

УДК 541.11:547.235.5

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРОВ ТЕРФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ

Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>, А. И. Казаков<sup>1</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>, Д. В. Дашко<sup>2</sup>,  
А. И. Степанов<sup>2</sup>, Г. В. Шилов<sup>1</sup>, С. М. Алдошин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

<sup>2</sup>СКТБ «Технолог», 193076 Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва

Экспериментально определены теплота сгорания и энтальпия образования 7,7'-бис(терфуразан[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (I) и 1,1'-диоксид-7,7'-бис(терфуразан[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (II), проведен рентгеноструктурный анализ продукта I и определены кристаллографические характеристики. Проанализирована эффективность использования соединений I и II в качестве компонентов смесового твердого ракетного топлива и найдено, в каком типе композиций они оказываются более эффективными, чем октоген.

Ключевые слова: 7,7'-бис(терфуразан[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин, 1,1'-диоксид-7,7'-бис(терфуразан[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин, энтальпия сгорания, энтальпия образования, кристаллическая структура, смесовые твердые ракетные топлива (СТРТ), удельный импульс.

DOI 10.15372/FGV20200601

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование энергетических параметров новых полиазотистых конденсированных систем с нетривиальным строением является практически значимой задачей, расширяющей наши представления о влиянии особенностей строения на общую энергетику молекулы. При этом такие вещества могут стать перспективными компонентами энергетических композиций (порох, взрывчатое вещество, твердое ракетное топливо, газогенерирующая композиция).

В течение нескольких последних лет был проведен цикл работ по изучению потенциальных возможностей смесовых твердых ракет-

ных топлив (СТРТ), включающих в свой состав широкий круг компонентов, содержащих фуразаны и фуроксаны [1–3], и было показано, что многие из таких соединений, несмотря на малое содержание кислорода (судя по величине насыщенности кислородом  $\alpha = O/(2C + 0.5H)$ ), благодаря высокой энтальпии образования  $\Delta H_f^0$  вполне могут конкурировать с октогеном. В рамках настоящего исследования в качестве объектов были выбраны димеры фуразанового и фуроксанового производного азепина (рис. 1): I — 7,7'-бис(терфуразан[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин), II — 1,1'-диоксид-7,7'-бис(терфуразан[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин).

Для выяснения их потенциальных возможностей как компонентов СТРТ были проведены измерения их теплот сгорания и из их значений вычислены стандартные энтальпии образования  $\Delta H_f^0$ . На основании полученных значений  $\Delta H_f^0$  компонентов I и II проведен сравнительный анализ энергетических и баллистических характеристик СТРТ без металла с активным связующим и смесовым окислителем перхлорат аммония (ПХА) + высокоэнтальпийный компонент. В качестве последних рассмотрены соединения I, II и октоген.

---

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по темам 0089-2019-0005 «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения» и 0089-2019-0013 «Исследования строения и свойств новых кристаллических органических, неорганических, металлорганических и комплексных соединений методами рентгеноструктурного анализа и квантовой химии» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Перспективные физико-химические технологии специального назначения».

© Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Набатова А. В., Дашко Д. В., Степанов А. И., Шилов Г. В., Алдошин С. М., 2020.

