

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 662.1/.4.+536.662+544.169

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ,
БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ© 2023 г. Д. Б. Лемперт^{1*}, Е. Л. Игнатьева¹, А. И. Степанов², Д. В. Дашко², А. И. Казаков¹,
А. В. Набатова¹, Г. В. Шилов¹, С. М. Алдошин¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 28.01.2022;

после доработки 17.02.2022;

принята в печать 21.02.2022

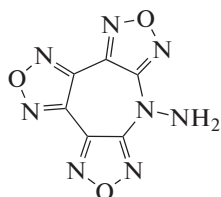
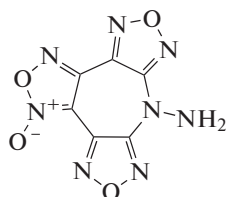
Впервые описан синтез новых энергоемких соединений, – 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепина (**AzAll**) и 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепина (**Az(O)All**). Рентгеноструктурным анализом определены основные параметры кристаллической решетки, получены экспериментальные данные по теплотам сгорания и энтальпиям образования **AzAll** и **Az(O)All**. Проведен термодинамический анализ эффективности этих соединений как компонентов смесевых твердых топлив и газогенерирующих топлив. Показано, что соединения **AzAll** и **Az(O)All** не имеют перспектив применения в смесевых твердых топливах, но они весьма эффективны как потенциальные диспергаторы твердых топлив для газогенераторных двигателей.

Ключевые слова: аллильные производные, азепины, фуразаны, рентгено-структурный анализ, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X23020115, EDN: IXEWLO

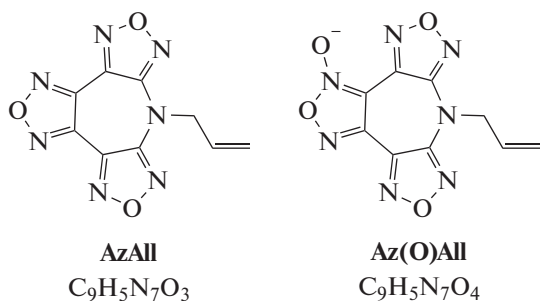
ВВЕДЕНИЕ

За последние 20 лет много работ было посвящено изучению высокоэнтальпийных энергетических соединений [1–9], среди которых есть группа производных азепина с фуразановыми кольцами [10–14]. Они характеризуются высокими значениями энтальпии образования, применяются как компоненты взрывчатых составов [10, 11] и рассматриваются в качестве составляющих для смесевых твердых топлив [15–17]. В последние три года некоторые подобные структуры, например 7-амино-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин (**AzNH₂**) и (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин (**Az(O)NH₂**), начали изучать в качестве потенциальных диспергаторов для твердых газогенерирующих топлив [18].

AzNH₂Az(O)NH₂

Расчеты показали, что эти соединения (**AzNH₂** и **Az(O)NH₂**) как диспергаторы в сравнении с множеством (более 50) высокоэнтальпийных N-гетероциклов могут обеспечить практически максимальные энергетические показатели твердых топлив [18]. Дальнейшее увеличение энергетических показателей можно ожидать при модификации **AzNH₂** и **Az(O)NH₂**, например, при замене бокового заместителя –NH₂ на группы с кратными связями, что увеличит теплоту сгорания и, возможно, энтальпию образования, а повышение любой из этих величин при прочих равных условиях однозначно ведет к увеличению дальности полета. В качестве первой попытки решено было синтезировать и изучить компоненты, близкие по строению к **AzNH₂** и **Az(O)NH₂**, но с заменой аминной группы на аллильную.

В настоящей работе рассмотрены два новых компонента, **AzAll** (7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин) и **Az(O)All** (7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин):



их синтез, основные свойства, кристаллическая структура. Экспериментально определены теплоты сгорания, энтальпии образования и оценены возможности их применения в энергетических композициях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез AzAll и Az(O)All

Соединения **AzAll** и **Az(O)All** были получены алкилированием 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина (Схема 1) и 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина аллилбромидом (Схема 2)

Схема 1. Синтез 7-аллил-производного 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина (R = = CH₂CH=CH₂)

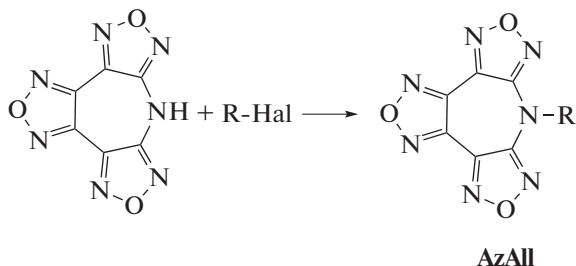
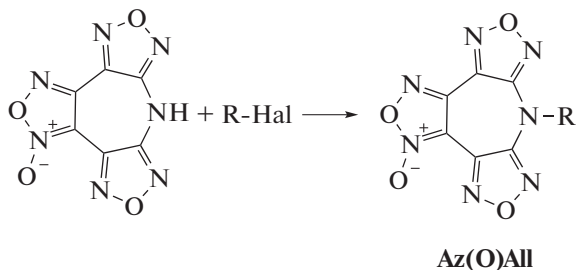


