

## ЦИАНОМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Д. Б. Лемперт<sup>1\*</sup>, Е. Л. Игнатьева<sup>1</sup>, А. И. Степанов<sup>2</sup>, Д. В. Дашко<sup>2</sup>, А. И. Казаков<sup>1</sup>,  
А. В. Набатова<sup>1</sup>, Г. В. Шилов<sup>1</sup>, А. Н. Утеньшев<sup>1</sup>, С. М. Алдошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 28.03.2022;

после доработки 07.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Впервые синтезированы 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин (Az(O)CH<sub>2</sub>CN) и 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин (AzCH<sub>2</sub>CN) как потенциальные диспергаторы твердых топлив для газогенераторных двигателей; определена их молекулярная структура, энтальпии сгорания и образования; оценена относительная дальность полета летательного аппарата при использовании Az(O)CH<sub>2</sub>CN и AzCH<sub>2</sub>CN в качестве диспергаторов топлива.

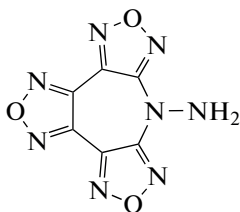
**Ключевые слова:** N-цианометилные производные 7H-трифуразаноазепинов и 7H-дифуразанофу-  
роксаноазепинов, синтез, строение, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X23050060, EDN: GDFSCE

### ВВЕДЕНИЕ

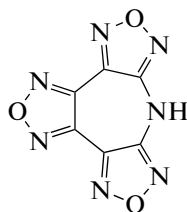
Химия высокоэнтальпийных полиазотистых N-гетероциклов начала бурно развиваться в течение последних десятилетий [1–8], когда стало понятно, что неорганические окислители уже исчерпали энергетический потенциал и дальнейшее повышение характеристик энергоемких составов могут обеспечить именно высокоэнтальпийные полиазотистые N-гетероцик-

лы, несущие в своем составе группы-окислители (NO<sub>2</sub>, NNO<sub>2</sub>, N-оксиды и пр.). В последние несколько лет появился повышенный интерес к высокоэнтальпийным полиазотистым N-гетероциклам с невысоким содержанием кислорода, а именно, с коэффициентом насыщенности кислородом ( $\alpha = 2O/(4C + H)$ ) на уровне 0.15–0.30 [9–12]. Было показано [13], что такие соединения, как например,



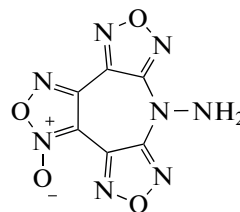
7-амино-7H-трифуразано  
[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин

AzNH<sub>2</sub>



7H-трифуразано  
[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин

AzH



7-амино-7H-дифуразано  
[3,4-b:3',4'-f]фуроксано  
[3'',4''-d]азепин

Az(O)NH<sub>2</sub>

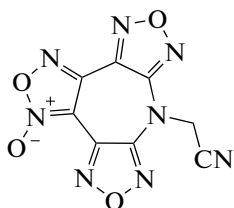
могут стать высокоэффективными диспергаторами твердых топлив для газогенераторных двига-

телей. Эффективность диспергатора в отношении повышения дальности полета зависит от

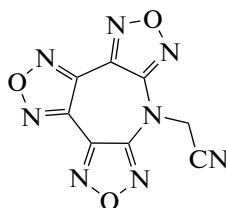
многих его параметров (энтальпия образования, плотность, элементный состав), поэтому есть необходимость поиска новых компонентов для повышения баллистических параметров твердых топлив.

Настоящая работа посвящена синтезу новых энергоемких компонентов:

7-цианометил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzCH<sub>2</sub>CN**) и 7-цианометил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)CH<sub>2</sub>CN**).



