

УДК 541.11:547.235.5:547.416

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ N-(2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛ)НИТРАМИНОВ

И. Н. Зюзин, Д. Б. Лемперт, А. В. Набатова, А. И. Казаков

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

Экспериментально определены стандартные энтальпии образования 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутана и 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктана: соответственно  $87.7 \pm 3.9$  и  $283.8 \pm 6.2$  кДж/моль. Расчетным путем установлено, что смесевые твердые ракетные топлива, содержащие эти два соединения в качестве газифицирующих компонентов в композициях без металла на базе активного связующего и перхлората аммония, по максимально достижимому значению эффективного импульса на третьей ступени ракетной системы  $I_{ef}(3)$  уступают композициям с октогеном, но при создании специальных композиций, где должно быть ограничено содержание органического взрывчатого вещества (не выше  $30 \div 35\%$ ), эти два соединения позволяют достигнуть более высоких (на  $5 \div 10$  с) значений  $I_{ef}(3)$ , чем при применении октогена.

Ключевые слова: 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутан, 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктан, алкокси-NNO-азоксисоединения, нитрамины, энтальпия сгорания, энтальпия образования, смесевые твердые ракетные топлива, удельный импульс.

DOI 10.15372/FGV20200410

## ВВЕДЕНИЕ

Алкокси-NNO-азоксисоединения предложены как перспективные компоненты энергетических материалов [1–5], поскольку имеют одинаковый с нитраминами элементный состав, но превосходят их по энтальпии образования [6]. Особый интерес представляют энергоемкие соединения, в молекулах которых есть обе эти группы. В литературе известны три таких соединения: 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азабутан [7], 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазаоктан [7] и 2,3,6,8,10,13,14-гептааза-6,8,10-тринитро-4,12-диоксапентадека-2,13-диен-2,14-диоксид [8] (соответственно соединения 1–3 на рис. 1). Кроме того, недавно синтезировано бимолекулярное соединение, в кристалле которого на одну

молекулу каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) приходится две молекулы метокси-NNO-азоксиметана [9] (соединение 4 на рис. 1).

В данной работе впервые экспериментально измерены стандартные энтальпии образования N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминов 1 и 2. На основании этих данных термодинамическим анализом оценена перспектива применения соединений 1 и 2 в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ).

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 1.1. Синтез исходных компонентов и их основные свойства

Соединения 1 и 2 синтезировали по известным методикам [5]. Соединение 1 очищали двукратной перекристаллизацией из этанола с горячим фильтрованием. Соединение 2 очищали горячим фильтрованием раствора в диметилформамиде и перекристаллизацией из смеси диметилформамид — этанол. Далее суспензию соединения 2 в этаноле кипятили с обратным холодильником 5 ч, охлаждали, осадок отфильтровывали. Образцы соединений 1 и 2 сушили

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов...») при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий...»), тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов...» с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

© Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б., Набатова А. В., Казаков А. И., 2020.

