ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2023, том 42, № 5, с. 20–29

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 546.172:547.235:547.556.3:547.779:547.792:547.886

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОКСИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НИТРОАМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИАЗОТИСТЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ

© 2023 г. И. Н. Зюзин[1]*, И. Ю. Гудкова[1], Д. Б. Лемперт[1]

[1]*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

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

Поступила в редакцию 06.05.2022;
после доработки 19.05.2022;
принята в печать 20.05.2022

Рассмотрены баллистические характеристики энергетических систем на основе гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных некоторых полиазотистых конденсированных гетероциклов. Установлены количественные зависимости энергетических параметров таких систем от свойств изучаемого соединения (основного наполнителя), доли алюминия, наличия дополнительных окислителей в композиции и от типа связующего. Все рассмотренные соединения (**I**–**V**) превосходят классические энергетические компоненты в классе составов смесевых топлив без конденсированных продуктов сгорания. Наиболее эффективным компонентом оказалась дигидроксиламмониевая соль (*E*)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазена (**V**), которая существенно превосходит по величине эффективного импульса на третьей ступени ($I_{ef}(3)$ = 279.7 с) многие из известных компонентов. Однако при использовании в расчетах более реалистичного значения энтальпии образования **V** (по нашей оценке) этот показатель для состава на основе соединения **V** снизился до 266.8 с, а на первое место вышла дигидроксиламмониевая соль 1,4-бис(нитроамино)-3,6-динитропиразоло[4,3-*c*]пиразола (**I**) с $I_{ef}(3)$ = 267.8 с.

Ключевые слова: конденсированные гетероциклы, тетразин, триазол, пиразол, нитроаминные производные, гидроксиламмоний, соли, (*E*)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазен, термодинамические расчеты, смесевые топлива.

DOI: 10.31857/S0207401X23050151, **EDN:** PDHQXT

ВВЕДЕНИЕ

В процессе поиска потенциальных компонентов смесевых топлив (СТ) в ряду энергоемких гетероциклических соединений [1–7] мы обнаружили, что конденсированные гетероциклы зачастую более эффективны не только по сравнению с моногетероциклами, но и с бигетероциклами [3, 6]. Есть много других эффективных приемов повышения энергетики гетероциклов путем их функционализации. В частности, введение в гетероцикл нитроаминной или нитроиминной групп [1], использование энергоемких солей гетероциклических кислот и прежде всего – гидроксиламмониевых солей [1, 5], использование мостика для соединения двух и более гетероциклов в одну молекулу [1, 4, 5, 7]. Недавно вышел содержательный обзор по энергетическим материалам на основе конденсированных гетероциклов (за 2012–2019 гг.) как взрывчатых веществ (ВВ) [8]. Почти 200 соединений из этого обзора были проанализированы и самым мощным ВВ оказалось соединение **26-2** (см. табл. 9 обзора [8]) – в настоящей работе – соединение **V**. В конструировании молекулы этого соединения использовались практически все вышеперечисленные приемы повышения энергетики, а расчетная скорость детонации составила впечатляющую величину 10233 м/с. Цель настоящей работы – изучение возможности применения гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных некоторых конденсированных гетероциклов для создания высокоимпульсных СТ и термодинамическое обоснование данной задачи.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

1. Выбор объектов изучения

Выбор объектов изучения был проведен на базе обзора [8]. Одним из основных критериев отбо-