**Az(O)CH<sub>2</sub>CN**



**AzCH<sub>2</sub>CN**

Соединения **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** и **AzCH<sub>2</sub>CN** были синтезированы целенаправленно с надеждой получить диспергатор твердых топлив для газогенераторных двигателей, который превзошел бы по обеспечению повышения дальности полета соединение **Az(O)NH<sub>2</sub>**, которое сегодня является одним из самых перспективных диспергаторов и всесторонне исследуется специалистами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** и **AzCH<sub>2</sub>CN**

В основу синтеза **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** и **AzCH<sub>2</sub>CN** был положен способ, близкий к описанному в работе [14], а именно, в 150 мл ацетонитрила растворяют 0.1 моль соответствующего производного азепина, при интенсивном перемешивании присыпают 12.6 г (0.15 моль) NaHCO<sub>3</sub>; при этом наблюдается интенсивное окрашивание реакционной массы в красный цвет за счет образования натриевой соли азепина. Затем приливают 9.8 г (8.2 мл, 1.3 моль) хлорацетонитрила. Реакционную массу нагревают до 40 °С и перемешивают при этой температуре до исчезновения красной окраски раствора (7–8 ч). Далее продукт выделяют способом, описанным в работе [14].

Для получения прецизионно чистых образцов соединений применили двукратную перекристаллизацию с добавлением активированного угля из водного метанола. Удаление остаточных растворителей осуществляли высушиванием в вакууме (15–20 Торр) при 90 °С. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли с помощью

высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1%. Анализ образцов проводили на хроматографе серии 20 фирмы “Shimadzu” с термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 × 5μ (“Phenomenex”, USA). Подвижная фаза: 70% MeCN и 30% H<sub>2</sub>O. Температура термостата и детектора – 40 °С; скорость подачи элюента – 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длине волны 220 нм.

**Элементный анализ образцов** на С, Н, N проведен на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016 г.) 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 рассчитывали по вычисленному абсолютному содержанию элемента и навески образца.

**AzCH<sub>2</sub>CN** (брутто-формула C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, *M* = 258.15). Найдено (мас.%): С – 37.68, Н – 0.77, N – 43.77. Вычислено (мас.%): С – 37.22, Н – 0.78, N – 43.41.

**Az(O)CH<sub>2</sub>CN** (брутто-формула C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, *M* = 274.16). Найдено (мас.%): С – 35.67, Н – 0.69, N – 41.22. Вычислено (мас.%): С – 35.05, Н – 0.74, N – 40.87.

**Спектры высокого разрешения <sup>1</sup>H-ЯМР** сняты на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц фирмы “Bruker” (USA) с рабочей частотой 500 МГц. Эксперименты проводили при температуре (22.2 ± 1) °С. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (DMCO-d<sub>6</sub>) помещали в стандартные ЯМР-ампулы внешним диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала ДМСО (2.50 м.д.). Получены следующие химические сдвиги, м.д.: 5.43 (2H) для **AzCH<sub>2</sub>CN** и 5.41 (2H) **Az(O)CH<sub>2</sub>CN**.

**Инфракрасные спектры кристаллических образцов** регистрировали на фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” в диапазоне волновых чисел 360–4000 см<sup>–1</sup> с разрешением 2 см<sup>–1</sup>. 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<sup>–1</sup>:

**AzCH<sub>2</sub>CN**: 3019, 2996, 2978, 2954, 1717, 1594, 1550, 1509, 1463, 1449, 1426, 1402, 1384, 1345, 1331,

1321, 1260, 1224, 1199, 1110, 1066, 1028, 999, 983, 926, 913, 895, 885, 865, 812, 761, 731, 692, 614, 598.

