

## МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 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>, Д. В. Корчагин<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 27.05.2022;

после доработки 06.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Энергоемкие соединения  $AzCH_3$  – 7-метил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин и  $Az(O)CH_3$  – 7-метил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин подробно изучены как потенциальные диспергаторы газогенерирующих топлив. Рентгеноструктурным анализом определены основные параметры кристаллической решетки, получены экспериментальные данные по теплотам сгорания и энтальпиям образования  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$ . Проведен термодинамический анализ эффективности этих соединений в составе газогенерирующих топлив. Показано, что  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  весьма эффективны в качестве потенциальных диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей.

**Ключевые слова:** метильные производные, азепины, фуразаны, рентгеноструктурный анализ, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X23090066, EDN: TTDDMT

### ВВЕДЕНИЕ

Среди широко изучаемого класса высокоэнтальпийных полиазотистых соединений [1–9] есть группа производных азепина с аннелированными фуразановыми и фуроксановыми кольцами [10–14]. В последние несколько лет некоторые подобные структуры, например, 7-амин-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ( $AzNH_2$ ), 7-метиламин-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ( $Az(O)NH_2$ ), 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ( $AzAl$ ), 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ( $Az(O)Al$ ), 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ( $AzCH_2CN$ ) и 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ( $Az(O)CH_2CN$ ) (рис. 1) начали изучать в качестве потенциальных диспергаторов для твердых газогенерирующих топлив [15–18].

Их преимущества заключаются в высоких величинах энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$ , плотности, повышенной термостойкости, относительно высокой теплоте сгорания (15–18 МДж/кг или 26–28 МДж/л), что позволяет поднять объемную

теплоту сгорания композиции бинарного состава “диспергатор + изопреновый каучук” и обеспечивает объемную низшую теплоту сгорания при 1500 К (эту величину мы называем  $Q_{v(1500)}^{low}$ ) на ~40% выше относительно состава на основе диспергатора перхлората аммония (ПХА), а это приводит к повышению основного параметра – дальности полета летательного аппарата [19]. Потенциальные диспергаторы, представленные на рис. 1, по величине  $Q_{v(1500)}^{low}$  различаются незначительно (не более, чем на 3% от средней величины, составляющей ~33.5 МДж/л), но в подобных задачах на сегодняшний день уровень развития исследований выигрыш даже 3% в энергетике является существенным достижением. Одним из важнейших параметров диспергатора, влияющим на величину  $Q_{v(1500)}^{low}$ , является плотность, поэтому получение новых соединений с повышенной плотностью при близких других показателях (элементный состав, энтальпия образования) повысит энергетические параметры твердых топлив для газогенераторных двигателей. Важной задачей является и повыше-

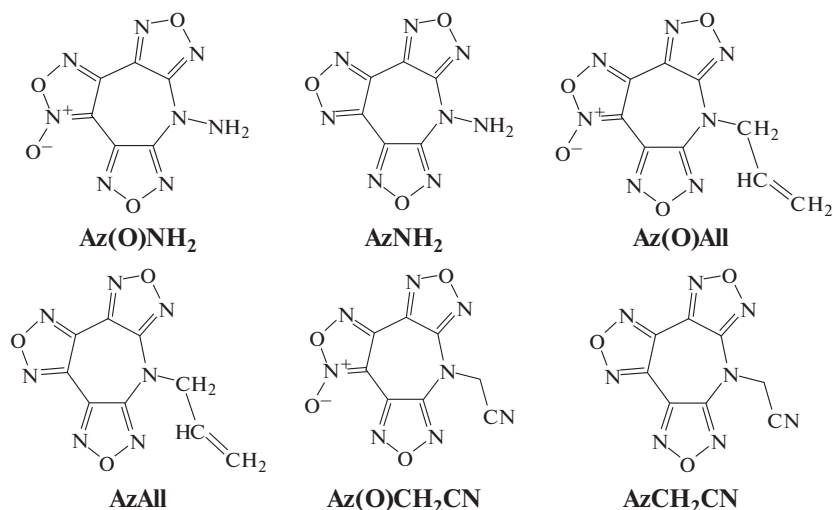
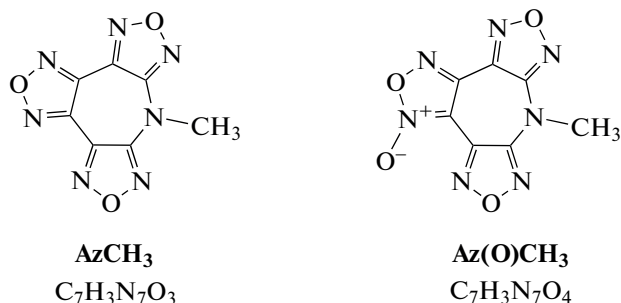


**Рис. 1.** Алкильные производные 7*H*-дифуразанофуроксаноазепина и 7*H*-трифуразаноазепина.

ние термостойкости диспергаторов для того, чтобы можно было расширить диапазон возможного применения топлив на их основе.