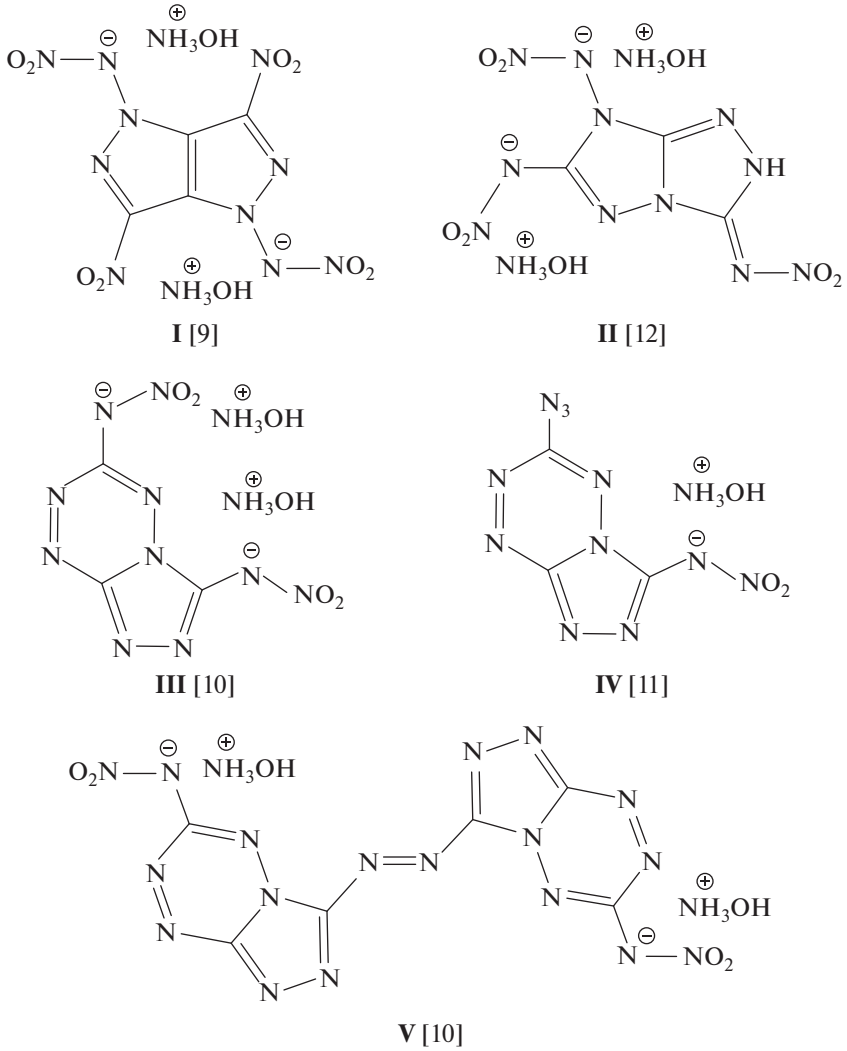


Рис. 1. Структурные формулы соединений **I**–**V**: **I** – дигидроксиламмониевая соль 1,4-бис(нитроамино)-3,6-динитропиразоло[4,3-*c*]пиразола; **II** – дигидроксиламмониевая соль 6,7-бис(нитроамино)-(*E*)-3-нитроимино-2,7-дигидро-3H-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*] [1,2,4]триазола; **III** – дигидроксиламмониевая соль 3,6-бис(нитроамино)-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*] [1,2,4,5]тетразина; **IV** – гидроксиламмониевая соль 6-азидо-3-нитроамино- [1,2,4]триазоло[4,3-*b*] [1,2,4,5]тетразина; **V** – дигидроксиламмониевая соль (*E*)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*] [1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазена.

ра служила расчетная скорость детонации, поскольку в предыдущих работах [1–7] наблюдалась неплохая корреляция этого параметра с эффективностью соединения как основного компонента СТ. К соединениям **I** [9] и **III**–**V** [10, 11] из обзора [8] добавлено соединение **II** из работы [12], опубликованной после выхода обзора [8]. Структурные формулы соединений **I**–**V** представлены на рис. 1, в подписи к рис. 1 – их названия, а в табл. 1 приведены свойства этих соединений.

2. Методика расчетов

Методика расчетов подробно описана в работах [1–7]. Соединения **I**–**V** использовали как основной компонент модельных смесевых топлив. В дополнение к основному компоненту брали одно из двух типовых связующих или их смесь: активное связующее (АС, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; плотность $\rho = 1.49$ г/см^3) и обычное углеводородное связующее (УС, $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$; $\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; $\rho = 0.92$ г/см^3 [13]). Кроме композиций “компонент + связующее” рассмотрены более сложные трехкомпонентные составы с добавкой алюминия как энергетического компонента или дополнительного окислителя перхлората аммония (ПХА, NH_4ClO_4; $\Delta H_f^\circ = -2495$ кДж/кг; $\rho = 1.95$ г/см^3;

Таблица 1. **Физико-химические свойства соединений I–V**

Соединение	Брутто-формула	ΔH_f° [а]		ρ [б], г/см^3	H [в], %	N [в], %	α [г]	Ω_{CO_2} [д]	Ω_{CO} [д]	D [е], м/с	IS [ж], Дж	FS [з], Н	T_{dec} [и], °C	Ссылки
		кДж/моль	кДж/кг											
I	$C_4H_8N_{12}O_{10}$	531.2	1380	1.88	2.10	43.8	0.83	–8.33	8.33	9495	7	120	170	[9]
II	$C_3H_9N_{13}O_8$	507.6	1430	1.89	2.55	51.3	0.76	–11.3	2.3	9518	5	108	151	[12]
III	$C_3H_8N_{12}O_6$	638.9	2070	1.92	2.62	54.5	0.60	–20.77	–5.19	9712	25	>360	154	[10]
IV	$C_3H_4N_{12}O_3$	1106.3	4320	1.79	1.57	65.6	0.38	–31.24	–12.50	9289	2	>100	156	[11]
V	$C_6H_8N_{20}O_6$	2099.3 [10] 1760.5[к]	4600 [10] 3860[к]	1.99	1.77	61.4	0.38	–35.07	–14.03	10 233	14	>10	185	[10]

[а] Стандартная энтальпия образования (расчетная).
[б] Плотность (экспериментальная).
[в] Процентное содержание водорода или азота в соединении.
[г] Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения $C_xH_yN_zO_w$ $\alpha = 2w/(4x + y)$).
[д] Ω_{CO_2} или Ω_{CO} – кислородный баланс с окислением углерода до CO_2 или CO (для соединения $C_xH_yN_zO_w$ $\Omega_{CO_2} = 800(2w - 4x - y)/M$, $\Omega_{CO} = 800(2w - 2x - y)/M$, где M – молекулярная масса).
[е] Скорость детонации (расчетная).
[ж] Чувствительность к удару (экспериментальная).
[з] Чувствительность к трению (экспериментальная).
[и] Температура разложения.
[к] Расчет по аддитивному методу на основе расчетного значения ΔH_f° соединения **IV** [11] (см. ниже).