**Az(O)CH<sub>2</sub>CN**: 3018, 2975, 1661, 1643, 1615, 1596, 1568, 1536, 1484, 1457, 1409, 1394, 1384, 1364, 1346, 1289, 1258, 1232, 1192, 1168, 1098, 1061, 1023, 994, 970, 915, 898, 889, 827, 786, 732, 721, 687, 658.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА).** Рентгенодифракционные эксперименты на кристаллах обоих соединений, **AzCH<sub>2</sub>CN** и **Az(O)CH<sub>2</sub>CN**, проводили на монокристалльном дифрактометре Xcalibur, оснащенный CCD-детектором серии EOS (Agilent Technologies) при температуре 100 К. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов в структуре **AzCH<sub>2</sub>CN** уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. В структуре **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** в результате серии синтезов Фурье были выявлены молекулы двух изомеров с заселенностью позиций 0.73 и 0.27. Уточнение проводилось с наложением ограничений на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [15].

**Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН. Работы проводились по стандартной методике, описанной в [12].

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

**Предварительная оценка эффективности AzCH<sub>2</sub>CN и Az(O)CH<sub>2</sub>CN как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей**

Изучение относительной баллистической эффективности **AzCH<sub>2</sub>CN** и **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** проводили проверенным методом, разработанным в ИПХФ РАН — определяют для какой бинарной композиции “X% диспергатор + (100 – X)% каучук СКИ-3” обеспечивается температура адиабатического превращения  $T_{ad}$ , равная 1500 К при 50 атм, и затем рассчитывают величину низшей объемной теплоты сгорания  $Q_{v(1500)}^{low}$  такого состава. Показа-

но, что зависимость дальности полета от  $Q_{v(1500)}^{low}$  практически линейна [16], поэтому в первом приближении можно судить об относительной дальности полета именно по этой величине.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа, <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 179.6°C (**AzCH<sub>2</sub>CN**) и 196.3°C (**Az(O)CH<sub>2</sub>CN**), плотность по данным РСА составляет 1.696 и 1.702 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Оценка чувствительности к механическим воздействиям (табл. 1) показала, что чувствительность к удару для **AzCH<sub>2</sub>CN** составила 24 ± 4%, а для **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** — 32 ± 4%. Испытания на чувствительность к трению для **AzCH<sub>2</sub>CN** и **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** позволили получить следующие величины: 3600 ± 200 и 3400 ± 200 кг/см<sup>2</sup> соответственно. Сравнение чувствительности **AzCH<sub>2</sub>CN** и **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** с их аминными и аллильными аналогами представлено в табл. 1. Цианометильные производные по чувствительности к трению близки к аллильным и аминным производным, поскольку чувствительность этих соединений определяется в основном свойствами базового каркаса — фуразаноазепина, боковые же заместители (цианометил, амин, аллил) занимают незначительную массовую долю (ниже 20%) и не являются эксплозофорными группами. При этом чувствительность к удару у **AzCH<sub>2</sub>CN** и **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** несколько выше, чем у аллильных производных. Эти результаты, в общем-то, ожидаемы и, по всей видимости, такое

Таблица 1. Сравнение чувствительности образцов **AzCH<sub>2</sub>CN** и **Az(O)CH<sub>2</sub>CN** к удару и трению с их аминными и аллильными аналогами

| Соединение                              | Чувствительность к удару, % | Чувствительность к трению, кг/см <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>AzCH<sub>2</sub>CN</b>               | 24 ± 4                      | 3600 ± 200                                    |
| <b>Az(O)CH<sub>2</sub>CN</b>            | 32 ± 4                      | 3400 ± 200                                    |
| AzCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>    | 0                           | 3400 ± 200                                    |
| Az(O)CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | 4                           | 2900 ± 200                                    |
| AzNH <sub>2</sub>                       | 32 ± 4                      | 3400 ± 200                                    |
| Az(O)NH <sub>2</sub>                    | 94 ± 4                      | 3100 ± 200                                    |

поведение есть следствие акцепторных свойств нитрильной группы. В то же время чувствительность к удару у  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  значительно ниже, чем у  $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$ , что, вероятнее всего, есть следствие более слабой связи N—N в  $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$  по сравнению со связью N—C в  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ .

Как и следовало ожидать, у  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  чувствительность к удару должна быть несколько ниже, чем у  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  в виду наличия в структуре последнего семиполярного кислорода. Таким образом, из представленных в табл. 1 данных можно сделать вывод, что более существенный вклад в чувствительность к удару вносит природа заместителя по атому азота азепинового цикла, нежели замена в молекуле одного из фуразановых циклов на фуроксановый.

Сравнение полученных результатов с данными для известных энергоёмких соединений показывает, что чувствительность к удару для  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  практически в три раза ниже, чем у октогена, и в полтора раза ниже, чем у 5-нитро-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ , НТО). В то же время чувствительность к трению для этих соединений сравнима с чувствительностью малочувствительного вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7). Принимая во внимание, что FOX-7 и НТО явля-

ются веществами, известными своей низкой чувствительностью к механическим воздействиям, можно констатировать, что и  $\text{AzCH}_2\text{CN}$ , и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  могут быть так же отнесены к классу малочувствительных энергоёмких соединений.

### Кристаллические структуры $\text{AzCH}_2\text{CN}$ и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  представлены в табл. 2. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура определена и уточнена в пространственной группе  $P2_1/n$ . В результате проведенных исследований было установлено, что в структуре присутствуют два рацемических изомера с разной заселенностью — 0.73 и 0.27. Они показаны на рис. 1а и б. Обе молекулы в структуре находятся практически в одной и той же позиции.

Азепиновый семичленный цикл неплоский, наибольший выход из средней плоскости имеет атом N'(1) — 0.10 Å. По линии C(1)—C(6) наблюдается перегиб, двугранный угол между плоскостями фрагментов C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) и C(1), N(1), C(6) составляет 165°. Фуразановые и фуроксановый циклы плоские, двугранные углы между ними и плоскостью азепинового

Таблица 2. Кристаллографические данные  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{AzCH}_2\text{CN}$

| Формула                                | $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$ | $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_3$ |
|----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Молекулярный вес                       | 274.18                                     | 258.18                                     |
| Температура, К                         | 100(1)                                     | 100.01(10)                                 |
| Сингония                               | Моноклинная                                | Ромбическая                                |
| Пространственная группа                | $P2_1/n$                                   | $Pca2_1$                                   |
| $a$ , Å                                | 9.1963(7)                                  | 12.2539(8)                                 |
| $b$ , Å                                | 6.7154(4)                                  | 11.3085(8)                                 |
| $c$ , Å                                | 17.3481(19)                                | 14.0908(13)                                |
| $\alpha$ , град                        | 90                                         | 90                                         |
| $\beta$ , град                         | 104.084(9)                                 | 90                                         |
| $\gamma$ , град                        | 90                                         | 90                                         |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                   | 1039.15(16)                                | 1952.6(3)                                  |
| $Z$                                    | 4                                          | 8                                          |
| Плотность при 100 К, г/см <sup>3</sup> | 1.753                                      | 1.756                                      |
| Фактор GOOF                            | 1.045                                      | 1.130                                      |
| $R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]       | $R_1 = 0.0541$ , $wR_2 = 0.0864$           | $R_1 = 0.0581$ , $wR_2 = 0.0945$           |