В данной работе рассмотрены два других компонента – 7-метил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3",4"-*d*]азепин (AzCH<sub>3</sub>) и 7-метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3",4"-*d*]азепин (Az(O)CH<sub>3</sub>), которые были впервые описаны в работах [13, 20].



Настоящая работа посвящена изучению основных свойств этих двух соединений; экспериментально определены кристаллическая структура, теплоты сгорания, энтальпии образования и оценены возможности их применения в энергетических композициях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$

Синтез соединений  $\text{AzCH}_3$  и  $\text{Az(O)CH}_3$  впервые был описан в работах [13, 20]. Для наших исследований синтез проведен по следующей методике: 0.1 моль 4,4'-динитро[3,3':4,3'']трис[1,2,5]-оксадиазол-2'-оксида(3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуроксана) — исходное соединение для

$\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ , или 4,4"-динитро[3,3':4',3"]трис[1,2,5]-оксадиазола-2'-3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)-фуразана) — исходное соединение для  $\text{AzCH}_3$  растворяют в 200 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждают до 5–10°C и при этой температуре добавляют при перемешивании по каплям 25 г (0.3 моль) 38%-ного водного раствора метиламина. В ходе добавления метиламина наблюдается промежуточное окрашивание раствора в красный цвет. По окончании введения метиламина pH полученного раствора должен быть не менее 8, после чего смесь нагревают до 30–40°C и перемешивают в течение 2–3 ч. Полученный раствор разбавляют в 2–3 раза водой и отгоняют большую часть ацетонитрила под водоструйным насосом. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола.

*Инфракрасные спектры кристаллических образцов* регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPNA фирмы “BRUKER” с приставкой НПВО в диапазоне волновых чисел 4000–600 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Волновые числа полос ИК-спектров, см<sup>-1</sup>: **AzCH<sub>3</sub>** – 1585, 1547, 1503, 1463, 1452, 1420, 1402, 1376, 1363, 1320, 1303, 1292, 1224, 1191, 1080, 1059, 1041, 1025, 994, 983, 931, 897, 878, 866, 817, 762, 721, 616; **Az(O)CH<sub>3</sub>** – 1643, 1642, 1612, 1592, 1560, 1541, 1485, 1458, 1412, 1390, 1379, 1356, 1249, 1204, 1139, 1061, 1044, 1020, 992, 969, 918, 897, 885, 834, 788, 744, 728, 720, 683, 619.

*Элементный анализ* образцов C, H, N проведен на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016) с использованием классического метода Дюма–Прегля – сжигании

пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия). Точность составляла 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>3</sub>** (брутто-формула C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>, М.м. = 233.14). Найдено (мас.%): С – 36.57, Н – 1.18, N – 42.61. Вычислено (мас.%): С – 36.06, Н – 1.30, N – 42.05.

**Az(O)CH<sub>3</sub>** (брутто-формула C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>, М.м. = 249.14). Найдено (мас. %): С – 34.67, Н – 1.17, N – 40.30. Вычислено (мас. %): С – 33.75, Н – 1.21, N – 39.35.

**Спектры высокого разрешения <sup>1</sup>H ЯМР** регистрировали 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 (ДМСО-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.: **AzCH<sub>3</sub>** – 3.71; **Az(O)CH<sub>3</sub>** – 3.73.

**Рентгеноструктурный анализ (PCA).** Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном дифрактометре модели XCalibur, оснащенным CCD-детектором серии EOS (Agilent Technologies) при температуре 100 К. Структуры расшифрованы 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 “наездник”. В структуре **Az(O)CH<sub>3</sub>** одна из независимых молекул разупорядочена; при ее уточнении накладывались ограничения на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [21].

