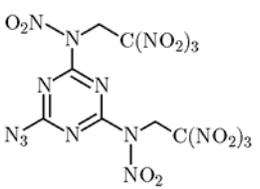
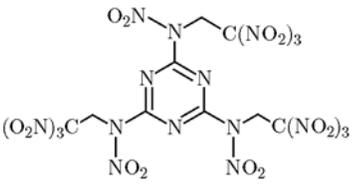
интерес представляют 1,3,5-триазины с полинитроалкильными группами [1–4]. Интерес к тринитроэтильным производным триазина объясняется достаточно высокой термической стабильностью тринитроэтильных групп в ряду полинитросоединений [5] и тем обстоятельством, что введение тринитроэтильной группы, как правило, приводит к увеличению плотности соответствующего производного [6, 7]. В данной работе поставлена задача определить стандартные энтальпии образования ( $\Delta H_f^0$ ) синтезированных соединений 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амина (I), 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (II), 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-динитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (III) и N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-тринитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (IV) (табл. 1) и на этой основе проанализировать их энергетические возможности. Наличие в

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности» (тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов прямоточных...»).

© Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Набатова А. В.,  
Корепин А. Г., Шастин А. В., 2020.

Таблица 1

## Формулы и некоторые свойства исследуемых соединений

Номер соединения	Структурная формула	Брутто-формула	$\alpha^*$	$\rho^{**}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , °C
I	 I	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>13</sub> O <sub>6</sub>	0.52	1.743	113 ÷ 114
II	 II	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub>	0.705	1.791	146 ÷ 147
III	 III	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>16</sub>	1.0	1.883	109 ÷ 110***
IV	 IV	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>18</sub> O <sub>24</sub>	1.14	1.92 (пикнометр)	128 ÷ 129***

\* $\alpha$  — коэффициент обеспеченности кислородом соединения C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>w</sub>,  $\alpha = w/(2x + 0.5y)$ , где  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $w$  — грамм-атомное содержание соответственно C, H, N, O в брутто-формуле вещества. \*\*Рентгеновская плотность при 150 К. \*\*\*С разложением.

исходных соединениях этих веществ (хлор- и amino-1,3,5-триазинов) по крайней мере четырех реакционных центров дает возможность использовать их для конструирования новых энергоемких веществ путем замещения атомов хлора и/или водорода на высокоэн-

тальпийную азидогруппу и на фрагменты-окислители ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$  или  $-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ).

Необходимость получения надежных данных об энтальпии образования  $\Delta H_f^0$  веществ, используемых в решении задач прикладной,

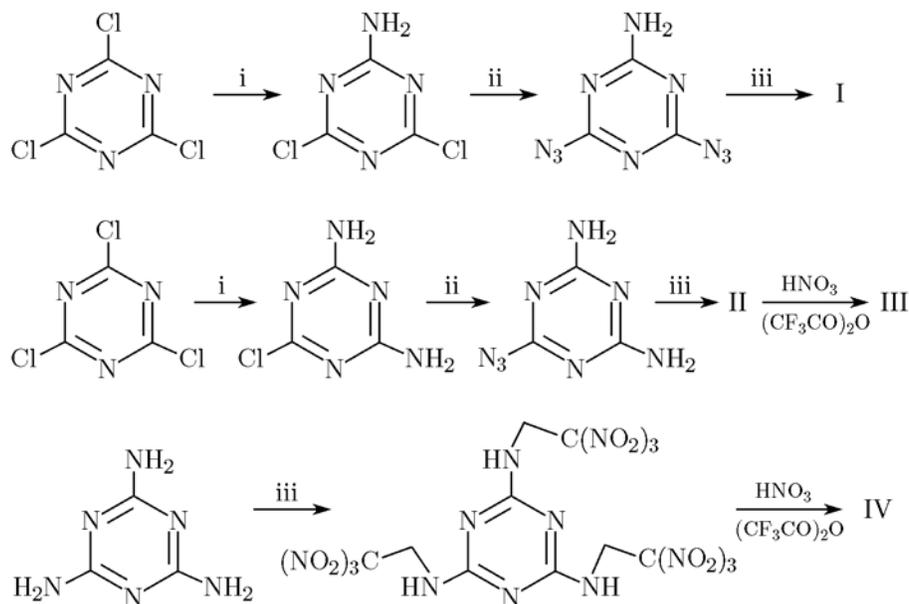


Рис. 1. Схемы синтеза соединений I–IV:

i —  $\text{NH}_3$ , ii —  $\text{NaN}_3$ , iii —  $\text{DMSO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NO}_2)_3\text{CH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

