# Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

## Смирнова Анастасия Дмитриевна

# Термическое разложение и горение гибридных гетероциклических соединений

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: Д.х.н., профессор, Синдицкий Валерий Петрович

Москва – 2022

## Оглавление

Введение
1. Литературный обзор 10
1.1 Физико-химические свойства пиразолов 12
1.2 Физико-химические свойства тетразолов 17
1.3 Физико-химические свойства фуразанов 26
1.4 Физико-химические свойства вторичных нитраминов 31
1.5 О взаимосвязи физико-химических параметров и термической стабильности веществ40
2. Методическая часть
2.1 Методика исследования кинетики термического разложения в неизотермических
условиях
2.2 Методика исследования кинетики термического разложения в изотермических
условиях
2.3 Методика изготовления зарядов 46
2.4 Методика измерения скорости горения 46
2.5 Методика исследования распределения температуры в волне горения 47
3. Экспериментальная часть
3.1 Моноциклические и гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и
тетразола
3.1.1 Моноциклические представители ряда нитропиразолов 49
3.1.1.1 Исследование закономерностей термического распада 50
3.1.1.2 Исследование закономерностей горения 53
3.1.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и тетразола 55
3.1.2.1 Исследование закономерностей термического распада 55
3.1.2.2 Исследование закономерностей горения
3.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе фуразана и циклических
нитраминов
3.2.1 Исследование закономерностей термического распада гибридных соединений,
состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента 68
3.2.2 Исследование закономерностей горения гибридных соединений, состоящих из
циклического нитрамина и фуразанового фрагмента 72
3.3 Гибридные гетероциклические соединения на основе тетразола и циклических

нитраминов
3.3.1 Исследование закономерностей термического распада гибридных соединений,
состоящих из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента 74
3.3.2 Исследование закономерностей горения гибридных соединений, состоящих из
циклического нитрамина и тетразольного фрагмента 76
4. Обсуждение результатов 78
4.1 Моноциклические и гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и
тетразола
4.1.1 Моноциклические представители ряда нитропиразолов 78
4.1.1.1 Термический распад
4.1.1.2 Закономерности горения
4.1.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и тетразола
4.1.2.1 Термический распад
4.1.2.2 Сравнительный анализ изученных пиразолил(тетразолов)
4.1.2.3 Условия хранения пиразолил(тетразолов)
4.1.2.4 Закономерности горения пиразолил(тетразолов)
4.1.2.5 Квантово-механические расчеты и механизм начальной реакции распада
изученных (пиразолил)тетразолов 101
4.1.2.6 Механизм разложения изученных (нитропиразолил)тетразолов 104
4.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе фуразана и циклических
нитраминов
4.2.1 Термический распад гибридных соединений, состоящих из циклического
нитрамина и фуразанового фрагмента108
4.2.2 Закономерности горения гибридных соединений, состоящих из циклического
нитрамина и фуразанового фрагмента 112
4.2.3 Взаимосвязь структурного фактора и физико-химических свойств 118
4.3 Гибридные гетероциклические соединения на основе тетразола и циклического
нитрамина119
4.3.1 Термический распад гибридных соединений, состоящих из циклического
нитрамина и тетразольного фрагмента 119
4.5.2 Закономерности торения тиоридных соединении, состоящих из циклического

4.4 Сравнение скорости разложения и расчетной длины связи N-NO <sub>2</sub>	124
Заключение	127
Список литературы	129

#### Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время во всем мире существует большой интерес к синтезу гибридных соединений, содержащих различные гетероциклические системы. Гетероциклы с высоким содержанием азота и их производные представляют значительный интерес в связи с их многочисленными применениями в качестве экологически чистых высокоэнергетических материалов, например, в качестве взрывчатых веществ, ракетных топлив и компонентов пиротехнических изделий [1]. Исследователи полагают, что объединение различных гетероциклических фрагментов в одном соединении может привести либо к появлению новых свойств, либо позволить эффективно регулировать существующие свойства [2].

В настоящее время в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН синтезирован ряд соединений, содержащих ковалентно связанные пиразольные и тетразольные кольца. Тетразольный цикл имеет высокое содержание азота, большую положительную энтальпию образования, его производные обычно обладают высокой скоростью горения [3,7]. В то же время пиразольный цикл может привнести дополнительные свойства - повышение термической стабильности и снижение чувствительности к механическим стимулам [8,11]. Кроме того, среди всех других NHазолов своей способностью образовывать стабильные пиразолы уникальны N-нитропроизводные по эндоциклическому атому азота [12]. Эти N-нитро (а также N-амино) производные пиразола не содержат кислых протонов NH и обладают превосходными энтальпиями образования. Комбинации пиразол-тетразол, содержащие нитрогруппы, демонстрируют привлекательные теоретические параметры детонации [13, 14], однако экспериментальные данные по другим свойствам (термическая стабильность, закономерности горения) либо ограниченные, либо отсутствуют.

Интересным с энергетической точки зрения представляются гибридные молекулы, в которых ациклические нитрамины сочетаются с фуразановым или тетразольным кольцом. Для фуразанового цикла характерны положительная энтальпия образования, высокая плотность и приемлемая термическая стабильность [15]. Нитрамины являются источником активного кислорода, увеличивают энергетические характеристики соединения. В настоящее время активно исследуется термическая стабильность линейных и циклических нитраминов, в том числе соединений, в состав которых включены различные энергетические группы [16,17,18,19]. Возможность практического использования новых энергетических соединений зависит от комплекса их свойств. Наряду с энергетическими характеристиками, это, в первую очередь, химическая стабильность, а также закономерности горения. Крайне важны фундаментальные исследования механизмов химических процессов, с помощью которых энергетически материалы выделяют запасенную в них энергию.

Степень разработанности темы. Термическая стабильность, как и закономерности горения, производных пиразола, фуразана и тетразола, а также линейных нитраминов широко исследуется во всем мире. Однако информация об этих свойствах для исследуемых гибридных соединений в литературе отсутствует.

**Целью работы** было исследование термической стабильности и закономерностей горения новых гибридных соединений.

Задачи: а) исследовать термическую стабильность новых энергонасыщенных соединений в изотермических и неизотермических условиях; б) изучить закономерности горения новых ЭМ в широком интервале давлений; в) изучить распределение температуры в волне горения, используя тонкие вольфрам-рениевые термопары; г) определить состав продуктов разложения и горения, используя спектроскопический, хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа; д) установить механизмы разложения и горения новых ЭМ.

Решению указанных вопросов посвящена данная работа, которая выполнялась в период с 2018 по 2022 год и проводилась на кафедре ХТОСА в соответствии с планами фундаментальных и поисковых работ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научная новизна. Впервые в неизотермических и изотермических условиях детально исследован термический распад новых гибридных соединений, содержащих пиразольные И тетразольные кольца, а также ациклические нитрамины сконденсированные с фуразановым или тетразольным кольцом. Обнаружено, что при термическом распаде N-нитропиразолов скорость разложения определяется кинетикой предварительного [1,5]-сигматропного сдвига группы NO<sub>2</sub>. Установлена лимитирующая стадия термического распада N-(нитропиразолия)тетразолов, также определены кинетические параметры их разложения. Показано, что их стабильность снижается с электроотрицательности нитропиразольного фрагмента. увеличением Энергии активации жидкофазного разложения находятся в разумном согласии с теоретическими расчетами. Кинетика разложения в твердой фазе N-(пиразолил)тетразолов сильно

зависит от эффекта подплавления и протекания азидо-тетразольной изомеризации. Анализ влияния структуры на термическую стабильность гибридных соединений на основе ациклических нитраминов показал, что гетероциклическое кольцо снижает термостабильность азациклических нитраминов за счет ослабления связи N-NO2.

Впервые исследованы закономерности горения N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов совместно с фуразановым или тетразольным кольцом, проведены термопарные исследования. Установлено, что их ведущая реакция горения расположена в конденсированной фазе. Также установлено, что кинетика термического разложения в жидкой фазе хорошо согласуется с кинетическими параметрами, определенными из волны горения. Обнаружено двоякое влияние гетероциклов в молекулу нитрамина увеличивает его летучесть и снижает температуру поверхности горения, что должно приводить к уменьшению скорости горения. С другой стороны, снижается термостабильность и увеличивается скорость тепловыделения в расплаве, в результате чего скорость горения не падает, а увеличивается. При горении 1,4,5,8-тетранитродифуразано[3,4-c][3,4-h]тетраазадекалина обнаружено редкое явление – температура поверхности горения определяется не температурой кипения исходного вещества, а температурой кипения промежуточного стабильного продукта разложения.

Теоретическая и практическая значимость. Получены кинетические данные по разложению ряда N-(нитропиразолил)тетразолов и гибридных соединений на основе ациклических нитраминов сопряженных с фуразановым или тетразольным кольцом. Полученная корреляция электроотрицательности заместителя и термической стабильности позволяет целенаправленно подходить к синтезу перспективных соединений. На основании полученных данных предложены условия использования и хранения новых энергонасыщенных соединений. Предложены условия использования и хранения новых соединений.

Увеличена точность найденной ранее корреляции констант разложения циклических нитраминов и длины связей N-NO<sub>2</sub> (коэффициент регрессии увеличился 0,795 до 0,917), что позволяет прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.

В результате проведенных исследований найдено, что N-пиразолилтетразолы

7

являются быстрогорящими соединениями, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов. На основании термопарных исследований определены такие физико-химические параметры как температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

Методология и методы исследования. Основными методами исследований в диссертационной работе являлись дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, манометрический метод изучения термической стабильности, спектроскопический, хроматографический и масс-спектрометрический методы анализа продуктов разложения, термопарная методика изучения волны горения и метод определения зависимости скорости горения от давления в приборе постоянного давления. Методология исследований включала определение кинетических параметров разложения новых соединений, их закономерностей и механизма горения.

**Положения, выносимые на защиту**: экспериментальные данные по кинетике разложения N-(нитропиразолил)тетразолов, гибридных соединений на основе ациклических нитраминов совместно с фуразановым или тетразольным кольцом, а также N-нитропроизводных пиразола, закономерности горения этих соединений, данные термопарных исследований их волны горения и трактовка полученных результатов.

**Личный вклад автора**. Автором была проведена основная часть экспериментальных исследований, выполнен поиск и анализ научной литературы. Диссертант активно участвовал в постановке цели и задач настоящей работы, её планировании, в обработке и анализе полученных данных, обобщении результатов исследования, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме работы.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается применением общепринятых методов испытаний, апробированных методик исследований, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на XVI и XV Международном конгрессе по химии и химической технологии (МКХТ-2019 и МКХТ-2020), 21 и 23 Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (18-20 апреля 2018 и 1–3 апреля 2020, Pardubice, Чехия), Всероссийском конкурс форсайт проектов «Инженериум-2019», г. Казань, 25-29 ноября 2019, VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых "Перспективы создания и применения

8

конденсированных высокоэнергетических материалов", г. Бийск, Россия, 8-10 сентября 2021.

**Публикации**. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 3 статьи в высокорейтинговых журналах из списка WOS, 3 статьи в сборниках докладов, представленных на международной конференции.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 142 страницах, содержит 72 рисунка, 22 таблицы и 133 библиографических ссылки.

### 1. Литературный обзор

Энергонасыщенные материалы (ЭМ) – это обширная группа веществ, в которую входят различные классы химических соединений, способные к экзотермическим Экзотермичность превращения определяется превращениям. эндотермичностью вещества, которая обусловлена внутренним напряжением внутри молекул ЭМ, вызванным присутствием внутри молекул группировок атомов, на образование которых было затрачено значительное количество энергии. Затраченная на образование группировок атомов внутри молекулы энергия будет выделяться при экзотермическом превращении, обеспечивая тепловыделение. Примерами таких групп могут являться связи N-N, >C=N-, -N=N-, NO<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> и др. Наиболее эндотермичной является азидогруппа N<sub>3</sub>, в ней содержится 293 кДж моль<sup>-1</sup> (70 ккал моль<sup>-1</sup>), за ней следует тетразольное кольцо, в котором по сути азидогруппа присутствует в скрытом виде. В нем содержится 209 кДж моль<sup>-1</sup> (50 ккал моль<sup>-1</sup>) [20]. В связи с этим в последнее время активно изучаются нитросоединения на основе двух- или более связанных азотных гетероциклических колец [21, 22, 23]. Наиболее широкое распространение такие соединения получили в качестве компонентов смесевых составов и ракетных топлив (РТ). Особенности структуры обеспечивают большую положительную теплоту кроме этого, в результате химических превращений образуются образования, низкомолекулярные продукты реакции [20, 24]. В настоящее время активно ведутся работы по получению высокоэнергетических соединений, которые могут применяться в качестве ВВ, компонентов порохов и ТРТ.

В настоящее время широко практикуется концепция создания молекул, которые представляют собой комбинацию из нескольких гетероциклических фрагментов («строительных блоков») [14, 25]. Зная их физико-химические свойства и добавляя определенные функциональные группы, из них можно конструировать молекулы с заданными свойствами. Свойства целевого соединения определяются рядом параметров, включая электронные и стерические взаимодействия между фрагментами, конъюгацию, перераспределение связей и углов в молекуле, деформацию циклических субъединиц, эффект аннеляции и т. д. Относительная важность каждого из этих параметров заранее не известна.

В качестве «строительных блоков» могут быть использованы циклические

нитрамины. Это один из основных классов высокоэнергетических материалов, который активно применяется в гражданской и военной сфере с середины XX века. Благодаря хорошим энергетическим характеристикам представители этого класса широко применяются, например, как компоненты ракетных топлив [26, 27, 28]. Аналогично нитраминам, тетразольный фрагмент обладает большой положительной энтальпией образования, хорошей энергоёмкостью и высокой термостабильностью, что также делает его хорошим «строительным каркасом» [29]. В работе [22] был проведен анализ свойств физико-химических ряда полинитропроизводных гетероциклических соединений. Было установлено, что некоторые соединения, например, производные имидазола, 1,2,3- и 1,2,4-триазола, пиррола зачастую обладают низкой термической стабильностью и высокой чувствительностью. Это делает бесперспективным их практическое применение в качестве «строительных блоков», и поэтому в данной работе они не использовались в качестве составных частей гибридных и конденсированных молекул. Нитропроизводные пиразола напротив показали хорошую термическую стабильность и нечувствительность к трению и удару [11,22, 30, 31]. Поэтому, в настоящее время еще одним популярным «энергетическим каркасом» является нитропиразольный фрагмент.

В качестве «строительного блока» можно использовать фуразан и его производные, которые обладают хорошими энергетическими характеристиками [29]. Фуразановое кольцо является одним из наиболее широко используемых звеньев энергетических каркасов, ДЛЯ которых характерны положительная энтальпия образования, высокая плотность и приемлемая термическая стабильность [15]. Однако моноциклические производные фуразана обладают относительно высокой летучестью, что в большинстве случаев препятствует их практическому использованию. В связи с этим исследователи обращают внимание на соединения, в состав которых входит несколько гетероциклических фрагментов [32].

Ниже в литературном обзоре более подробно рассмотрены физико-химические свойства классов веществ, из которых состоят исследуемые гибридные молекулы.

Сконструировать молекулу с необходимым набором заданных свойств — не простая задача. Новые ЭМ представляют собой структуры, сложные в получении, а их физико-химические свойства зависят от большого числа факторов и не всегда совпадают с расчётными. Зачастую предварительный расчёт гипотетических структур влечет за

11

собой только потерю времени, затраченного на попытки получения искомого вещества, с прекрасными расчётными физико-химическими параметрами, которые на практике не удается подтвердить. Поэтому существует потребность в модели, которая хотя бы частично будет коррелировать между одним структурным фактором (например, длинной связи) и свойством соединения (например, термической стабильностью). Неоднократные попытки установить взаимосвязь между структурами разных классов соединений и их физико-химическими свойствами не выявили прямой зависимости [28,33,34,35,36], вопрос не изучен в достаточной степени и существует необходимость в практической проверке расчётных свойств новых классов соединений.