Схема 2. Синтез 7-аллил-производного 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (R = CH₂CH=CH₂)



Синтез **AzAll** и **Az(O)All** проводили следующим образом: в 150 мл ДМФА растворяют 0.1 моль соответствующего азепина, при интенсивном перемешивании присыпают 20 г (0.15 моль) K₂CO₃. При этом наблюдается интенсивное окрашивание реакционной массы в красный цвет за счет образования калиевой соли азепина. Затем при-

ливают 1.3 моль аллилбромид (15.7 г, т.е. 11.2 мл). Реакционную массу нагревают до 60 °С и перемешивают при этой температуре до исчезновения красной окраски раствора (5–6 ч). По окончании реакции реакционную массу выливают в 500 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают в 100 мл воды дважды. Осадок отжимают от воды на фильтре и растворяют в 150–200 мл метанола. Добавляют 1–2 г активированного угля и после перемешивания в течение 15 мин фильтруют горячим. Фильтрат нагревают до кипения и при перемешивании добавляют по каплям воду до начала кристаллизации. Охлаждают при перемешивании до 10 °С и отделяют выпавший осадок фильтрованием. Выход – 65%. Исходный 7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин (Схема 1) был синтезирован по методу, изложенному в работе [19], а исходный 7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин (Схема 2) – в работе [12].

Поскольку степень чистоты исследуемых компонентов существенно влияет на полученный результат при определении экспериментальной энтальпии образования ΔH_f° , для получения прецизионно чистых образцов соединений применяли двукратную перекристаллизацию из водного метанола с добавлением активированного угля. Удаление остаточных растворителей осуществляли сушкой в вакууме (15–20 Торр) при 90 °С. Контроль чистоты полученных соединений проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1%.

Хроматографический анализ образцов проводили на жидкостном хроматографе фирмы “Shimadzu” серии 20 с термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 × 5 μ (“Phenomenex”, USA). Подвижная фаза: 70% MeCN и 30% H₂O. Температура термостата и детектора – 40 °С; скорость подачи элюента – 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длинах волн 209, 230 и 254 нм.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” в диапазоне волновых чисел 360–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Образцы для съемки готовили по стандартной методике таблетирования с KBr. В качестве образца сравнения использовали таблетку из чистого KBr. Волновые числа полос ИК-спектров, см⁻¹:

AzAll: 1589 (с.), 1543 (ср.), 1505, (с.), 1450 (сл.), 1432 (сл.), 1416 (ср.), 1368 (сл.), 1343 (сл.), 1329 (сл.), 1264 (ср.), 1197 (сл.), 1187 (ср.), 1163, 1089, 1033 (сл.), 1023, 1000 (сл.), 988 (ср.), 984 (ср.), 963 (сл.), 932 (ср.), 915, 905 (ср.), 898 (ср.), 885 (сл.), 871 (сл.), 815, 722;

Az(O)All: 1656 (с.), 1612 (ср.) 1592 (с.), 1568 (с.), 1535 (с.), 1483 (ср.), 1453 (сл.), 1434 (сл.), 1419 (сл.), 1390 (ср.), 1360 (ср.), 1343 (сл.), 1290 (сл.), 1231 (ср.), 1173 (сл.), 1143 (ср.), 1099, 1077 (сл.), 1033 (сл.), 993 (ср.), 973 (ср.), 934 (ср.), 915 (сл.), 897 (ср.), 830 (ср.), 788 (сл.), 728 (сл.).

Элементный анализ на С, Н, N выполнен на анализаторе элементного состава модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016) с использованием классического метода Дюма–Прегля – сжигании пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия) с точностью 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении С, Н, N. Процентное содержание элемента рассчитывается из вычисленного абсолютного содержания элемента и навески образца.

AzAll (брутто-формула $C_9H_5N_7O_3$, ММ = 259.19). Найдено, (мас.%): С – 41.79, Н – 1.81, N – 37.97. Вычислено, (мас.%): С – 41.71, Н – 1.94, N – 37.82;

Az(O)All (брутто-формула $C_9H_5N_7O_4$, ММ = 275.18). Найдено, (мас.%): С – 39.38, Н – 1.68, N – 35.66. Вычислено, (мас.%): С – 39.28, Н – 1.83, N – 35.63.

ЯМР-спектры высокого разрешения 1H регистрировали на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц (“Bruker”, Germany) с рабочей частотой 500 МГц при температуре $22.2 \pm 1^\circ C$. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (DMCO-d6) помещали в стандартные ампулы диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала DMCO (2.50 м.д.). Получены следующие хим. сдвиги:

AzAll, м.д.: 5.97 (1H), 5.49 (1H), 5.29 (1H), 4.79 (2H);

Az(O)All, м.д.: 5.97 (1H), 5.48 (1H), 5.30 (1H), 4.79 (2H).

Расчет скорости и давления детонации проводили с использованием программы Shock and Detonation (S&D) Version 4.5 [20].