экспериментальной и теоретической химии, неуклонно возрастает. Широкое применение термодинамических констант для определения оптимальных по энергетике композиций и поиска новых более энергоёмких структур ставит задачу точного экспериментального определения стандартных значений  $\Delta H_f^0$ , а также разработки методов прогнозирования и оценки термодинамических параметров ещё не синтезированных соединений. Как показывает анализ литературных данных, большая часть термодинамических характеристик (стандартной энтальпии образования, энергии диссоциации связей и т. д.) являются расчётными, а не экспериментальными. Но несмотря на высокий уровень расчётов, экспериментальное их подтверждение или опровержение является необходимой составляющей в оценке энергетических возможностей тех или иных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Соединения I [8], II, III, IV впервые получены в последние годы в ИПХФ РАН. Сырьём для их синтеза служат широкодоступные производные 1,3,5-триазина — цианурхлорид (для первых трех) и меламина (для четвертого). На рис. 1 представлены схемы синтеза.

Промежуточные соединения — хлорамино- и азидаминотриазины — получали по извест-

ным методикам путем замещения атомов хлора в цианурхлориде на аминные и/или азидные группы действием на цианурхлорид водным аммиаком и/или азидом натрия соответственно [9–11]. Получение 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (предшественника вещества IV) путем тринитроэтирования меламина (рис. 1, iii) описано в работах [3, 4]. Для проведения настоящего исследования это вещество было синтезировано нами по модифицированной в работе [8] методике, которая является более предпочтительной, поскольку приводит к повышенному выходу целевого продукта. Строение исследуемых соединений I–IV установлено совокупностью физических методов, а именно ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$ , ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (последний сделан для I–III), и данных элементного химического анализа [12].

Особое внимание было уделено достижению максимально высокой степени чистоты веществ. Так, для освобождения соединения II и 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (ключевого соединения в синтезе IV) от трудно удаляемых перекристаллизацией примесей были найдены частные методики очистки, которые использовались перед перекристаллизацией, а для полного освобождения соединения IV от примеси недонитрованного продукта применялось двухстадийное нит-

рование. И, наконец, для всех соединений обязательной была многократная ( $4 \div 5$  раз) перекристаллизация из хлоралканов ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

Калориметрическое измерение энергии сгорания соединений I–IV выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В, разработанном в Институте химической физики РАН [13]. Тепловое значение калориметра  $W$  определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Исследуемые вещества сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. Взвешивание образцов проводили на весах ВЛР-20 с погрешностью измерения 0.025 мг. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения образующейся в побочной реакции азотной кислоты и перевода образующейся при горении вещества воды в жидкое состояние. Более полное описание условий экспериментов приведено в работе [14].

Энергия сгорания соединения в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась встроенной программой персонального компьютера, входящего в комплект калориметра, согласно уравнению

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

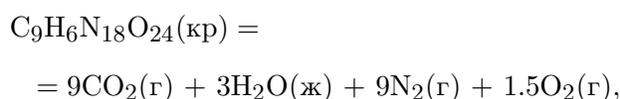
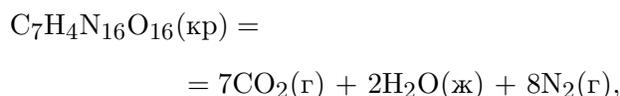
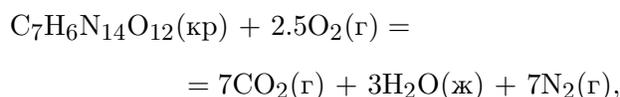
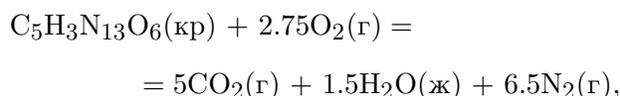
где  $m_s$  — масса вещества, приведенная к массе в вакууме,  $Q = W \Delta T$  — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта,  $\Delta T$  — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен,  $W = 5436.6 \pm 0.6$  Дж/К — тепловое значение калориметра,  $q_{\text{HNO}_3}$  — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания,  $q_t$  — энергия сгорания хлопчатобумажной нити,  $q_{ign}$  — энергия поджига,  $q_{ba}$  — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты.