#### 1.1 Физико-химические свойства пиразолов

4-Нитропиразол впервые был получен нагреванием пиразола со смесью олеума и азотной кислоты в 1983 г [21]. Этот метод с небольшими модификациями используется для синтеза 4-нитропиразола до настоящего времени [21].

Производные пиразола находят свое применение в разных областях. Эти соединения могут использоваться не только в качестве энергонасыщенных материалов, но и в качестве инсектицидов и гербицидов из-за их биологически активных свойств. Также известно, что N-нитропиразолы – это класс экзогенных доноров оксида азота [13].

Если рассматривать энергетические характеристики производных пиразола, то их можно охарактеризовать как плотные, мощные, низкоплавкие взрывчатые вещества (ВВ) [11]. 3,4-динитропиразол (3,4-DNP) негигроскопичное Например, \_\_\_\_ ЭТО И малочувствительное ВВ [13]. Однако, динитропиразолы обладают недостаточным кислородным балансом, который можно подправить введением определенных функциональных групп. Возможно, функционализация приведёт к увеличению энергоемких характеристик новых соединений [37].

Термический распад нитропиразолов был предметом многочисленных исследований, но говоря о распаде соединений, в состав которых входит пиразольный фрагмент, необходимо начать с распада молекулы 1Н-пиразола. Авторы работы [38] сообщают, что пиразол обладает высокой термической стабильностью, энергия активации его распада составляет 298 кДж моль<sup>-1</sup> (71 ккал моль<sup>-1</sup>). В этой же работе

показано, что при термическом распаде молекулы 1Н-пиразола, в которой отсутствуют какие-либо заместители, образуется винилкарбен и N<sub>2</sub>.

Распад молекулы пиразола, в которой у атома углерода присутствуют разного рода заместители, может протекать по-разному. Термическая стабильность С-нитропиразолов была подробно исследована ранее в работах [39,40,93]. В работах наблюдается некоторая разобщенность. Например, в ранней работе [40] были получены низкие кинетические параметры распада динитропиразолов в расплаве. Для 3,4-DNP  $k(c^{-1}) = 10^{9.5} exp(-16120/T)$ , Ea=134 кДж моль<sup>-1</sup> (32,0 ккал моль<sup>-1</sup>), для 3,5-DNP  $k(c^{-1}) = 10^{8.8} exp(-16618/T)$ , Ea=138,1 кДж моль<sup>-1</sup> (33,0 ккал моль<sup>-1</sup>). Исходя из полученных данных, авторы работы [40] предположили, что распад С-нитропиразолов начинается с реакции окисления соседнего атома углерода нитрогруппой. Это предположение авторы подкрепили только квантово-механическими расчетами.

В работе [39] был изучен термический распад некоторых нитропиразолов в неизотермических условиях. В противовес исследованию [40] впервые выдвинуто предположение, что первая стадия распада для ди- и тринитропиразолов - это разрыв связи C-NO<sub>2</sub>, который, вероятно, протекает по радикальному механизму. Используя экспериментальные кинетические данные, а также проанализировав твёрдые продукты распада, В более поздней работе [93] подтверждено, что механизм распада С-замещенных пиразолов зависит от заместителя и по этой причине может протекать поразному. В случае нитропроизводных начальная стадия распада – это радикальный отрыв нитрогруппы, что подтверждает предположение, выдвинутое в работе [39]. Кинетические параметры распада 3,4-DNP в изотермических и неизотермических условиях имеют следующий вид  $k(c^{-1}) = 3,66 \cdot 10^{13} \cdot exp(-22000/T)$ , Ea = 180,96 кДж моль<sup>-1</sup> (43,7 ккал моль<sup>-1</sup>), что значительно выше, чем значения, приведенные в работе [40]. В случае, если в пиразольном фрагменте кроме нитрогрупп присутствует аминогруппа или аминопроизводный фрагмент, то вначале происходит изомеризация амино- и NO<sub>2</sub>-групп, а затем происходит разрыв связей внутри или пиразольного фрагмента, или образовавшегося в результате реакции изомеризации фуразанового кольца.

Несмотря на некоторые разногласия, авторы работ [11,39, 40,93] сходятся во мнении, что термическая стабильность производных нитропиразола будет определяться первичными реакциями NO<sub>2</sub>-заместителя.

В работе [93] полученные константы скорости распада динитропиразолов в

изотермических и неизотермических условиях были сопоставлены с константами скорости распада широко используемых веществ. Было установлено, что термическая стабильность исследованных динитропиразолов в жидкой фазе занимает промежуточное положение между RDX [96, 130] и HMX.

В работе [11] был исследован термический распад молекул пиразола, содержащих три C-NO<sub>2</sub> группы. По данным работы [22] чувствительность 3,4,5-тринитро-1Нпиразола (TNP) к удару 17 Дж (у HMX и RDX по 7 Дж), чувствительность к трению чуть выше 92 Н (у HMX и RDX по 120 Н). Расчетные детонационные параметры TNP, приведенные в работе [22], показывают, что физико-химические характеристики TNP лежат между октогеном и гексогеном, что позволяет судить о тринитропиразоле, как о перспективном BB.

Температура разложения TNP в зависимости от скорости нагрева лежит в интервале 188-271 °C. У N-метил-тринитропиразола и аммонийной соли 3,4,5-1H-TNP схожие температурные интервалы [11]. Сопоставив эти величины с данными работы [93] можно сделать вывод, что термическая стабильность ди- и тринитропиразолов в неизотермических условиях находится на одном уровне. Авторы работы [11] на основании квантово-механических расчётов предполагают, что первая стадия распада тринитропиразолов — это внутримолекулярные перегруппировки с участием NO<sub>2</sub> группы. Таким образом, увеличение числа C-NO<sub>2</sub> групп практически не сказывается на термической стабильности.

В литературе отсутствуют развернутые исследования, посвящённые распаду и исследованию термической стабильности N-нитропиразолов. Это довольно странно, так как по эндоциклическому атому азота пиразолы могут образовывать стабильные N-нитросоединения. Введение NO<sub>2</sub>- или NH<sub>2</sub>- группы по атому азота приводит к увеличению энтальпии образования: экспериментальная энтальпия образования 1,4-динитропиразола (1,4-DNP) составляет 176,7 кДж моль<sup>-1</sup> (42,2 ккал моль<sup>-1</sup>) [41], что выше, чем энтальпия образования 3,4-DNP 120,1 кДж моль<sup>-1</sup> (28,7 ккал моль<sup>-1</sup>) [41]. В работе [12] есть данные, что при распаде 1,4-DNP в небольшом количестве образуется 3(5),4-динитропиразол. Так же в этой же работе авторы отмечают, что позиции 3 и 5 пиразольного кольца обладают очень сходной реакционной способностью. Большое количество 3- и 5-замещенных NH-пиразолов существуют в растворе как смесь неразделяемых таутомеров.

В литературных данных присутствуют сведения о миграции NO<sub>2</sub>-группы в N-нитросоединениях от атома азота к атому углерода (так называемая N→C — миграция) [7,12,30,43]. Термическая N→C — миграция NO<sub>2</sub>-группы является характерным свойством N-нитропиразолов. Причем она характерна не только для пиразолов, аналогичные миграции обнаружены в N- триазолах и имидазолах [42].

Впервые данная перегруппировка была найдена у 1-нитропиразола (1-NP) [43]. Авторы работы обнаружили, что при воздействии на него холодной серной кислотой образуется С-нитропиразол. Позже в работе [7] было установлено, что эта изомеризация происходит при термическом воздействии не только на 1-NP, но и на некоторые другие производные N-нитропиразола. Исследования термических свойств нитропиразолов в работе [7] проводились в температурном интервале 140-145°C. Исследования показали, что  $N \rightarrow C$  — миграция в молекулах N-нитропиразола протекает по первому порядку, а выход доходит до 95%, при этом растворитель не влияет на протекание реакции, хотя теоретически может действовать как катализатор или поглотитель промежуточных соединений.

В работе [12] впервые был предложен механизм перегруппировки N-нитропиразолов. Это двухстадийный внутримолекулярный процесс: первая стадия это [1,5]-сигматропный сдвиг нитрогруппы, благодаря которому образуется 3H-пиразол. За сдвигом следует быстрая таутомеризация, см. Рисунок 1.



Рисунок 1 - [1,5]-сигматропный сдвиг нитрогруппы в N-нитропиразоле

В работе [30] процесс термической  $N \rightarrow C$  — миграции  $NO_2$ -группы был изучен более подробно. В данной работе была сопоставлена кинетика распада 3H-соединений и соединений, в которых 3H-протон был замен на дейтерий (D). Если ремиграция  $NO_2$  происходила бы быстрее, чем таутомеризация, то введение D в положение 5 должно было бы вызывать первичный кинетический изотопный эффект H/D. Но кинетические исследования показали, что замена 3H на D не влияет на скорость этого внутримолекулярного процесса, что говорит о том, что именно

[1,5]-сигматропный сдвиг является скоростьопределяющей стадией процесса. Таким образом, движущей силой всей изомеризации является большая стабильность С-нитропиразолов по сравнению с N-нитропиразолом.

Источников, в которых содержится информация о закономерностях горения пиразолов, очень мало. В работе [93] было установлено, что С-нитропиразолы, горят по к-фазному механизму. Если говорить о скоростях горения, то четких закономерностей структура-свойство в данной работе не обнаружено. Самым быстрым веществом из всех изученных работе [93] оказался амино-динитропиразол, В содержащий триазолотетразиновый ADNPTrTz (N-(3,5-динитро-1Н-пиразол-4-ил)фрагмент [1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-6-амин). Скорость его горения при 10 МПа составляет 41,7 мм с<sup>-1</sup>, что значительно больше, чем скорость горения RDX (17,8 мм с<sup>-1</sup>) [28]). Однако, аналог ADNPTrTz - амино-динитропиразол ADNP (4-амино-3,5-динитро-1Н-пиразол) горит в 5 раз медленнее. При 10 МПа его скорость горения составляет 8,6 мм с<sup>-1</sup>. 3,4-DNP горит быстро, (Таблица 13), его скорость горения при 10 МПа близка к скорости горения широкоприменяемого октогена при этом же давлении [34]. Бициклический аналог 3,4-DNP – TNBP 3,3',4,4'-тетранитро-1,1'Н-бипиразол-5,5' в интервале давлений 0,1-15 МПа не горит вообще.

Для всех изученных в работе [93] веществ, исключая TNBP, наблюдается изменение закона горения в интервале 0,6-0,7 МПа. У ADNPTrTz и ADNP увеличивается показатель в законе горения, а 3,4-DNP только начинает гореть с этого давления. Термопарные исследования распределения температуры в волне горения показали, что температуры поверхности 3,4-DNP и ADNP достаточно высоки и близки к температурам поверхности RDX. Авторы предполагают, что нехватка тепла для прогрева соединения до температуры поверхности является причиной (а) наблюдаемой нестабильности горения ADNP И **ADNPTrTz** при низких давлениях, (б) возникновения высокобарического предела горения 3,4-DNP (в) неспособность TNBP гореть при давлениях до 15 МПа.

Авторы работы [93] пришли к выводу, что скорость горения нитропиразолов зависит от скорости тепловыделения в конденсированной фазе, которая, в свою очередь, определяется кинетикой разложения при температуре поверхности.

На данный момент литературных данных о закономерностях горения N-нитропиразолов не обнаружено.

16

#### 1.2 Физико-химические свойства тетразолов

Тетразол и его производные были впервые получены в конце XIX века. В исследованиях этого времени отмечена хорошая термическая стабильность этих соединений. Детально свойства тетразола и его производных не будут изучаться еще довольно долго, значительный интерес появится только в середине XX столетия [117]. При исследовании этого класса веществ было установлено, что они обладают очень широким спектром свойств, которые можно применять в разных сферах деятельности человека. На сегодняшний день тетразол и его производные широко используются в биохимии, сельском хозяйстве, медицине и энергоёмких процессах. В качестве энергонасыщенных материалов они находят применение как компоненты порохов, твердых ракетных топлив (ТРТ) и различных смесевых составов (газогенерирующих [7], пиротехнических, инициирующих) [44]. Например, для повышения чувствительности азида свинца, тринитрорезорцина и других веществ в капсюлях воспламенителях применяется моногидрат 5-(4-амидино-1-тетразено)тетразола [45]. Ртутная и медная соли нитротетразола, тетразилазид кадмия рекомендованы как инициирующие взрывчатые вещества [45, 46]. В качестве связующего для ТРТ рассматриваются полимерные соединения типа поливинилметилтетразола [44].

1Н-тетразол – это молекула богатая азотом. В ней содержится 79,98% азота, что является самым высоким показателем среди незамещенных пятичленных азолов и шестичленных азинов, исключая нестабильный 1Н-пентазол. Если рассматривать молекулу тетразола с позиций зеленой химии, то основным продуктом его распада является газообразный азот (N<sub>2</sub>), что соответствует основным требованиям этой концепции. Также в молекуле 1Н-тетразола присутствуют многочисленные смежные связи N-N, которые обусловливают высокую теплоту образования, а также большое выделение энергии при взрыве [22]. В газообразном состоянии энтальпия образования незамещенного тетразола составляет 327,2 кДж моль<sup>-1</sup> (78,1 ккал моль<sup>-1</sup>), в кристаллическом 236,1 кДж моль<sup>-1</sup> (56,4 ккал моль<sup>-1</sup>). У его бициклического аналога 5-(тетразол-5-ил)тетразола энтальпия образования в кристаллическом виде еще выше 532,1 кДж моль<sup>-1</sup> (127,1 ккал моль<sup>-1</sup>). Аналогичная ситуация наблюдается и со станлартными энтальпиями сгорания тетразола и 5-(тетразол-5-ил)тетразола, 916,1 кДж моль (218,8 ккал моль<sup>-1</sup>) и 1605,6 кДж моль<sup>-1</sup> (383,4 ккал моль<sup>-1</sup>), соответственно [44].

Как уже было сказано выше производные тетразола термостабильные, но, несмотря на это, некоторые различия в устойчивости у разных производных всё-таки есть [29]. Большая часть производных тетразола разлагается в интервале 150-250°C [44], но существует ряд соединений, которые разлагаются при температурах более 300-350°C [45, 47]. Распад веществ протекает интенсивно с большим тепловыделением, например, тепловой эффект реакции распада триамино-гуанидиновой соли азотетразола (TAG)<sub>2</sub>AzTz составляет 770 кДж моль<sup>-1</sup> (184 ккал моль<sup>-1</sup>). Разложение сопровождается уменьшением массы, которое фиксируется при помощи метода ТГА [44].

Несмотря на то, что у тетразола и всех его производных распад протекает с разрывом связей N-N и выделением молекулярного N<sub>2</sub> [22,29,44 и др.], их механизм распада различается [29,44]. Термостабильность и механизм распада тетразолов прежде всего зависят от положения заместителя в гетероцикле [29, 44, 117].

Авторы ранних работ [44,117] утверждают, что существует два радикально различных пути расщепления тетразольного цикла. В первом случае при распаде тетразольного фрагмента промежуточно образуется азидогруппа (с последующим отщеплением молекулярного азота), а во втором случае происходит отщепление азота на начальных стадиях распада. Авторы предполагают, что это связано с влиянием заместителей: из-за перераспределения электронной плотности в молекуле рвутся разные связи. Авторы отмечают, что наибольшее влияние оказывают заместители, связанные с атомами азота. Также в работе [117] отмечено влияние химической природы заместителей на термическую стабильность тетразолов.

В более позднем и более фундаментальном труде [29] тетразол и его производные по механизму распада разделены на 3 группы: 5-монозамещенные тетразолы (включая сам тетразол), 1,5- дизамещенные тетразолы и 2,5-дизамещенные тетразолы.

Рассмотрим все три группы более подробно.