Монокристалльные рентгенодифракционные эксперименты проводили на монокристалльном дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS при температуре образца 100 К. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием программы CrysAlis PRO [21]. Кристаллическая структура соединения **AzAll** расшифрована 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 “наездника”. Кристаллическая структура **Az(O)All** расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Было установлено, что молекула **Az(O)All** разупорядочена как минимум по двум позициям. Структура уточнена в анизотропном

приближении с ограничениями на длины связей, тепловые параметры – с учетом того, что суммарная заселенность разупорядоченных позиций молекулы равна 1. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. При уточнении обеих структур было учтено, что они являются двойниками. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXL [22].

Экспериментальное определение теплот сгорания и энтальпии образования Az(O)All и AzAll

Калориметрическое измерение величин энергии сгорания и энтальпии образования **Az(O)All** и **AzAll** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [23]. Определение теплового значения калориметра $W = (5436.6 \pm 0.6)$ Дж/град осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислотой марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна (26434 ± 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 небольших количеств 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 следующему уравнению:

$$-\Delta U_B = (Q - q_{HNO_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign})/m_s,$$

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

Таблица 1. Результаты экспериментов по определению теплоты сгорания $Az(O)All$ и $AzAll$

№ эксперимента	$m_s, \text{г}$	Q	q_f	q_{HNO_3}	q_{ba}	$-\Delta U_b, \text{Дж/г}$	$-\Delta U_c^\circ, \text{кДж/моль}$
Az(O)All							
1	0.502452	26727.8	32.4	80.8	17476.5	18155.2	4989.7
2	0.500111	26750.3	29.3	88.0	17537.0	18155.9	4989.9
3	0.500097	26725.7	28.0	79.2	17536.0	18130.3	4982.9
4	0.501477	26771.5	32.0	91.1	17536.2	18139.1	4985.3
5	0.499722	26695.3	23.7	89.3	17491.9	18159.0	4990.8
6	0.499772	26729.6	26.8	91.1	17511.7	18176.3	4995.5
AzAll							
1	0.498061	27169.9	30.9	82.9	17451.9	19251.1	4983.3
2	0.499777	27079.8	27.0	88.0	17327.9	19250.5	4983.2
3	0.498712	27280.9	31.3	83.7	17526.6	19296.4	4995.1
4	0.498612	27176.4	28.5	83.3	17428.9	19293.0	4994.2
5	0.499692	27306.1	23.1	86.0	17544.9	19284.2	4992.0

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 проводили 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 равна 58000.0 Дж/моль [24]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна 16 Дж.

В табл. 1 представлены результаты по определению теплоты сгорания $Az(O)All$ и $AzAll$. Средние значения теплоты сгорания соединений $Az(O)All$ и $AzAll$ в стандартных условиях $-\Delta U^\circ$, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [25], равны (4989 ± 5) , (4990 ± 7) кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов

вычисляли по формуле $\sigma = k \left[\frac{\sum x^2}{N(N-1)} \right]^{1/2}$ для

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

Метод оценки эффективности $AzAll$ и $Az(O)All$ как диспергаторов газогенерирующих топлив

Оценка эффективности компонентов как диспергаторов топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) проводили двумя способами: первым, описанным в работе [26], – по величине расчетной низшей объемной тепло-

ты сгорания (Q_v^{low}) бинарного топлива – “диспергатор с изопреновым каучуком СКИ-3” – при таком соотношении входящих компонентов, чтобы было обеспечено достижение расчетной температуры адиабатического превращения T_{ad} , равной 1500 К при 50 атм, и вторым – с помощью специальной пользовательской программы расчета дальностей полета летательных аппаратов с ПВРД [18], где оптимизируется композиция по величине дальности полета заданного летательного аппарата при условии, что массовая доля каучука не ниже 20% , а T_{ad} не ниже 1500 К. Расчет баллистической эффективности вели применительно к летательному аппарату “Метеор”.

Испытания на чувствительность

Чувствительность к удару измеряли на приборе Копер К-44-II: масса груза – 10 кг, высота – 25 см, роликовый прибор № 1, температура – 20°C . Чувствительность к трению – на приборе Копер К-44-III: масса груза – 1.5 кг, температура – 20°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ЯМР ^1H -спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления составили 116.1 ($AzAll$) и 125.5°C ($Az(O)All$), плотность по РСА – 1.525 и 1.543 г/см 3 соответственно.

Исследования соединений $AzAll$ и $Az(O)All$ на чувствительность к механическим воздействиям зафиксировали частоту взрывов для $AzAll$ и $Az(O)All$ 0 и 4% соответственно. Испытания на

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллических структур соединений AzAll и Az(O)All

Параметр	Значения параметров	
	AzAll	Az(O)All
Формула	C ₉ H ₅ N ₇ O ₃	C ₉ H ₅ N ₇ O ₄
Молекулярный вес	259.20	275.20
Температура, К	100(1)	100(1)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073
Сингония	тригональная	тригональная
Пространственная группа	R3c	R3c
a, Å	28.283(2)	28.759(3)
b, Å	28.283(2)	28.759(3)
c, Å	7.0248(4)	7.1415(4)
α, град	90	90
β, град	90	90
γ, град	120	120
V, Å ³	4866.6(8)	5115.4(10)
Z	18	18
ρ _{calc} , г/см ³	1.592	1.608
μ, мм ⁻¹	0.126	0.132
F(000)	2376	2520
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.20 × 0.10	0.5 × 0.3 × 0.2
Диапазон съемки Θ, град	31.470	26.060
Измеренные отражения	4573	3568
Независимые отражения	2819	1950
Число уточняемых параметров	172	248
Goof	1.020	1.015
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0395	0.1053
wR ₂ (по всем отражениям)	0.0902	0.3537
Остаточная электронная плотность (ρ _{min} , ρ _{max}), e Å ⁻³	0.247, -0.185	0.335, -0.180