В табл. 2 представлены результаты расчета энергии сгорания  $\Delta U_b$  соединений I–IV. В ней же приведены средние значения энергии сгорания  $-\Delta U_c^0$  соединений I–IV в стандартных условиях, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [15], — соответственно  $3108.0 \pm 5.9$ ,  $3966.6 \pm 13.6$ ,  $3993.3 \pm 6.1$  и  $4863.1 \pm 9.3$  кДж/моль.

Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле  $\sigma = k \sqrt{\sum x^2/n(n-1)}$  для 95%-го доверительного интервала, где  $x$  — от-

клонение каждого результата от среднеарифметического,  $n$  — число опытов,  $k$  — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Уравнения реакции сгорания соединений I–IV имеют соответственно следующий вид:



По среднему значению  $\Delta U^0$  с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе  $\Delta nRT$  были вычислены стандартные энтальпии сгорания  $\Delta H_c^0$  и образования  $\Delta H_f^0$  соединений (табл. 3).

При расчете стандартных значений  $\Delta H_f^0$  исследуемых соединений использовали стандартные энтальпии образования известных соединений:  $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.514$ ;  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.830$  кДж/моль [16].

Расчет эффективности соединений I–IV на примере композиций смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ), содержащих эти вещества в качестве основного компонента, алюминий в качестве энергетического компонента и одно из двух типовых связующих, проведен аналогично тому, как было сделано в работе [14].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ термохимических закономерностей для производных одного класса гетероциклических соединений наиболее просто и надежно проводится путем прямого сравнения энтальпий образования незамещенных и замещенных по атому углерода или азота соединений [17, 18]. Согласно литературным данным по энтальпии образования триазина ( $\Delta H_f^0 = 171.7$  кДж/моль) [19] и 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина ( $\Delta H_f^0 = 1053$  кДж/моль) [20], энергетический эквивалент замещения атома водорода на азидную группу в триазине составляет

Таблица 2

## Энергии сгорания соединений I–IV

№ п/п	$m_s$ , г	$Q$	$q_t$	$q_{\text{HNO}_3}$	$q_{\text{ba}}$	$-\Delta U_b$ , Дж/г	$-\Delta U_c^0$ , кДж/моль
		Дж					
Соединение I							
1	0.013498	984.8	2.0	26.2	833.3	9 134.7	3 115.8
2	0.015409	997.7	2.0	22.2	833.6	9 079.1	3 096.9
3	0.013198	974.7	1.8	17.1	835.0	9 152.9	3 122.0
4	0.025772	865.8	3.0	20.0	608.3	9 099.0	3 103.6
5	0.025411	895.4	2.9	22.7	638.4	9 106.3	3 106.1
6	0.014034	942.9	1.8	19.2	794.2	9 099.3	3 103.7
Соединение II							
1	0.026177	10 908.6	32.2	21.6	10 619.0	8 395.9	3 975.1
2	0.026497	10 855.2	30.2	20.9	10 565.9	8 390.3	3 972.8
3	0.026052	10 924.0	33.2	20.6	10 635.4	8 397.7	3 975.8
4	0.025631	10 830.1	28.9	19.8	10 551.0	8 362.3	3 958.4
5	0.024861	10 858.9	33.3	19.6	10 582.3	8 358.2	3 955.4
6	0.026032	10 890.8	34.8	20.1	10 602.0	8 369.6	3 962.4
Соединение III							
1	0.025391	10 822.1	31.4	17.8	10 576.0	7 123.2	3 999.0
2	0.024631	10 817.1	31.2	19.8	10 575.1	7 102.8	3 986.0
3	0.024491	10 832.2	32.1	19.3	10 590.1	7 131.8	4 002.3
4	0.024451	10 831.3	34.0	21.1	10 586.4	7 107.5	3 988.5
5	0.02316	10 811.9	37.7	17.8	10 575.6	7 115.7	3 990.9
Соединение IV							
1	0.04828	10 955.8	31.2	19.8	10 575.1	6 517.6	4 854.0
2	0.04850	10 948.2	31.0	17.3	10 587.6	6 521.6	4 858.0
3	0.04999	11 022.3	32.1	19.3	10 590.1	6 522.6	4 858.8
4	0.04901	10 966.2	38.5	15.3	10 588.0	6 544.0	4 874.2
5	0.04867	10 960.0	37.7	17.8	10 575.6	6 523.0	4 858.3
6	0.05058	11 018.0	35.8	17.4	10 565.7	6 510.3	4 849.9
7	0.04969	10 988.0	33.3	18.3	10 520.6	6 562.4	4 888.4