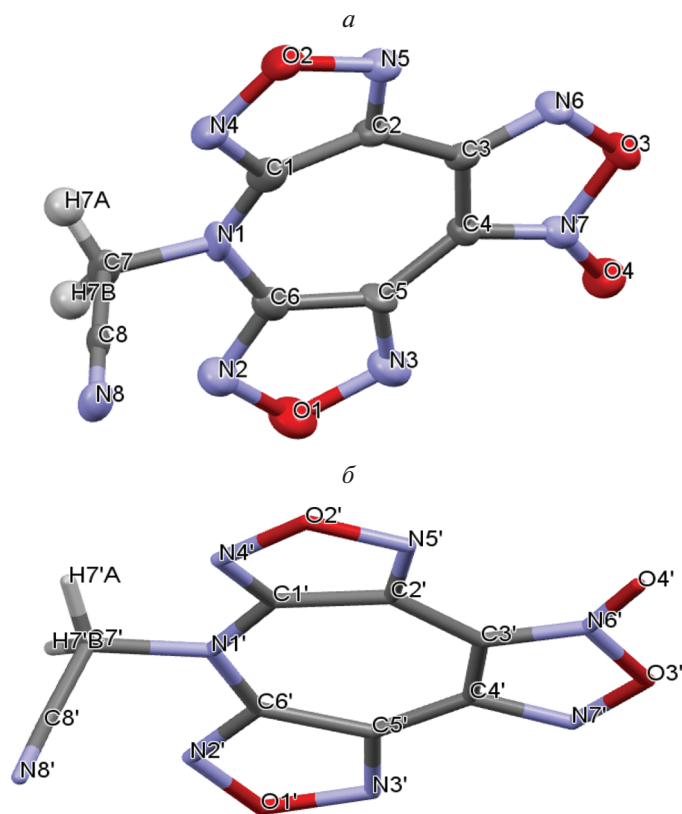


Рис. 1. Молекулярная структура  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ : *a* — основной изомер, заселенность 0.73. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности; *b* — второй изомер, заселенность 0.27.

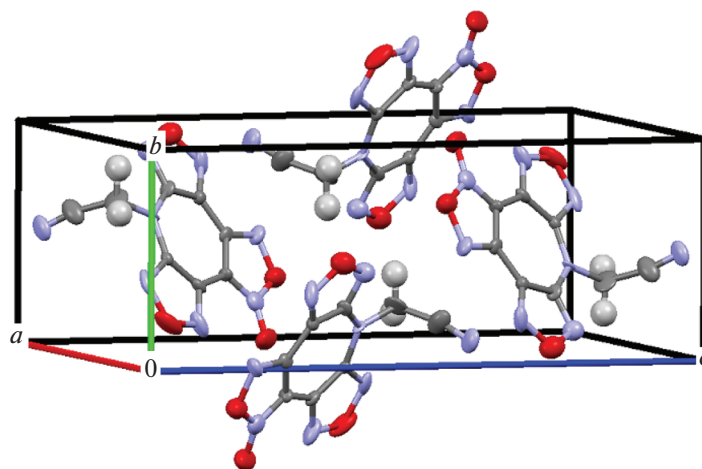
фрагмента C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) составляют  $2.5$  и  $2.2^\circ$  для фуразановых фрагментов и  $1.5^\circ$  для фуросанового. Цианогруппа торсионно повернута вокруг связи N(1)—C(7) относительно средней плоскости азепинового цикла на угол  $84.2^\circ$ . Кристаллическая структура стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. На рис. 2 показана упаковка кристаллической структуры  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ .

Выполнены расчеты энергий межмолекулярных парных взаимодействий по программе RPLUTO для двух изомеров. Общая энергия кристаллической структуры для изомера  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  с заселенностью 0.27 составляет  $-122.47$  кДж/моль. Основным вклад в общую энергию вносят межмолекулярные взаимодействия между молекулами, связанными элементами симметрии:  $x, -1 + y, z$ ;  $3/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$  и  $1/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$ , величина которых составляет соответственно  $-28.20$ ,  $-23.64$  и  $-17.11$  кДж/моль.

Расчет показал, что для изомера  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  с заселенностью 0.73 общая энергия кристаллической структуры составляет  $-143.1$  кДж/моль. Выигрыш составляет  $20.63$  кДж/моль. Основной

вклад в общую энергию вносят межмолекулярные взаимодействия между молекулами, связанными элементами симметрии:  $x, -1 + y, z$ ;  $3/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$  и  $1/2 - x, 3/2 + y, 1/2 - z$  (как и в предыдущем расчете), которые составляют  $-29.08$ ,  $-26.90$  и  $-18.95$  кДж/моль соответственно. В отличие от кристаллической структуры изомера с заселенностью 0.27 в кристаллической структуре основного изомера имеются дополнительные межмолекулярные взаимодействия между молекулами, связанными элементами симметрии:  $-x, -y, -z$ , величина которых равна  $-39.20$  кДж/моль. Как показал расчет, если бы кристалл состоял только из изомера, заселенность которого 0.73, то структура была бы более энергетически выгодной.