трение показали для AzAll и Az(O)All величины 3400 ± 200 и (2900 ± 200) кг/см² соответственно. Таким образом, чувствительность к удару этих соединений сопоставима с нитрогуанидином, а к трению — с динитродиаминоэтиленом (FOX-7), т.е. они являются малочувствительными соединениями. Если сравнивать чувствительности AzAll и Az(O)All к удару и трению с их аминозамещенными аналогами (AzNH₂ и Az(O)NH₂), то последние характеризуются близкими величинами чувствительности к трению (3400 ± 200 и 3100 ± 200 кг/см²) и существенно большей чувствительностью к удару (32 ± 4 и 96 ± 4%), т.е. замена аминной группы на аллильную в AzNH₂ и Az(O)NH₂ привела к значительному снижению чувствительности к удару, что делает соединения AzAll и Az(O)All бо-

лее приемлемыми компонентами с точки зрения безопасности при производстве и эксплуатации.

Структура исследуемых AzAll и Az(O)All

Структура AzAll. Параметры элементарных ячеек соединений AzAll и Az(O)All и основные кристаллографические данные представлены в табл. 2. В табл. 3 представлены межатомные расстояния и валентные углы для AzAll.

Соединение AzAll кристаллизуется в тригональной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе R3c. На рис. 1 показана молекулярная структура. На одну ячейку приходится 18 молекул.

Таблица 3. Длины связей и валентные углы AzAll при 100 К

Тип связи	Длина связи, Å	Тип связи	Длина связи, Å
O(1)–N(3)	1.375(3)	C(4)–C(3)	1.422(3)
O(1)–N(2)	1.392(3)	C(4)–C(5)	1.446(4)
O(2)–N(4)	1.376(3)	N(3)–C(2)	1.303(3)
O(2)–N(5)	1.381(3)	N(4)–C(3)	1.312(3)
N(1)–C(1)	1.375(3)	C(6)–C(5)	1.437(3)
N(1)–C(6)	1.383(3)	C(7)–C(8)	1.494(4)
N(1)–C(7)	1.483(3)	N(6)–C(5)	1.312(3)
N(7)–C(6)	1.310(3)	C(3)–C(2)	1.449(3)
N(7)–O(3)	1.391(3)	N(2)–C(1)	1.314(3)
O(3)–N(6)	1.372(3)	C(1)–C(2)	1.442(3)
C(4)–N(5)	1.314(3)	C(8)–C(9)	1.313(4)
Тип связи	Валентный угол ω , град	Тип связи	Валентный угол ω , град
N(3)–O(1)–N(2)	111.07(17)	N(1)–C(7)–C(8)	112.3(2)
N(4)–O(2)–N(5)	112.01(17)	C(5)–N(6)–O(3)	105.7(2)
C(1)–N(1)–C(6)	124.72(19)	N(6)–C(5)–C(6)	108.8(2)
C(1)–N(1)–C(7)	117.57(19)	N(6)–C(5)–C(4)	121.4(2)
C(6)–N(1)–C(7)	117.49(19)	C(6)–C(5)–C(4)	129.8(2)
C(6)–N(7)–O(3)	105.17(19)	N(4)–C(3)–C(4)	109.3(2)
N(6)–O(3)–N(7)	111.47(16)	N(4)–C(3)–C(2)	124.3(2)
N(5)–C(4)–C(3)	109.1(2)	C(4)–C(3)–C(2)	126.3(2)
N(5)–C(4)–C(5)	124.3(2)	C(1)–N(2)–O(1)	105.6(2)
C(3)–C(4)–C(5)	126.6(2)	N(2)–C(1)–N(1)	120.2(2)
C(4)–N(5)–O(2)	104.72(19)	N(2)–C(1)–C(2)	108.1(2)
C(2)–N(3)–O(1)	105.8(2)	N(1)–C(1)–C(2)	131.6(2)
C(3)–N(4)–O(2)	104.9(2)	N(3)–C(2)–C(1)	109.3(2)
N(7)–C(6)–N(1)	120.1(2)	N(3)–C(2)–C(3)	121.4(2)
N(7)–C(6)–C(5)	108.9(2)	C(1)–C(2)–C(3)	129.2(2)
N(1)–C(6)–C(5)	131.0(2)	C(9)–C(8)–C(7)	123.5(3)

Согласно полученным данным длины двойных связей N–C и O–N в молекуле одинаковы в пределах 3σ . Связи C–C в кольце так же совпадают в пределах 3σ , то же самое наблюдается и для N–O-связей.