$\alpha = 2.25$ [14]) или аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА, $NH_4N_3O_4$; $\Delta H_f^{\circ} = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см^3; $\alpha = 2.0$ [14]). В качестве эталонных составов для сравнения были выбраны бинарные композиции на основе октогена (HMX, $\Delta H_f^{\circ} = 255$ кДж/кг; $\rho = 1.9$ г/см^3; $\alpha = 0.67$ [15]) – одного из самых эффективных наполнителей среди доступных соединений. Здесь следует отметить, что раньше мы использовали в расчетах более высокую величину $\Delta H_f^{\circ} = 295$ кДж/кг [14].

Расчеты величин удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа, соответственно) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [16]. В данном исследовании мы анализировали величины эффективного импульса только на третьей ступени. Дело в том, что на нижних ступенях, где масса топлива в 4–10 раз выше, чем на третьей ступени, чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому использование соединений **I**–**V** на нижних ступенях практически нереально. Баллистическую эффективность композиций с разными плотностями сравнивали по величине так называемого эффективного импульса $I_{ef}(3)$ на третьей ступени, величины которого рассчитывали по формуле $I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7)$, где ρ — плотность состава СТ в г/см^3 [17]. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы специально подогнаны под примерно одинаковую объемную долю связующего (18.0 ± 0.05 об.%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Рецептуры без конденсированных продуктов сгорания: “исследуемое соединение + АС или УС”

Соединения **I**–**V** расположены в порядке возрастания их энтальпий образования – от 1380 до 4600 кДж/кг (табл. 1), но примерно в том же порядке снижается коэффициент обеспечения кислородом α – от 0.83 до 0.38. Все пять соединений лучше всего проявляют себя в сочетании с активным связующим (табл. 2) именно потому, что величины α основного наполнителя заметно ниже единицы.

У соединения **I** довольно высокие показатели $\Delta H_f^{\circ} = 1380$ кДж/кг и $\rho = 1.88$ г/см^3. Благодаря этому бинарная композиция “85.15% **I** + 14.85% АС” имеет довольно высокое значение эффективного импульса $I_{ef}(3) = 267.8$ с и превосходит классический состав “HMX + АС” на 14.2 с (табл. 2). Среди компонентов **I**–**V** соединение **I** имеет самую высокую

Таблица 2. **Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТ на основе соединений I–V или НМХ с АС и на основе соединений I, V или АДНА с УС при объемном содержании связующего около 18%**

Соединение	Доля соединения в СТ, %	Связующее		ρ, г/см^3	T_c, K	I_{sp}, с	$I_{ef}(3)$, с
		тип	мас.%				
I	85.15	АС	14.85	1.810	3478	265.1	267.8
II	85.25	АС	14.75	1.818	3355	261.1	264.1
III	85.45	АС	14.55	1.843	3310	260.6	264.2
IV	85.55	АС	15.45	1.736	3507	266.2	267.1
V	85.9	АС	14.1	1.900	3617	274.7	279.7
V*					3385	261.8	266.8
НМХ	85.3	АС	14.7	1.826	3166	250.4	253.6
I	90.3	УС	9.7	1.707	3065	253.3	253.5
V	90.8	УС	9.2	1.798	3057	260.2	262.7
АДНА	90.0	УС	10	1.658	3119	250.9	249.8

* При расчете использовалась величина ΔH_f°(**V**) = 3860 кДж/кг, вычисленная по аддитивному методу на основе ΔH_f° соединения **IV** [11].

величину α = 0.83. Поэтому соединение **I** мы проверили в паре не только с АС, но и с УС. Однако бинарный состав “90.3% **I** + 9.7% УС” по величине $I_{ef}(3)$ значительно уступает составу с АС (на 14.3 с) и находится на уровне состава “НМХ + АС” (уступает 0.1 с).

Ранее было показано, что в составах на основе некоторых высокоэнтальпийных окислителей с показателем α ≈ 1 использование смешанного связующего “УС + АС” может давать синергический эффект [4, 18]. Однако ни с одним из рассмотренных соединений **I**–**V** такой синергизм не обнаружен.

Соединение **II** по показателям (ΔH_f° = = 1430 кДж/кг, ρ = 1.89 г/см^3) похоже на соединение **I**, но уступает ему по величине α (0.76 против 0.83). Скорее всего, именно из-за более низкого коэффициента α бинарная композиция “85.25% **II** + + 14.75% АС” по эффективному импульсу на третьей ступени ($I_{ef}(3)$ = 264.1 с) уступает 3.7 с оптимизированному составу “**I** + АС” (табл. 2).