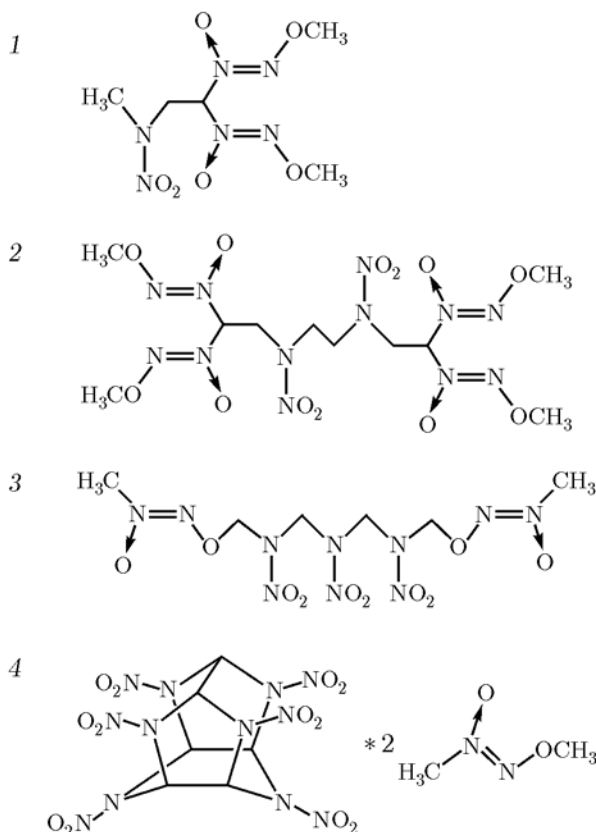


Рис. 1. Структурные формулы соединений 1–4

на воздухе на горячей платформе (100 °С) в течение суток. Предварительный контроль чистоты проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub>. В обоих соединениях примеси не найдены даже при 20-кратном избытке нанесенного вещества. Окончательно чистоту соединений 1 и 2 проверяли с помощью элементного анализа (прибор PerkinElmer Series II 2400) и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, Bruker Avance III 500). Соединение 1 — спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (18%-й раствор в CD<sub>3</sub>CN): 3.35 с (3H, CH<sub>3</sub>N), 4.12 с (6H, CH<sub>3</sub>O), 4.64 уш. д. (2H, CH<sub>2</sub>, J 6.5 Гц), 6.42 т (1H, CHCH<sub>2</sub>, J 6.5 Гц). Соединение 2 — спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (5%-й раствор в ДМСО-d<sub>6</sub>): 4.04 с (4H, CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>), 4.10 с (12H, CH<sub>3</sub>O), 4.72 д (4H, CH<sub>2</sub>), 6.74 т (2H, CHCH<sub>2</sub>, J 6.5 Гц). Массовая доля примесей в конечном образце соединения 1 не превышала 0.1 %, а образец соединения 2 содержал примесь диметилформамида (0.37 %). Дополнительным критерием высокой чистоты соединения 1 может служить узкий диапазон температуры плав-

ления (103.6 ÷ 104.0 °С, литературное значение — 98 °С [5]), определенной в открытом капилляре при скорости нагрева 0.5 °С/мин. Этот критерий оценки чистоты для соединения 2 не годится, поскольку оно плавится с разложением, а температура плавления зависит от скорости нагрева (204 ÷ 205 °С при 1 °С/мин и 210 °С при 5 °С/мин, литературное значение — 201 °С [5]). Плотность соединения 2 (1.51 г/см<sup>3</sup> при 18 °С) измеряли методом флотации в смеси четыреххлористого углерода и дихлорэтана с использованием центрифуги (3 200 об/мин).

## 1.2. Определение стандартной энтальпии образования

Калориметрическое измерение теплоты сгорания соединений 1 и 2 выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции Института химической физики РАН [10]. Условия проведения экспериментов и обработка полученных результатов описаны в работе [11]. Энергия сгорания соединения в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась 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 эксперименте,  $W$  — тепловое значение калориметра,  $\Delta T$  — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен,  $q_{\text{HNO}_3}$  — теплота образования азотной кислоты в продуктах реакции сгорания,  $q_t$  — теплота сгорания хлопчатобумажной нити,  $q_{ign}$  — энергия поджига,  $q_{ba}$  — теплота сгорания бензойной кислоты (ведут сжигание смеси исследуемого вещества с бензойной кислотой). Соответствующие результаты представлены в табл. 1. Энергия сгорания соединений 1 и 2 в стандартных условиях ( $-\Delta U_c^0$ ), рассчитанная с учетом поправки Уошберна [12], составила  $3777.6 \pm 3.9$  и  $7379.1 \pm 6.2$  кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле  $\sigma = k[(\sum x^2)/N(N-1)]^{0.5}$  для 95%-го доверительного интервала, где  $x$  — отклонение каждого результата от среднеарифметического,  $N$  — число опытов,  $k$  — соответствующий коэффициент Стьюдента.