#### **Экспериментальное определение теплот сгорания и энтальпии образования Az(O)CH<sub>3</sub> и AzCH<sub>3</sub>**

Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования соединений **Az(O)CH<sub>3</sub>** и **AzCH<sub>3</sub>** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В методом, описанным в работах [16, 18], а именно, определение теплового значения калориметра  $W = (5436.6 \pm 0.6)$  Дж/град осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3

(энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна  $(26434 \pm 5)$  Дж/г). Исследуемые образцы сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения следов образующейся азотной кислоты и создания давления насыщенного пара. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали, промывали дистиллированной водой и 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.

Как было описано в более ранних работах [16, 18] энергию сгорания соединений в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывали с использованием встроенной программы персонального компьютера, входящего в комплект калориметра, согласно уравнению

$$-\Delta U_B = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign}) / m_s,$$

где  $m_s$  – масса вещества, приведенная к вакууму;  $Q = W\Delta T$  – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта;  $\Delta T$  – подъем температуры с учетом поправки на теплообмен;  $q_{\text{HNO}_3}$  – поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания;  $q_t$  – энергия сгорания 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 проводился с использованием следующих вспомогательных данных по теплотам сгорания веществ в условиях бомбы, определенных в отдельных опытах: бензойной кислоты –  $26442 \pm 5$  Дж/г, х/б нити –  $16336 \pm 6$  Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе составила 58000.0 Дж/моль [22]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна 16.0 Дж.

В табл. 1 представлены результаты по определению теплоты сгорания соединений **Az(O)CH<sub>3</sub>** и **AzCH<sub>3</sub>**. Средние значения теплоты сгорания **Az(O)CH<sub>3</sub>** и **AzCH<sub>3</sub>** в стандартных условиях  $-\Delta U^\circ$ , рассчитанные с учетом поправки Уошберна, равны  $(3815.6 \pm 2.5)$  и  $(3830.8 \pm 4.9)$  кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле

Таблица 1. Результаты опытов по определению теплоты сгорания  $Az(O)CH_3$  и  $AzCH_3$

| № опытов             | $m_s$ , г | $Q$     | $q_t$ | $q_{\text{HNO}_3}$ | $q_{ba}$ | $-\Delta U_B$ , Дж/г | $-\Delta U_c^\circ$ ,<br>кДж/моль |
|----------------------|-----------|---------|-------|--------------------|----------|----------------------|-----------------------------------|
|                      |           | Дж      |       |                    |          |                      |                                   |
| Az(O)CH <sub>3</sub> |           |         |       |                    |          |                      |                                   |
| 1                    | 0.499102  | 25032.9 | 23.7  | 92.6               | 17246.3  | 15336.1              | 3815.5                            |
| 2                    | 0.498627  | 24966.9 | 26.2  | 93.1               | 17190.2  | 15325.0              | 3812.8                            |
| 3                    | 0.509709  | 25148.8 | 25.4  | 94.0               | 17190.7  | 15347.4              | 3818.3                            |
| 4                    | 0.502933  | 25012.9 | 28.6  | 98.1               | 17155.8  | 15338.9              | 3816.2                            |
| 5                    | 0.498066  | 24961.2 | 24.8  | 94.0               | 17189.1  | 15333.9              | 3815.0                            |
| AzCH <sub>3</sub>    |           |         |       |                    |          |                      |                                   |
| 1                    | 0.498592  | 25562.1 | 24.6  | 93.7               | 17214.0  | 16473.9              | 3835.5                            |
| 2                    | 0.498512  | 25541.1 | 30.3  | 93.1               | 17189.2  | 16473.9              | 3835.5                            |
| 3                    | 0.495746  | 25590.5 | 25.3  | 96.7               | 17294.3  | 16456.3              | 3831.4                            |
| 4                    | 0.5129    | 25795.4 | 30.3  | 95.4               | 17211.6  | 16459.5              | 3832.1                            |
| 5                    | 0.494291  | 25462.8 | 28.2  | 98.0               | 17201.4  | 16425.8              | 3824.3                            |
| 6                    | 0.496096  | 25462.9 | 28.6  | 97.0               | 17168.1  | 16434.7              | 3826.3                            |

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\sum x^2}{N(N-1)}}$$

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

#### Метод оценки эффективности соединений $Az(O)CH_3$ и $AzCH_3$ в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив

Оценка эффективности компонентов как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей проводили способом, описанным в работе [19] по величине расчетной низшей объемной теплоты сгорания, ( $Q_{v(1500)}^{low}$ ), композиции бинарного состава “диспергатор + изопреновый каучук СКИ-3” при таком соотношении входящих компонентов, чтобы было обеспечено достижение расчетной температуры адиабатического преобразования  $T_{ad}$ , равной 1500 К при 50 атм.