#### Группа 1,5-дизамещенных тетразолов

Впервые распад этой группы соединений был подробно изучен в 50-х годах прошлого века. В работе [48] был исследован термический распад диарилтетразолов при температурах 210-230°С. В продуктах распада 1,5-дифенилтетразола был обнаружен дифенилкарбодиамид, содержание которого составило 70%. Кроме карбодиамидных производных в продуктах распада в небольшом количестве был обнаружен 2-фенилбензимидазол. В продуктах распада нафталиновых производных тетразола были

обнаружены имидазопроизводные продукты. В более поздней работе [49] эти каналы распада были подтверждены.

В работе [117] утверждается, что 1,5-дизамещенные тетразолы разлагаются с выделением азота. Этому предшествует изомеризация 1,5-дизамещенных тетразолов в азид. Впервые данное предположение было выдвинуто в работе [50], в которой изучался распад 1,5-производных тетразолов в кислой среде. Авторами работы [50] не представлены прямые доказательства существования азидной структуры молекул, но отмечено, что в продуктах распада обнаружены карбодиамиды, которые образуются посредством миграции заместителя от С к N, аналогично перегруппировке Шмидта, которая протекает в кислой среде. В литературе имеется только один пример термического разложения 1,5-дизамещенных тетразолов, который протекает с образованием органического азида и монозамещенного цианамида. В работе [51] был изучен распад 1,5-дизамещенных тетразолов, в состав которых входили кремний содержащие заместители. В продуктах термического распада  $(150^{\circ}C)$ 1-триметилсилил-5-триметилсилиламинотетразола помимо полимерного цианамида, карбодиамида, был обнаружен триметимлсилилазид.

Однако, в работе [52] было установлено, что фотолиз 5-фенокси-1-фенил-lHтетразола протекает через промежуточнообразующийся нитрен. В работе [53] было показано, что термический распад у геминальных диазидов и 1,5-замещенных тетразолов идет по сходному пути и промежуточным продуктом термолиза является нитрен, который, образуется из азида. Реакции, приводящие к стабилизации нитрена, в основном определяют конечный состав продуктов термолиза.

В наиболее поздних работах [29, 117] в общем виде механизм распада 1,5-дизамещенных тетразолов представлен следующим образом (см. Рисунок 2) [29, 117]:



Рисунок 2 - Общий механизм распада 1,5-дизамещенных тетразолов

Энергии активация распада 1,5-дизамещенных молекул тетразола в газовой фазе

близки и лежат в интервале 197-200 кДж моль<sup>-1</sup> (47,1-47,7 ккал моль<sup>-1</sup>), в нитробензоле Еа чуть ниже 165-187 кДж моль<sup>-1</sup> (39,5-44,7 ккал моль<sup>-1</sup>). Заместители в положении 5 оказывают слабое, а в положении 1 более заметное влияние на скорость распада [29].

Кинетика перегруппировки для 1-1-R-производных 5-аминотетразола была подробно изучена в работе [ 54 ]. Она протекает в несколько стадий, но скоростьопределяющей является стадия раскрытия тетразольного цикла. Аналогично перегруппировке Димрота при протекании стадии 1 (см. Рисунок 2) происходит раскрытие кольца. В случае 1,5-тетразолов образуется соответствующая азидная структура. Эта реакция эндотермична и теплота реакции составляет 41,8 кДж моль<sup>-1</sup> (10 ккал моль<sup>-1</sup>) [20, 29]. Данная стадия обратима (стадия -1). В работе [54] изучена циклизация азидоазометанов (аналог стадии -1) (Рисунок 2). Энергия активации процесса составляет 71-75 кДж моль<sup>-1</sup> (17-18 ккал моль<sup>-1</sup>), следовательно, Еа распада составляет 117,3 кДж моль<sup>-1</sup> (28 ккал моль<sup>-1</sup>). Это значение совпадает с Еа распада винилазидов и карбонилазидов [20].

Подводя итог, можно сказать, что при распаде 1,5-дизамещенных тетразолов происходит отщепление N<sub>2</sub>, но этой стадии предшествует обратимая изомеризация тетразол ↔ азометиназид [29].

Если говорить о распаде 1-замещенных тетразолов, то работ, посвященных их термическому распаду, очень мало. Например, в работе [51] рассматривался термолиз 1-триметилсилил тетразола. При нагревании до 135-140°С происходит термолиз вещества, выделяется молекулярный азот N<sub>2</sub> (до 90% от расчетного объема), в продуктах распада присутствуют N,N'-бистриметилсилилкарбодиимид и полимерный цианамид. Авторы работы предполагают, что при распаде 1-триметилсилил-тетразола сначала происходит разрыв тетразольного кольца с последующим отщеплением азота. Из могут полученной расщепленной молекулы образоваться моно-Nтриметилсилилкарбодиимид или монотриметилсилилцианамид. После этого может произойти перегруппировка этих веществ N,N'-бистриметилсилилкарбодиимид и полимерный цианамид, соответственно. Точные механизмы возникновения N,N'бистриметилсилилкарбодиимида и полимерного цианамида авторам работы [51] не ясны.

Но, несмотря на это, очевидно, что пути термолиза 1-замещенных тетразолов во многом аналогичны пути разложения 1,5-дизамещенных тетразолов [29].

#### Группа 2,5-замещенных тетразолов

Термический распад 2,5-дизамещенных тетразолов подробно изучен во многих работах. В работе [55] установлено, что термолиз 2-метил-5-фенил тетразола (150 °C) и 2,5-дифинил тетразола (200 °C) протекает по первому порядку. В работе отмечено, что эти вещества менее реакционноспособны, чем пентазолы и 5-замещенные 2-ацилтетразолы, однако тетразольный цикл в них раскрывается быстрее, чем у 1,5-дизамещенных тетразолов.

В работе [55] впервые опубликованы данные о том, что нитрилимины являются промежуточными продуктами термического разложения 2,5-дизамещенных тетразолов. распада Эта особенность термического была использована ДЛЯ синтеза дифинилнитрилимина, который впервые был получен при нагревании 2,5-дифинилтетразола до 160 °C [56]. Из-за высокой реакционной способности нитрилиминов их не получается идентифицировать в продуктах распада. Однако нитриллимины способны вступать в реакцию 1,3-диполярного присоединения с аминами, спиртами, фенолами и др. Продукты этих реакций могут быть легко идентифицированы [56, 57].

В работе [29] механизм разложения 2,5-дизамещенных тетразолов выглядит следующим образом (см. Рисунок 3):



Рисунок 3 - Механизм разложения 2,5-дизамещенных тетразолов

Энергии активация распада 2,5-дизамещенных молекул тетразола в газовой фазе и нитробензоле близки и лежат в интервале 153,7-180,0 кДж моль<sup>-1</sup> (36,7-43 ккал моль<sup>-1</sup>) [29], что немного ниже, чем энергия активации 1,5-дизамещенных тетразолов. По данным работ [29, 55] 1,5-замещенные тетразолы более стабильны, чем 2,5-замещенные производные. Это связано, во-первых, с тем, что энергетический барьер стадии 1 распада 2,5-дизамещенных тетразолов меньше, чем у 1,5-замещенных производных, а, во-вторых, с механизмом распада 1,5-замещенных тетразолов. Из рисунка видно, что распад 1,5-дизамещенных протекает в 2 этапа (Рисунок 2). Вторая

стадия этого механизма (реакция отщепления азота), которая конкурирует с реакцией обратной циклизации (стадия -1), протекает значительно быстрее, чем стадия -1, и не требует энергозатратных перегруппировок, которые происходят при распаде 1,5дизамещенных производных тетразола, см. Рисунок 3.

#### Группа 5-замещенных тетразолов (включая сам тетразол)

В твердой фазе и в растворах 5-замещенные тетразолы существуют в стабильной 1Н-форме. 1Н-форма имеет меньшую скорость распада, чем 2Н-форма, поэтому прототропная таутомерия должна играть значительную роль при распаде 5-замещенных тетразолов. [29]. Аналогично 2,5-замещенным тетразолам 5-замещенные тетразолы располагаются по первому порядку [46, 57]. В продуктах распада 5-фенилтетразола были обнаружены 3,6-дифинил-1,2,4,5-тетразин и 3,5-дифенил-1H-1,2,4-триазол, что подтверждает это предположение. Это говорит о том, что отщепление молекулы азота от 5-фенил тетразола сопровождается образованием бензонитрилимина. Нитрилимины – это промежуточные продукты распада 2,5-дизамещенных тетразолов. Карбомидов, типичных для распада 1,5-замещенных производных не наблюдается. Факт их наличия говорит 0 сходстве механизмов распада 2,5-дизамещенных производных И сопоставлении 5-замещенных производных. При констант скорости распада 2.5-дифенилтетразола и 5-фенилтетразола в бензонитриле при температуре 175°С было обнаружено, что 2,5-дифенилтетразол разлагается легче, чем его монозамещенный аналог (k<sub>2,5-(С6H6)2</sub>/k(<sub>5-С6H6</sub>)=38). Однако если заменить бензонитрил на менее полярный дифенилметан, то константа скорости распада возрастает. Влияние полярности растворителя на константу скорости распада можно трактовать как уменьшение разделения зарядов в переходном состоянии по сравнению с исходным материалом [57].

В работе [29] представлен следующий механизм распада 5-замещенных тетразолов, см. Рисунок 4:



Рисунок 4 - Механизм распада 5-замещенных тетразолов

Горение тетразола и его производных изучено довольно хорошо. На воздухе он горит ярким диффузионным пламенем [47, 58]. В работе [47] были впервые изучены закономерности горения чистого тетразола в атмосфере азота. Тетразол был запрессован в заряды диаметром 10, 15 и 20 мм. Плотность прессования 1,62 г см<sup>-3</sup> (0,99 от МТП). Тетразол легко воспламеняется, в атмосфере азота при атмосферном или близком к нему давлении, независимо от диаметра образца, горит с потрескиванием, с выделением белых паров, которые конденсируются при охлаждении [47,4]. Скорость горения при атмосферном давлении 0,48 мм с<sup>-1</sup> [47] (0,45 мм с<sup>-1</sup> [58]). Закон горения в интервале 1-10 МПа описывается уравнением U, мм с<sup>-1</sup> = 3,80•Р<sup>0,58</sup> [47].

Основными газообразными продуктами горения тетразола являются азот, синильная кислота и водород. Авторы отмечают возможное присутствие в конденсированных продуктах горения тетразола димера синильной кислоты [47]. Также в этой работе было выдвинуто предположение, что чистый тетразол горит по к-фазному механизму и обладает следующими теплофизическими параметрами:  $T_r 1320$  K, Cp = 170 Дж моль<sup>-1</sup>,  $\lambda$ =1,25 Bt м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

В работе [4] при изучении распределения температуры в волне горения тетразола был обнаружен ряд необычных закономерностей. Было установлено, что реакции термического распада, протекающие при температуре 150-250°С, не являются ведущими реакциями в волне горения. Кроме этого, было обнаружено циклическое изменение температуры поверхности тетразола в волне горения. Циклическое изменение связано с накоплением некоторого продукта химической реакции в поверхностном слое, чья температура разложения/кипения значительно выше температуры кипения тетразола. После накопления некоторого количества этого соединения, слой, в котором оно содержится, уносится вместе с отходящими газами, поверхность очищается, и температура падает. Кроме этого, в работе была измерена максимальная температура горения для тетразола при атмосферном давлении, которая составляет ~ 1140°C. Эта температура значительно меньше значительно меньше, чем расчетная адиабатическая температура горения тетразола 1925°С. Данное различие авторы связывают с термодинамически неравновесным составом продуктов горения. При сопоставлении реальной и расчётной температуры горения различных каналов распада, было установлено, что наиболее близкую к реальности расчётную температуру имеет канал с разложением тетразола до HCN, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. В работе [117] упоминается такой канал

распада, но при этом авторы отмечают, что его вклад в кинетику при температурах 150-250°С мал. В работе [4] при помощи термодинамических расчётов установлено, что вклад данного канала в горение составляет 10-20%.

Авторы работы [4] объясняют такую значительную разницу во вкладах тех или иных каналов в процесс низкотемпературного термолиза и горения условиями протекания процессов. При горении вещество пребывает в реакционной зоне короткое поэтому не все вещество успевает прореагировать. Оставшееся время, непрореагировавшее вещество вместе с продуктами реакции выбрасывается в высокотемпературную зону пламени, что обеспечивает возможность протекания реакций с высокой энергией активации. Вероятно, из-за высокой энергии активации распада тетразола до синильной кислоты при низких температурах (например, температуре поверхности или температурах термолиза до 350°C) этот канал распада вносит небольшой вклад В общую кинетику процесса, а при попадании непрореагировавшего вещества в высокотемпературную зону пламени вклад в кинетику значительно увеличивается и становится определяющим.

Продукты конденсации нитрилиминов, которые характерны для распада 5-замещенных тетразолов, и самого тетразола, при высоких температурах образуются с низкой скоростью, так как их концентрация в газовой фазе уменьшается более чем в 1000 раз по сравнению с конденсированной фазой [4].

Закономерности, наблюдаемые при горении 5-хлортетразола, схожи с закономерностями горения тетразола. Его измеренная температура горения (1260°С) не согласуется с расчётной адиабатической температурой (2180°С). Аналогично тетразолу ведущей реакцией горения является реакция с неравновесным составом продуктов (0.5 H<sub>2</sub>, 1.5 N<sub>2</sub>, HCl, 0.5 (CN)<sub>2</sub>), расчётная температура горения которой 1220°С.

О том, что ведущие реакции горения отличаются от ведущих реакций низкотемпературного распада, может говорить разное влияние электронных эффектов заместителей на молекулу тетразола. Кинетика распада 5-тетразолил тетразола и 5-фенил тетразола практически не отличается (б-константа Гаммета для заместителей 0,4 и -0,01, соответственно). Но при сравнении массовых скоростей этих веществ видно, что у 5-тетразолил тетразола они выше в 4-5 раз (разница между (б-константами Гаммета ~0.4) [4].

В работе [4] при анализе характерных температурных профилей распределения

24

температуры в волне горения тетразола и хлортетразола было выдвинуто предположение, что механизм горения тетразола и 5-хлортетразола газофазный.

В работе [7] были подробно изучены закономерности горения 1,5-диаминотетразола (DAT). DAT реагирует с некоторыми кислотами, в результате чего образуются устойчивые и высокоэнергетические соли. Например, соли пикриновой, азотной и хлорной кислот рекомендованы как компоненты твердых ракетных топлив и газогенерирующих составов. Кроме этого, известны координационные соединения, в состав которых входит DAT.

В прессованных зарядах диаметром 7 мм плотностью 1,63 г см<sup>-3</sup> (до 0,94 от МТП) DAT горит только при давлениях выше 24 МПа. Предположительно это связано с недостатком тепла, которое поступает из газовой фазы и затрачивается на прогрев и испарение DAT. Из-за этого невозможно устойчивое горение при низких давлениях. При высоких давлениях температура поверхности DAT становится критической, и теплота испарения снижается до нуля, что делает горение DAT устойчивым [7].

При 30 МПа DAT горит медленнее, чем тетразол, но быстрее чем 5-аминотетразол. Эта же закономерность наблюдается и в энергосодержании этих веществ (Тетразол -810 ккал кг<sup>-1</sup>, DAT - 741 ккал кг<sup>-1</sup>, 5-аминотетразол - 585 ккал кг<sup>-1</sup>). Среди изученных органических перхлоратов наибольшей скоростью горения обладает перхлорат диаминотетразол (DAT•HClO₄). Он горит по газофазной модели, скорость горения 149 мм с<sup>-1</sup> при 10 МПа, плотность заряда 1,79 г см<sup>-3</sup> (до 0,91 от МТП). Координационные соединения (КС), в состав которых входит DAT•HClO₄ показали очень высокие скорости горения. Например, скорость горения [Cu(DAT)<sub>6</sub>](ClO₄) достигает 1670 мм с<sup>-1</sup>. Выдвинуто предположение, что изученные КС горят по газофазному механизму. Также высокие скорости горения привели к появлению инициирующей способности, но из-за высокой чувствительности к механическим воздействиям эти вещества опасны в обращении.

На данный момент литературных данных о закономерностях горения и термического распада гибридных пиразолил(тетразолов) не обнаружено.