Исследования были проведены и при комнатной температуре. В температурном интервале  $100$ – $295$  К никаких изменений симметрии не происходило. В табл. 3 приведены параметры элементарной ячейки  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  при  $295$  К. С использованием кристаллографических данных, полученных при двух температурах, была рассчитана плотность этого соединения при  $295$  К.

Рис. 2. Кристаллическая упаковка  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ .

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  также представлены в табл. 2. Соединение  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  кристаллизуется в орторомбической сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе  $Pca2_1$ . На рис. 3 представлена молекулярная структура  $\text{AzCH}_2\text{CN}$ . Независимая часть включает две кристаллографически независимые молекулы. На одну элементарную ячейку приходится 8 молекул. В пределах ошибок расчетов соответственные длины связей

и валентные углы совпадают. Угол между средними плоскостями молекул (средние плоскости N1, C1–C6 и N10, C9–C14) составляет около  $20.20^\circ$ , и молекулы повернуты друг относительно друга на угол около  $105.30^\circ$  (скрещены, углы между линиями N1–O1 и N10–O4). Поскольку молекулы одинаковы, то рассмотрим геометрию первой.

Азепиновый семичленный цикл неплоский. В цикле можно выделить плоские фрагменты: первый фрагмент образован атомами C(1), C(2), C(5), C(6); второй фрагмент – C(1), N(1), C(6) и третий фрагмент – C(2), C(3), C(4), C(5). Следует отметить, что фуразановый фрагмент – N(3), O(1), N(2) – лежит в плоскости третьего фрагмента. Двугранный угол между первым и вторым фрагментом составляет  $19^\circ$ , а между первым и третьим –  $7.2^\circ$ . Тип конформации азепинового семичленного цикла – “ванна”. Фуразановые фрагменты N(4), O(2), N(5) и N(6), O(3), N(7) составляют двугранные углы с плоскостью C(1), C(2), C(5), C(6) азепинового фрагмента соответственно  $7.5^\circ$  и  $8.8^\circ$ . Цианогруппа торсионно повернута вокруг связи N(1)–C(7) относительно средней плоскости азепинового цикла на угол  $86^\circ$ .

Кристаллическая структура стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. На рис. 4 представлена кристаллическая упаковка  $\text{AzCH}_2\text{CN}$ .

Общая энергия кристаллической структуры  $\text{AzCH}_2\text{CN}$ , составляет  $-294.26$  кДж/моль. Основной вклад в общую энергию вносят межмолекулярные взаимодействия между независимыми молекулами, связанными элементами симметрии:  $x, y, z$ , и  $1/2 - x, -y, z$ , которых составляет соответственно  $-54.68$  и  $-34.85$  кДж/моль.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  при 295 К

| Параметр                               | Значения параметров                       |                          |
|----------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
|                                        | $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ | $\text{AzCH}_2\text{CN}$ |
| $a, \text{\AA}$                        | 9.3459(8)                                 | 12.4191(12)              |
| $b, \text{\AA}$                        | 6.7796(6)                                 | 11.4285(7)               |
| $c, \text{\AA}$                        | 17.4028(17)                               | 14.2448(8)               |
| $\alpha$ , град                        | 90                                        | 90                       |
| $\beta$ , град                         | 104.440(9)                                | 90                       |
| $\gamma$ , град                        | 90                                        | 90                       |
| $V, \text{\AA}^3$                      | 1067.83(16)                               | 2021.8(2)                |
| $T$ , К                                | 295(1)                                    | 295(1)                   |
| Плотность при 295 К, г/см <sup>3</sup> | 1.702                                     | 1.696                    |