**Испытания на чувствительность** к удару и трению проводили способами, описанными в работах [16, 18]. Чувствительность к удару измеряли на приборе Копер К-44-П: масса груза — 10 кг,

высота — 25 см, роликовый прибор № 1, температура — 20°C; чувствительность к трению — на приборе Копер К-44-П: масса груза — 1.5 кг, температура — 20°C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа,  $^1H$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 156–157°C ( $AzCH_3$ ) и 195–196°C ( $Az(O)CH_3$ ), плотность по данным РСА составляет 1.716 и 1.724 г/см<sup>3</sup> соответственно.

#### Оценка чувствительности к механическим воздействиям

Показано (табл. 2), что чувствительность к удару для  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  равны 16 и 20% соответственно, а чувствительность к трению составила  $(3000 \pm 200)$  кг/см<sup>2</sup> у обоих соединений, что сопоставимо с аналогичными значениями для  $Az(O)CH_2CN$  и  $Az(O)NH_2$ . Сравнение чувствительности  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  с их аминными, ал-

Таблица 2. Сравнение чувствительности к механическим воздействиям образцов соединений  $AzCH_3$ ,  $Az(O)CH_3$  с другими производными трифуразаноазепина и дифуразанофуроксаноазепина

| Соединение    | Чувствительность к удару, % | Чувствительность к трению, кг/см <sup>2</sup> |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| $Az(O)CH_3$   | $20 \pm 4$                  | $3000 \pm 200$                                |
| $AzCH_3$      | $16 \pm 4$                  | $3000 \pm 200$                                |
| $Az(O)AlI$    | $4 \pm 4$                   | $3400 \pm 200$                                |
| $AzAlI$       | 0                           | $2900 \pm 200$                                |
| $Az(O)NH_2$   | $96 \pm 4$                  | $3100 \pm 200$                                |
| $AzNH_2$      | $32 \pm 4$                  | $3400 \pm 200$                                |
| $Az(O)CH_2CN$ | $32 \pm 4$                  | $3400 \pm 200$                                |
| $AzCH_2CN$    | $24 \pm 4$                  | $3600 \pm 200$                                |

Таблица 3. Основные кристаллографические данные для  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$ 

| Параметры                                    | Значения параметров           |                                |
|----------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                                              | $AzCH_3$                      | $Az(O)CH_3$                    |
| Формула                                      | $C_7H_3N_7O_3$                | $C_7H_3N_7O_4$                 |
| Молекулярный вес                             | 233.16                        | 249.16                         |
| Температура, К                               | 100(1)                        | 100(1)                         |
| Длина волны, Å                               | 0.71073                       | 0.71073                        |
| Сингония                                     | Моноклинная                   | Тетрагональная                 |
| Пространственная группа                      | $P2_1$                        | $P4_2/c$                       |
| $a$ , Å                                      | 7.7620(7)                     | 24.3670(9)                     |
| $b$ , Å                                      | 6.2250(4)                     | 24.3670(9)                     |
| $c$ , Å                                      | 9.1357(6)                     | 6.2724(3)                      |
| $\alpha$ , град                              | 90                            | 90                             |
| $\beta$ , град                               | 98.593(6)                     | 90                             |
| $\gamma$ , град                              | 90                            | 90                             |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                         | 436.47(6)                     | 3724.2(3)                      |
| $Z$                                          | 2                             | 16                             |
| $d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>         | 1.774                         | 1.778                          |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                     | 0.145                         | 0.150                          |
| $F(000)$                                     | 236                           | 2016                           |
| Размер кристалла, мм                         | $0.3 \times 0.2 \times 0.07$  | $0.35 \times 0.20 \times 0.10$ |
| Фактор Goof                                  | 1.061                         | 0.941                          |
| Финальный $R$ -фактор для $[I > 2\sigma(I)]$ | $R_1 = 0.0352, wR_2 = 0.0801$ | $R_1 = 0.0528, wR_2 = 0.1205$  |

лильными и цианометильными аналогами (табл. 2) показывает, что метильные производные  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  более чувствительны к удару, чем алильные, несколько менее чувствительны, чем цианометильные, и существенно менее чувствительны, чем аминные. Чувствительность к удару  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  близка к чувствительности диаминодинитроэтилена (FOX-7), который считается низкочувствительным взрывчатым веществом.