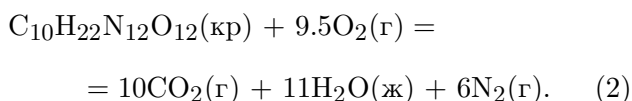
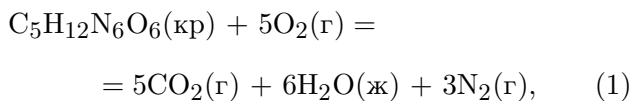
Реакции сгорания соединений 1 и 2 имеют следующий вид:

Таблица 1

Энергия сгорания соединений 1 и 2 (см. рис. 1)

№ п/п	$m_s$ , г	$Q$	$q_t$	$q_{\text{HNO}_3}$	$q_{ba}$	$-\Delta U_b$ , Дж/г	$-\Delta U_c^0$ , кДж/моль
		Дж					
Соединение 1, $W = 5465.1 \pm 0.8$ Дж/К							
1	0.25039	26 775.6	32.4	49.6	22 923.0	14 994.8	3 777.3
2	0.25039	27 357.8	36.3	48.1	23 496.0	15 022.4	3 784.3
3	0.25137	26 812.8	33.4	50.5	22 944.3	14 991.5	3 776.5
4	0.24985	26 884.2	33.8	49.4	23 036.9	15 001.2	3 778.9
5	0.25189	26 937.5	34.1	58.8	23 054.9	14 981.5	3 774.0
6	0.25018	26 858.3	36.2	55.7	23 001.5	14 984.6	3 774.7
Соединение 2, $W = 5436.6 \pm 0.6$ Дж/К							
1	0.24691	26 522.0	34.8	43.7	22 770.2	14 712.7	7 382.5
2	0.24422	26 472.7	31.8	44.8	22 765.1	14 703.1	7 376.0
3	0.24667	26 512.5	35.3	54.4	22 750.2	14 724.3	7 386.7
4	0.24829	26 388.6	29.8	51.6	22 619.6	14 687.6	7 368.3
5	0.24786	26 439.5	32.4	49.9	22 666.7	14 725.3	7 387.2
6	0.24809	26 494.0	40.9	47.1	22 717.0	14 705.9	7 377.5
7	0.24858	26 484.3	38.1	49.1	22 701.9	14 701.6	7 375.3

Примечание.  $W$  — тепловое значение калориметра при использовании двух разных калориметрических бомб.



## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Экспериментальная стандартная энтальпия образования

Стандартные энтальпии сгорания  $\Delta H_c^0$  и образования  $\Delta H_f^0$  соединений 1 и 2 были вычислены по уравнениям сгорания на основании средних значений  $\Delta U^0$  в соответствии с реакциями (1), (2) с учетом поправок на работу расширения газов в бомбе  $\Delta nRT$  (7.4 и 16.1 кДж/моль для соединений 1 и 2 соответственно). При расчете  $\Delta H_c^0$  и  $\Delta H_f^0$  соединения 2 учтена также поправка (−22.2 кДж/моль) на найденное количество

примеси диметилформамида (ДМФА). Использовали известные значения энтальпии:

$$\Delta H_f^0((\text{CO}_2)(\text{г})) = -393.514 \text{ кДж/моль} \quad [13];$$

$$\Delta H_f^0((\text{H}_2\text{O})(\text{ж})) = -285.830 \text{ кДж/моль} \quad [13];$$

$$\Delta H_c^0((\text{ДМФА})(\text{ж})) = -1941.6 \text{ кДж/моль} \quad [14].$$

Найдено:

для соединения 1:

$$\Delta H_c^0 = -3770.2 \pm 3.9 \text{ кДж/моль},$$

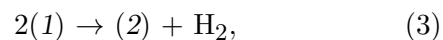
$$\Delta H_f^0 = 87.7 \pm 3.9 \text{ кДж/моль},$$