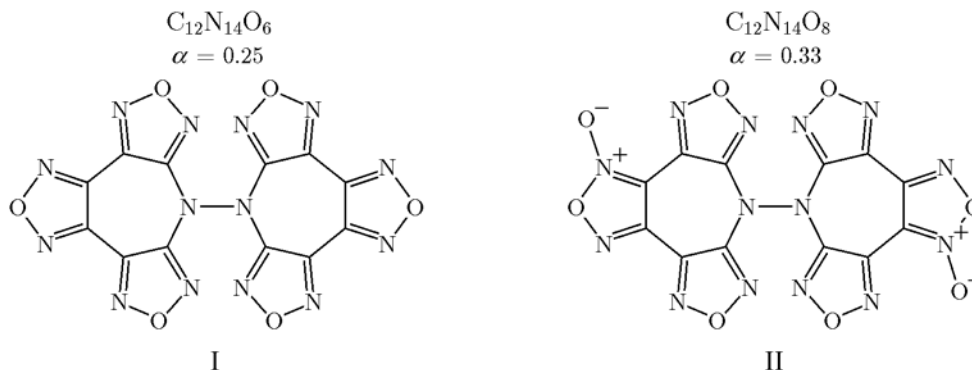
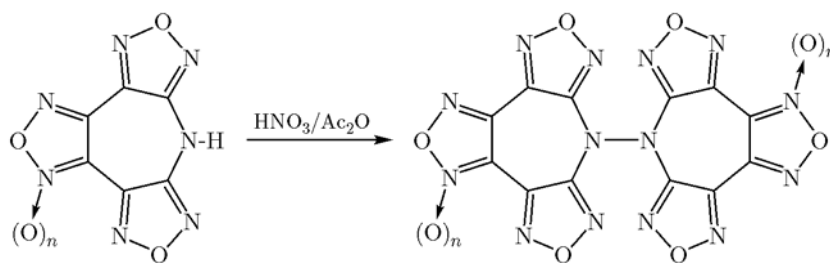


Рис. 1. Структурные формулы соединений I и II

Рис. 2. Схема получения компонентов I ( $n = 0$ ) и II ( $n = 1$ ) из исходных продуктов III ( $n = 0$ ) или IV ( $n = 1$ )

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Методы синтеза и очистки образцов I и II

Соединения I и II получены реакцией нитрования азепинов III и IV соответственно (рис. 2) растворами азотной кислоты в таких растворителях, как уксусный ангидрид, фторуксусная или серная кислота [4], при этом вместо ожидаемой реакции N-нитрования происходит окислительная димеризация исходных соединений с образованием новой связи N—N между двумя молекулами субстрата.

ИК-спектры веществ I и II были записаны на инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1201 (таблетки с KBr). Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-400 при 400 и 100 МГц соответственно в ДМСО- $d_6$ . Химические сдвиги  $^1H$  и  $^{13}C$  определены относительно сигнала растворителя ( $\delta$  2.51 и 39.96 м. д. соответственно). Масс-спектры получены на спектрометре Finnigan MAT INCOS 50 (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Perkin Elmer 2400. Результаты этих анализов представлены в табл. 1.

Поскольку степень чистоты исследуемых компонентов существенно влияет на получен-

ный результат, нами были отработаны методы получения прецизионно чистых образцов соединений I и II, которые включали в себя переосаждение продуктов из азотной кислоты. Удаление остаточных растворителей осуществлялось сушкой в вакууме ( $15 \div 20$  Торр) при  $90^\circ C$ . Чистоту полученных соединений контролировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Содержание примесей не превышало 0.1 %. Анализ образцов проводился на хроматографе фирмы «Shimadzu» с диодно-матричным детектором серии 20 при температуре разделения и детектирования  $40^\circ C$ . Колонка Luna C18(2)  $250 \times 4.6 \times 5\mu$  («Phenomenex», США). Подвижная фаза: 70 % MeCN и 30 %  $H_2O$ , скорость подачи элюента 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длинах волн 209, 230 и 254 нм.

### 1.2. Экспериментальное определение теплоты сгорания

Калориметрическое измерение теплоты сгорания соединений I и II выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции Института химической физики РАН [7].