Соединение **III** существенно превосходит по энтальпии образования и плотности соединения **I** и **II** (ΔH_f° = 2070 кДж/кг, ρ = 1.92 г/см^3), но коэффициент α = 0.6 у него еще ниже. Оптимизированный состав “85.45% **III** + 14.55% АС” по величине $I_{ef}(3)$ = 264.2 с находится на уровне состава “**II** + АС” и уступает составу “**I** + АС” 3.6 с (табл. 2).

Азидная группа в молекуле резко повышает расчетную величину ΔH_f° соединения **IV** до 4320 кДж/кг (табл. 1). Это позволяет ожидать хороших результатов от соединения **IV** как потенциального компонента СТ, несмотря на невысокие значения α = 0.38 и ρ = 1.79 г/см^3. Действительно, оптимизированная бинарная композиция “85.55% **IV** + + 15.45% АС” по величине эффективного импульса на третьей ступени ($I_{ef}(3)$ = 267.1 с) превосходит эталонный состав “НМХ + АС” на 13.5 с и слегка уступает (0.6 с) оптимизированному составу “**I** + АС” (табл. 2). Это хороший энергетический показатель.

У соединения **V** очень высокие показатели как энтальпии образования (ΔH_f° = 4600 кДж/кг), так и плотности (ρ = 1.99 г/см^3). Несмотря на невысокий коэффициент α = 0.38, бинарный состав “85.9% **V** + 14.1% АС” имеет очень высокое значение $I_{ef}(3)$ = 279.7 с. Состав “**V** + АС” по величине эффективного импульса на третьей ступени превосходит “НМХ + АС” на 26.1 с, а состав “**I** + АС” — на 11.9 с (табл. 2). Более того, соединение **V** показало достаточно хороший результат даже с углеводородным связующим: $I_{ef}(3)$ = 262.7 с. Главная

Таблица 3. **Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТ “исследуемое соединение + + АС +Al” при объемном содержании АС около 18%**

Соединение	Доля соединения в СТ, %	АС, мас.%	Al, %	ρ, г/см^3	T_c, K	I_{sp}, с	$I_{ef}(3)$, с	$I^*_{ef}(3)$, с	$I_{ef}(3)$, с (составы без Al)
I	81.1	9.4(УС)	9.5	1.758	3330	264.2	265.7	260.2	267.8(АС) 253.5(УС)
II	80.0	14.5	5.5	1.849	3538	264.8	268.6	265.4	264.1
III	77.3	14.2	8.5	1.889	3578	267.6	272.4	267.4	264.2
IV	82.15	15.35	2.5	1.751	3471	268.4	269.7	268.2	267.1
V	84.95	14.05	1	1.905	3587	275.2	280.4	279.8	279.7(АС) 262.7(УС)
HMX	75.75	14.25	10	1.882	3520	259.6	264.2	258.5	253.6

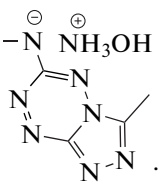
причина тому – исключительно высокая ΔH_f° соединения **V**.

Обобщая вышесказанное, можно отметить, что все бинарные композиции на основе соединений **I**–**IV** с АС превосходят эталонный состав с HMX по показателю $I_{ef}(3)$ на 14.2, 10.5, 10.6 и 13.5 с соответственно, а состав “**V** + АС” — на 26.1 с (табл. 2). Значения температуры в камере сгорания T_c остаются в допустимых пределах (не выше 3800 K) для всех рассмотренных композиций (табл. 2).

Аномально высокие показатели составов на базе соединения **V** вызвали у нас сомнение в корректности значения ΔH_f° = 4600 кДж/кг, вычисленного авторами статьи [10]. Это значение, по нашему мнению завышено и требует проверки. Сомнения в корректности столь высокой величины ΔH_f° соединения **V** вызывает и относительно низкая чувствительность к удару (IS = 14 Дж), хотя для потенциального компонента СТ это очень хорошо. Завышенная энтальпия образования соединения **V** (ΔH_f° = 2099.3 кДж/моль [10]) особенно наглядно проявляется при сравнении с соединением **IV** (ΔH_f° = 1106.3 кДж/моль [11]) в случае использования следующей изодесмической реакции:

$$2\ R{-}N_3 \rightarrow R{-}N{=}N{-}R + 2\ N_2,$$

где R– = $O_2N{-}\overset{\ominus}{N}\ \overset{\oplus}{N}H_3OH$



Энтальпия этой реакции $\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(\mathbf{V}) - 2\Delta H_f^\circ(\mathbf{IV})$ = –113.3 кДж/моль, что существенно ниже энтальпии аналогичных изодесмических реакций с другими R, которые можно оценить по аддитивному методу с использованием аддитивных вкладов для жидкой фазы (X(–N=N–) = = 50.97 ккал/моль, X(-N_3) = 79.51 ккал/моль [19]):