293.8 кДж/моль. Исходя из этой величины рассчитаны энтальпии образования 2-азидо-1,3,5-триазина ( $\Delta H_f^0 = 465.5$  кДж/моль) и 2,4-дiazидо-1,3,5-триазина ( $\Delta H_f^0 = 759.3$  кДж/моль). С использованием этих данных оценены энергетические эквиваленты замещения атома водорода и азидогруппы на тринитроэтиламинную

и тринитроэтилнитроаминную группы в триазине и азидозамещенных триазина (табл. 4).

В итоге среднее значение энергетического эквивалента замещения атома водорода на тринитроэтилнитроаминную группу составляет 81.9 кДж/моль, при замещении на тринитроэтиламинную группу получено значение

Таблица 3  
Экспериментальные значения энтальпии сгорания и образования соединений I–IV

Соединение	$-\Delta H_c^0$ , кДж/моль	$\Delta H_f^0$	
		кДж/моль	кДж/кг
I	$3086,4 \pm 5.9$	$690.1 \pm 5.9$	$2023.6 \pm 17.6$
II	$3938.3 \pm 13.6$	$326.2 \pm 13.6$	$682.3 \pm 28.4$
III	$3956.3 \pm 6.1$	$630.1 \pm 6.1$	$1109.3 \pm 10.5$
IV	$4815.0 \pm 9.3$	$415.9 \pm 9.3$	$554.6 \pm 12.4$

Таблица 4  
Энергетические эквиваленты замещения атома водорода и азидогруппы в триазиновом цикле на тринитроэтиламино- и тринитроэтилнитроаминогруппы

$\Delta H_f^0(\kappa)$ , кДж/моль		Процесс A → B	$\Delta\Delta H_f^0(\kappa)$ , кДж/моль	$\Delta p = \Delta\Delta H_f^0(\kappa)/r$
соединение A	соединение B			
1,3,5-триазин 171.7 [18]	IV 415.9	Замещение трех атомов H на группы $N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 3$ )*	244.2	81.4
2-азидо-1,3,5-триазин 465.5**	III 630.1	Замещение двух атомов H на группы $N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 2$ )	164.6	82.3
2,4-дiazидо-1,3,5-триазин 759.3**	I 690.1	Замещение одного атома H на группу $N(H)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 1$ )	-69.2	-69.2
2-азидо-1,3,5-триазин 465.5**	II 326.2	Замещение двух атомов H на группы $N(H)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 2$ )	-139.3	-69.7
2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин 1053 [19]	I 690.1	Замещение одной азидогруппы на группу $N(H)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 1$ )	-362.9	-362.9
2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин 1053 [19]	II 326.2	Замещение двух азидогрупп на группы $N(H)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 2$ )	-726.8	-363.4
2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин 1053 [19]	III 630.1	Замещение двух азидогрупп на группы $N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 2$ )	-423.0	-211.5
2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин 1053 [19]	IV 415.9	Замещение трех азидогрупп на группы $N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$ ( $r = 3$ )	-637.1	-212.4

\*r — число замещаемых групп в молекуле, \*\* — оценочная величина.