Таблица 1

Спектральные характеристики образцов I, II и результаты их элементного анализа

Характеристики	Соединение I	Соединение II
$^1\text{H}$ -ЯМР, $\delta$ , м. д.	Сигналы отсутствуют	Сигналы отсутствуют
$^{13}\text{C}$ -ЯМР, $\delta$ , м. д.	151.7; 144.3; 137.0*	150.8; 150.7; 144.6; 137.2; 135.3; 106.0**
ИК-спектр, $\text{см}^{-1}$	1 595; 1 565; 1 535; 1 500; 1 410; 1 375; 1 290; 1 170; 1 005; 990; 940; 905; 890; 870; 600	1 650; 1 610; 1 600; 1 560; 1 510; 1 460; 1 380; 1 210; 1 000; 980; 860; 800
Масс-спектр $m/z$	$[\text{M}]^+$ 436 (0.1); $[\text{M}/2]^+$ 218 (54); 106 (29); 102 (10); 90 (11); 84 (39); 76 (83); 68 (81); 64 (33); 62 (35); 54 (75); 53 (30); 52 (28); 50 (23); 38 (100)	$[\text{M}]^+$ 468 (2.5); 436 (0.4), $[\text{M} - 2\text{O}]^+$ ; $[\text{M}/2]^+$ 234 (100); 88 (32); 76 (35); 68 (30); 62 (70); 60 (58); 54 (44); 53 (60); 42 (60); 38 (57)
Элементный анализ	Найдено, %: С 33.12; Н 0.01; N 44.82 $\text{C}_{12}\text{H}_0\text{N}_{14}\text{O}_6$ Вычислено, %: С 33.04; Н 0.00; N 44.95	Найдено, %: С 30.10; Н 0.08; N 41.02 $\text{C}_{12}\text{H}_0\text{N}_{14}\text{O}_8$ Вычислено, %: С 30.77; Н 0.00; N 41.88

\*Данные [5] — 136.7; 143.9; 151.3. \*\*Данные [6] — 151.2; 150.8; 144.6; 137.2; 135.3; 106.0.

Тепловое значение калориметра  $5436.6 \pm 0.6$  Дж/К определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Удельная энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна  $26434 \pm 5$  Дж/г. Вещества сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения азотной кислоты, образующейся в побочной реакции в процессе сгорания, и создания давления насыщенного пара, чтобы вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали и промывали дистиллированной водой. 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.

Энергия сгорания соединений 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  $Q = W \cdot \Delta T$  — общее количество тепла, выделившегося в результате эксперимента;  $\Delta T$  — 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;  $m_s$  — масса вещества, приведенная к массе в вакууме. Для расчета перечисленных выше поправок использовались следующие вспомогательные данные по теплоте сгорания веществ в условиях бомбы, определенной в отдельных опытах: бензойной кислоты —  $26442.1 \pm 5.2$  Дж/г, хлопчатобумажной нити —  $16336.4 \pm 6.3$  Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе равна 58 000.0 Дж/моль [8]. Энергия поджига во всех экспериментах составляла 16 Дж.

### 1.3. Алгоритм оценки энергетических и баллистических характеристик соединений I и II

Анализ энергетических возможностей СТРТ на базе изучаемых соединений проводили по алгоритму, подробно описанному в [3]. Удельный импульс  $I_{sp}$  и температуру горения  $T_c$  (при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) рассчитывали по программе термодинамических равновесий TERRA [9]. Поскольку помимо  $I_{sp}$  на баллистическую эффективность, наряду с множеством факторов, влияет и плотность СТРТ  $\rho$  (причем вклад плотности разный на различных ступенях ракетной системы),

то для сравнения используют эффективный удельный импульс  $I_{ef}(n)$ , где  $n$  — номер ступени ракетной системы ( $n = 1-3$ ), по формулам [10]

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9), \quad (1)$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8), \quad (2)$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7). \quad (3)$$

В данной работе мы вели сравнение только по величинам  $I_{ef}(2)$  и  $I_{ef}(3)$ , так как высокоимпульсные топливные композиции, тем более содержащие чувствительные компоненты, разумно применять только на верхних ступенях.

#### 1.4. Определение плотности соединений I и II

Удельный импульс и температура в камере сгорания СТРТ не зависят от плотности топлива, но, как было замечено выше (формулы (1)–(3)), от нее зависит эффективный удельный импульс  $I_{ef}(n)$ . Поэтому для оценки баллистических характеристик СТРТ на базе компонентов I и II необходимо определить их плотность. Рентгенодифракционный эксперимент с образцом I проводили на CCD-дифрактометре XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England) при температуре 100 К. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO (Agilent (2011), CrysAlis PRO, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Структура образца I расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов.

Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL 6.14 [11]. Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные представлены в табл. 2.

Соединение I кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в пространственной группе  $C2/c$ . На рис. 3 представлена молекулярная структура соединения I.