#### 1.3 Физико-химические свойства фуразанов

Фуразан (1,2,5-оксадиазол) — это ароматическое соединение, поэтому с большой долей вероятности производные фуразана будут иметь большую плотность. Присутствие сочетания гетероатомов N-O-N в кольце гетероцикла обусловливает повышенную энтальпию образования [29]. В связи с этим производные фуразана, интенсивно исследуются, поскольку можно ожидать, что они внесут вклад в характеристики ракетного топлива из-за высокой энтальпии образования фуразанового кольца [32].

Некоторые производные фуразана термостабильные, например, 3,3'-диамино-4,4'азофуразан (DAAzF) имеет температуру разложения 315 °C [61], что значительно выше, чем у широко используемых октогена (HMX) и гексогена (RDX).

Большинство экспериментальных данных по кинетике распада фуразанов и их производных получены при разложении веществ в газовой фазе [29, 32, 59]. Это связано с высокой термической стабильностью фуразанового цикла. Если в простом производном фуразана отсутствуют термически неустойчивые заместители, то такие соединения разлагаются при высоких температурах, достигаемых в газовой фазе [32].

При помощи манометрической методики было установлено, что фуразан разлагается по первому порядку [29, 59], при этом выделяется 1,6-1,9 моль газообразных продуктов с одного моля исходного вещества [59]. Также по первому порядку разлагается и конденсированный [1,2,5] оксадиазоло[3,4e][1,2,3,4] тетразин 4,6-ди-N-оксид (FDTO) [60] количество выделившихся газообразных продуктов больше – 3,4 моль с моля исходного вещества.

Распад производных фуразана протекает до соответствующих нитрилов и нитрилоксидов [29, 32, 59]. В продуктах распада конденсированного FDTO обнаружен дициан [60]. Для сложных молекул фуразана, содержащих в себе несколько фуразановых фрагментов, нитрилы и нитрилоксиды могут быть промежуточнообразующимися соединениями, которые, взаимодействуя с другими продуктами распада, образуют конечные термостабильные соединения [61].

В [20] отмечено, что скорость распада некоторых производных фуразана (метилнитрофуразан, тетраметиленфуразан) в жидкой фазе практически не отличаются от скорости распада в газовой фазе. В работе [29] также отмечается, что в случае, если

распад протекает в конденсированной фазе, то скорость процесса остаётся неизменной. При добавлении метилизоционата, бензонитирилла, монооксида азота (NO) и ацетона к производным фуразана, наблюдается изменение состава продуктов реакции, но не изменение её скорости. Например, если термический распад DMF проходит в избытке бензонитрила, то образуется 3-метил-5-фенил-1,2,4-оксадиазол. В этом случае бензонитрил выступает в роли химической ловушки. Если же проводить реакцию термического распада DMF без каких-либо растворителей, то в продуктах распада можно обнаружить 3,5-диметил-1,2,4-оксадиазол. Если составить баланс по углероду, учитывая образующиеся метилнитрил, метилнитрилоксид и 3,5-диметил-1,2,4оксадиазол, то сходимость в конце реакции составит 95%.

При разложении производных фуразана в твёрдой фазе скорость распада значительно уменьшается [29]. В работе [61] установленные константы скорости распада DAAzF твердой фазе оказались значительно меньше, чем константы скорости распада других малочувствительных BB: октогена (HMX) и гексогена (RDX) и 5-нитро-1,2,4-триазол-3-она (NTO).

При этом энергия активации некоторых фуразансодержащих молекул может не соответствовать данной корреляции. Например, энергии активации DAAzF в газовой и твердой фазах близки и составляют 174–176 кДж моль<sup>-1</sup> (41,6 – 42,0 ккал моль<sup>-1</sup>), а в жидкой фазе энергия активации распада значительно ниже и составляет 138 кДж моль<sup>-1</sup> (33,0 ккал моль<sup>-1</sup>) [61]. В связи с этим нельзя использовать энергию активации в качестве абсолютной величины для оценки термической стабильности веществ для класса фуразанов.

При распаде производных фуразана наблюдается зависимость кинетики распада от заместителей в молекуле [29, 59]. При сопоставлении констант скорости распада разных производных фуразана было обнаружено влияние стерического напряжения на термическую стабильность исследуемых соединений. Например, скорость распада при 300 °C диметилфуразана (DMF) примерно В 10 раз ниже, чем у тетраметиленфуроксана. Авторы связывают это явление с тем, что тетраметиленовый фрагмент оказывает большее влияние на стерическое напряжение внутри молекулы фуразана, чем две метильные группы. Аналогичное явление наблюдается при увеличении размера алкильной группы заместителя в молекуле фуразана [59]. Еа монозамещенных производных фуразана лежит в интервале 227,0-230,0 кДж моль-1

(54,2-54,9 ккал моль<sup>-1</sup>), а у дизамещенных она ниже и составляет 188,9-194,7 кДж моль<sup>-1</sup> (45,1-46,5 ккал моль<sup>-1</sup>). Однако, на практике такой согласованный распад реализуется не всегда [29].

В работе [59] высказано предположение, что механизм распада фуразанов аналогичен обратному 1,3-диполярному циклоприсоединению, что допускается орбитальной симметрией. В работе [29] утверждается, что в большинстве случаев разложение фуразанов протекает именно через ретро-1,3-диполярное циклоприсоединение (Рисунок 5).

$$R^{1}-C=N$$

$$R^{2}-C=N$$

$$R^{1,2}CN+R^{1,2}CNO] \longrightarrow R^{1,2}CN+R^{1,2}NCO$$

$$R^{1,2}-C=N$$

Рисунок 5 - Разложение фуразанов через ретро-1,3-диполярное присоединение

При этом, обратной реакции циклизации нитрилоксидов и нитрилов в дизамещенные фуразаны не наблюдается [29].

На основании извлеченной кинетики и детального изучения продуктов распада в работе [59] выдвинуто предположение о том, что термическое разложение фуразана и его производных протекает по бирадикальному механизму, при котором в кольце происходит ступенчатый и несинхронный разрыв связей N-O и C-C. В работе [29] на основании большого количества экспериментальных данных по термическому распаду фуразанов и родственного им класса фуроксанов выдвигается предположение, что скорости распада под влиянием различных заместителей должны меняться в одну сторону (или синхронно возрастать, или синхронно убывать). На практике это предположение не подтвердилось, для реакций термического распада синхронного изменения скорости не было выявлено. Это говорит о том, что распад как фуразанов, так и фуроксанов протекает по ступенчатому механизму, который приведен ниже (Рисунок 6):



Рисунок 6 - Ступенчатый механизм распада фуразанов

Распад фуразанов начинается с разрыва связи N-O. В результате этого образуется промежуточная бирадикальная структура, строение которой близко к строению активированного комплекса реакции. При этом неспаренные электроны на атомах O и N находятся в  $\alpha$  и  $\beta$  положениях по отношению к  $\pi$ -системе двойных связей. В связи с этим в распаде фуразанов доминирующую роль играет неспаренный электрон у атома азота [29].

Известно, что производные фуразана, в составе которых только один фуразановый цикл, обладают высокой летучестью. Это свойство препятствует их практическому применению [62]. В связи с этим большая часть исследований закономерностей горения изучает соединения, которые либо содержат в себе сконденсированный фуразановый фрагмент, либо в их состав входит два и более фуразановых фрагмента.

В работе [32] производные фуразана условно разделены на три группы: фуразаны, азофуразаны и азоксифуразаны, замещенные группами NH<sub>2</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CN и NO<sub>2</sub>. Установлено, что группа производных фуразанов (исключая аминонитрофуразан) горит со слабым свечением, при этом образуется много дыма, особенно при низких давлениях. Скорости горения данной группы не такие высокие как, например, у производных тетразола. Простейший представитель этой группы 1,2,5-оксодиазаоло-3,4-диамин (DAF) горит со скоростью, близкой к скоростям горения динитрофенолов. Это связано с тем, что теплота от окисления может выделяться по двум каналам: из окисления активным атомом кислорода и из распада нитрильных фрагментов гетероцикла. Нитрильные фрагменты в отсутствие окислителя разлагаются очень медленно, что и обусловливает невысокие скорости горения.

Используя термопарный метод в работе [32], было установлено, что нитрилсодержащие соединения, которые образуются при распаде гетероцикла, не успевают полностью разложиться в зоне пламени, где наблюдается дефицит окислительного кислорода. Это приводит к неполному высвобождению энергии, запасенной в фуразановом цикле. Для простых производных фуразана основным источником тепловыделения при горении является нитрилоксид, который образуется при разложении фуразана. В отличие от других ЭМ, содержащих активный кислород, например, нитросоединений, основной реакцией тепловыделения у простых фуразанов является не реакция окисления, а реакция изомеризации нитрилоксида в изоцианат.

При горении азо- и азоксифуразанов, как и в случае группы фуразана, образуется много дыма, однако наблюдается более яркое пламя, которое имеет красноватый оттенок. Вещества из этих групп горят быстрее, чем группа фуразана, что в работе [32] объясняется легко выделяемой при высоких температурах волны горения внутренней энергией, запасенной в азо- и азоксигруппах.

При помощи термопарной методики было установлено, что ведение азо- и азоксигрупп приводит к повышению температуры горения соединений более, чем на 1000 К. Это связано с меньшей термической стабильностью азо- и азоксигрупп. При горении из этих эндотермических групп происходит тепловыделение, но при этом нитрилпроизводные не разлагаются полностью. Полное выделение энергии из фуразанового цикла при горении возможно только в присутствии внутри молекулы окислителя, например, нитрогруппы [32].

Представителем группы азофуразанов является DAAzF. В [61] установлено, что вещество горит стабильно, при этом выделяется желтый дым, а внутри трубки остается большое количество конденсированных продуктов. Скорость горения DAAzF при 10 МПа маленькая и составляет всего 4,7 мм с<sup>-1</sup>, что сравнимо со скоростью горения малочувствительного NTO, но в 4 раза медленнее, чем у HMX. DAAzF горит по к-фазному механизму, закон горения в интервале 1-15 МПа описывается уравнением U, мм с<sup>-1</sup> = 0,419•P<sup>1,046</sup>.

В работе [32] было обнаружено, что исключением из всех групп являются нитропроизводные соединения, которые горят ярко-белым пламенем без дыма, и гораздо быстрее, чем другие соединения в их группе. Более того, скорости горения нитропроизводных выше, чем у широко используемых октогена и гексогена. Авторы связывают это с более высокими температурами горения нитропроизводных фуразана DAF 8.0 (Температура горения при МΠа составляет 1030 К, а y его мононитрозамещенного 4-нитро-1,2,5-оксодиазоло-3-амина (NAF) аналога 2610 K [32]).

Противоположными свойствами обладает молекула, в состав которой входит

30

конденсированный фуразан – FDTO. Это очень чувствительное к механическим воздействиям соединение, скорость горения которого при 10 МПа составляет 100 мм с<sup>-1</sup>. Из-за его свойств, близких к инициирующим BB, определить закономерности горения было достаточно проблематично, но в работе [100] было установлено, что FDTO горит по газофазному механизму, закон горения в интервале 0,1-10 МПа описывается уравнением U, мм с<sup>-1</sup> = 18,9•P<sup>0,7</sup>. Также в работе [100], отмечено, что скорость горения FDTO значительно превосходит скорость горения гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20), но при этом она меньше, чем у широко используемых ИВВ – триперикиси ацетона (266 мм с<sup>-1</sup>) и тетразена (363 мм с<sup>-1</sup>).

Авторы работы [32] отмечают, что прямой корреляции между скоростью горения производных фуразана и их адиабатической температурой нет. Также для соединений, у которых в заместителе отсутствует активный кислород, экспериментальная температура горения значительно ниже расчетной адиабатической температуры горения.

#### 1.4 Физико-химические свойства вторичных нитраминов

Вторичные нитрамины – это широко используемый класс энергонасыщенных материалов. Эти высокоплотные соединения с повышенными энергетическими характеристиками быстро нашли широкое применение в качестве компонентов РТ. При сгорании они выделяют большой объем газов, дают высокое значение удельного импульса, и при этом образуются не такие токсичные и менее агрессивные продукты сгорания по сравнению, например, с порохами на основе перхлората аммония. В отличие от этого типа топлив, нитраминовые пороха не производят соляную кислоту (HCl), которая вызывает коррозию и видимый инверсионный след (или вторичный дым) [63]. О степени практического применения этих соединений в строительных работах, горном деле и артиллерии не приходится говорить [64]. Ярчайшим представителями этого класса являются RDX и HMX. Среди бризантных BB на данный момент самым мощным является каркасный нитрамин CL-20 [20].

Область практического применения энергоемких соединений в значительной степени зависит от термических свойств вещества, поэтому изучение особенностей термического распада вторичных нитраминов активно ведется с 40-х годов XX века [63,

65, 130]. Но, несмотря на это, механизм начальной стадии термического распада этого класса ЭМ на протяжении долгих лет оставался предметом дискуссий для учёных.

Элементарным представителем класса вторичных нитраминов является диметилнитрамин (DMNA). В газовой фазе DMNA разлагается по первому порядку. При помощи масс спектроскопии было установлено, что основным конечным продуктом распада является диметилнитрозоамин, выход которого составляет 80%. Это говорит о сохранении молекулярного каркаса C-N-C у 4 из 5 молекул DMNA. Таким образом, авторы приходят к выводу, что образование нитрозопроизводного происходит не сразу, а после ступенчатых преобразований и первичной стадией распада является разрыв связи N-NO<sub>2</sub> [66].

Измеренная в работе [66] энергия активации составляет 221,9 кДж моль<sup>-1</sup> (53 ккал моль<sup>-1</sup>), что хорошо согласуется с 230 кДж моль<sup>-1</sup> (55 ккал моль<sup>-1</sup>) – Еа разрыва связи N-NO<sub>2</sub>, определенной в работе [67] из теплоты сгорания DMNA. Энергия активации распада диэтилнитрамина также имеет значение 230 кДж моль<sup>-1</sup> (55 ккал моль<sup>-1</sup>). Это указывает на один и тот же ведущий процесс распада - разрыв связи N-NO<sub>2</sub> [67].

Одним из наиболее используемых веществ является RDX. В работе [68] был исследован распад гексогена в твердой фазе. В исследовании при помощи разного рода добавок (NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O) и ловушек свободных радикалов (NO, пропен и толуол) было изучено их влияние на скорость термического распада RDX. Авторы, исходя из предположения, что в твёрдой фазе структурный фактор определяет взаимодействие между молекулами, в качестве первичной реакции распада твёрдого RDX предложили бимолекулярную реакцию прямого отщепления атома водорода от каркаса молекулы. В работе [29] отмечается, что данная реакция может иметь место и для молекулы HMX. Механизм приведен на схеме (Рисунок 7).



Рисунок 7 - Один из путей распада RDX в твердой фазе

В работе [69] был исследован термический распад RDX в вакууме. В продуктах распада при температурах ниже и выше точки плавления при помощи массспектроскопии были обнаружены два нестабильных фрагмента 146 и 74 а.е.м. Исследователями было предположено, что в результате термолиза происходит сокращение цикла RDX до 1,3-динитро-1,3-диазетидина. Но эта гипотеза не подтвердилась.

В работе [130] был впервые подробно изучен термический распад RDX в изотермических условиях при температурах превышающих температуру плавления. Скорость реакции была одинаковой в присутствии воздуха, азота или водорода, при этом давление в системах было разным (вплоть до атмосферного), но не таким большим, чтобы привести к взрывному разложению. Полученная энергия активации распада чистого RDX составила 198,9 кДж моль<sup>-1</sup> (47,5 ккал моль<sup>-1</sup>). Более поздние работы по определению энергии активации распада RDX показали, что Еа в твердой, жидкой и газовой фазе составляет 173,8-217,8 кДж моль<sup>-1</sup> (41,5-52,0 ккал моль<sup>-1</sup>), 158,3-201,8 кДж моль<sup>-1</sup> (37,8-48,2 5 ккал моль<sup>-1</sup>), в газовой фазе 125,6-169,2 кДж моль<sup>-1</sup> (30,0-40,4 ккал моль<sup>-1</sup>), соответственно. Как видно из представленных данных в количественном значении наблюдается значительный разброс, который обусловлен несовершенством используемых методик [29].