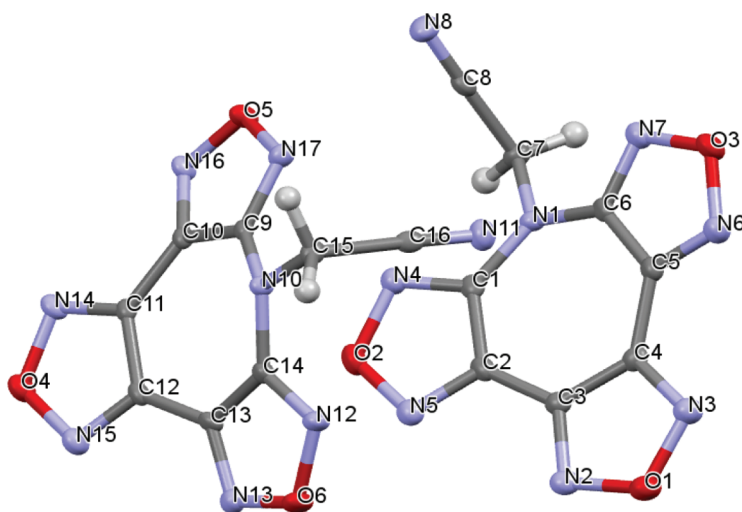


Рис. 3. Молекулярная структура  $\text{AzCH}_2\text{CN}$ . Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности. Атомы водорода не обозначены.

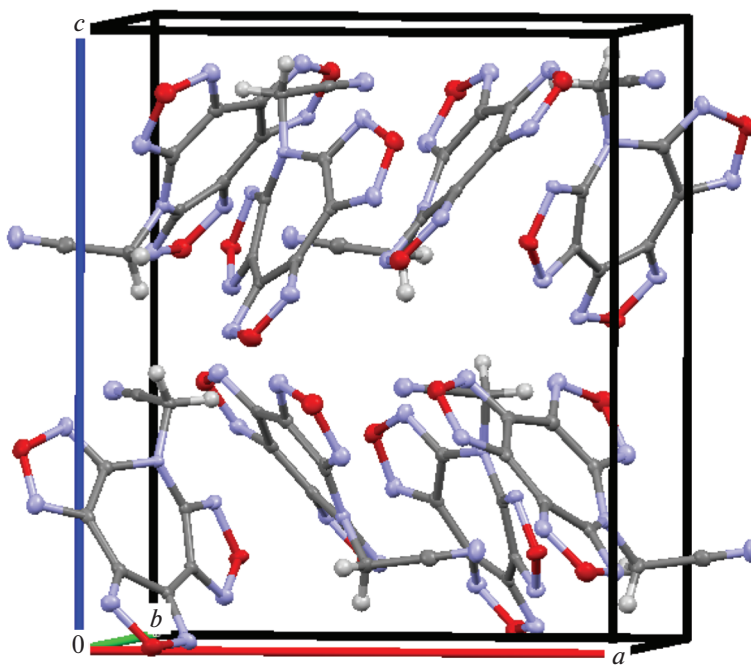


Рис. 4. Кристаллическая упаковка  $\text{AzCH}_2\text{CN}$ .

Расчетами определена элементарная ячейка и уточнены ее параметры при температуре 295 К (табл. 3). Никаких полиморфных превращений в температурном интервале 100–295 К не происходит. Исходя из величин объемов элементарных

ячеек при 100 и 295 К и значений плотности при 100 К, рассчитана плотность при 295 К ( $1.696 \text{ г/см}^3$ ). При увеличении температуры на 195 град, т.е. до 295 К, значение плотности уменьшилось на  $0.060 \text{ г/см}^3$ .

### Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования

По результатам шести экспериментов по сжиганию получены следующие значения энтальпий сгорания,  $\Delta H_c^\circ$ , и образования,  $\Delta H_f^\circ$ :

$$\text{Az(O)CH}_2\text{CN} - \Delta H_c^\circ = -4220.6 \pm 5.3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ = (786.6 \pm 5.3) \text{ кДж/моль } ((2869 \pm 19) \text{ кДж/кг});$$

$$\text{AzCH}_2\text{CN} - \Delta H_c^\circ = -4222.1 \pm 5.1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^\circ = (788.1 \pm 5.1) \text{ кДж/моль } ((3053 \pm 20) \text{ кДж/кг}).$$

### Относительная эффективность $\text{AzCH}_2\text{CN}$ и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей

Специально было подтверждено, что в отличие от ряда других высокоэнтальпийных компонентов с низким содержанием кислорода [17–19] соединения  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  не показывают хороших энергетических показателей как компоненты смесового ракетного топлива, но они могут оказаться эффективными диспергаторами твердых топлив для газогенераторных двигателей. Предварительная оценка эффективности соединений  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  в качестве диспергаторов проведена методом, описанным выше. На основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ , рассчитано, что в смеси с каучуком марки СКИ-3 величины  $Q_{v(1500)}^{\text{low}}$  (достигаются при содержании диспергатора 60–61% в смеси с каучуком) равны 33.7 и 33.1 МДж/л соответственно, тогда как для  $\text{Az(O)NH}_2$  (который в настоящей работе мы рассматриваем как эталонный диспергатор)  $Q_{v(1500)}^{\text{low}} = 33.1$  МДж/л, т.е. соединение  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  по дальности полета должно быть эквивалентным  $\text{Az(O)NH}_2$ , а  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  должен выигрывать 2% у  $\text{Az(O)NH}_2$ .

Поскольку по уровню достигаемой дальности полета  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  практически эквивалентны диспергаторам  $\text{Az(O)NH}_2$ ,  $\text{AzAlI}$  и  $\text{Az(O)AlI}$  [14], то основным критерием в выборе диспергаторов для их реального применения станет сравнение скоростей термораспада при повышенных температурах. Проведенные нами предварительные экспериментальные исследования позволяют рассчитывать на то, что, по крайней мере,  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  окажется более термостойким, чем  $\text{Az(O)NH}_2$ ,  $\text{Az(O)AlI}$  и  $\text{AzAlI}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы новые энергоемкие соединения  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  (7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепин) и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  (7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин).

2. Рентгеноструктурным анализом установлено, что соединение  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура определена и уточнена в пространственной группе  $P2_1/n$ ;  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  – в орторомбической сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе  $Pca2_1$ . Определены параметры кристаллической решетки обоих соединений при комнатной температуре, рассчитаны плотности веществ. При комнатной температуре плотности  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  равны 1.696 и 1.702 г/см<sup>3</sup> соответственно.

3. Определены экспериментально величины стандартных энтальпий образования – для  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  они равны  $788.1 \pm 5.1$  и  $(786.6 \pm 5.3)$  кДж/моль соответственно.

4. Термодинамическим анализом установлено, что применение  $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$  в качестве диспергатора твердых топлив для газогенераторных двигателей может обеспечить примерно ту же дальность полета, которую обеспечивает широко изучаемый сегодня как наиболее перспективный диспергатор  $\text{Az(O)NH}_2$  (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин), а применение  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  должно повысить дальность полета на ~2%.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: De Gruyter, 2015.
2. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
3. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
4. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
5. Chavez D.E. Topics in Heterocyclic Chemistry. / Eds. Larionov O.V. Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1; [https://doi.org/10.1007/7081\\_2017\\_5](https://doi.org/10.1007/7081_2017_5)
6. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. № 1. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>

7. *Wei H., Gao H., Shreeve J.M.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
8. *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>
9. *Степанов А.И., Астрат'ев А.А., Дашко Д.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
10. *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>
11. *Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A.* // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
12. *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>
13. *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>
14. *Лемперт Д.Б., Игнат'ева Е.Л., Степанов А.И. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2.
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallog. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
16. *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>
17. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
18. *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>
19. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>