$$\Delta H_r = X(-N{=}N-) - 2\ X(-N_3) =$$
$$= -108.05 \text{ ккал/моль} = -452.1 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, при расчете по аддитивному методу энтальпия образования соединения **V** составила $\Delta H_f^\circ(\mathbf{V}) = 2\ \Delta H_f^\circ(\mathbf{IV}) + \Delta H_r$ = 1760.5 кДж/моль = = 3860 кДж/кг, что на 338.8 кДж/моль (743 кДж/кг) ниже по сравнению с величиной ΔH_f°, заявленной в работе [10]. Эта сугубо оценочная величина $\Delta H_f^\circ(\mathbf{V})$ получена с использованием ряда довольно грубых допущений, но на наш взгляд она более реалистична.

Значения I_{sp} = 261.8 с и $I_{ef}(3)$ = 266.8 с для состава “**V** + АС” вычислены с использованием нового значения $\Delta H_f^\circ(\mathbf{V})$ = 3860 кДж/кг. Оба показателя I_{sp} и $I_{ef}(3)$ снизились на 12.9 с и стали более правдоподобными. Новое значение энтальпии образования соединения **V** по сравнению с соединением **IV** оказалось существенно ниже (3860 против 4320 кДж/кг) и это снижение не компенсируется в полной мере более высоким содержанием водорода (1.77% против 1.57%) и меньшим содержанием активного связующего в оптимизированном составе (14.1% против 15.45%). Теперь соединение **V** по показателю I_{sp} уступает (3.4 с) соединению **IV**. Однако из-за гораздо более высокой плотности (1.99 против 1.79 г/см^3) отставание соединения **V** от соединения **IV** по величине эффективного импульса $I_{ef}(3)$ почти не заметно (0.3 с),

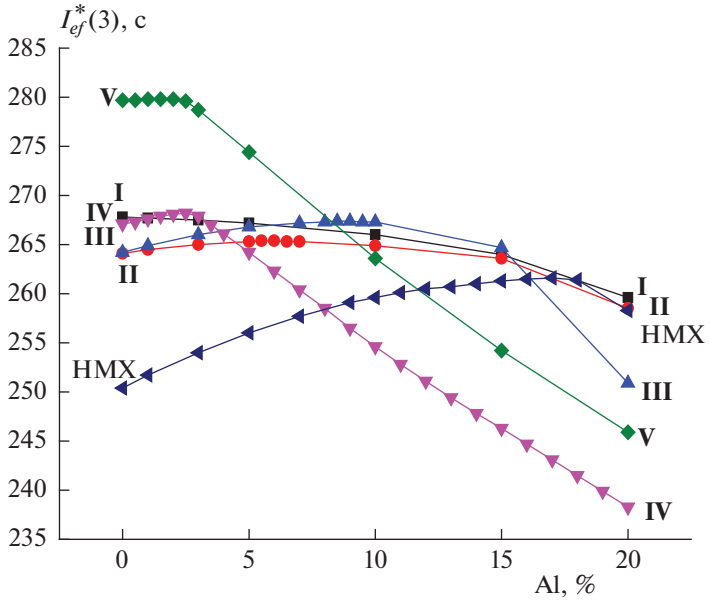


Рис. 2. Зависимость величины эффективного импульса $I^*_{ef}(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений **I**–**V** или HMX с АС при объемном содержании связующего 18%.

а с учетом гораздо меньшей чувствительности к удару (14 против 2 Дж) соединение **V** представляется более перспективным компонентом СТ. Спорные моменты в значениях энтальпии образования мы планируем прояснить в дальнейших исследованиях.

2. Рецептуры: “основной наполнитель + активное связующее” с добавками

2.1. Композиции СТ: “исследуемое соединение + + АС + Al” и “исследуемое соединение + УС + Al”

Добавление алюминия за счет основного наполнителя в композиции “исследуемое соединение + АС” и “исследуемое соединение + УС” может повысить значения удельного импульса даже с учетом двухфазных потерь $I^*_{ef}(3)$. Ранее в работе [20] было показано, что энергетическая эффективность введения Al в композицию СТ по мере роста величины ее интегральной энтальпии ΔH°_f становится все менее заметной и при определенном уровне ΔH°_f сводится к нулю. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Добавление Al в бинарные композиции “**I** + АС” и “**II** + АС” за счет основного наполнителя только ухудшает энергетику состава. В отличие от состава с АС добавка 9.5% Al в состав “соединение **I** + + УС” позволяет поднять величину $I^*_{ef}(3)$ на 6.7 с. Это лучше, чем у оптимизированного состава “75.75% HMX + 14.25% АС + 10% Al”, но все равно хуже на 7.6 с, чем у состава “**I** + АС”. В последнем столбце табл. 2 для удобства сравнения приведены данные по $I_{ef}(3)$ для бинарных составов без Al.