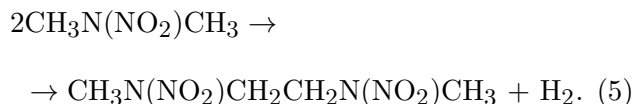
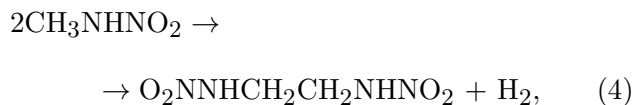
для соединения 2:

$$\Delta H_c^0 = -7363.0 \pm 6.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^0 = 283.8 \pm 6.2 \text{ кДж/моль}.$$

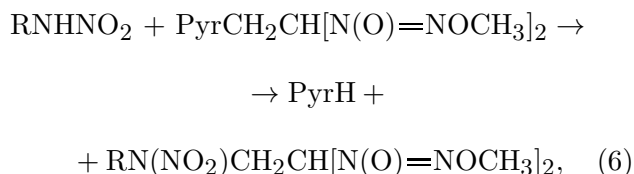
Энтальпия образования соединения 2 оказалась аномально высокой. Это особенно наглядно видно из энтальпии гипотетической изодесмической реакции дегидроконденсации (сдваивания) по группам  $\text{CH}_3$  (3) ( $\Delta H_p = 108.4$  кДж/моль) при сравнении с аналогичными реакциями первичных (4) и вторичных (5) нитраминов ( $\Delta H_p = 42.6$  и  $56.0$  кДж/моль соответственно):





При расчете  $\Delta H_p^0$  изодесмических реакций (4) и (5) использовали известные значения  $\Delta H_f^0$  нитраминов [15].

Расчет  $\Delta H_f^0$  проведен методом изодесмических реакций в предположении равенства вкладов при замене атомов Н у атомов N в пиразолах и первичных нитраминах на группу  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$  (разность между экспериментальным и рассчитанным значениями  $\Delta\Delta H_f^0 = 151.8$  кДж/моль [1]), другими словами — в предположении нулевой энтальпии изодесмической реакции



где Pyг = пиразол-1-ил, 3-NO<sub>2</sub>- и 4-NO<sub>2</sub>-пиразол-1-ил.

Расчет по изодесмической реакции (6) дает незначительное занижение  $\Delta H_f^0$ (тв) для соединения 1 (на 9 кДж/моль) и довольно сильное — для соединения 2 (на 84 кДж/моль). Столь большое различие требует объяснения. Прежде всего, аддитивные методы расчетов (в частности, методы изодесмических реакций и групповых вкладов) хорошо работают для соединений в газовой фазе, а также для малополярных веществ в жидкой и твердой фазах. Например, в недавнем исследовании [16] экспериментальное значение  $\Delta H_f^0$  1,4-диэтинилбензола совпало в пределах статистической ошибки с рассчитанным по методу изодесмических реакций. Другая возможная причина связана с относительно низким значением  $\Delta H_f^0$  N,N'-динитроэтилендинитрамина [15], обусловленным цепочкой прочных водородных связей между первичными нитраминными группами. Это, кстати, находит отражение в относительно низкой энтальпии гипотетической изодесмической реакции (4) ( $\Delta H_p = 42.6$  кДж/моль). В

любом случае для соединений с такими полярными группами, как нитраминная и метокси-NNO-азоксильная, энтальпия образования  $\Delta H_f^0$  может сильно зависеть от упаковки молекул в кристалле и от числа укороченных диполь-дипольных контактов между этими группами. На примере бимолекулярного соединения 4 показано, что нитраминные группы могут образовывать такие контакты не только между собой, но и с метокси-NNO-азоксильными группами [9]. Из всего вышесказанного можно сделать практический вывод: расчетные значения  $\Delta H_f^0$  годятся только для предварительной оценки энергетической эффективности новых соединений, а для наиболее перспективных из них необходимо определять  $\Delta H_f^0$  экспериментально.

## 2.2. Энергетические возможности соединений 1–3, 5, 6 в качестве компонентов СТРТ

Изучение возможностей N-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)нитраминов 1 и 2 как компонентов ракетных топлив проводили вместе с изучением ранее описанного в [8] соединения 3, тоже имеющего в своем составе алкокси-NNO-азоксильные и нитраминные группы (см. рис. 1). Проведено также сравнение с энергетическими характеристиками (2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильных производных энергетических гетероциклов 3,4-динитропиразола (5) [2] и 4H,8H-бис(фуразано)[3,4-b:3',4'-e]пиразина (6) [4] (рис. 2).