В работе [130] было обнаружено, что состав продуктов разложения слабо зависит от температуры распада. В конденсированных продуктах распада были обнаружены вода и формальдегид, а в газообразных - оксид азота (II) (NO), оксид азота (I) (N<sub>2</sub>O), азот (N<sub>2</sub>), угарный и углекислый газы, а также водород, в следовых количествах [130]. Такой состав продуктов распада аналогичен продуктам, образующимся в реакциях газофазного термического разложения моно- и полинитроалифатических соединений [68].

В более поздней работе [65] были исследованы изменения концентраций продуктов распада во времени. Качественный анализ продуктов распада проводился при помощи метода ИК-спектроскопии. В неизотермических условиях на начальных стадиях распада вблизи точки плавления гексогена CH<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>O являются значимыми продуктами распада. При температурах превышающих точку плавления более значимыми продуктами становятся HCN и NO<sub>2</sub>.

Анализ продуктов распада конденсированного RDX, проведенный в работе [70] показал присутствие долевых количеств NO<sub>2</sub>. В работе [65] было обнаружено, что

основным исходным газообразным продуктом неизотермического распада RDX является оксид азота (IV) (NO<sub>2</sub>). Однако содержание NO<sub>2</sub> быстро уменьшается из-за вторичных реакций, протекающих, например, с образованием оксида азота (II) (NO). Экстраполяция концентрации NO на начало разложения показала, что его концентрация изначально или равна нулю, или близка к нулю [65], хотя в продуктах распада он содержится в значительном количестве [65, 130]. В работе [65] выдвинуто предположение о существовании обратной связи между образованием оксида азота (II) (NO) и исчезновением NO<sub>2</sub>.

В работе [130], в качестве начальной стадии распада RDX при температурах выше температуры плавления, предположен переход нитрогруппы от атома азота к соседнему атому углерода. Радикал, который останется после прямого отщепления CH<sub>2</sub>O, может дать как азот, так и оксид азота, или соседняя метиленовая группа может быть окислена до формальдегида остатком –NNO на конце цепи, а это может привести к отщеплению азота.

В работе [65] в продуктах распада RDX, несмотря на маленький жизненный цикл, была обнаружена HONO. Авторами работы было предположено, что разрыв связи С-Н является одной из важных стадий в разложении RDX. Авторы отмечают, что HONO может присутствовать в продуктах распада не только по этой причине.

В работе [65] на основании анализа продуктов распада RDX и обнаружения в них NO<sub>2</sub>, HONO, HCN было предположено, что в газовой фазе на начальных стадиях термического распада RDX при высоких температурах преобладает разрыв связи N-NO<sub>2</sub>. Т.к. при распаде RDX в конденсированной фазе важными начальными продуктами распада являются CH<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>O то в конденсированной фазе и при более низких температурах связи N-N сохраняются лучше, и поэтому вероятность разрыва связи C-N выше [64, 65]. Масс-спектрометрические исследования также показали возможность разрыва связи C-N в газовой фазе [71]. Однако, теоретические расчёты, проведенные в работе [72], показали, что разрыв связи C-N энергетически менее выгоден, чем разрыв связи N-N.

В работе [64] есть данные, что первичный распад RDX в конденсированной фазе протекает по первому порядку, а скорость разложения в порошке и растворе имеет схожие значения при одинаковой температуре. На основании продуктов распада и анализа кинетических данных выдвинуто предположение, что распад RDX начинается с

разрыва связи N-NO<sub>2</sub>. Авторы работы [64] считают, что данная гипотеза применима также и к HMX.

Газовая фаза наиболее удобна для исследования термического распада вторичных нитраминов, так как в случае эффективного подавления вторичных реакций между продуктами распада, можно получить наиболее полное представление о протекании первичных реакций распада [64]. Примером такой работы стала работа [71]. В ней для определения деталей механизма термического разложения в условиях, имитирующих термическое разложение, тонкие пленки RDX подвергали кратковременному пиролизу, облучая импульсами СО2-лазера. Было установлено, что на первом этапе образуется N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который является димером NO<sub>2</sub>. Этот факт показывает, что образование данных димеров происходит путем присоединения радикалов NO<sub>2</sub> из исходных молекул RDX. Кроме того, при измерении образовавшихся продуктов распада было обнаружено, что в среднем  $1,9\pm0,2$  молекулы RDX расходуются на образование одной молекулы N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Два этих факта говорят о том, что на первой стадии распада каждая молекула RDX теряет один NO<sub>2</sub> радикал, который в газовой фазе непродолжительное время существует в форме мономера, то есть первичной стадией распада RDX в газовой фазе является разрыв связи N-NO<sub>2</sub>. Органический радикал, который образуется после отрыва NO<sub>2</sub>, после многоступенчатых превращений разлагается до N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, HCN, NO, CH<sub>2</sub>O.

При изучении распада вторичных нитраминов особое внимание уделялось НМХ.

В конденсированной фазе, вблизи точки плавления НМХ на начальных стадиях распада были обнаружены в значительных количествах CH<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub>O [65]. Авторы говорят, что в этом случае при термическом распаде НМХ протекают процессы аналогичные RDX и в твердом агрегатном состоянии разрыв связи C-N преобладает над разрывам связи N-N [64, 65].

Как и в случае с RDX существует довольно много гипотез о возможной начальной мономолекулярной стадии термического распада HMX в газовой фазе. Тезисно они приведены в работе [73]:

1. Расширение цикла HMX с последующим выбросом N<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>O;

2. Гетеролитический разрыв связи C-N;

3. Гомолитический разрыв связи C-N;

4. Пятицентровое отщепление HONO;

5. Четырехцентровое отщепление HNO<sub>2</sub>;

6. Деполимеризация октогена до 4 молекул CH<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>;

7. Разрыв связи N-NO<sub>2</sub>.

Расчет, произведенный в работе [73] показал, что ни одна из этих гипотез не может быть достоверно подтверждена. Но Аррениусовские параметры, рассчитанные для начального разрыва связи N-NO<sub>2</sub>, показали, что этот канал преобладает при температуре около 550 К.

Как и в случае с RDX при распаде HMX в газовой фазе синильная кислота является преобладающим исходным газообразным продуктом распада, кроме этого HONO зафиксирован как продукт пиролиза HMX в неизотермических условиях при разных скоростях нагрева [65]. Эти наблюдения говорят о схожих каналах распада RDX и HMX. Так как процессы, протекающие при термическом распаде HMX и RDX схожи, то, исследователи сходятся во мне мнении, что аналогично RDX распад HMX начинается с разрыва связи N-NO<sub>2</sub>.

Авторы работы [65] отмечают, что при низких давлениях происходит значительная сублимация RDX и HMX, что приводит к преобладанию разложения RDX и HMX в газовой фазе, при этом образуются продукты характерные для разрыва связи N-NO<sub>2</sub>. При давлениях выше атмосферного происходит переход от преимущественно газофазных к преимущественно гетерогенным реакциям разложения в конденсированной фазе и наблюдаются продукты характерные для разрыва связи C-N. Вклад гетерогенных реакций усиливается по мере увеличения давления [65].

Энергия активации термического распада НМХ в конденсированной фазе составила 220,7 кДж моль<sup>-1</sup> (52,7 ккал моль<sup>-1</sup>) [130]. Более поздние работы по определению энергии активации распада НМХ показали, что E<sub>a</sub> в твердой, жидкой и газовой фазе составляет 158,7-163,3 кДж моль<sup>-1</sup> (37,9-39 ккал моль<sup>-1</sup>), 214,8-220,7 кДж моль<sup>-1</sup> (51,3-52,7 ккал моль<sup>-1</sup>), 136,1-165,4 кДж моль<sup>-1</sup> (32,5-39,5 ккал моль<sup>-1</sup>), соответственно [64].

Одним из относительно новых и наиболее перспективных ВВ является каркасный илтрамин 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0<sup>5.9</sup>.0<sup>3.11</sup>] додекан или гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20). Впервые данное соединение было получено в 1987 году [74]. Активное исследование его физико-химических свойств началось в конце 80-х годов XX века [75]. CL-20 – это трехмерный каркасный полициклический нитрамин. На данный момент известно 5 полиморфных модификаций
CL-20. Все модификации обладают разную плотность и чувствительность. Наибольший интерес составляет ε-модификация, так как она имеет наибольшую плотность [20, 76].

CL-20 не плавится до разложения, поэтому распад этого соединения изучается в твердом агрегатном состоянии. В ранней работе [75] было определено, что распад CL-20 протекает без автокатализа, однако в более поздних работах это не подтвердилось. Распад CL-20 неоднократно был описан по первому порядку с автокатализом [74, 76]. Причины автокатализа распада CL-20 неясны. В работе [74], авторы предполагают, что ими могут быть: полиморфный переход, химические примеси и размер частиц. Последний фактор представляется наименее реальным. При разложении 1 моля твердого CL-20 в изотермических условиях выделяется 9,61 моль газообразных продуктов, если проводить распад CL-20 в ацетоне, то выделится всего 1,43 моля газообразных продуктов с одного моля исходного вещества. В газообразных продуктах изотермического распада чистого и растворенного в ацетоне CL-20 обнаружен одинаковый качественный состав: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и CO. Некоторые различия наблюдались лишь в количественном соотношении [76]. При высокотемпературном пиролизе основными газообразными продуктами разложения являются NO<sub>2</sub> и NO, в небольших количествах образуются CO, HCN, N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. При распаде в неизотермических условиях при условии остановки нагрева при 270 °C. основными газообразными продуктами распада являются CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> и HCN в следовых количествах наблюдаются NO и CO.

При изучении разложения CL-20 в работе [75] процесс был совмещен со съемкой ИК-спектров. Было обнаружено, что, как и в случае с циклическими нитраминами (RDX и HMX), во время термического разложения полициклического CL-20 протекает множество параллельных реакций. В отличие от двумерных циклических молекул нитрамина (RDX и HMX), где разрыв связи N-NO<sub>2</sub> уменьшает барьер для разрыва каркасной связи C-N, в случае с трехмерным соединением полученное промежуточное соединение со связями C-N может быть стабилизировано за счет образования множественных связей и полимеризации.

В работе [75] было обнаружено, что одним из основных продуктов распада CL-20 является NO. Полученная в работе [75] зависимость соотношения NO/NO<sub>2</sub> от температуры показывает, что количество NO увеличивается при повышении температуры. Авторы связывают это с тем, что при увеличении температуры NO<sub>2</sub>,

который образуется в конденсированной фазе, в большей степени реагирует с радикальными центрами, которые образуются при последовательном распаде каркаса.

В продуктах распада CL-20 обнаружены HCN и CO, которые являются продуктами, обычно образующимися при разложении нитраминов, и могут быть получены разными способами [75]. Кроме них обнаружены соединения, которые содержат связи C=O, C=N и NH [74, 75]. Иногда наблюдалось образование небольшого количества HONO, как результат захвата радикалов водорода нитрогруппой в этих системах [75].

Исследование распада CL-20 в работе [76] выявило, что в ходе этого процесса пять из шести нитрогрупп отщепляются, а в остатке остается одна группа NO<sub>2</sub>, есть аминогруппы и не содержится связей C-H.

В работе [75] установлено, что в общей кинетике распада CL-20 преобладает разрыв связи N-NO<sub>2</sub>. Из-за большого количества выделяемого NO<sub>2</sub> и полученных общих кинетических констант скорости распада в изотермических условиях предположено, что разрыв N-NO<sub>2</sub> является основной стадией разложения CL-20 на начальных этапах [74, 75], при этом большая часть NO<sub>2</sub> высвобождается в газовую фазу [75].

В работе [64] было отмечено, что из-за разных условий проведения эксперимента в механизме термического распада нитраминов могут наблюдаться реальные различия. Авторы отмечают, что при высокой температуре и высоких темпах нагрева реакции проходят по мономолекулярному механизму, а при низких по бимолекулярному механизму, с участием первичных продуктов разложения.

Однако, разрыв связи N-N у вторичных нитраминов настолько быстрый процесс, что в этом классе веществ не наблюдалось процессов, которые протекают быстрее. В ряду алифатических нитраминов энергия активации составляет около 159-168 кДж моль<sup>-1</sup> (38-40 ккал моль<sup>-1</sup>). Это значение варьируется в постоянном интервале и незначительно меняется. Это говорит о том, что механизм распада у разных представителей этого класса одинаковый, несмотря на то что они находятся в разных агрегатных состояниях. Большая часть исследователей сходится во мнении, что распад вторичных нитраминов начинается с разрыва связи N-NO<sub>2</sub> [29].

Горение циклических нитраминов стало предметом интенсивных исследований с 70-х годов прошлого века. Первичные исследования показали, что N-нитро соединения горят в 2-4 раза быстрее, чем C-нитросоединения. Позднее это было объяснено образованием N<sub>2</sub>O при горении N-нитро соединений, вместо NO<sub>2</sub>, который образуется при горении C-нитросоединений [63]. В ранних работах установлено, что при сжигании образцов в трубках диаметром 6 мм и плотностью заряда 1,66 г см<sup>3</sup> скорости горения RDX и HMX лежат близко друг к другу [63] и при 10 МПа составляют 17,8 мм с<sup>-1</sup> и 18,1 мм с<sup>-1</sup>, соответственно. Показатель горения в интервале 0,1-102 МПа для RDX равен 0,825, а для HMX в интервале 0,3-40,1 МПа - 0,887 [28]. Более полный анализ экспериментальных данных по горению HMX, который включает в себя данные зарубежных научных групп, был проведен в работе [34]. Было установлено, что при давлениях 13-15 МПа на зависимости скорости горения от давления наблюдается излом. Показатель горения в интервале 0,2-10 МПа составляет 0,77-0,85, а выше 10 МПа 0,9-1,1.

Довольно длительное время ученые расходились во мнении о нижнем пределе давления, при котором начинается стабильное горение НМХ. Точка в этом вопросе была поставлена в работе [34], где было установлено, что НМХ без каких-либо примесей или добавок начинает устойчиво гореть при давлении 0,1 МПа. В случае, если в веществе присутствуют примеси даже в следовых количествах, то НМХ может гореть и при давлениях ниже атмосферного. Например, при получении НМХ стандартным побочным продуктом является RDX. Если недостаточно очищенный НМХ поместить в заряд, то туда попадет и примесный RDX в количестве до 5% от общей массы. В таком случае горение начинается уже с 0,05 МПа. Или если добавить к НМХ 3,5% органического углеводородного флегматизатора, то вещество устойчиво горит с 0,025 МПа [34].

Октоген, как и CL-20, имеет полиморфные формы (α, β, γ, δ). β-HMX является наиболее стабильной и высокоплотной формой (1,9 г см<sup>-3</sup>) [63].

В ранних работах, направленных на исследование механизма горения RDX и HMX каких-либо однозначных закономерностей выявлено не было. В монографии [63] собраны разобщенные данные разных научных школ, но привести их к общему знаменателю у автора не получилось, так как вопрос горения изучен недостаточно полно. Например, нет понимания, по какому механизму горят RDX и HMX. На момент публикации, несмотря на достаточно хорошую освещенность основных закономерностей термического распада, закономерности горения изучены значительно хуже. Например, в монографии нет примеров опытов, направленных на изучение температурной структуры пламён RDX и HMX.

Анализ закономерностей горения разных циклических нитраминов, проведенный

в работе [28] показал, что определяющая роль процессов, протекающих при горении, принадлежит процессам термического распада. В работе была обнаружена прямая зависимость между увеличением константы скорости термического распада и скоростью горения. Так как распад исходной молекулы нитрамина протекает в конденсированной фазе и, если нитрамин испаряется в близлежащей зоне пламени, то определяющий вклад в скорость горения в этих зонах вносит тепловыделение.