–69.5 кДж/моль, а энергетический эквивалент замещения тринитроэтиламинной группы на тринитроэтилнитроаминную группу равен 152.0 кДж/моль. Среднее значение энергетического эквивалента замещения азидогруппы на тринитроэтилнитроаминную группу составляет –212.0 кДж/моль, а на тринитроэтиламинную группу — среднее значение равно –363.2 кДж/моль.

Полученные в работе данные расширяют базу данных групповых вкладов, что повышает точность оценки энтальпии образования новых, планируемых к синтезу соединений.

Все четыре рассмотренных выше энергетических компонента были исследованы на предмет возможности их использования в качестве основных наполнителей (т. е. с содержанием выше 50 %) рецептур СТРТ. Для сравнения были выбраны широко применяемые сегодня основные наполнители СТРТ перхлорат аммония (ПХА) и октоген. Рассматривали композиции, содержащие основной наполнитель, алюминий и связующее. В качестве последнего использовали либо стандартное углеводородное связующее ( $C_{73.17}H_{120.9}$ ,  $\Delta H_f^0 = -393$  кДж/кг, плотность  $0.91$  г/см<sup>3</sup> [21]) в количестве 10 % (мас.) (это примерно соответствует 18 % по объему, что является нормальным для рецептур СТРТ), либо 15 % (мас.) активного связующего ( $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ,  $\Delta H_f^0 = -757$  кДж/кг, плотность  $1.49$  г/см<sup>3</sup> [20], что также соответствует примерно 18 % по объему). Оптимальный выбор связующего зависит от коэффициента обеспеченности кислородом  $\alpha$  ( $\alpha = O/(2C + 0.5H)$ ) основного наполнителя: как правило, если  $\alpha < 0.8$  (I, II, октоген), оптимальнее использовать активное связующее, а если  $\alpha > 1.1$  (ПХА, IV), то предпочтительнее углеводородное связующее [21], тогда как в случае  $0.8 < \alpha < 1.1$  (например, для III) оптимальным может стать любое из этих двух связующих, а наилучшим — даже их определенное соотношение [22]. Удельный импульс рассчитывали с помощью программы расчета высокотемпературных равновесий TERRA [23] при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно. Эта программа позволяет рассчитать состав фаз, термодинамические свойства систем с химическими и фазовыми превращениями. Программа моделирует предельно равновесные состояния с использованием модели

идеального газа. Все необходимые для расчета термодинамические параметры всевозможных химических соединений, построенных на базе атомов, присутствующих в исследуемой системе, имеются во встроенной базе данных ИВТАН-ТЕРМО.

На рис. 2 представлена часть полученных данных, из которых видно, что при использовании активного связующего энергетические параметры композиции повышаются при переходе от соединения I к III, но в композиции с IV величина удельного импульса ( $I_{sp}$ ) уже падает (активное связующее уже не оптимально для компонента с  $\alpha = 1.14$ ). Только составы с  $\alpha = 1.0$  по энергетическим параметрам близки к аналогичным составам с октогеном.