Поскольку полные рентгеноструктурные исследования проводились при температуре 100 К, то и плотность была рассчитана при

Таблица 2  
Основные кристаллографические данные вещества I

Параметры $C_{12}N_{14}O_6$	Значения
Молекулярная масса	436.26
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Пространственная группа	$C2/c$
$a$ , Å	13.0618(10)
$b$ , Å	19.9984(13)
$c$ , Å	13.4666(10)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	117.218(10)
$\gamma$ , град	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	3 128.2(4)
$Z$ , $d_{выч}$ , г/см <sup>3</sup>	8, 1.853
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.155
$F(000)$	1 744
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.22 × 0.48
Область сканирования по $\Theta$ , град	3.12 ÷ 29.07
Число отражений (общее/независимых)	7 632/4 182
$R_{int}$	0.0188
GOOF	1.041
$R_{fin}$ для отражений с $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0405$ , $wR_2 = 0.0915$
$R_{fin}$ для всех отражений	$R_1 = 0.0540$ , $wR_2 = 0.1004$
Остаточная электронная плотность	0.336 и $-0.241$ е/Å <sup>3</sup>

этой температуре. Для того чтобы рассчитать плотность при комнатной температуре на монокристалльном дифрактометре, были уточнены параметры элементарной ячейки при этой температуре. Плотность при комнатной температуре была рассчитана следующим образом: ее значение при 100 К умножали на объем элементарной ячейки при 100 К и делили на объем элементарной ячейки при комнатной температуре. Расчетное значение составило 1.798 г/см<sup>3</sup>.

Соединение II оказалось рентгеноаморф-

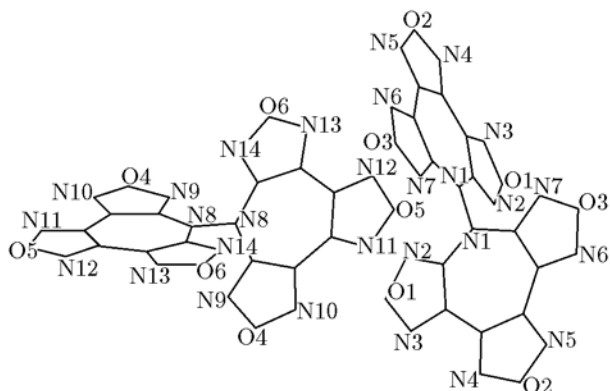


Рис. 3. Молекулярная структура соединения I (атомы углерода не обозначены)

ным, и получить результат рентгеноструктурным анализом не удалось. Поэтому для II была проведена оценка плотности по аналогии с разностью плотностей других пар соединений, отличающихся только тем, что одно построено на базе дифуразанил-фуроксановых, а другое — на базе дифуразанил-фуразановых групп, например азепинов IV и III, плотность первого из них  $1.855 \text{ г/см}^3$ , второго —  $1.840 \text{ г/см}^3$  [2]. Таким образом, мы приняли плотность соединения II на  $0.015 \text{ г/см}^3$  выше, чем у I, а именно  $1.813 \text{ г/см}^3$  при комнатной температуре. Сразу

заметим, что специальными расчетами мы показали, что если реальная плотность соединения II будет отличаться от  $1.813 \text{ г/см}^3$  в любую сторону, то при 45%-м его содержании в топливной композиции значения  $I_{ef}(2)$  будут отличаться на 0.4 с, а  $I_{ef}(3)$  — на 0.2 с, что является совсем небольшим отклонением, не влияющим качественно на результат.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. Термохимические параметры соединений I и II