На рис. 2 показана проекция кристаллической структуры AzAll на плоскость гексагональной ячейки (*ab*). Как видно из проекции, в кристаллической структуре AzAll вдоль оси *c* элементарной ячейки наблюдаются сквозные полости, образованные концевыми =CH₂-группами аллильного заместителя. Тщательный анализ разностных синтезов не обнаружил в этих полостях дополнительно каких-либо пиков электронной плотности. Можно предположить, что установленный тип упаковки молекул в кристалле приводит к пониженной плотности.

Кристаллическая структура AzAll стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В табл. 4 представлены сокращенные значения межмолекулярных контактов.

Также были определены параметры элементарных ячеек при температуре 295 К. При повышении температуры симметрия не менялась, элементарные ячейки оставались гексагональными. В табл. 5 приведены параметры элементарных ячеек при 295 К.

Используя кристаллографические данные для двух температур, нами была рассчитана плотность при 295 К. Для этого плотность при температуре 100 К была умножена на объем элементарной ячейки при 100 К и эта величина поделена на объем ячейки при 295 К. В результате расчетная плотность AzAll при 295 К составила 1.525 г/см³, что на 0.067 г/см³ меньше плотности при 100 К.

Структура Az(O)All. Соединение Az(O)All кристаллизуется в тригональной сингонии, кристаллическая структура определена так же в про-

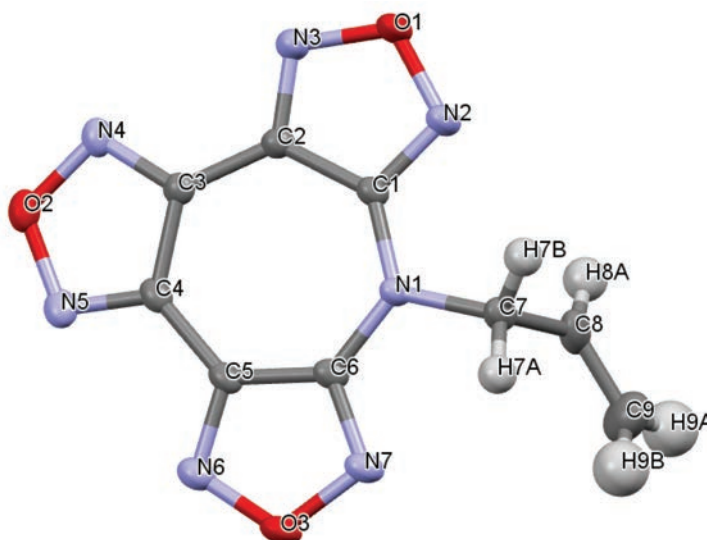


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **AzAll**. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

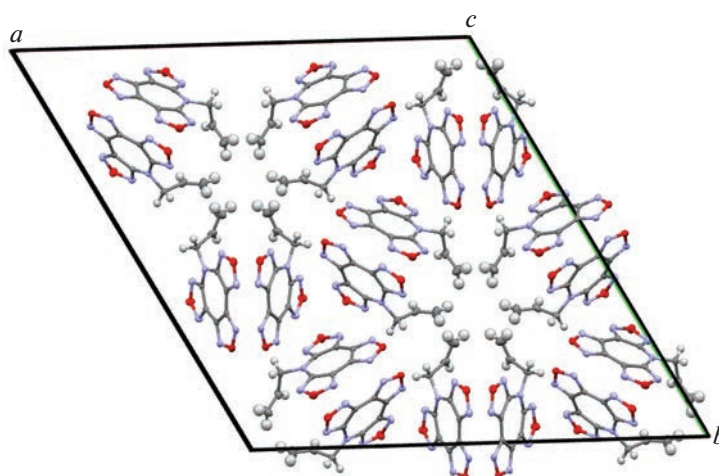


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры **AzAll** на плоскость гексагональной ячейки (*ab*).

странственной группе $R\bar{3}c$. На рис. 3 представлена молекулярная структура **Az(O)All**. На одну ячейку приходится 18 молекул. Молекула разупорядочена по двум позициям.

Таблица 4. Межмолекулярные контакты в структуре **AzAll**

Атом 1	Атом 2	d , Å
N4	N5	3.054
C6	O3	3.131
C6	N6	3.130
C5	N6	3.090
C3	N5	3.171
N2	O2	2.936
C1	N3	3.035

Молекулы в обеих позициях одинаковы, анализ заселенности их дает значения 0.63 и 0.37. Поскольку структуру **Az(O)All** удалось уточнить только с ограничением на длины связи и тепловые параметры, то данные по длинам связей и углам в молекуле не приводятся. Следует отметить, что учет разупорядочения не привел к уменьшению среднеквадратичных смещений атомов. Это позволяет предположить, что, скорее всего, в данном случае молекула в структуре разупорядочена по большему количеству позиций, а те, что уточнялись, являются средними от близко находящихся слабо заселенных позиций. Только этим можно объяснить большие среднеквадратичные смещения атомов молекул.