Однако, однозначности в понимании механизма горения НМХ не достигнуто. Разные научные школы предлагают разные подходы к протеканию этого процесса, в частности к вкладу реакций, протекающих в к-фазе в ход процесса при высоких и низких давлениях. В более ранних работах выдвигались предположения, что большая часть НМХ разлагается в газовой фазе, в более поздних работах утверждается, что при атмосферном давлении 57% НМХ разлагается в конденсированной фазе, но при повышении давления до 9 МПа происходит полный переход на газофазную модель. Кроме исследований, описанных выше, в работе [34] приведены еще несколько работ и все выводы из них противоречат друг другу, что усложняет понимание механизма горения НМХ.

При исследовании механизма горения НМХ в широком интервале давлений и начальных температур авторы приходят к выводу, что механизм горения НМХ определяется реакциями в конденсированной фазе с кинетическими параметрами, соответствующими начальной стадии разложения НМХ. Термопарные исследования показали, что тепловыделения из к-фазы достаточно, чтобы полностью обеспечить прогрев до температуры поверхности, а теплоприход из газовой фазы в интервале давлений 1-10 МПа расходуется только на испарение неразложившегося НМХ, что не влияет на скорость горения [34].

В результате горения HMX и RDX образуются только газообразные продукты, тогда как при горении CL-20 кроме газов образуется конденсированные продукты [74, 75, 76].

# 1.5 О взаимосвязи физико-химических параметров и термической стабильности веществ

В работах [28,33,34,35,36,77] были предприняты попытки исследовать взаимосвязь структура-свойство для ряда циклических нитраминов. Как было сказано

40

выше распад вторичных нитраминов начинается с разрыва связи N-NO<sub>2</sub> [29]. В таком случае логично было бы предположить, что энергия активации распада коррелирует с длиной связи N-NO<sub>2</sub>. Но ранние исследования [28, 77] показали, что эти параметры не взаимосвязаны. Однако гипотеза о связи между  $E_a$  и наиболее слабой связи N-NO<sub>2</sub> в циклических нитраминах нашла свое подтверждение в более поздней работе [35], в которой было установлено, что энергия активации распада вещества в инертном растворителе падает с увеличением длины связи N-NO<sub>2</sub>. Позднее в работе [36] также была получена схожая зависимость для циклических нитраминов.

Кроме зависимости энергии активации от самой слабой связи N-NO<sub>2</sub> в работе [35] года было обнаружено, что с увеличением длины связи N-NO<sub>2</sub> предэкспоненциальный множитель растёт.

В 2003 году при подробном исследовании ряда циклических нитраминов (DMNA, RDX, HMX, CL-20 и др.), проведенном в работе [28], впервые была обнаружена связь между константой скорости распада нитраминов при 240°C в жидкой или газовой фазе и длиной наиболее слабой связи N-NO<sub>2</sub>, полученной экспериментально при помощи рентгеноструктурного анализа. Немного позже, в 2007 году в независимой работе [34], также была обнаружена корреляция между длиной связи N-NO<sub>2</sub> и константой скорости распада при 200°C шестичленных гетероциклов в инертном растворителе (RDX, TNDA, keto-RDX И др.). Позже в работе [78] зависимость константы скорости распада при  $180^{\circ}$ C от длины связи N-NO<sub>2</sub> была получена для каркасных гетероциклов (включая CL-20 и аналогичные по структуре молекулы, в которых N-NO<sub>2</sub> группа заменена на кислород). Также зависимость константы скорости распада от длины связи N-NO<sub>2</sub> была обнаружена в работах [36, 124]. В работе [124] была предложена общая зависимость, в которой объединены молекулы циклических, каркасных нитраминов и гибридных молекул, содержащих в себе азациклический нитрамин.

Хорошо известно, что при термическом разложении нитраминов разрыв связи N-NO<sub>2</sub> или отщепление HNO<sub>2</sub> обычно конкурируют друг с другом. Это зависит от их структурных особенностей [64, 73]. Вероятно, эта тенденция сохраняется независимо от химии начального разложения, будь то гомолиз N-NO<sub>2</sub> или потеря HNO<sub>2</sub>.

Подводя итог, можно точно сказать, что существует зависимость между самой слабой связью N-NO<sub>2</sub> и константой скорости распада. Следовательно, если есть корреляция для реально существующих веществ, в которой экспериментально

установлена зависимость константы скорости распада от расчётной длины связи, то эту зависимость можно использовать для предсказания свойств гипотетических структур перспективных энергонасыщенных материалов, содержащих в себе циклический нитраминный фрагмент.

## 2. Методическая часть

## 2.1 Методика исследования кинетики термического разложения в неизотермических условиях

Чтобы охарактеризовать физико-химические свойства веществ в неизотермических условиях используется дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Исследования этими методами проводились на микрокалориметре Mettler Toledo DSC 822e. Он позволяет с высокой точностью охарактеризовать небольшие количества исследуемых веществ.

Прибор Mettler Toledo DSC 822е состоит из теплового блока и электронного блоков. Обработка полученных результатов производится при помощи специального компьютерного обеспечения.

Тепловой блок предназначен для нагревания образцов с заданной скоростью. Внутри теплового блока находится нагреватель, на который устанавливаются завальцованный эталонный колпачок и завальцованный колпачок с исследуемым образцом. Для измерения разницы между тепловыми потоками у эталонного колпачка и колпачка с исследуемым веществом используется высокочувствительный керамический датчик. Он вырабатывает сигнал ΔT, пропорциональный тепловому эффекту физического перехода или химической реакции в исследуемом образце – Рисунок 8.



Рисунок 8 - Схема теплового блока микрокалориметра

# 2.2 Методика исследования кинетики термического разложения в изотермических условиях

Исследование кинетики термического разложения в изотермических условиях проводилось манометрическим методом с использованием стеклянного компенсационного манометра типа "Бурдон" (Рисунок 9).

Его устройство позволяет фиксировать изменение давления в реакционном сосуде по отклонению стрелки стеклянной серповидной мембраны (3), помещенной в компенсационную колбу (2). Внутренний объем мембраны соединен с реакционным сосудом (5), а противоположная часть устроена в виде тонкой капиллярной стрелки (1). Увеличение давления внутри реакционного сосуда приводит к деформации стенок мембраны и отклонению от нулевого положения. При проведении замера в компенсационный объем подается воздух до тех пор, пока стрелка не вернется в нулевое положение, после чего давление в компенсационном объеме фиксируется по манометру.



Рисунок 9 - Схема стеклянного компенсационного манометра Бурдона

Рисунок 9. Схема стеклянного компенсационного манометра Бурдона: 1 – стрелка мембраны; 2 – компенсационный объем; 3 – полая серповидная мембрана; 4 – горизонтальный отвод; 5 – реакционный сосуд; 6 – загрузочный отвод.

Для подготовки опыта использовалась вакуумная установка, позволяющая проводить вакуумирование реакционного сосуда с веществом до остаточного давления 0,01 мм рт. ст. с помощью вакуумного насоса. Установка обеспечивает выполнение двух задач: 1) эвакуация реакционного сосуда и компенсационного объёма манометра (8) от воздуха и удаление легко летучих примесей из исследуемого вещества; 2) измерение свободного объёма реакционного сосуда, для чего установка имеет специальный стеклянный шарик (6) заранее известного объёма с двумя кранами.



Рисунок 10 - Схема вакуумной установки, используемой для подготовки манометрического опыта.

Рисунок 10. Схема вакуумной установки, используемой для подготовки манометрического опыта:1 – форвакуумный баллон; 2 – паромасляный диффузионный насос; 3 – вакуумная термопара; 4 – U-образный манометр; 5 – кран-воздушник; 6 – шарик известного объема; 7 – криоловушка; 8 – манометр Бурдона.

После "снаряжения" манометра Бурдона проводился кинетический опыт в изотермических условиях. Образцы (10 - 15 мг в зависимости от эксперимента) загружался в стеклянный манометр объемом 11-15 см<sup>3</sup>. Устройство вакуумировалось до 2 мм рт. столба затем запаивалось и погружалось в термостат со сплавом Розе. Температура в термостате поддерживалась с точностью до ± 1°C. Давление газов,

выделяющихся в экспериментах (точность измерения давления ± 2 мм.рт.ст), пересчитывалось в объем газов при нормальных условиях и определялась скорость выделения газов. Константы скорости распада были рассчитаны с использованием кинетической модели реакции первого порядка:

$$V = V_{\infty} \bullet (1 - \exp(-k_1 \bullet t)) \tag{1}$$

В случае сложного характера процесса разложения для расчета констант скорости использовали кинетическую модель реакции первого порядка с самоускорением:

$$V = \frac{V_{\infty} \bullet k_1 \bullet \exp((k_1 + k_2 V_{\infty}) \bullet t - k_1 V_{\infty})}{k_2 V_{\infty} + k_1 \bullet (\exp((k_1 + k_2 V_{\infty}) \bullet t))}$$
(2)

Где  $V_\infty$  - максимальный объем выделяющихся газов на грамм образца

k<sub>1</sub> - константа скорости первого порядка некаталитической стадии

k<sub>2</sub> - константа скорости псевдопервого порядка каталитической стадии

Точность определения этим методом составляет ±7-8 кДж/моль для энергии активации и для logA ±0.8-1.0.

## 2.3 Методика изготовления зарядов

Для повышения плотности зарядов из твердого вещества готовят методом глухого прессования навески 0.1 – 0.15 г в прозрачные трубки из плексигласа или поликарбоната внутренним диаметром 4 мм, наружным 8 мм, высота 25 мм. Прессование проводилось в гидравлическом прессе с защитой при давлении ~ 200 МПа [79]. Точность определения плотности заряда составляет ±5-7%.

#### 2.4 Методика измерения скорости горения

Эксперименты по определению скорости горения в стационарных условиях при избыточных проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1,5 литра (Рисунок 11). Давление создавалось путем заполнения бомбы азотом. Воспламенение производилось нихромовой витой спиралью. Изменение положения фронта горения фиксировалось с помощью цифровой камеры Casio Exilim Pro EX-F1. Давление в БПД-400 контролировалось по манометру.

Полученные кадры видеозаписи обмерялись с помощью специального программного обеспечения с целью получения X(t) диаграммы. Скорости горения получали дифференцированием диаграмм X(t) методом конечных разностей. Точность определения скорости горения составляет ±5%.



Рисунок 11 - Схема экспериментальной установки для исследования горения в стационарных условиях при избыточных давлениях

Рисунок 11. Схема экспериментальной установки для исследования горения в стационарных условиях при избыточных давлениях: 1–БПД-400; 2-цифровая камера; 3-цифровой осциллограф; 4-компьютер; 5-датчик давления; 6-заряд; 7-манометр [79].

## 2.5 Методика исследования распределения температуры в волне горения

Заряд в специальной оправке устанавливался на диэлектрический столик. Выводы термопар припаивались к клеммам, провода от которых были выедены через крышку бомбы.

Распределение температуры в волне горения измеряли с помощью микротермопар,

которые изготавливались сваркой проволок состава вольфрам-рений (5%) и вольфрамрений (20%) диаметром 25 мкм с последующей прокаткой на валках до толщины 5-7 мкм. Сигнал от термопары подавался на цифровой осциллограф PICO ADC-216, подключенный к компьютеру. Для изготовления зарядов использовались поликарбонатные трубки с внутренним диаметром 4 мм. П-образные ленточные термопары запрессовывались в исследуемый образец по схеме, представленной на рисунке (Рисунок 12). Заряды воспламенялись плоской витой нихромовой спиралью.



Рисунок 12 - Установка термопары в заряд вещества.

Возникающая в спае термопары ЭДС фиксировалась цифровым осциллографом PICO ADC-212, подключенным к выводам термопары. Показания термопары с осциллографа немедленно поступали в компьютер. Процесс горения фиксировался также, как и в опытах по исследованию горения в стационарных условиях. Схема экспериментальной установки представлена на Рисунок 11 [79]. Точность определения горения экспериментального температуры В волне составляет ± 20-25 градусов.

## 3. Экспериментальная часть

# 3.1 Моноциклические и гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и тетразола

В работе были исследованы два моноциклических представителя семейства пиразолов – изомерные 1,3-динитропиразол (1,3-DNP) и 1,4-динитропиразол (1,4-DNP). Также был исследован ряд мостиковых гибридных гетероциклических соединений, состоящих из пиразольного и тетразольного фрагментов: 1-(1-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (1-NPT), 1-(4-нитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (4-NPT), 1-(1,4-динитро-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (DNPT), 1-(4-нитро-1-амино-1H-пиразол-3-ил)-1H-тетразол (NAPT) и 5-(3-нитро-1H-пиразол-5-ил)-1H-тетразол (5-NPT).

Все изученные вещества были синтезированы в лаборатории Института органической химии им. Н.Д. Зелинского. 1,3-DNP и 1,4-DNP были хроматографически чистыми и получены по методикам, описанным в работе [12]. Производные тетразола были также хроматографически чистыми, что было подтверждено при помощи масс спектрометрии <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>14</sup>N ЯМР и элементного анализа. 1-NPT, DNPT были получены по методикам [13]; NAPT, 5-NPT, 4-NPT получены по методикам [14].

#### 3.1.1 Моноциклические представители ряда нитропиразолов

В данной работе были изучены 2 простейших изомерных динитропиразола: 1,3-динитропиразол (1,3-DNP) и 1,4-динитропиразол (1,3-DNP). Молярная масса обоих веществ составляет 158 г моль<sup>-1</sup>.

#### 3.1.1.1 Исследование закономерностей термического распада

Исследование разложения всех веществ проводилось на микрокалориметре DTAS – 3000. Масса навесок варьировалась от 0,5 мг до 20 мг. Исследование проводилось на разных скоростях нагрева - 2, 4, 8, 10, 16, 32 град мин<sup>-1</sup>. Образцы нагревались до 400°C. Характерные кривые ДСК и ТГА 1,4-DNP и 1,3-DNP приведены на графиках (Рисунок 13 и Рисунок 14), соответственно.

Физико-химические свойства исследованных соединений приведены в таблице (Таблица 1).

Таблица 1 - Физико-химические свойства исследованных пиразолов и (пиразолил)тетразолов.

Соединение (шифр)	T <sub>m</sub> , ⁰C	Плотность, г см <sup>-3</sup>	Δ <i>H<sup>o</sup>f</i> , кДж моль <sup>-1</sup> , (ккал моль <sup>-1</sup> )	Скорость детонации, км с <sup>-1</sup>	Давление детонации, ГПа <sup>а</sup>	Т <sub>f</sub> , К (10 МПа) <sup>b</sup>
<b>1,3-DNP</b> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )	67 [12]	1.768	180	8.48	30.5	3486
<b>1,4-DNP</b> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )	54 [12]	1.679	176.6 [41] (42,2 [41])	8.17	27.6	3477
<b>1-NPT</b> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )	143-144	1.668 [13]	571±8,4 (136.5±2.0 [80])	8.25	27.6	2825
$\begin{array}{c} \textbf{DNPT} \\ (C_4H_2N_8O_4) \end{array}$	> 150	1.751*	611** (146.2±4.9**)	8.60	32.6	3523
NAPT (C4H4N8O2)	142-144	1.605 [14]	606±8 (144.8±1.9 [80])	8.14	25.9	2704
<b>4-NPT</b> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )	>210	1.770*	457±6,7 (109.3±1.6[80])	8.43	30.2	2580
<b>5-NPT</b> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )	233-235	1.729*	414** (98,9**)	8.32	28.0	2475
RDX	204.1 [81]	1.816 [82]	70.3 [82] (16.8)	8.75 [82] (1.76 г см <sup>-3</sup> )	35.2	3315

\* – данные газ-пикнометра, 298 К; \*\* - оценка. (См. Раздел 4. Обсуждение результатов)

 $^{\rm a}$  - Параметры детонации были рассчитаны с использованием компьютерной программы "Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems".

<sup>b</sup> – Расчет с использованием компьютерной программы "REAL"

С увеличением скорости нагрева величина эндопиков не изменяется, температура разложения лежит в интервале 177 - 217°С и 188 - 228 °С для 1,4-DNP и 1,3-DNP, соответственно. Подробные значения см. в таблице (Таблица 2).