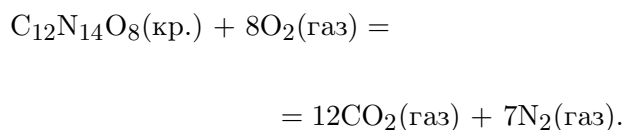
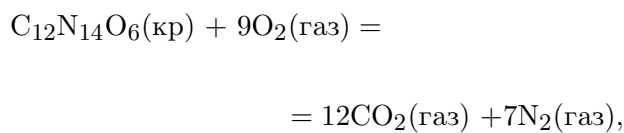
В табл. 3 представлены результаты по теплоте сгорания веществ I и II. Средние значения их теплоты сгорания в стандартных условиях  $-\Delta U^0$ , рассчитанные с учетом поправки Уошберна [12], равны  $6329.6 \pm 3.5$  и  $6268.4 \pm 5.6$  кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле  $\sigma = k \sqrt{\sum x^2 / [N(N-1)]}$  для 95%-го доверительного интервала, где  $x$  — отклонение каждого результата от среднеарифметического,  $N$  — число опытов,  $k$  — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Таблица 3

Результаты экспериментов по определению теплоты сгорания соединений I и II

№ п/п	$m_s, \text{ г}$	$Q$	$q_t$	$q_{\text{HNO}_3}$	$q_{\text{ba}}$	$-\Delta U_b, \text{ Дж/г}$	$-\Delta U_c, \text{ кДж/моль}$
		Дж					
Соединение I							
1	0.24912	27030.7	33.8	56.8	23301.7	14540.3	6331.1
2	0.24862	26947.4	31.7	71.8	23212.6	14541.0	6331.4
3	0.24809	26994.9	28.5	61.5	23282.1	14538.6	6330.4
4	0.25025	27033.2	30.5	66.6	23281.8	14538.1	6330.2
5	0.24759	27222.5	33.9	68.5	23507.7	14525.5	6324.7
Соединение II							
1	0.09803	26498.8	30.8	33.2	25103.2	13428.4	6270.5
2	0.09913	26455.0	31.7	29.7	25046.7	13426.3	6269.7
3	0.09968	26483.9	28.7	25.0	25077.1	13413.8	6263.9
4	0.09631	26433.4	30.6	26.2	25066.1	13441.6	6276.6
5	0.09671	26478.7	31.3	29.9	25103.3	13423.5	6268.1
6	0.09471	26402.3	35.9	31.6	25048.8	13410.4	6261.8

Уравнения реакции сгорания веществ I и II имеют 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:

$$\begin{aligned} \text{для I} \quad \Delta H_c^0 &= -6\,304.9 \pm 3.5 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta H_f^0 &= 1\,582.7 \pm 3.5 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{для II} \quad \Delta H_c^0 &= -6\,241.3 \pm 5.6 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta H_f^0 &= 1\,519.1 \pm 5.6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

При расчете стандартной энтальпии образования исследуемых соединений использовали ее значение для углекислого газа —  $\Delta H_f^0 = -393.514$  кДж/моль [13].

При сопоставлении полученных энтальпий образования фуразановых и фуроксановых производных I и II найдено, что разница их значений в расчете на одну N-оксидную группу составляет 31.8 кДж. Это примерно в два раза больше разницы 14.7 кДж, установленной ранее для азепинов III и IV [14]. Такое различие значений  $\Delta H_f^0$ , зависящее от строения сравниваемых фуразановых (I и III) и фуроксановых соединений (II и IV), может быть объяснено различающимися значениями дополнительного энергетического вклада в  $\Delta H_f^0$  этих соединений, зависящего от вида и числа укороченных диполь-дипольных контактов между функциональными группами при упаковке молекул в кристалле.

Замещение двух связей N—N на энергоемкую связь N—N при образовании соединения I из двух соединений III и соединения II из двух соединений IV приводит к существенному увеличению  $\Delta H_f^0$  в расчете на 1 кг соединения:  $\Delta H_f^0(\text{III}) = 2\,736.4$  [14] и  $\Delta H_f^0(\text{I}) = 3\,628.3$ ;  $\Delta H_f^0(\text{IV}) = 2\,487.0$  [14] и  $\Delta H_f^0(\text{II}) = 3\,216.7$  кДж/кг.