Таблица 5. Параметры элементарных ячеек при $T = 295$ К

Параметры	Значения параметров	
	AzAll	Az(O)All
a , Å	28.763(2)	29.223(3)
b , Å	28.763(2)	29.223(3)
c , Å	7.0915(4)	7.2058(7)
α , град	90.0	90.0
β , град	90.0	90.0
γ , град	120.0	120.0
V , Å ³	5329.2(10)	5329.2(10)
T , К	295(1)	295(1)

Кристаллическая упаковка соединения **Az(O)All** совпадает с упаковкой **AzAll**. Кристаллическая структура **Az(O)All** также стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Была определена ячейка **Az(O)All** при комнатной температуре. В табл. 5 представлены значения параметров элементарной ячейки. По той же методике, как описано выше, была рассчитана плотность **Az(O)All** при 295 К, она составляет 1.543 г/см³. С повышением температуры от 100 до 295 К значение уменьшается на 0.065 г/см³.

Проведенные методом РСА исследования показали, что расчетная плотность **AzAll** при 100 К на 0.016 г/см³ меньше, чем для **Az(O)All**, т.е. добавление атома кислорода не приводит к заметному увеличению плотности, несмотря на то, что при этом увеличивается объем элементарной ячейки. С увеличением температуры до 295 К разность между в плотностями составила 0.018 г/см³.

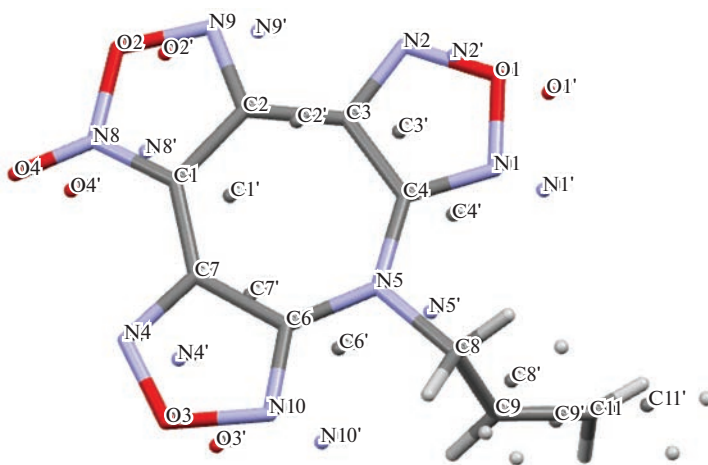
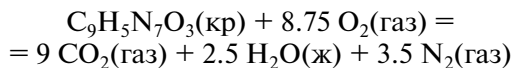
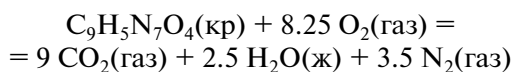


Рис. 3. Молекулярная структура соединения **Az(O)All**. Шариками обозначены атомы молекулы с меньшей заселенностью. Атомы водорода не обозначены.

Экспериментальные величины энтальпий образования **Az(O)All** и **AzAll**

Уравнения реакции сгорания **Az(O)All** и **AzAll** имеют следующий вид:



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

$$\text{для } \mathbf{Az(O)All} \quad \Delta H_c^\circ = -(4979 \pm 5) \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_f^\circ = (722 \pm 5) \text{ кДж/моль} \quad (2630 \pm 20 \text{ кДж/кг});$$

$$\text{для } \mathbf{AzAll} \quad \Delta H_c^\circ = -(4980 \pm 7) \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_f^\circ = (724 \pm 7) \text{ кДж/моль} \quad (2790 \pm 30 \text{ кДж/кг}).$$

При расчетах стандартных энтальпий образования исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных ΔH_f° известных веществ: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2,\text{г}}) = -393.514$ кДж/моль; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -285.830$ кДж/моль [27].

При сопоставлении полученной ΔH_f° **Az(O)All** и ранее определенной ΔH_f° 7-амино-7H-дифурано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуросано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)NH₂**) (701.7 кДж/моль) [16] найдено, что энергетический инкремент замещения аминогруппы на ал-

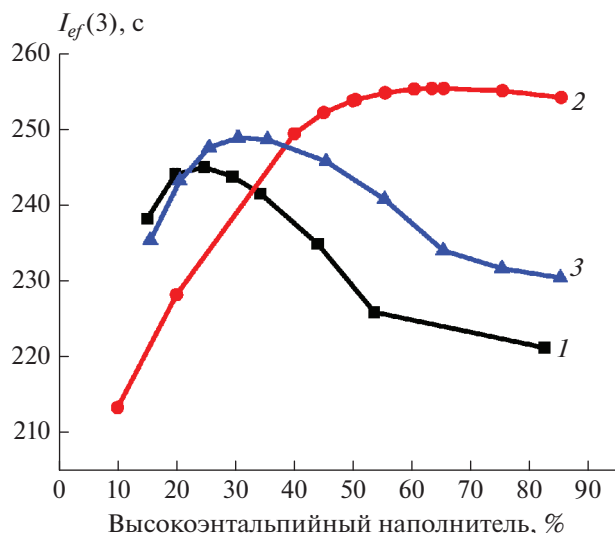


Рис. 4. Достигаемые величины $I_{ef}(3)$ топливных композиций, содержащих 18 об.% активного связующего, высокоэнтальпийный компонент и остальное ПХА: 1 – $Az(O)AlI$; 2 – НХМ; 3 – L-43.