При добавлении Al в состав “**III** + АС” энергетика повышается существенно. У состава “77.3% **III** + + 14.2% АС + 8.5% Al” $I^*_{ef}(3) = 267.4$ с. Это на 3.2 с лучше, чем у состава “**III** + АС” без Al и на 13.8 с лучше, чем у “HMX + АС+Al”.

Эффект от добавки 2.5% Al в состав “**IV** + АС” тоже есть, но он невелик (1.1 с). Для состава “**V** + АС” добавка 1% Al практически не заметна (выигрыш $I^*_{ef}(3) = 0.1$ с).

2.2. Композиции СТ: “исследуемое соединение + + дополнительный окислитель ПХА или АДНА + АС”

Замена части основных наполнителей **I**–**V** дополнительными окислителями ПХА или АДНА положительного эффекта практически не дает (рис. 3 и 4). Соединения **I**–**III** не нуждаются в дополнительных окислителях, поскольку показатель α у них не меньше 0.6 (0.83, 0.76 и 0.6 соответственно) при относительно высоких значениях ΔH°_f (1380, 1430 и 2070 кДж/кг). У соединений **IV** и **V** одинаковые и невысокие коэффициенты α = = 0.38. Однако из-за очень высоких значений ΔH°_f (4320 и 4600 кДж/кг соответственно) соеди-

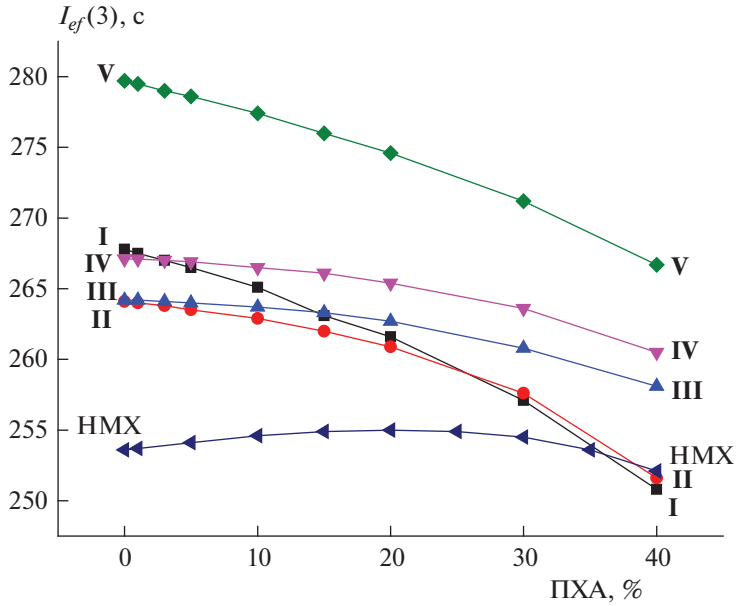


Рис. 3. Зависимость величины эффективного импульса I_{ef}(3) состава “соединение **I**–**V** или НМХ + ПХА” от количества ПХА в смешанном наполнителе при объемном содержании активного связующего около 18%.

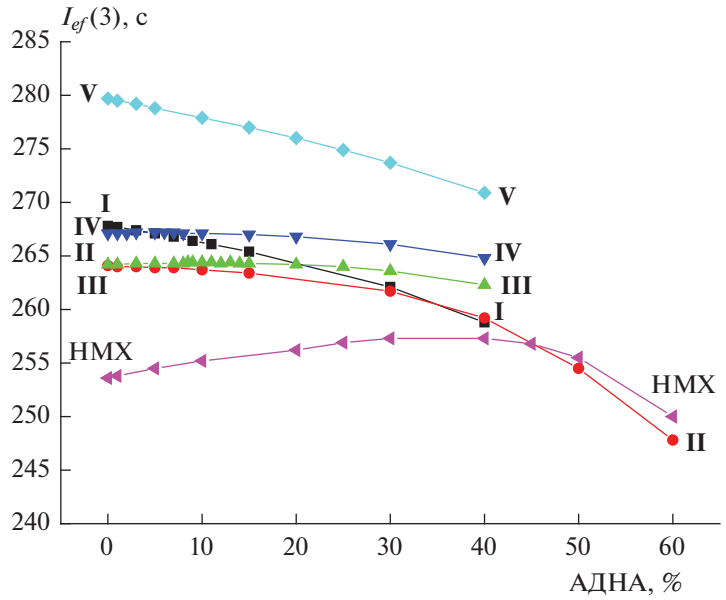


Рис. 4. Зависимость величины эффективного импульса I^*_{ef} (3) состава “соединение **I**–**V** или НМХ + АДНА + АС” от количества АДНА в смешанном наполнителе при объемном содержании активного связующего около 18%.

нения **IV** и **V** тоже не нуждаются в дополнительных окислителях. Из рис. 3 видно, как с ростом содержания ПХА в композиции уменьшается ее энергетический потенциал. Здесь следует отметить, что топлива с ПХА загрязняют атмосферу. На это необходимо обращать особое внимание, так как уменьшение вредного воздействия продуктов сгорания СТ является одной из современных приоритетных задач.