### Строение кристаллических структур $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$

Экспериментально полученные параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные представлены в табл. 3.

**Кристаллическая структура  $AzCH_3$ .** Соединение  $AzCH_3$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе  $P2_1$ . Независимая

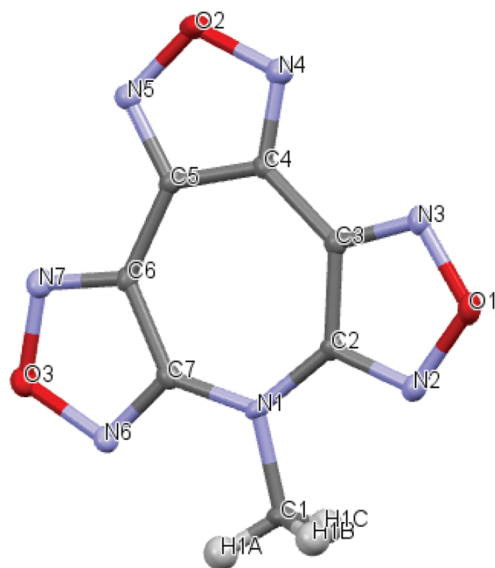


Рис. 2. Молекулярная структура  $AzCH_3$ . Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

часть включает одну молекулу. На рис. 2 представлена молекулярная структура соединения.

На рис. 3 показана упаковка кристаллической структуры  $AzCH_3$ , на одну элементарную ячейку приходится две молекулы. Кристаллическая структура стабилизируется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий. Методом атом-атомных потенциалов выполнена оценка энергий межмолекулярных парных взаимодействий и кристаллической упаковки в структуре  $AzCH_3$ . Общая энергия кристаллической упаковки составляет  $-148.5$  кДж/моль.

**Кристаллическая структура  $Az(O)CH_3$ .** Соединение  $Az(O)Me$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе  $P4_21c$ . Независимая часть включает две молекулы, одна из них разупорядочена по двум позициям с вероятностью заселения 50%. На рис. 4а и 4б показаны независимые пары молекул. В результате проведенных исследований было установлено, что независимые молекулы принадлежат двум рацемическим изомерам с различным расположением  $Az(O)$  цикла. Разупорядоченные молекулы принадлежат одному изомеру.

На одну элементарную ячейку приходится 16 молекул. На рис. 5 представлена упаковка кристаллической структуры  $Az(O)CH_3$ . Структура стабилизируется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий.

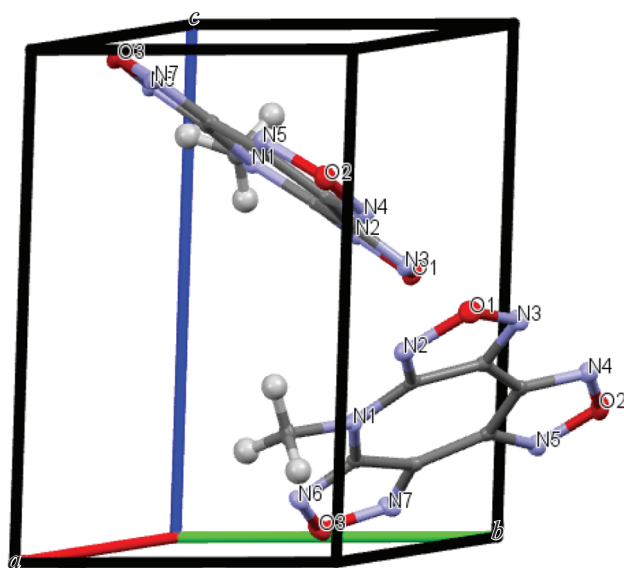


Рис. 3. Упаковка кристаллической структуры  $AzCH_3$ . Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

Предположим, что реализуются два типа кристаллической структуры. Первый тип — структуру образуют молекулы, представленные на рис. 4а (изомеры 1), а второй тип молекулы — на рис. 4б (изомеры 2). Они различаются между собой распределением межмолекулярных контактов.