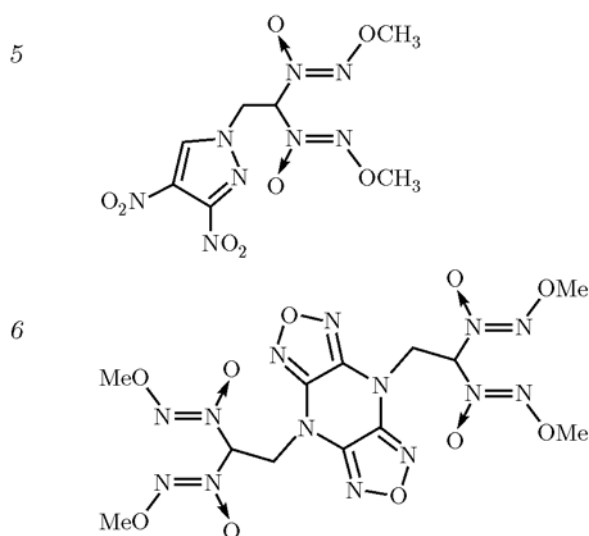


Рис. 2. Структурные формулы соединений 5 и 6

Таблица 2

Параметры соединений 1–3, 5, 6 (см. рис. 1, 2) для термодинамических расчетов СТРТ

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^0$ , кДж/кг	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha^{***}$	N, %	H, %
1	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	348	1.526 [19]	0.38	33.3	4.8
2	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	565	1.51	0.39	33.5	4.4
3 [8]	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	175*	1.628 [8]	0.53	36.3	3.7
5 [1, 19]	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	842* [1]	1.58**	0.42	33.5	3.0
6 [4]	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub>	1404*	1.55**	0.30	37.8	3.5
Октоген	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	295	1.900	0.67	37.8	2.7

\*Расчетное значение  $\Delta H_f^0$ .

\*\*Значения плотности при комнатной температуре получены делением  $\rho$  (100 K) [4, 19] на 1.035 [19].

\*\*\* $\alpha = d/(2a + b/2)$  — коэффициент насыщенности кислородом для соединений с брутто-формулой C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>N<sub>c</sub>O<sub>d</sub>.

Таблица 3

Энергетические характеристики композиций СТРТ без металла, оптимизированных по величине  $I_{ef}(3)$ , содержащих 19 % (об.) активного связующего, газифицирующий компонент (соединения 1–3, 5, 6 или октоген) и перхлорат аммония (остальное)

Соединение		Связующее, % (мас.)		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , K	$I_{sp}$ , с	$I_{ef}(3)$ , с
Номер	% (мас.)	по массе	по объему				
1	33.4	16.6	19	1.704	3 140	249.3	249.4
2	31.4	16.6	19	1.706	3 160	249.7	249.9
3	43.4	16.6	19	1.715	3 170	250.0	250.4
5	38.4	16.6	19	1.709	3 200	248.7	248.9
6	28.7	16.3	19	1.730	3 170	247.6	248.5
Октоген	69.6	15.4	19	1.830	3 220	251.8	254.9
	40	15.2	19	1.844	3 145	246.0	249.6

Соединения 5 и 6 ранее уже рассматривались в качестве газифицирующих компонентов СТРТ [1], но энтальпию образования соединения 6 рассчитали по [1] заново ( $\Delta H_f^0 = 728$  кДж/моль), поскольку недавно определенная энтальпия образования 4*H*,8*H*-бис(фуразано)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина ( $424.2 \pm 4.0$  кДж/моль [17]) оказалась на 33 кДж/моль выше по сравнению с использованным в работе [1] расчетным значением  $\Delta H_f^0 = 390.8$  кДж/моль [18]. Параметры соединений 1–3, 5, 6, принятые для термодинамических расчетов СТРТ, приведены в табл. 2.