В композициях с дополнительным окислителем АДНА только у соединений **III** и **IV** наблюдается синергизм при замене части основного наполнителя окислителем АДНА, да и рост I_{ef}(3) по сравнению с бинарными составами еле заметен (рис. 4). Составы “76.9% **III** + 14.6% АС + 8.5% АДНА”, “81.55% **III** + 15.45% АС + 3% АДНА” по величине I_{ef}(3) превышают соответствующие бинарные составы только на 0.2 и 0.1 с.

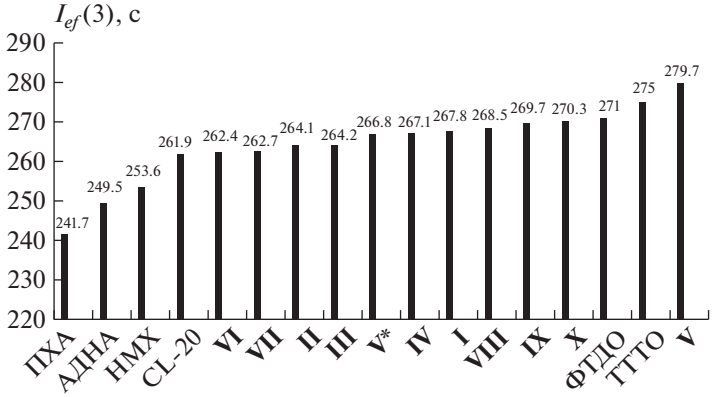
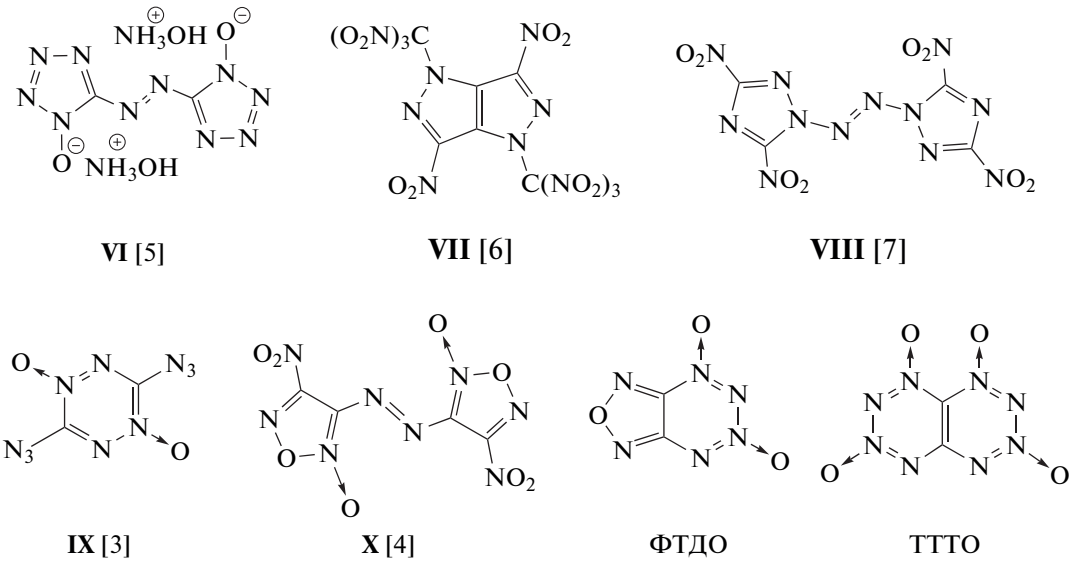


Рис. 5. Максимальные величины $I_{ef}(3)$ композиций без конденсированных продуктов сгорания состава “энергоемкий наполнитель + связующее” при условии, что доля связующего около 18 об.%, а T_c не выше 3800 K.

3. Сравнение соединений I–V с известными окислителями в композициях без конденсированных продуктов сгорания

На гистограмме (рис. 5) показатели $I_{ef}(3)$ составов без металла на основе соединений **I–V** сравниваются с показателями составов на основе известных окислителей. Там же представлены показатели аналогичных составов без металла на основе лучших соединений из наших предыдущих работ [3–7] (**VI–X**).