Для двух изомеров методом атом-атомных потенциалов выполнена оценка энергий межмолекулярных парных взаимодействий и кристаллической упаковки в целом. Общие энергии кристаллических упаковок для изомеров 1 и 2 составляют

Таблица 4. Значения параметров элементарных ячеек

| Параметры                               | Значения параметров |             |
|-----------------------------------------|---------------------|-------------|
|                                         | $AzCH_3$            | $Az(O)CH_3$ |
| $T$ , К                                 | 295(1)              | 295(1)      |
| $a$ , Å                                 | 7.8096(15)          | 24.343(2)   |
| $b$ , Å                                 | 6.353(2)            | 24.343(2)   |
| $c$ , Å                                 | 9.2065(19)          | 6.4811(9)   |
| $\alpha$ , град                         | 90.0                | 90.0        |
| $\beta$ , град                          | 98.997(19)          | 90.0        |
| $\gamma$ , град                         | 90.0                | 90.0        |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                    | 451.18(19)          | 3840.7(7)   |
| $d_{\text{выч}}$ , г · см <sup>-3</sup> | 1.716               | 1.724       |

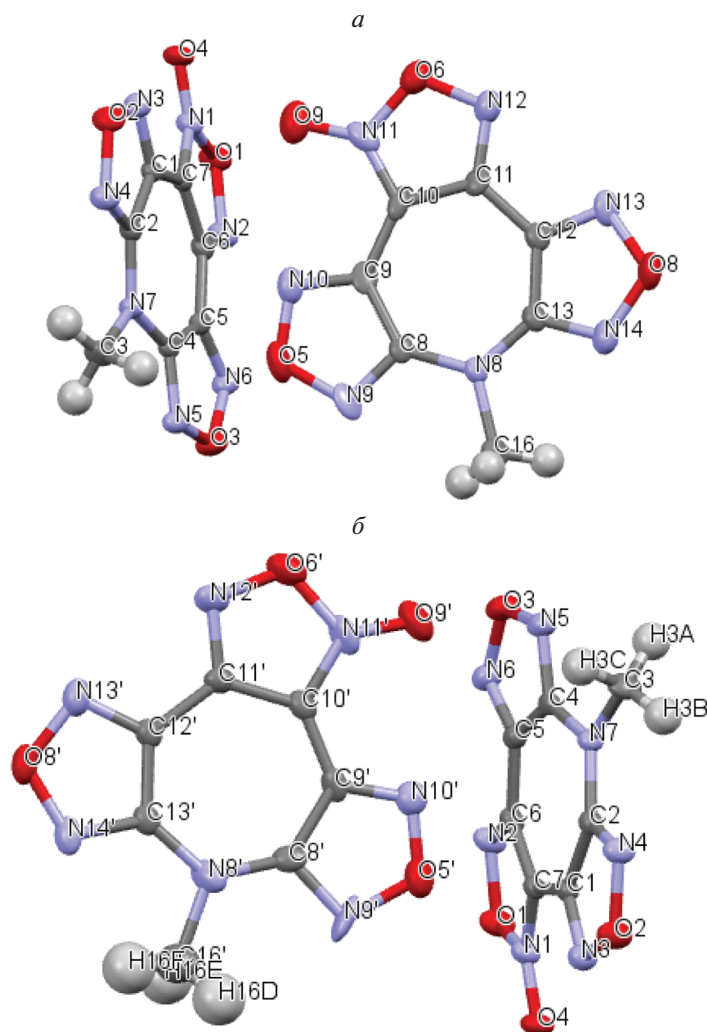


**Рис. 4.** Два варианта (*а*, *б*) кристаллически независимых молекул соединения  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ . Молекулы, имеющие одинаковую нумерацию (со штрихом и без штриха), показывают положения разупорядоченной молекулы. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

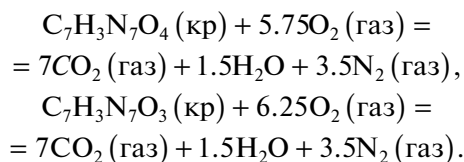
–285.1 и –268.8 кДж/моль соответственно. Как показал расчет, что если бы кристалл состоял только из изомера 1, то кристаллическая структура была бы энергетически более выгодной на ~16.4 кДж/моль.

Были определены параметры элементарной ячейки для кристаллов  $\text{AzCH}_3$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$  при температуре 295 К и рассчитаны их плотности. Данные представлены в табл. 4.