лильную в дифуразано-фуроксано-азепиновом кольце составляет 20.7 кДж/моль.

Баллистическая эффективность $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ в энергоемких композициях

В качестве взрывчатых веществ $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ не показывают хороших результатов, расчетные скорости их детонации равны 7.05 и 7.23 км/с, а давления детонации составляют 17.2 и 18.7 ГПа (это близко к параметрам тротила), что неудивительно из-за низкой плотности и небольшой величины α при не очень высокой ΔH_f° . Рассматривать соединения $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ как компоненты смесевых твердых топлив можно только в качестве энергетических добавок к основному неорганическому окислителю, например, ПХА, как это сделано во многих работах, когда речь шла о высокоэнтальпийных компонентах с величиной α ниже 0.5–0.7 [28–31]. Но в $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ кислорода слишком мало (величины α равны 0.146 и 0.195 соответственно). Расчет величин удельного I_{sp} и эффективного импульсов $I_{ef}(3)$ для композиций без металла, содержащих 18 об.% активного связующего, ПХА и высокоэнтальпийный компонент с пониженным коэффициентом α , как это было сделано с другими ВЭК [15, 28, 32], показывает, что в таких составах с $Az(O)AlI$ можно достигнуть величины $I_{ef}(3)$ только на уровне значений 245 с. Даже соединение $Az(O)NH_2$, аналог $Az(O)AlI$, содержащий вместо аллильной группы аминную, характеризующийся более высоким коэффициентом α (0.31 против 0.195), при при-

мерно близких величинах ΔH_f° не может привести к достижению эффективным импульсом значения 250 с (рис. 4), а доступный октоген позволяет обеспечить величину этого импульса на уровне 255 с. Таким образом, возможность использования $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ в качестве компонентов смесевых твердых топлив не выглядит перспективной.

Однако $AzAlI$ и $Az(O)AlI$ можно рассматривать как перспективные компоненты твердых газогенерирующих топлив, использующих в качестве окислителя забортный воздух. В публикациях последних лет было рассмотрено много высокоэнтальпийных компонентов в качестве диспергаторов для таких топлив [18, 33].

Основным окислителем этих топлив является забортный воздух, но для того, чтобы реализовать потенциальную энергию сгорания топлива требуется находящееся в газогенераторе топливо перед подачей в камеру дожигания газифицировать и диспергировать в отсутствие внешнего окислителя. Это достигается путем введения в композицию определенного количества окислителя, например, ПХА, или другого высокоэнергетического соединения, способного самостоятельно или в результате реакции с другими компонентами топлива к адиабатическому экзотермическому превращению при прогревании всего топлива до температур, обеспечивающих его газификацию и диспергирование.

Энергетическая эффективность безметалльных топлив для ПВРД близка к линейной зависимости от величины низшей объемной теплоты сгорания Q_v^{low} [34], с учетом того, что конечными продуктами сжигания органических компонентов являются газообразный CO_2 и пары (не конденсат!) воды при 25°C. Основными компонентами этих топлив являются твердые углеводороды с величинами Q_v^{low} выше 37 МДж/л, а Q_v^{low} самых высокоэнтальпийных поллазотистых компонентов существенно ниже, поэтому введение таких диспергаторов, тем более ПХА ($Q_v^{low} = \sim 3$ МДж/л), снижает Q_v^{low} всего топлива. Таким образом, в первом приближении эффективность полиазотистых высокоэнтальпийных диспергаторов можно охарактеризовать двумя параметрами – температурой адиабатического превращения T_{ad} и низшей объемной теплотой сгорания. Но каждая из этих величин отдельно еще не характеризует эффективность.

Есть сложнейшие компьютерные программы, рассчитывающие дальность полета летательного аппарата с учетом множества параметров двигателя, заданного режима полета, всевозможные режимы теплопередачи и т.д. На первичном уровне оценки относительной эффективности дис-

Таблица 6. Зависимость величин Q_v^{low} и M_{gas} композиций “каучук СКИ-3 + диспергатор” при соотношении компонентов, обеспечивающем достижение T_{ad} 1500 или 1300 К, давление – 5 МПа

Диспергатор	T_{ad} , К	Содержание диспергатора в смеси с СКИ-3, %	Q_v^{low} , МДж/л	M_{gas} , моль/кг
AzAll	1500	65.5	33.45	80.15
	1300	52.0	34.9	83.77
Az(O)All	1500	63.5	33.0	79.49
	1300	49.5	34.6	83.62
Az(O)NH ₂	1500	59.0	33.1	77.0
	1300	46.0	34.8	81.8

пергаторов нами предложено использовать расчетную величину Q_v^{low} такой смеси “диспергатор + + изопреновый каучук СКИ-3”, для которой $T_{ad} = 1500$ К. (Можно принять и другое значение температуры из диапазона 1300–1500 К, но показано, что это практически не меняет количественной оценки относительной эффективности диспергатора на величину дальности полета.)