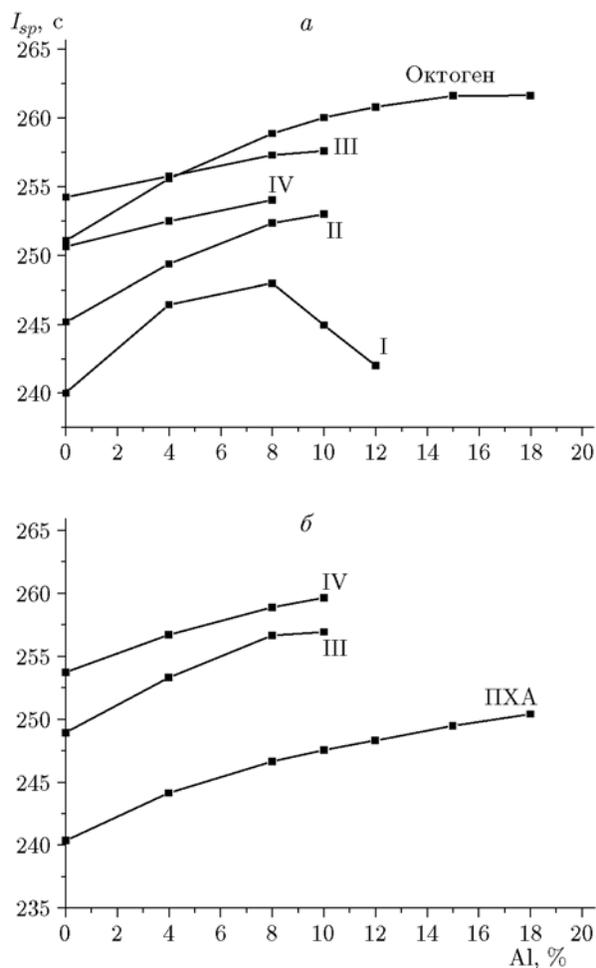


Рис. 2. Удельный импульс композиций в зависимости от содержания алюминия:

*a* — 15 % активного связующего, основной наполнитель с  $\alpha < 1.2$ ; *б* — 10 % углеводородного связующего, основной наполнитель с  $\alpha \geq 1.0$

Данные, представленные на рис. 2,б, показывают, что в рецептурах на базе углеводородного связующего и наполнителей с повышенными величинами  $\alpha$  компонент IV обеспечивает более высокий удельный импульс  $I_{sp}$ , чем III (сказывается повышенное значение  $\alpha$ , хотя энтальпия образования у IV меньше), и они оба намного опережают ПХА (здесь уже сказывается существенно более низкая энтальпия образования ПХА ( $-2500$  кДж/кг), несмотря на высокое значение  $\alpha$ ).

Таким образом, соединения III и IV могут представлять интерес как наполнители (окислители) СТРТ, так как с их помощью можно создать рецептуры, дающие удельный импульс  $257 \div 260$  с при невысоком содержании алюминия (8 %).

## ВЫВОДЫ

1. Определены экспериментальные стандартные энтальпии образования замещенных триазина: 4,6-диазидо-N-(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2-амин (690.1  $\pm$  5.9 кДж/моль), 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (326.2  $\pm$  13.6 кДж/моль), 6-азидо-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-динитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-бис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамина (630.1  $\pm$  6.1 кДж/моль) и N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-тринитро-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-трис(2,2,2-тринитроэтил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (415.9  $\pm$  9.3 кДж/моль).

2. На основе определенных энтальпий образования соединений оценены энергетические эквиваленты замещения атома водорода на тринитроэтилнитроаминную (81.9 кДж/моль) и тринитроэтиламинную ( $-69.5$  кДж/моль группу); замещения тринитроэтиламинной группы на тринитроэтилнитроаминную (152.0 кДж/моль); азидогруппы на тринитроэтиламинную ( $-363.2$  кДж/моль) и тринитроэтилнитроаминную ( $-212.0$  кДж/моль) группу.