Таблица 2 - Данные ДСК-анализа 1,4-DNP и 1,3-DNP (масса навески 1÷20 мг)

Скорость	1,4-DNP		1,3-DNP	
нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	177.6	0.23	188.6	0.23
4	190.9	0.44	196.8	0.45
8	199.1	0.84	207.6	0.86
16	210.8	1.61	219.0	1.64
32	216.6	3.14	227.8	3.17



Рисунок 13 - Данные ДСК(1) и ТГА (2) 1,4-DNP при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>.



Рисунок 14 - Данные ТГА(2) и ДСК(1) 1,3-DNP при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>.

Опыты по термораспаду 1,4-DNP и 1,3-DNP в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах выше температуры плавления (150-190 °C). При погружении манометра в термостат в первую минуту прогрева давление в манометре достигает 16-37 мм рт. ст. для 1,3-DNP и 30-50 мм рт. ст. для 1,4-DNP в зависимости от начальной температуры. Такое поведение N-нитропиразолов может быть обусловлено их значительной летучестью, либо каталитическим влиянием поверхности реакционного сосуда на реакцию разложения.

Кривые газовыделения 1,3-DNP и 1,4-DNP приведены на графиках (Рисунок 15 и Рисунок 16), соответственно. После извлечения из термостата внутри стеклянного манометра видны светло-коричневые газы.

В ИК-спектрах твердых продуктов распада 1,4-DNP и 1,3-DNP остаются полосы колебаний связей (С-Н) (3166 и 3249), групп С-NO<sub>2</sub> (1308, 1384, 1518, 1552 и 1353, 1382, 1530, 1570 см<sup>-1</sup>), и появляются полосы колебаний связи N-H (3387, 3350 и см<sup>-1</sup>, соответственно). На ИК-спектрах отсутствуют полосы колебаний группы N-NO<sub>2</sub> (1648, 1279 и 1640, 1244 см<sup>-1</sup>, соответственно). Используя ВЭЖХ, сопряженную с масс-спектрометрическим анализом, было обнаружено, что при

разложении 1,4-DNP образование 3,4-DNP (продукта изомеризации 1,4-DNP), происходит в очень незначительных количествах (2%). Основным продуктом распада является нитропиразол (19%), также вместе с ним образуется широкий спектр олигомерных продуктов на основе нитропиразола (79%).





Рисунок 15 - Кривые газовыделения при разложении 1,3-DNP при различных температурах. Точки - эксперимент, линии - описание. Рисунок 16 - Кривые газовыделения при разложении 1,4-DNP при различных температурах. Точки - эксперимент, линии - описание.

Содержание этих продуктов по мере увеличения числа нитропиразольных фрагментом падает. В олигомерных продуктах содержится 15% бис(нитропиразола), а соединения с 14 нитропиразольными циклами обнаруживаются в следовых количествах (0,2%). В случае 1,3-DNP основным продуктом распада является динитропиразол (m/z 158, 77%). Помимо него в продуктах распада были обнаружены нитропиразол (m/z 113, 14%), другой изомер динитропиразола (5%) и незначительное количество (4%) высокомолекулярных продуктов.

#### 3.1.1.2 Исследование закономерностей горения

Исследования горения изомерных 1,4- DNP и 1,3-DNP проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.1 – 10 МПа

в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования для 1,4- DNP 1,5 г см<sup>-3</sup> (90% от максимальной теоретической плотности) и 1,58 г см<sup>-3</sup> (89% от МТП) для 1,3-DNP. В исследованном интервале давлений скорости горения 1,4- DNP и 1,3-DNP оказались очень близкими (Рисунок 17) и слегка превосходящими скорости горения известного нитрамина - октогена.

Если сравнивать закономерности горения N-нитропиразолов по сравнению с их С-замещенным аналогом – 3,4-DNP, то можно обнаружить, что отличия наблюдаются только при низких давлениях, см. Рисунок 17. N-нитропиразолы начинают устойчиво гореть с 0,2 МПа, а их аналог 3,4-DNP (плотность запрессовки 1.67 г см<sup>-3</sup> (0.92 от МТП) начинает гореть при давлении 0,6 МПа.

В работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения 1,4-DNP при давлениях 0.1-1.1 МПа. У обоих изомеров высокотемпературное пламя появляется сразу над поверхностью на расстоянии ~100 мкм. Характерные температурные профили приведены на графике (Рисунок 18).





Рисунок 17 - Сравнение зависимостей скоростей горения изомерных динитропиразолов от давления.

Рисунок 18 - Характерные температурные профили изомеров DNP при 0.7 МПа.

# 3.1.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и тетразола

В данной работе были изучены 5 мостиковых соединений, состоящих из тетразольного и пиразольного фрагментов с заместителями в разных положениях пиразольного кольца: 1-(1-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (1-NPT), 1-(4-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (4-NPT), 1-(1,4-динитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (DNPT), 1-(4-нитро-1-амино-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (NAPT) и 5-(3-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1Н-тетразол (5-NPT), см. таблицу (Таблица 1). Из них 1-NPT, DNPT, 4-NPT, и NAPT содержат N-замещенный тетразольный фрагмент, а 5-NPT содержит С-замещенный тетразол. Последнее вещество добавлено в исследование для сравнения физико-химических свойств С-замещенных пиразолилтетразолов.

Молярная масса 1-NPT, 4-NPT и 5-NPT составляет 181 г моль<sup>-1</sup>, молярная масса DNPT, NAPT составляет 226 и 196 г моль<sup>-1</sup>, соответственно.

Эксперименты проводились по методикам, описанным в разделе 2. Методическая часть.

#### 3.1.2.1 Исследование закономерностей термического распада

#### 1-(1-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (1-NPT)

При скоростях нагрева 2-32°С мин<sup>-1</sup> 1-NPT в герметичных колпачках кроме эндотермического пика плавления, наблюдаемого при 143-144 °С, присутствует один основной экзотермический пик в области 151-186 °С соответственно. Подробные значения приведены в таблице (Таблица 3) (масса навески 0,6-1,0 мг). Разница значений обусловлена различной скоростью нагрева. Характерные кривые ДСК и ТГА представлены на рисунке (см. Рисунок 24). При распаде ТГА фиксирует потерю 23% массы, см. Рисунок 24. Видимо, вещество улетает через отверстия, имеющиеся в колпачке. Последующий нагрев продуктов распада 1-NPT испаряет/разлагает некоторую часть оставшегося вещества. При нагреве вещества свыше 350°С наблюдается небольшое тепловыделение. При завершении опыта при температуре 400°С остаток вещества в колпачке составляет около 50% от исходной массы навески, что говорит об образовании термически стабильного продукта разложения.

Скорость нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	151	0,3
4	158	0,5
8	166	1,0
16	175	2,0
32	186	3,8

Таблица 3 - Данные ДСК-анализа 1-NPT

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах ниже температуры плавления 110-140 °C. Характерные кривые приведены на графике (см. Рисунок 19). Количество газов, выделившихся с 1 моля вещества, составило 1,3 моль, количество продуктов, конденсировавшихся после окончания реакции, составило 4,4% или 0,06 моль моль<sup>-1</sup>.



Рисунок 19 - Кривые газовыделения при Рисунок 20 - Кривые газовыделения при 1-NPT разложении различных разложении 4-NPT при при различных температурах. Точки эксперимент, температурах. Точки эксперимент, -линии – описание. линии – описание

#### 1-(4-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (4-NPT)

При скоростях нагрева 2-32°С мин<sup>-1</sup> 1-NPT в герметичных колпачках плавления вещества перед разложением не зафиксировано, на термограмме присутствует один основной экзотермический пик с предшествующим ему слабым тепловыделением, см. Рисунок 25. Подробные значения указаны в таблице (Таблица 4) (масса навески 0,4-1,3 мг).

Скорость нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	200	0,8
4	202	1,5
8	204	3,0
16	208	6,0
32	213	11,8

Таблица 4 - Данные ДСК-анализа 4-NPT

На кривой ТГА видно, что потеря массы начинается с началом тепловыделения, при этом зафиксирована двухстадийность распада: 18% массы теряется на медленной стадии, и 16% на быстрой. При нагреве продуктов распада 4-NPT до 350°C они улетают/разлагаются практически без выделения тепла. После этого тепловыделение начинает слабо расти. При 400 °C в колпачке остается 40% от массы исходной навески.

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах 170-185°C, см. Рисунок 20. Вещество в интервале температур 110-130°C находится в твердом агрегатном состоянии, и разложение идёт с подплавлением, поэтому распад был описан при помощи уравнений первого порядка с автокатализом. При температуре 140°C можно считать, что вещество сразу становится жидким, поэтому процесс распада описан при помощи уравнения 1 порядка.

Данные изотермической кинетики в расплаве, полученные при проведении опыта в манометре Бурдона при 140 °C, соответствуют данным ДСК, а кинетические параметры реакции самоускорения (k<sub>2</sub>) при распаде NPT в твердом виде также согласуются с данными ДСК, подтверждая вывод, что причиной самоускорения является подплавление вещества.

Количество газов, выделившихся с 1 моля вещества, составило 1,3 моль,

количество продуктов, конденсировавшихся после окончания реакции, составило 4,4% или 0,06 моль моль<sup>-1</sup>.

#### 1-(1,4-динитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (DNPT)

Введение второй нитрогруппы в пиразольный цикл значительно снизило стабильность вещества. При скоростях нагрева 2-32°С мин<sup>-1</sup> основной экзотермический пик, в зависимости от скорости нагрева, варьируется от 130 до 163 °С, подробнее см в таблице (Таблица 5) (масса навески 0,001-2 мг).

Скорость нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	130	0.3
4	138	0.6
8	146	1.1
16	154	2.2
32	163	4.2

	Таблица 5	- Д	[анные Д	<b>І</b> СК-анализа	DNPT
--	-----------	-----	----------	---------------------	------

Согласно данным ТГА (Рисунок 26) потеря массы на стадии разложения составляет 37% от исходной массы образца. Кроме этого, на термограмме зафиксирован небольшой эндотермический пик 101 °C. При последующем нагревании продуктов распада DNPT видны еще 2 стадии разложения, которые достигают своих максимумов около 230 °C и 360 °C. Эти процессы протекают с небольшим тепловыделением, но при этом на ТГА фиксируется практически полная потеря массы. При температуре 400 °C от исходной навески остаётся 7% вещества.

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах ниже температуры плавления (90-120 °C), в твердой фазе. Характерные кривые приведены на графике (Рисунок 21).

Продукты распада даже при 90 °С, представляют собой затвердевший расплав темно-красного цвета. Анализ ацетонитрильной вытяжки продуктов разложения изотермического распада с помощью ВЭЖХ сопряженной с масс-спектрометрией показывает наличие основного продукта разложения с m/z 154.





NAPT

при

различных

Рисунок 22 - Кривые газовыделения при Рисунок 21 - Кривые газовыделения при разложении разложении DNPT при различных температурах. Точки - эксперимент, линии температурах. Точки - эксперимент, линии - описание. – описание.

1-(4-нитро-1-амино-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (NAPT)

Исследование разложения NAPT в неизотермических условиях проводилось аналогично веществам, изученным выше. Масса навесок варьировалась от 0,5 мг до 2,2 мг. Образцы нагревались до 400°С. При скоростях нагрева 2-32°С мин<sup>-1</sup> основной экзотермический пик, в зависимости от скорости нагрева, варьируется от 166 до 201 °С, подробнее см в Таблица 6.

Скорость нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	166	0,3
4	172	0,5
8	181	0,9
16	191	1,8
32	201	3,5

Таблица 6 - Данные ДСК-анализа NAPT

Как видно из графика (Рисунок 27) NAPT плавится перед разложением. При скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup> пик тепловыделения лежит при 184 °С, а ТГА фиксирует потерю 18 % массы. Слабое тепловыделение, наблюдаемое в интервале 250-400 °С, сопровождается потерей массы. Оставшееся после разложения вещество (~ 50 мас.%), скорее всего, представляет собой термостойкий полимер.

Опыты по термическому распаду NAPT в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона. Отношение массы вещества к объему составляло  $10^{-3}$  г см<sup>-3</sup>. Интервал температур при проведении опыта варьировался от 120 до 150 °C. Результаты экспериментов по термическому распаду NAPT в изотермических условиях приведены на Рисунок 22. После завершения опыта конденсировавшихся газов не наблюдалось. Твёрдые продукты распада после манометрического опыта (T=130 °C) представляют собой затвердевший расплав темно-красного цвета. Остаток не растворяется в ацетонитриле, поэтому анализ с помощью ВЭЖХ не удалось провести.

#### 5-(3-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1Н-тетразол (5-NPT)

Исследование разложения NAPT в неизотермических условиях проводилось аналогично веществам, изученным выше. Масса навесок варьировалась от 2,3 мг до 8,2 мг. Образцы нагревались до 400°С. При скоростях нагрева 2-32°С мин<sup>-1</sup> 5-NPT в герметичных колпачках кроме эндотермического пика плавления наблюдается один основной экзотермический пик в области 231-281°С, в зависимости от скорости нагрева. Значения пиков указаны в таблице (Таблица 7). Потеря массы на стадии распада составляет 32%. При нагреве продуктов распада первой стадии происходит слабое тепловыделение при температуре около 370°С.

Скорость нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	231	0,2
4	243	0,4
8	255	0,7
16	270	1,3
32	281	2,5

Таблица 7 - Данные ДСК-анализа 5-NPT

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах ниже температуры плавления 200-230 °C. Кривые газовыделения, представлены на

графике (Рисунок 23). Максимальное количество выделившихся газов составляет 1,53 моль моль<sup>-1</sup>. После завершения опытов, которые проводились при 210 и 220 °C, конденсировалось ~0.2 моля паров 16,3% и 13% газов, соответственно.

Анализ продуктов изотермического распада 5-NPT проводился при помощи ИК-спектроскопии и ВЭЖХ, сопряженной с масс-спектрометрией. На ИК спектре твердых продуктов распада 5-NPT наблюдаются колебания, соответствующие колебаниям нитрогруппы С-NO<sub>2</sub> (1539, 1356 см<sup>-1</sup>), N-NO<sub>2</sub> (1202, 1621 см<sup>-1</sup>), связей (С-Н) (3145 см<sup>-1</sup>).



Рисунок 23 - Кривые газовыделения при разложении 5-NPT при различных температурах. Точки - эксперимент, линии – описание



Рисунок 24 - Данные ТГА(1) и ДСК(2) 1-NPT при скорости нагрева 10 °С мин-1



Рисунок 25 - Данные ТГА и ДСК 4-NPT при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>



Рисунок 26 - Данные ТГА(1) и ДСК(2) DNPT при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>



Рисунок 27 - Данные ТГА(1) и ДСК(2) NAPT при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>

63



Рисунок 28 - Данные ТГА(1) и ДСК(2) 5-NPT при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>

#### 3.1.2.2 Исследование закономерностей горения

#### 1-(1-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (1-NPT)

Исследования горения 1-NPT проводились в интервале давлений 0.1 – 10 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: 1-NPT – 1.59 г см<sup>-3</sup> (95% от максимальной плотности). Полученная зависимость приведена на графике (Рисунок 29). Спрессованные заряды 1-NPT горят при атмосферном давлении красным тусклым пламенем с образованием конденсированных продуктов сгорания.

В изученном интервале вещество горит устойчиво, см. Рисунок 29. Такая скорость горения характерна для быстрогорящих веществ, она значительно превышает скорость горения широкоиспользуемых взрывчатых веществ, таких как RDX и HMX. Исследования распределения температуры в волне горения 1-NPT проводились в диапазоне давлений 0,1 – 1.35 МПа. Полученные температурные профили 1-NPT представлены на графике (Рисунок 31).