В целом все исследуемые компоненты 1–3, 5, 6 не могут претендовать на роль мощных окислителей для ТРТ — коэффициент

обеспеченности кислородом  $\alpha$  не выше 0.53,  $\Delta H_f^0$  не очень высока (только у соединения 6 она выше 1400 кДж/кг, остальные существенно ниже). Плотности соединений 1–3, 5, 6 ( $1.51 \div 1.62$  г/см<sup>3</sup>) слишком низки для компонентов СТРТ, присутствующих в большом количестве, так как это существенно снижает баллистическую эффективность топлива. Только по одной характеристике (массовая доля водорода) эти соединения привлекают к себе внимание: содержание водорода в них ( $3.0 \div 4.6$  %) выше, чем у октогена (2.7 %). Таким образом, соединения 1–3, 5, 6 можно рассматривать в качестве газифицирующих компонентов, которые за счет повышенного содержания водорода при введении в композицию

с повышенным коэффициентом  $\alpha$ , например ПХА + активное связующее, уменьшают средномолекулярную массу газообразных продуктов сгорания, тем самым увеличивают удельный импульс. В сводной табл. 3 приведена небольшая часть полученных характеристик композиций СТРТ (удельный импульс  $I_{sp}$ , температура горения  $T_c$ , плотность  $\rho$ , эффективный импульс для третьей ступени ракетных систем  $I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7)$  [20]).

В настоящей работе сравнение композиций проводится по величине  $I_{ef}(3)$ , характеризующей баллистические свойства топлив, предназначенных для третьей ступени ракет. Зависимость  $I_{ef}(3)$  от природы газифицирующего компонента и его содержания в рецептурах представлена на рис. 3 (для сравнения приведены данные и с октогеном). Все составы включают в себя примерно одинаковую объемную долю активного связующего (19 %), один из газифицирующих компонентов, доля которого варьируется, и перхлорат аммония (остальное). Равное объемное содержание связующего во всех композициях установлено потому, что при его содержании ниже 18 ÷ 19 % очень тяжело изготовить отвержденное изделие с приемлемыми физико-механическими свойствами, равно как и создать неотвержденную топливную массу с приемлемыми реологическими свойствами. Удельный импульс  $I_{sp}$  и темпе-

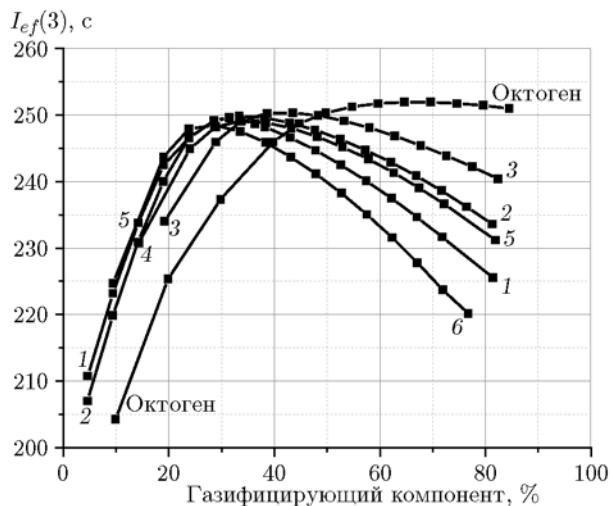


Рис. 3. Зависимость эффективного удельного импульса от природы газифицирующего компонента (октоген и соединения 1–3, 5, 6) и его содержания в составах СТРТ с активным связующим (19 % (об.)) и перхлоратом аммония (остальное)

ратура горения  $T_c$  рассчитаны по программе TERRA [21] при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа. Активное связующее (АС) —  $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ,  $\Delta H_f^0 = -757$  кДж/кг,  $\rho = 1.49$  г/см<sup>3</sup> [22].