## 2.2. Энергетические возможности компонентов I и II в составе СТРТ

Было проведено исследование энергетических и баллистических характеристик рецептур СТРТ, аналогичных изученным в работе [2] — композиций, содержащих смеси ПХА с соединением I или II при объемной доле активного связующего ( $\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$ ;  $\Delta H_f^0 = -757$  кДж/кг; плотность СТРТ  $\rho = 1.49$  г/см<sup>3</sup>;  $\alpha = 2\text{O}/(4\text{C} + \text{H}) = 0.53$ ) [15], равной 19 %. При объемном содержании связующего ниже 18 ÷ 19 % неотвержденная топливная масса имеет плохие реологические характеристики, а отвержденное изделие не обладает удовлетворительной прочностью и эластичностью. Рассматривали только активное связующее, так как в рецептуре с веществами I и II, у которых очень низкие значения  $\alpha$  (0.25 и 0.33 соответственно), использование углеводородного связующего неэффективно. В табл. 4 приведены результаты расчета энергетических характеристик  $I_{sp}$ ,  $I_{ef}(2)$ ,  $I_{ef}(3)$  составов с I, II и для сравнения с октогеном. Качественно кривые  $I_{sp}$ ,  $I_{ef}(2)$ ,  $I_{ef}(3)$  (рис. 4) для каждого из изучаемых компонентов близки. Как и в работах [2, 3], видно, что чем ниже коэффициент  $\alpha$  высокоэнтальпийного компонента, тем при более низком содержании этого компонента наблюдается максимум удельных импульсов  $I_{sp}$ ,  $I_{ef}(2)$  и  $I_{ef}(3)$ . Разница плотностей исследуемых соединений и их энтальпий образования практически не влияет на положение максимума на кривых на рис. 4. Энтальпия образования влияет только на сами величины  $I_{sp}$  и  $I_{ef}(3)$ , а плотность вообще не влияет на  $I_{sp}$  и совсем немного повышает  $I_{ef}(3)$ . Содержание высокоэнтальпийного компонента, обеспечивающее максимум  $I_{sp}$  и  $I_{ef}(3)$ , зависит только от значения  $\alpha$  высокоэнтальпийного компонента. Причина весьма проста: для композиций СТРТ с разумными значениями энтальпии образования оптимум лежит в пределах коэффициента  $\alpha$  всей композиции 0.7 ÷ 0.8. И поскольку мы рассматриваем рецептуру, содержащую практически постоянное ( $\approx 15$  % по массе) количество активного связующего ( $\alpha = 0.51$ ) и смесь ПХА ( $\alpha = 2.25$ ) с третьим компонентом, то снижение значения  $\alpha$  третьего компонента требует уменьшения его содержания в композиции, с тем чтобы удержать диапазон  $\alpha$  всей композиции на заданном уровне. Например, если третьим компонентом является октоген ( $\alpha = 0.67$ ),

Таблица 4

Характеристики составов  
19 % (об.) активного связующего (15.4 ÷ 16.2 % (мас.)) + ПХА + соединение I или II

Соединение I	ПХА, %	I, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , с	$I_{ef}(2)$ , с	$I_{ef}(3)$ , с
		10	73.8	1.753	3 073	234.7	232.3
	15	68.9	1.760	3 090	235.6	233.6	237.1
	25	59	1.774	3 200	239.2	237.9	241.1
	30	54.1	1.781	3 260	241.7	240.7	243.7
	35	49.2	1.788	3 300	243.7	243.1	245.9
	40	44.25	1.796	3 325	245.2	245.0	247.6
	45	39.3	1.803	3 330	246.3	246.5	248.9
	47	37.3	1.806	3 330	246.5	246.7	249.1
	50	34.35	1.810	3 320	246.6	247.1	249.4
	52	32.35	1.813	3 300	246.5	247.2	249.4
	55	29.4	1.817	3 280	246.1	247.0	249.0
	60	24.45	1.825	3 225	244.1	245.3	247.2
	65	19.55	1.832	3 140	239.3	240.9	242.6
Соединение II	ПХА, %	II, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , с	$I_{ef}(2)$ , с	$I_{ef}(3)$ , с
		10	73.85	1.743	3 284	241.06	238.2
	15	68.9	1.750	3 323	242.73	240.2	244.0
	20	64	1.758	3 360	244.54	242.4	246.0
	25	59	1.765	3 380	246.02	244.3	247.7
	30	54.05	1.773	3 395	247.17	245.8	249.0
	35	49.1	1.781	3 395	247.95	247.0	250.0
	38	46.15	1.785	3 390	248.24	247.5	250.4
	40	44.2	1.789	3 383	248.34	247.8	250.6
	42	42.25	1.792	3 375	248.36	248.0	250.7
	45	39.3	1.797	3 360	248.2	248.1	250.7
	50	34.4	1.805	3 325	247.5	247.7	250.1
	60	24.55	1.821	3 200	242.5	243.5	245.5
	70	14.6	1.838	2 970	228.8	230.7	232.3
Октоген	ПХА, %	Октоген, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , с	$I_{ef}(2)$ , с	$I_{ef}(3)$ , с
		5	79.5	1.824	3 200	251.4	252.6
	10	74.5	1.827	3 220	251.8	253.1	254.9
	15	69.5	1.829	3 230	251.9	253.4	255.2
	20	64.5	1.831	3 240	251.9	253.5	255.2
	25	59.6	1.834	3 240	251.7	253.4	255.1
	30	54.6	1.836	3 220	251.2	253.0	254.6
	40	44.7	1.841	3 185	250.3	252.3	253.8
	50	34.7	1.846	3 100	246.1	248.3	249.7