Расчет T_{ad} выполняли с помощью стандартной программы расчета высокотемпературных равновесий ТЕРРА [35], равно как и величины M_{gas} (количество образовавшихся газообразных продуктов при адиабатическом превращении заданной смеси, моль/кг). Величины M_{gas} пропорциональны объему этих газов (чем значение M_{gas} выше, тем легче будет протекать процесс выноса диспергированных продуктов из газогенератора в камеру дожигания). Результаты представлены в табл. 6. В качестве сравнения в этой таблице представлены и соответствующие величины композиций с Az(O)NH₂, одного из наиболее эффективных диспергаторов, который широко изучают в настоящее время [18].

Из табл. 6 видно, что, судя по величине Q_v^{low} , все три диспергатора очень близки – для систем с AzAll Q_v^{low} чуть выше остальных, для Az(O)All – чуть ниже. Отношения величин Q_v^{low} при разных температурах (1500 и 1300 К) для трех диспергаторов находятся в диапазоне 0.951–0.958.

Таким образом, можно считать, что эти три диспергатора очень близки по эффективности, максимальное различие по достигаемой величине Q_v^{low} составляет 1.3%; в порядке убывания их можно расположить как AzAll – Az(O)NH₂ – Az(O)All. Следует отметить, что применение упрощенного метода сравнения эффективности разных диспергаторов [26], описанного в экспериментальной части, дало практически тот же результат (относительная дальность полета аппаратов с топли-

вом на базе диспергаторов AzAll, Az(O)All и Az(O)NH₂ соотносятся как 1.010 : 0.997 : 1.000), что и расчет по специализированной программе [18], где соотношение дальностей было оценено как 1.016 : 1.004 : 1.000. Судя по величине объемов выделяемых газов M_{gas} при адиабатическом превращении исследуемой топливной композиции при давлении 5 МПа, все три диспергатора тоже близки. Таким образом, выбор наиболее подходящего из них будет решен при исследовании других эксплуатационных характеристик, в первую очередь, закономерностей горения и термостабильности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы новые энергоемкие соединения AzAll – 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин и Az(O)All – 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин.

2. Рентгеноструктурным анализом установлено, что оба синтезированных соединения кристаллизуются в тригональной сингонии. Кристаллическая структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе R3c. Определены параметры кристаллической решетки, плотности веществ. При комнатной температуре плотность соединения AzAll равна 1.525 г/см³, Az(O)All – 1.543 г/см³.

3. Определены экспериментально величины стандартных энтальпий образования: для AzAll ее величина равна 725 ± 7, а для Az(O)All – 722 ± 5 кДж/моль.

4. Термодинамическим анализом установлено, что применение соединений AzAll и Az(O)All в качестве диспергаторов твердых топлив для газогенерирующих двигателей может обеспечить примерно ту же дальность полета, что и широко изучаемый сегодня наиболее перспективный диспергатор Az(O)NH₂ (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин).

Работа выполнена по темам госзаказов (регистрационные номера 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. 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>
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. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>

5. *Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al.* // *Propellants Explos. Pyrotech.* 1998. V. 23. № 3. P. 142.
6. *Topics in Heterocyclic Chemistry* / Ed. Larionov O.V. Cham, Switzerland Springer, 2017. V. 53. P. 1; https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
7. *Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A.* // *Mendeleev Commun.* 1996. V. 6. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
8. *Wei H., Gao H., Shreeve J.M.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
9. *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>
10. *Xia C., Zheng C., Zhang T. et al.* // *Chin. J. Energ. Mater.* 2015. V. 23. № 11. P. 1089; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010>
11. *Zhanga J., Zhou J., Bi F., Wang B.* // *Chin. Chem. Lett.* 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.01.026>
12. *Степанов А.И., Астратъев 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. *Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A.* // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2012. V. 9. № 4. P. 329.
15. *Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2019. Т. 55. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
16. *Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 2018.
17. *Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Юрова С.Ю. и др.* // *Горение и взрыв.* 2018. Т. 11. № 3. С. 110; <https://doi.org/10.30826/CE18110314>
18. *Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С.* // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
19. *Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A.* // *Proc. 16th Intern. Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials"* (NTREM). Pardubice Gech Republic: Univ. Pardubice, 2013. P. 474.
20. *Sumin A.I.* // *Proc. 11th Intern. Detonation Sympos., Snowmass, Colorado, USA.* 1998. P. 30.
21. *CrysAlis PRO.* Software for Agilent X-Ray Diffractometers. Agilent Technologies; Yarnton, England, 2011.
22. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
23. *Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н.* // *Горение и взрыв.* 2014. Вып. 7. С. 260.
24. *Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б.* // *ЖФХ.* 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
25. *Rossini F.D.* *Experimental Thermochemistry.* New York: Interscience Publishers, 1956.
26. *Leonov N.E., Semenov S.E., Klenov M.S. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
27. *Глушко В.П.* *Термические константы веществ.* Т. 1, 2. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1979.
28. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
29. *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>
30. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
31. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
32. *Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
33. *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>
34. *Резников М.Е.* *Авиационные топлива и смазочные материалы (авиационная химмотология).* М.: Военное изд-во Мин-ва обороны РФ, 2004.
35. *Трусов Б.Г.* // *Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике.* СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002.