3. На базе компонентов III и IV с коэффициентом  $\alpha > 1.0$  можно создать составы с невысоким содержанием алюминия, удельный импульс которых равен  $257 \div 260$  с.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Корсунский Б. Л. Новый способ синтеза 2,4-диазидо-6-тринитрометил-1,3,5-триазина // Изв. АН. Сер. хим. — 2011. — Т. 60. — С. 1194–1198.
2. Zhang X., Li Y., Liu W., Yang Y., Peng L., Pang S. Review on triazines energetic compounds // Chin. J. Energ. Mater. — 2012. — V. 20. — P. 491–500.
3. Li S., Zhang W., Wang Y., Zhao X., Zhang L., Pang S. 2,4,6-tris(2,2,2-trinitroethylamino)-1,3,5-triazine: Synthesis, characterization, and energetic properties // J. Energ. Mater. — 2014. — V. 32. — P. 33–40.
4. Овчинников И. В., Куликов А. С., Епишина М. А., Махова Н. Н., Тартаковский В. А. Синтез тринитроэтильных производных линейных и гетероциклических азотсодержащих соединений // Изв. АН. Сер. хим. — 2005. — Т. 54, № 5. — С. 1306–1309.
5. Назин Г. М., Манелис Г. Б. Термическое разложение алифатических нитросоединений // Успехи химии. — 1994. — Т. 63, № 4. — С. 327–337.
6. Goebel M., Klapötke T. M. Development and testing of energetic materials: The concept of high densities based on the trinitroethyl functionality // Adv. Funct. Mater. — 2009. — V. 19, N 3. — P. 347–365.
7. Montgomery J. A., Jr., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method // J. Chem. Phys. — 2000. — V. 112. — P. 6532–6542.
8. Шастин А. В., Корепин А. Г., Алиев З. Г., Корчагин Д. В., Глушакова Н. М., Малыгина В. С., Косилко В. П., Лодыгина В. П., Лагодзинская Г. В., Алдошин С. М. Синтез и изучение структуры 4,6-диазидо-2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — № 10. — С. 2469–2474.
9. Musil T., Matyáš R., Lyčka A., Růžicka A. Characterisation of 4,6-diazido-N-nitro-1,3,5-triazine-2-amine // Propell., Explos., Pyrotech. — 2012. — V. 37. — P. 275–281.
10. Thurston J. T., Dudley J. R., Kaiser D. W., Hechenbleikner I., Schaefer F. C., Holm-Hansen D. Cyanuric chloride derivatives. 1. Aminochloro-s-triazines // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — V. 73, N 6. — P. 2981–2983.
11. Capes A., Patterson S., Wyllie S., Hallyburton I., Collie I. T., McCarroll A. J., Stevens M. F. G., Frearson Ju. A., Wyatt P. G., Fairlamb A. H., Gilbert I. H. Quinol derivatives as potential trypanocidal agents // Bioorg. Med. Chem. — 2012. — V. 20. — P. 1607–1615.
12. Корепин А. Г., Шастин А. В., Лагодзинская Г. В., Шилов Г. В., Корчагин Д. В., Глушакова Н. М., Малыгина В. С., Косилко В. П., Лодыгина В. П., Алдошин С. М. Синтез и строение 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина и его N-нитропроизводных // Изв. РАН. Сер. хим. — 2018. — Вып. 10. — С. 1891–1898.

13. **Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н.** Калориметрия энергоемких соединений // Горение и взрыв. — 2014. — № 7. — С. 260–270.
14. **Казаков А. И., Дашко Д. В., Набатова А. В., Степанов А. И., Лемперт Д. Б.** Термохимические и энергетические характеристики DNTF и DNFF // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 27–38. — DOI 10.15372/FGV20180203.
15. **Experimental Thermochemistry. V. 1: Measurement of Heats of Reaction / F. D. Rossini (Ed.).** — New York: Intersci. Publ. Inc., 1956.
16. **Термические константы веществ /** под ред. акад. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
17. **Мирошниченко Е. А., Воробьева В. П.** Термохимические характеристики нитроалканов // Журн. физ. химии. — 1999. — Т. 73, № 3. — С. 419–425.
18. **Kostikova L. M., Miroshnichenko E. A., Matyushin Yu. N., et al.** Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles // Proc. 33th Int. Annu. Conf. of Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, 2002. — P. 086/1–086/8.
19. **Pedley J. V.** Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. V. I. — Thermodynamic Research Center, College Station, Texas 77843-3111, USA, 1994.
20. **Gillan E. G.** Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor // Chem. Mater. — 2000. — V. 12. — P. 3906–3912.
21. **Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.** Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2006. — V. 3, N 4. — P. 73–80.
22. **Дорофеенко Е. М., Согласнова С. И., Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б.** Оптимизация состава связующего для повышения энергетического потенциала полиазотистых окислителей в безметалльных композициях // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 6. — С. 78–84.
23. **Трусов Б. Г.** Программная система Terra для моделирования фазовых и химических равновесий // XIV Междунар. конф. по химической термодинамике: тез. докл. — СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002. — С. 483.

*Поступила в редакцию 28.08.2018.*

*После доработки 25.10.2018.*

*Принята к публикации 28.11.2018.*

---