На рис. 3 видно, что максимальные значения  $I_{ef}(3)$  в составах с октогеном обеспечиваются при очень высоких содержаниях октогена (60 ÷ 70 %). Создавать и эксплуатировать такие композиции очень опасно, а снижение доли октогена до относительно безопасных пределов (25 ÷ 35 %) существенно снижает  $I_{ef}(3)$ . В случае применения соединений 1–3, 5, 6 всё наоборот: только при снижении доли газифицирующего компонента до 25 ÷ 45 % достигается наивысшее значение  $I_{ef}(3)$ . Причина тому — низкий коэффициент насыщенности кислородом  $\alpha$  и высокое содержание водорода в соединениях 1–3, 5, 6. Заметим, что наивысшие значения  $I_{ef}(3)$  в составах с компонентами 1–3, 5, 6 достигаются при их содержании 30 ÷ 40 % и немного уступают оптимизированному составу с 70 % октогена (4.5 ÷ 6.4 с). При содержании же газифицирующего компонента меньше 40 % удельный импульс  $I_{ef}(3)$  составов с любым из соединений 1–3, 5, 6 выше, чем состава с таким же содержанием октогена. При содержании органического взрывчатого вещества не больше 30 % выигрыш компонентов 1–3, 5, 6 по сравнению с октогеном уже превышает 10 ÷ 12 с, и это очень большой выигрыш.

Соединение 3 по элементному составу, коэффициенту  $\alpha$  и плотности (табл. 2) занимает промежуточное положение между октогеном и производными нитрамин 1 и 2. Это вполне естественно, поскольку середина молекулы 3 (см. рис. 1) представляет собой три четверти разорванной молекулы октогена. Соединение 3 по  $I_{ef}(3)$  немного, на 1.5 ÷ 2 с, превосходит производные энергетических гетероциклов 5 и 6 (см. табл. 3) и на 0.5 с — соединение 2, но оптимум достигается при большем содержании газифицирующего компонента 3 — на 10 ÷ 12 %.

При более детальном сравнении соединений с 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильными группами производные нитрамин 1 и 2 по  $I_{ef}(3)$  хотя и незначительно (на 0.5 ÷ 1.5 с), но превосходят производные энергетических гетероциклов 5 и 6 (см. табл. 3). Увеличение доли водорода в компоненте в достаточной мере компенсирует снижение  $\Delta H_f^0$  (см. табл. 3). Дополнительным преимуществом соединения 2 мо-

жет оказаться его очень низкая растворимость в большинстве органических растворителей, и, как следствие, можно прогнозировать низкую растворимость газифицирующего компонента 2 в активном связующем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально измерены стандартные энтальпии образования 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3-нитро-3-азобутана и 1,1,8,8-тетраakis(метокси-NNO-азокси)-3,6-динитро-3,6-диазооктана:  $87.7 \pm 3.9$  и  $283.8 \pm 6.2$  кДж/моль соответственно.

Применение этих двух соединений в качестве газифицирующих компонентов вместо октогена в смесевых твердых ракетных топливах с активным связующим и перхлоратом аммония при ограничении доли органического взрывчатого вещества (не выше  $30 \div 35$  %) позволяет достичь существенно более высокого (на  $5 \div 10$  с) значения эффективного импульса для третьей ступени ракеты.