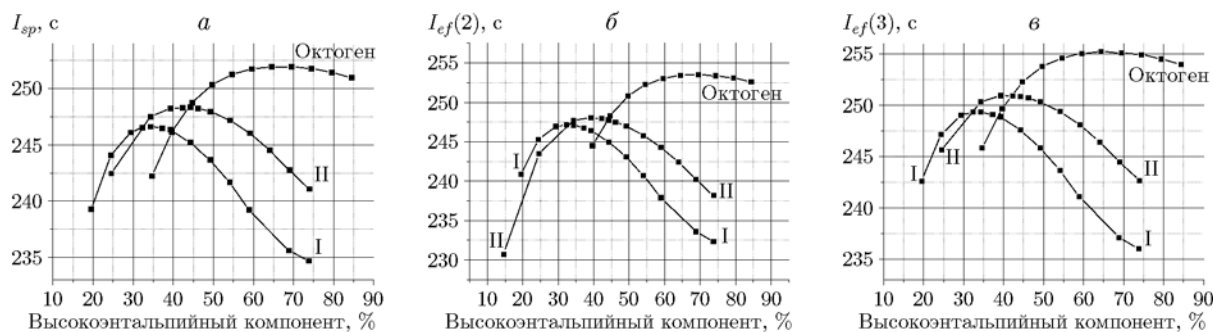


Рис. 4. Удельные импульсы  $I_{sp}$  (а),  $I_{ef}(2)$  (б) и  $I_{ef}(3)$  (в) составов с 19 % (об.) активного связующего, ПХА и высокоэнтальпийным компонентом (I, II или октоген) в зависимости от содержания последнего в рецептуре

то его оптимальное содержание весьма велико — 60 ÷ 70 %, а если это компонент I ( $\alpha = 0.25$ ), то его оптимальное содержание примерно 30 %.

Судя по величинам  $I_{sp}$ ,  $I_{ef}(2)$  и  $I_{ef}(3)$ , составы с октогеном оказываются более предпочтительными, чем составы с I и II, только при условии, что содержание октогена выше 45 %. Поскольку присутствие органических взрывчатых веществ в рецептуре СТРТ создает определенную опасность, например, повышает вероятность перехода горения в детонацию, и эта опасность тем выше, чем больше доля взрывчатого вещества в рецептуре, то существуют определенные ограничения по содержанию таких веществ. Из данных, представленных на рис. 4, видно, что при содержании взрывчатого вещества не более 40 % составы с I и II достигают значений  $I_{ef}(3) = 249$  (вариант с I) ÷ 250.7 с (вариант с II), тогда как в случае октогена  $I_{ef}(3) \approx 250$  с, т. е. октоген, компоненты I и II достаточно близки. При ужесточении требования к максимальному содержанию органического взрывчатого вещества, например не более 35 %, соединения I и II выигрывают у октогена уже 4 ÷ 5 с в величине  $I_{ef}(3)$ . Это может стать преимуществом в применении компонентов I и II вместо октогена в СТРТ.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально сжиганием в калориметрической бомбе определены энтальпии сгорания и образования соединений I ( $\Delta H_c^0 = -6304.9 \pm 3.5$  кДж/моль,  $\Delta H_f^0 = 1582.7 \pm 3.5$  кДж/моль) и II ( $\Delta H_c^0 = -6241.3 \pm 5.6$  кДж/моль,  $\Delta H_f^0 = 1519.1 \pm 5.6$  кДж/моль).