Проведенные методом PCA исследования показали, что расчетная плотность  $\text{AzCH}_3$  при 100 К на 0.004 г/см<sup>3</sup> меньше, чем у  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ , т.е. добавление атома кислорода не приводит к заметному увеличению плотности. С ростом температуры от 100 до 295 К разница в значениях плотности становится равной 0.008 г/см<sup>3</sup>.

#### Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования

Уравнения реакции сгорания соединений  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$  и  $\text{AzCH}_3$  имеют следующий вид:



По среднему значению величины  $\Delta U^\circ$  с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе,  $\Delta nRT$ , где  $\Delta n$  – разность количества молей газа в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества, вычислены стандартные энтальпии сгорания,  $\Delta H_c^\circ$ , и образования,  $\Delta H_f^\circ$ , соединений:

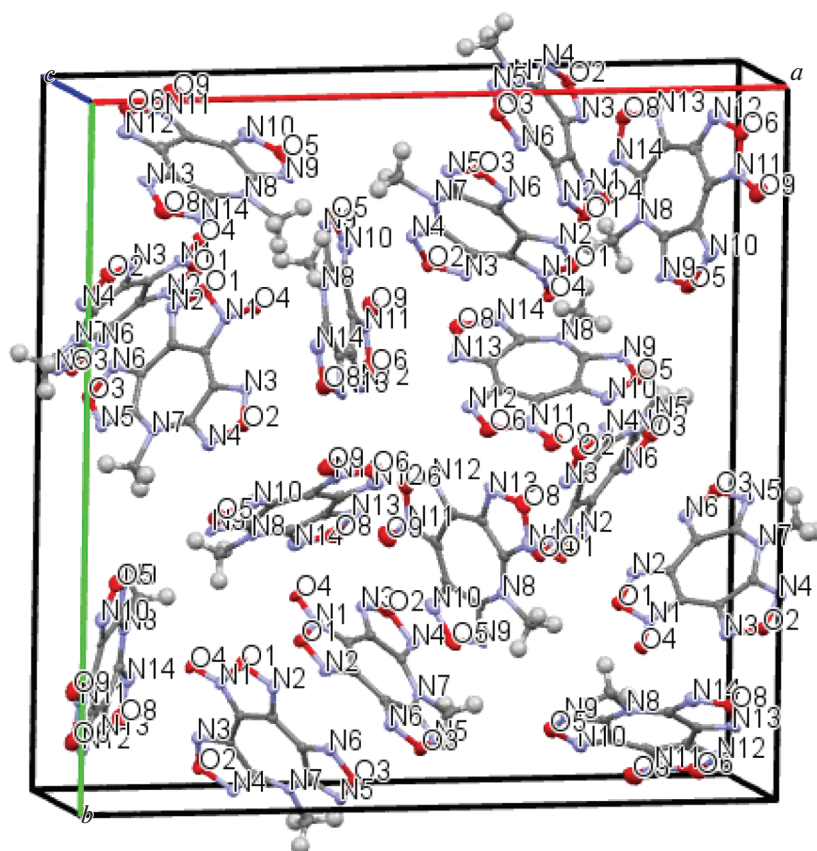


Рис. 5. Упаковка кристаллической структуры  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ . Атомы углерода и водорода не обозначены.

для  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$   $\Delta H_c^\circ = -(3803.8 \pm 2.5)$  кДж/моль,

$\Delta H_f^\circ = (620.5 \pm 2.5)$  кДж/моль  $((2491 \pm 10)$  кДж/кг);

для  $\text{AzCH}_3$   $\Delta H_c^\circ = -(3820.3 \pm 4.9)$  кДж/моль,

$\Delta H_f^\circ = (637.0 \pm 4.9)$  кДж/моль  $((2732 \pm 21)$  кДж/кг).

При расчетах стандартных энтальпий образования исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных энтальпий известных соединений:  $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393.514$  кДж/моль;  $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.830$  кДж/моль [23].