## ЛИТЕРАТУРА

- Зюзин И. Н., Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Вацадзе И. А., Курочкина Л. С., Набатова А. В. Термохимические и энергетические характеристики алкокси-NNO-азоксипроизводных пиразола и нитропиразолов // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 92–99.
- Зюзин И. Н., Далингер И. Л., Супоничский К. Ю. N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]пиразолы // Химия гетероцикл. соединений. — 2017. — Т. 53, № 6–7. — С. 702–709.
- Зюзин И. Н. Азидопроизводные геминальных бис(алкокси-NNO-азокси)соединений // Журн. орган. химии. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 187–191.
- Zyuzin I. N., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. V. 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)ethyl derivatives of 4,8-dihydro-bis-furazano[3,4-b:3'4'-e]pyrazine: The synthesis and X-ray investigation // J. Heterocycl. Chem. — 2012. — V. 49, N 3. — P. 561–565.
- Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. Реакция 1,1-ди(метокси-NNO-азокси)этена с нитроформом с образованием 1,1-ди(метокси-NNO-азокси)-3,3,3-тринитропропана // Изв. АН. Сер. хим. — 2009. — № 10. — С. 2108–2109.
- Кирпичев Е. П., Зюзин И. Н., Авдонин В. В., Рубцов Ю. И., Лемперт Д. Б. Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азоксисоединений // Журн. физ. химии. — 2006. — Т. 80, № 9. — С. 1543–1546.
- Марченко Г. А., Мухаметзянов А. С., Целинский И. В., Ермошкин А. С. Производные N-окисей N'-алкоксидиазенов. II. Взаимодействие эфиров бис(N-окси-N'-метоксидиазенил)метилметана с нуклеофильными реагентами // Журн. орган. химии. — 1985. — Т. 21, № 7. — С. 1429–1431.
- Зюзин И. Н., Головина Н. И., Федоров Б. С., Шилов Г. В., Нечипоренко Г. Н. Синтез и строение 2,3,6,8,10,13,14-гептааза-6,8,10-тринитро-4,12-диоксапентадека-2,13-диен-2,14-диоксида // Изв. АН. Сер. хим. — 2003. — № 3. — С. 726–728.
- Зюзин И. Н., Алиев З. Г., Гончаров Т. К., Игнатьева Е. Л., Алдошин С. М. Структура бимолекулярного кристалла 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоюрцитана и метокси-NNO-азоксиметана // Журн. структур. химии. — 2017. — Т. 58, № 1. — С. 119–124.
- Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. Калориметрия энергоемких соединений // Горение и взрыв. — 2014. — № 7. — С. 260–270.
- 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.
- Experimental Thermochemistry. V. 1: Measurement of Heats of Reaction / F. D. Rossini (Ed.). — New York: Interscience Publ. Inc., 1956.
- Термические константы веществ / под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
- Васильева Т. Ф., Жильцова Е. Н., Введенский А. А. Энтальпии сгорания N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида // Журн. физ. химии. — 1972. — Т. 46, № 2. — С. 541–542.
- Kostikova L. M., Miroshnichenko E. A., Matyushin Y. N. The energies of dissociation bonds and efficient energies of interaction in nitroamines // Energetic Materials: Analysis, Diagnostics and Testing: 31st Int. Annu. Conf. of ICT. — Karlsruhe, FRG, 2000. — P. 50.1–11.
- Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Набатова А. В., Казаков А. И., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики 1,4-диэтилбензола // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 6. — С. 14–18.
- Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Шереметев А. Б., Гладышкин А. Г., Набатова А. В., Яновский Л. С. Экспериментальное определение стандартной энтальпии образования 4H,8H-бис(фуразано)[3,4-b:3',4'-e]пиразина и оценка его эффективности как диспергатора твердых топлив // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 2019. — № 10. — С. 1856–1859.
- Surikova Y. N., Pivina T. S., Sheremetev A. V., Arnautova E., Yudin I. Ther-

- mochemical and quantum chemical characteristics of piperazine, furazanopiperazine and difurazanopiperazine derivatives nitroamines // *Energetic Materials: Analysis, Diagnostics and Testing: 33rd Int. Annu. Conf. of ICT.* — Karlsruhe, FRG, 2002. — P. 59.
19. **Черганова Л. Ф., Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Марченко Г. А., Сопин В. Ф.** Рентгеноструктурное исследование бис(N-оксид-N'-метоксидазенил)метана и бис(N-оксид-N'-метоксидазенил)-(N''-метил-N''-нитраминометил)метана // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1989. — № 5. — С. 1200–1202.
20. **Павловец Г., Цуцуран В.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. — М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
21. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. — СПб., 2002. — С. 483–484.
22. **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.

*Поступила в редакцию 19.06.2019.*

*После доработки 02.08.2019.*

*Принята к публикации 28.08.2019.*

---