Гистограмма (рис. 5) наглядно демонстрирует превосходство соединения **V** в составах без конденсированных продуктов сгорания над всеми известными энергоемкими наполнителями, т.е. над соединениями, реально синтезированными и описанными в литературе до 2022 г. Однако при использовании в расчетах более реалистичного значения ΔH_f°(**V**) = 3860 кДж/кг (наша оценка, см. выше) соединение **V** оказалось в середине гистограммы (обозначено как **V***, рис. 5). Соединение **V*** уступает не только наполнителям **IV**, **IX**, **X**, ФТДО и TTTO, имеющим очень высокую чувствительностью к удару (IS < 2 Дж), но и соединениям **I** (IS = 7 Дж, табл. 1) и **VIII** (IS = 10 Дж [7, 21]). В случае соединения **V** столь радикальное различие в положении компонента в ряду других энергоемких наполнителей связано с большим расхождением между двумя расчетными величинами ΔH_f° (339 кДж/моль или 740 кДж/кг). С другой стороны, экспериментальная энтальпия образования может отличаться еще сильнее. Нам известен единственный пример гидроксиламмоние-

вых солей энергоемких органических кислот с экспериментально определенной ΔH_f° – дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола (ТКХ-50), ΔH_f° = (194.1 ± 0.9) кДж/моль [22]. Это на 252.5 кДж/моль (1070 кДж/кг) меньше расчетной величины (446.6 кДж/моль [23]), которая использовалась нами в работе [5]. Столь большое отличие экспериментального значения энтальпии образования от расчетного изменило оценку полезности использования ТКХ-50 в качестве перспективного взрывчатого вещества [24, 25]. Это касается и соединений **I**–**IV**, хотя, возможно, в меньшей степени.

Итак, по результатам расчетов наиболее эффективными компонентами смесевых топлив оказались соединения **I** и **V**. Однако для более корректной оценки перспективы их использования необходимо экспериментальное определение энтальпии образования этих гидроксиламониевых солей.

Еще раз отметим, что гидроксиламин, в отличие от аммиака, проявляет высокую химическую активность и как окислитель, и как восстановитель, и как сильный нуклеофил. Поэтому в смесевом топливе весьма вероятны проблемы совместимости гидроксиламмониевых солей с другими компонентами СТ, прежде всего, с активным связующим [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все пять гидроксиламмониевых солей нитроаминных производных конденсированных гетероциклов (**I**–**V**) проявили себя эффективными компонентами для создания смесевых энергетических композиций. Наилучшие показатели продемонстрировала дигидроксиламмониевая соль (*E*)-1,2-бис-(3-нитроамино-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-6-ил)диазена (**V**), которая в составе с активным связующим существенно превосходит по величине $I_{ef}(3)$ (279.7 с) практически все компоненты, известные на настоящий момент. Однако при использовании в расчетах более реалистичного значения ΔH_f°(**V***) = 3860 кДж/ кг (по нашей оценке) соединение **V** с показателем $I_{ef}(3)$ = = 266.8 с, хотя и лучше соединений **II** (264.1 с) и **III** (264.2 с), но уступает соединениям **I** (267.8 с) и **IV** (267.1 с). В категории смесевых топлив без конденсированных продуктов сгорания соединения **I**–**V** превосходят все наиболее известные наполнители и большую часть перспективных. Использование рассмотренных соединений в качестве энергетических компонентов без добавок металла и дополнительных окислителей обеспечит значительные экологические преимущества.

Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119101690058-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061
2. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149
3. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X
4. *Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18; https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107
5. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X
6. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 45; https://doi.org/10.31857/S0207401X2209014X
7. *Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 36; https://doi.org/10.31857/S0207401X22120129
8. *Gao H., Zhang Q., Shreeve J.M.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 8. P. 4193; https://doi.org/10.1039/C9TA12704F
9. *Yin P., Zhang J., Mitchell L.A., Parrish D.A., Shreeve J.M.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 41. P. 12895; https://doi.org/10.1002/anie.201606894
10. *Liu Y., Zhao G., Tang Y., Zhang J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 44. P. 7875; https://doi.org/10.1039/c9ta01717h
11. *Bian C., Feng W., Lei Q. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 368; https://doi.org/10.1039/c9dt03829a
12. *Hu L., Yin P., Zhao G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 15001; https://doi.org/10.1021/jacs.8b09519
13. *Lempert D.B.* // Chin. J. Explos. Propellants. 2015. V. 38. № 4. P. 1; https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001
14. *Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
15. *Meyer R., Kohler J., Homburg A.* Explosives. 7th ed. Weinheim (Germany): Wiley, 2016.
16. *Трусов Б.Г.* // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002.
17. *Павловец Г.Я., Цуцуран В.И.* Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
18. *Дорофеенко Е.М., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 48; https://doi.org/10.31857/S0207401X21030043

19. *Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.

20. *Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B.* // Cent. Eur. J. Energetic. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.

21. *Li Y., Wang B., Chang P. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 25. P. 13755; https://doi.org/10.1039/C8RA02491J

22. *Konkova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A., Asachenko A.F., Dzhevakov P.B.* Proc. 47th Intern. Annu. Conf. Fraunhofer ICT (Karlsruhe, Germany). 2016. P. 90.

23. *Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 14. P. 4602; https://doi.org/10.1002/chem.201203493

24. *Sinditskii V.P., Serushkin V.V., Kolesov V.I.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2021. V. 46. № 10. P. 1504; https://doi.org/10.1002/prep.202100173

25. *Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Махов М.Н., Воробьёв А.Б., Матюшин Ю.Н.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 39; https://doi.org/10.31857/S0207401X21120074

26. *Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 87.