При сопоставлении энтальпий образования соединений  $\text{AzCH}_3$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{AzAll}$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{All}$  и  $\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  попарно установлено, что включение в состав молекулы фуросанового кольца вместо фуразанового в рассматриваемых соединениях приводит к уменьшению  $\Delta H_f^\circ$ . Для пары  $\text{AzCH}_3$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$  уменьшение энтальпии составляет 16.5 кДж/моль; в случае  $\text{AzAll}$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{All}$  оно составляет 1.7 кДж/моль, а для пары

$\text{AzCH}_2\text{CN}$  и  $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$  равно 1.5 кДж/моль, т.е. в пределах ошибки измерения энтальпии рассматриваемых соединений практически равны. При анализе  $\Delta H_f^\circ$  ранее изученных фуразановых и фуросановых производных азепинов установлено, что разница в  $\Delta H_f^\circ$  существенно варьируется в зависимости от строения соединений. Так, для  $\text{Az}$  и  $\text{Az}(\text{O})$  она составляет 14.7 кДж/моль [24], а для димеров азепинов  $\text{Az}-\text{Az}$  и  $\text{Az}(\text{O})-\text{Az}(\text{O})$  разница  $\Delta H_f^\circ$  в расчете на одну N-оксидную группу составляет уже 31.8 кДж/моль [25].

Такая разница в значениях  $\Delta H_f^\circ$  фуразановых и фуросановых производных, зависящая от строения сравниваемых соединений, может объ-

ясняться различающимися значениями дополнительных энергетических вкладов в  $\Delta H_f^\circ$  этих соединений, которые определяются видом и числом укороченных диполь-дипольных контактов между функциональными группами при упаковке молекул в кристалле.

**Относительная эффективность  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей**

Расчетами было показано, что рассматривать соединения  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  в качестве компонентов смесевых твердых топлив вместе с ПХА, как делали в работах [16–18] на основе других высокоэнтальпийных компонентов с относительно низкой величиной  $\alpha$  (0.3–0.6), неперспективно, т.к. у  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  эти величины слишком низкие ( $\sim 0.2$ – $0.25$ ) для использования в СТРТ. Однако  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  так же, как и  $AzNH_2$ ,  $Az(O)NH_2$ ,  $AzAl$ ,  $Az(O)Al$ ,  $AzCH_2CN$ ,  $Az(O)CH_2CN$  (эффективность шести последних исследована в работах [15, 16, 18]) могут быть успешно использованы в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив.

Предварительная оценка эффективности соединений  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  как диспергаторов проведена методом, описанным в работах [16, 18], на основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$ . Рассчитано, что в смеси с каучуком СКИ-3 величины  $Q_{v(1500)}^{low}$  (достигаются при содержании диспергатора  $\sim 63.3\%$  в смеси с каучуком) составляют 33.5 и 32.6 МДж/л соответственно, тогда как для  $Az(O)NH_2$  величина  $Q_{v(1500)}^{low} = 33.1$  МДж/л, т.е. соединение  $Az(O)CH_3$  по дальности полета должно уступить 1.5% диспергатору  $Az(O)NH_2$ , а  $AzCH_3$  должно выигрывать у последнего 1.2%.

Поскольку по уровню достигаемой дальности полета соединения  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  практически эквивалентны диспергатору  $Az(O)NH_2$  и другим, представленным на рис. 1 [15, 16, 18], то основными критериями в выборе диспергаторов для их реального применения станет сравнение скоростей горения топливных композиций и скоростей термораспада при повышенных температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные физико-химические свойства 7-метил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]азепина ( $AzCH_3$ ) и 7-метил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепина

( $Az(O)CH_3$ ): чувствительность к удару и трению, параметры кристаллической решетки, экспериментальная теплота сгорания и стандартная энтальпия образования. Показано, что применение соединений  $AzCH_3$  и  $Az(O)CH_3$  в качестве диспергаторов твердых топлив в газогенераторных двигателях может обеспечить практически ту же (в пределах  $\pm 0.3\%$ ) дальность полета летательного аппарата, что и при применении диспергатора  $Az(O)NH_2$ .

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. Chavez D.E. // Topics in Heterocyclic Chemistry / Ed. 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)
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. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
5. 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>
6. 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>
7. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
8. 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>
9. Xia C., Zheng C., Zhang T. et al. // Chin. J. Energetic Mater. 2015. V. 23. № 11. P. 1089; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010>
10. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
11. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
12. Степанов А.И., Астрат'ев 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. Zhanga J., Zhou J., Bi F., Wang B. // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>

15. 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>
16. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
17. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
18. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
19. Leonov N.E., Setenov S.E., Klenov M.S. et al. // Men-deleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
20. Степанов А.И., Дашко Д.В., Астратъев А.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2013. № 7. С. 1145.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystall. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
23. Глушко В.П. Термические константы веществ. Справ. в 10 вып. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1965.
24. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
25. 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>