2. Установлено, что разница в энталь-

пии образования фуразанового и фуроксанового производного в расчете на одну группу в зависимости от упаковки молекул в кристалле может составлять 15 ÷ 32 кДж/моль.

3. Рентгеноструктурным анализом определены параметры кристаллической ячейки соединения I.

4. Показано, что использование компонентов I и II в качестве добавки к окислителю ПХА может обеспечить лучшие баллистические показатели СТРТ, чем это достигается при использовании октогена, при условии, что содержания органического энергетического компонента в рецептуре ограничено величиной 35 ÷ 40 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б. Энергетические возможности нитропроизводных азо- и азоксифуразанов как компонентов смесевых ракетных топлив // Химия гетероцикл. соед. — 2016. — Т. 52, № 12. — С. 1070–1077.
2. 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.
3. Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Санников В. С., Набатова А. В., Дашко Д. В., Степанов А. И. Термохимические и энергетические характеристики DAzFF и AzNTF // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 2. — С. 29–37.
4. Stepanov A. I., Dashko D. V., Astrat'ev A. A. Some chemical properties of 3,4-bis(4-nitrofurazan-3-yl)furoxan / 15th Int. Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). — Univ. of Pardubice, Pardubice, Czech Republic, 2012. — P. 301–308.



5. **Jia Siyuan, Zhang Haihao, Zhou Cheng, Lai Weipen, Li Xiangzhi, Wang Bozhou.** Synthesis and characterization of 7H-Trifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine and its analogues // *Chin. J. Org. Chem.* — 2015. — V. 35, N 4. — P. 851–857.
6. **Huo H., Dong J., Wang B.-Z., Zhou Y.-S., Ge Z.-X., Lian P.** Synthesis, thermal behaviours and crystal structure of 1,1'-dioxide-7,7'-bis(terfurazan[3,4-*b*:3,4'-*d*:3'',4''-*f*]azepine) // *Asian J. Chem.* — 2014. — V. 26, N 21. — P. 7143–7147.
7. **Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н.** Калориметрия энергоемких соединений // *Горение и взрыв.* — 2014. — № 7. — С. 260–270.
8. **Кирпичев Е. П., Зюзин И. Н., Авдонин В. В., Рубцов Ю. И., Лемперт Д. Б.** Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азокси соединений // *Журн. физ. химии.* — 2006. — Т. 80, № 9. — С. 1543–1546.
9. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // *Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике.* — СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002. — С. 483–484.
10. **Павловец Г. А., Цуцуран В. И.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. — М.: Изд-во М-ва обороны, 2009.
11. **Sheldrick G. M.** *Shelx 97: Programs for Crystal Structure Analysis.* — Univ. of Göttingen, Germany, 1998.
12. **Experimental Thermochemistry. V. 1: Measurement of Heats of Reaction / F. D. Rossini (Ed.).** — New York: Interscience Publ., 1956.
13. **Термические константы веществ / под ред. акад. В. П. Глушко.** — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
14. **Алдошин С. М., Лемперт Д. Б., Гончаров Т. К., Казаков А. И., Согласнова С. И., Дорофеенко Е. М., Плишкин Н. А.** Энергетические возможности СТРТ на основе бимолекулярных кристаллов, содержащих CL-20 // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2016. — № 8. — С. 2018–2024.
15. **Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Manelis G. B.** 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 09.10.2019.*

*После доработки 23.12.2019.*

*Принята к публикации 24.12.2019.*