#### 1-(4-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (4-NPT)

Исследования горения 4-NPT проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0,013-10,1 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: 4-NPT – 1,6 г см<sup>-3</sup> (91% от МТП). Исследования распределения температуры в волне горения 4-NPT проводились в диапазоне давлений 0,015-0,03 МПа. Полученные температурные профили 4-NPT представлены на графике (см. Рисунок 33).

#### 1-(1,4-динитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (DNPT)

Спрессованные заряды DNPT горят ярким пламенем даже при атмосферном давлении. Высокие скорости горения и плохая прессуемость DNPT приводят к появлению конвективного горения в зарядах диаметром 4 мм. Поэтому, скорость горения DNPT определялась в хорошо спрессованных зарядах в виде тонких пластин. Размер пластин составлял  $10 \times 2 \times 1$  мм, при плотности прессования 1,65 г см<sup>-3</sup> (94% от МТП). Полученная зависимость приведена на графике (см. Рисунок 30). Исследования распределения температуры в волне горения DNPT не проводились, так как скорость горения вещества в тонкой пластине при атмосферном давлении составляет 12,4 мм с<sup>-1</sup>, что превышает максимальный предел скорости горения вещества (15-20 мм с<sup>-1</sup>) для термопарного метода.

#### 1-(4-нитро-1-амино-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (NAPT)

Исследование закономерностей горения NAPT проводились В бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.02 – 10 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: NAPT -1,50 г см<sup>-3</sup> (92% от МТП). Полученная зависимость приведена на графике, см. Рисунок 30. NAPT начинает гореть при давлениях ниже атмосферного. При низких давлениях вещество горит неярко, более яркий свет появляется при давлениях выше 0,2 МПа. Исследования распределения температуры в волне горения NAPT проводились в диапазоне давлений 0,05 – 0,5 МПа. Полученные температурные профили NAPT представлены на графике, см. Рисунок 32.



66 200 DNPT 100 ŇĎ 50 Скорость горения, мм с-1 30 20 10 0.5 0.3 0.. 0.2 ∟ 0.1 0.2 0.3 0.5 2 3 5 10 20 1 Давление, МПа

Рисунок 29 - Сравнение скоростей горения 1-NPT (1) и 1,3-DNP (2)

Рисунок 30 Сравнение скоростей горения 1-NPT (бирюзовые кресты), 4-NPT (розовые закрашенные кружки), NAPT (синие закрашенные кружки), DNPT (желтые закрашенные кружки), 5-NPT (фиолетовые закрашенные кружки) и CL-20 (фиолетовый пунктир) [ 83, 84]

### 5-(3-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1Н-тетразол (5-NPT)

Исследования горения 5-NPT проводились в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 литра в интервале давлений 0.6 – 10 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: 5-NPT – 1,54 г см<sup>-3</sup> (89% от МТП). Полученная зависимость приведена на графике (см. Рисунок 30). Исследования распределения температуры в волне горения 5-NPT проводились в диапазоне давлений 0,2-1,1 МПа. Полученные температурные профили 5-NPT представлены на графике (Рисунок 34).



0.2Температура, К S 0.05 -1 Расстояние, мм

Рисунок 31 - Характерные температурные профили 1-NPT при 0.1-0.6 МПа.



Рисунок 33 - Характерные температурные профили 4-NPT при 0.015 и 0,03 МПа

Рисунок 32 - Характерные температурные профили NAPT при 0.05-0.2 МПа.



Рисунок 34 - Характерные температурные профили 5-NPT при 0.2-1.1 МПа.

# 3.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе фуразана и циклических нитраминов

В этой работе были исследованы: 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидрго-6Hфуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX) и 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано [3,4c][3,4-h] декалин (FTNAD). Известные физико-химические свойства исследованных соединений приведены в таблице (Таблица 8). Молярная масса FRDX и FTNAD составляет 276 г моль<sup>-1</sup> и 406 г моль<sup>-1</sup>, соответственно.

Таблица 8 - Физико-химические свойства исследованных гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента

Соединение (шифр)	Tm, °C	Плотность, г см <sup>-3</sup>	$\Delta H^{o}{}_{f},$ кДж моль $^{-1}$ (ккал моль $^{-1}$ )	Скорость детонации, км с <sup>-1</sup>	Давление детонации, ГПа	T <sub>f</sub> , K <sup>a</sup> (10 МПа)
FRDX (C4H4N8O7)	-	1,892 [85]	435.14 (104[85])	9,17* [86] 9,135**	40,6* [86] 40,27**	3718
$\begin{array}{c} FTNAD \\ (C_6H_2N_{12}O_{10}) \end{array}$	-	>1,987 [87]	782 (185* [87])	9,43*[87] 9,27**	43,92**	3870
$\begin{array}{c} \textbf{RDX} \\ (C_3H_6N_6O_6) \end{array}$	204,1 [81]	1,816 [82]	70,3 [82] (16.8)	8,75 (1,76 г см <sup>-3</sup> ) [82]	35.2	3315

\* - расчётные данные;

\*\* - Параметры детонации были рассчитаны с использованием компьютерной программы "Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems".

<sup>а</sup> - Величина адиабатической температуры пламени была рассчитана с использованием компьютерной программы "REAL"

Все изученные вещества были синтезированы в лаборатории Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, были хроматографически чистыми и получены по методикам, описанным в работах [85, 88].

#### 3.2.1 Исследование закономерностей термического распада гибридных

соединений, состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента

4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидрго-6Н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX)

Исследование разложения FRDX в неизотермических условиях проводилось по аналогичным методикам. Образцы FRDX нагревались до 400°C, масса навесок варьировалась от 0,3 мг до 2,2 мг. При скоростях нагрева 2-32°C мин<sup>-1</sup> в герметичных колпачках не наблюдается эндотермического пика, говорящего о предварительном плавлении, зато хорошо виден один основной экзотермический пик, который в зависимости от скорости нагрева лежит в области 150-190°C (Таблица 9, Рисунок 35). Потеря массы на стадии распада составляет 67%. Как видно из области, которая лежит после пика разложения, при дальнейшем нагреве продуктов распада происходит практически полная потеря массы.

Таблица 9 - Данные ДСК анализа FRDX

Скорость нагрева, град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> , °C	$k \cdot 10^2$ , c <sup>-1</sup>
2	153	0,40
4	161	0,79
8	167	1,53
16	171	3,00
32	178	5,83

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах 110-130 °C. Кривые газовыделения, представлены на рисунке (Рисунок 37).

Максимальное количество выделившихся газов при 120°C составляет 520 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> 6,4 моль моль<sup>-1</sup>. При охлаждении конденсируется около 1 моля газов. При периодическом извлечении реакционного сосуда во время протекания процесса распада на первых этапах распада наблюдалось постепенное изменение цвета вещества (появлялся коричневый оттенок), которое сопровождалось подплавлением. При извлечении манометра из термостата по окончании опыта, кроме бурых газов распределенных по всему объему манометра Бурдона, на дне сосуда видна прозрачная желтоватая жидкость, которая затвердевает при охлаждении.



Рисунок 35 - Кривые ДСК и ТГА соединения FRDX при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>



Рисунок 36 - Кривые ДСК и ТГА соединения FTNAD при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>

## 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано [3,4-с][3,4-h] декалин (FTNAD)

Исследование разложения FTNAD в неизотермических условиях проводилось аналогично. Образцы FRDX нагревались до 400°C, масса навесок варьировалась от 0,5 мг до 3,8 мг. Разложение FTNAD в условиях ДСК протекает необычно. Начало тепловыделения начинается уже при 80 °C (10 °C мин<sup>-1</sup>), достигая локального максимума при 104 °C, затем наблюдается резкий пик тепловыделения при 124,5 °C, (Рисунок 36, Таблица 10). Согласно термогравиметрическому анализу, разложение

FTNAD в данном интервале сильного тепловыделения приводит к потере 52% массы образца, примерно 26% теряется на каждой стадии. Дальнейшая потеря массы происходит без заметного тепловыделения, остаток составляет около 25% от начальной массы образца при 250 ° C.

Скорость нагрева град мин <sup>-1</sup>	Т <sub>тах пик1</sub> , ⁰С	k <sub>пик1</sub> ·10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup>	Т <sub>тах пик2</sub> , °С	$k_{\text{пик2}} \cdot 10^2, c^{-1}$
2	93	0,40	120	0,497
4	100	0,77	122	0,98
8	105	1,51	125	1,94
16	112	2,90	129	3,80
32	116	5,68	135	7,38

Таблица 10 - Данные ДСК анализа FTNAD





Рисунок 37 - Кривая газовыделения при Рисунок 38 - Кривая газовыделения при разложении FRDX при различных разложении FTNAD при различных температурах. Точки - эксперимент, линии – описание – описание.

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и только при температуре 80 °C. Кривая газовыделения, представлена на графике (Рисунок 38).

Конечный объем выделившихся газов составляет 200 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> (3.6 моль моль<sup>-1</sup>). При охлаждении конденсируется около 0.6 моля газов. При извлечении манометра по окончании опыта на дне сосуда находится прозрачная желтоватая жидкость, которая со временем затвердевает. В сосуде присутствуют газы бурого цвета.

## 3.2.2 Исследование закономерностей горения гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента

## 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидро-6Н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX)

Исследование закономерностей горения FRDX проводились в интервале давлений 0.1 –7.1 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: FRDX– 1.67 г см<sup>-3</sup> (88% от МТП).



Рисунок 39 - Сравнение скоростей горения FRDX (зеленые закрашенные треугольники), FTNAD (красные закрашенные кружки) и RDX [89] (черный пунктир)


Рисунок 40 - Характерные температурные профили FTNAD при 0.1-0.4 МПа.

Рисунок 41 - Характерные температурные профили FRDX при 0.1-0.6 МПа.

0.1

0.8

1.0

Полученная зависимость приведена на графике (Рисунок 39). В изученном интервале вещество устойчиво горит до 5,1 МПа, см. Рисунок 39. При более высоких давлениях (например, 7,1 МПа) наблюдается воспламенение вещества по всему объёму заряда. Исследования распределения температуры в волне горения FRDX проводились в диапазоне давлений 0,1 – 0,6 МПа. Полученные температурные профили FRDX представлены на графике (Рисунок 41). Как видно из полученных профилей, газовая фаза имеет двухпламенную структуру.

## 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано [3,4-с][3,4-h] декалин (FTNAD)

Исследование закономерностей горения FTNAD проводились в интервале давлений 0.1 – 10.1 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: FTNAD – 1.82 г см<sup>-3</sup> (91% от МТП). Полученная зависимость приведена на графике (Рисунок 39). Из него видно, что закономерности горения на разных участках подчиняются разным законам.

Исследования распределения температуры в волне горения FTNAD проводились в диапазоне давлений 0,1 – 0,4 МПа. Полученные температурные профили FTNAD представлены на графике (Рисунок 40). Как видно из полученных профилей, газовая фаза имеет двухпламенную структуру.

# 3.3 Гибридные гетероциклические соединения на основе тетразола и циклических нитраминов

В этой работе был исследован: 4,6-динитро-4,5,6,7-тетрагидротетразоло[1,5-а] [1,3,5]триазин (TRDX). Известные физико-химические свойства исследованного соединения приведены в таблице (Таблица 11). Изученное соединение было синтезировано в лаборатории Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, было хроматографически чистым и получено по методике, описанной в работе [90].

Таблица 11 - Физико-химические свойства исследованных гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента

Соединение (шифр)	Tm, °C	Плотность, г см <sup>-3</sup>	Δ <i>H<sup>o</sup>f</i> , кДж моль <sup>-1</sup> (ккал моль <sup>-1</sup> )	Скорость детонации, км с <sup>-1</sup>	Давление детонации, ГПа**	T <sub>f</sub> , K <sup>a</sup> (10 МПа)
TRDX (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )	-	1.815*[91]	498* (119) [91]	8,73* [91] (d=1.815)	33,97	3419
RDX (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	204,1 [81]	1,816 [82]	70,3 [82] (16.8)	8750 (1,76 г см <sup>-3</sup> ) [82]	35.2	3315

\*-данные приведены для структурного изомера TRDX – TRDX-iso (или DNTzTr) – 5,8-динитро-5,6,7,8-тетрагидротетразоло[1,5-b][1,2,4]триазина

\*\* - Параметры детонации были рассчитаны с использованием компьютерной программы "Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems".

<sup>а</sup> - Величина адиабатической температуры пламени была рассчитана с использованием компьютерной программы "REAL"

#### 3.3.1 Исследование закономерностей термического распада гибридных

## соединений, состоящих из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента

Исследование разложения TRDX в неизотермических условиях проводилось аналогично веществам, изученным выше. Масса навесок варьировалась от 1,0 мг до 2,0 мг. Образцы нагревались до 400°C. При скоростях нагрева 2-32°C мин<sup>-1</sup> в герметичных колпачках распад TRDX протекает в две стадии: один пик тепловыделения наблюдается в области 156-174 °C, а второй пик в области 220-250 °C (Таблица 12). Потеря 60% массы происходит во время первого пика тепловыделения.

Скорость нагрева град мин <sup>-1</sup>	T <sub>max peak1</sub> , °C	$k_{\text{пик2}} \cdot 10^2,  \text{c}^{-1}$	T <sub>max peak2</sub> , °C	$k_{\text{пик2}} \cdot 10^2,  \text{c}^{-1}$
2	156	0,48	-	-
4	159	0,96	220	0,47
8	163	1,89	230	0,91
16	170	3,65	237	1,76
32	174	7,18	237	3,35

Таблица 12 - Данные ДСК анализа TRDX



Рисунок 42 - Кривые ДСК и ТГА соединения TRDX при скорости нагрева 10 °С мин $^{-1}$ 

Опыты по термораспаду в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10<sup>-3</sup> г см<sup>-3</sup> и температурах 125-135°C. Кривые газовыделения, представлены на графике (Рисунок 43).



Рисунок 43 - Кривые газовыделения при разложении TRDX при различных температурах. Точки - эксперимент, линии – описание.

Максимальное количество выделившихся газов составляет 500 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> (4,8 моль моль<sup>-1</sup>). При охлаждении конденсируется 0,75 моля газов. Газы в сосуде прозрачные, что указывает на отсутствие в них двуокиси азота. При извлечении манометра по окончании опыта на дне сосуда находится прозрачная желтоватая жидкость, которая со временем затвердевает.

# **3.3.2** Исследование закономерностей горения гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента

Исследование закономерностей горения TRDX проводились в интервале давлений 0.1 – 7.1 МПа в атмосфере азота. Заряды готовились прессованием в плексигласовые трубки диаметром 4 мм тонко измельченного вещества до плотности прессования: TRDX– 1.59 г см<sup>-3</sup> (Таблица 21). Полученная зависимость приведена на графике (Рисунок 44). В изученном интервале вещество устойчиво горит до 7,1 МПа. При более высоких давлениях наблюдается воспламенение вещества по всему объёму заряда.



Исследования распределения температуры в волне горения TRDX проводились в диапазоне давлений 0,1 – 0,4 МПа. Полученные температурные профили TRDX представлены на графике (Рисунок 45). Как видно из полученных профилей, газовая фаза имеет двухпламенную структуру.

## 4. Обсуждение результатов

# 4.1 Моноциклические и гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и тетразола

## 4.1.1 Моноциклические представители ряда нитропиразолов

#### 4.1.1.1 Термический распад

Согласно ДСК при нагревании 1,4-DNP и 1,3-DNP в герметичных колпачках кроме эндотермического пика плавления наблюдается один основной экзотермический пик в области 173-225 и 188-228°С, соответственно, в зависимости от скорости нагрева. При более высоких температурах нагрева на термограмме наблюдаются слабые эндо- и экзотермические области, указывающие на испарение и разложение продуктов распада N-нитропиразолов на первой стадии.

Используя экспериментальные данные, полученные при помощи ДСК, были рассчитаны константы скорости разложения 1,4-DNP и 1,3-DNP в неизотермических условиях. Данные были обработаны методом Киссинджера [92] по основному экзотермическому пику в предположении, что реакция протекает по 1 порядку:

$$\ln \frac{\phi}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{\max}}$$
(3)

Полученные константы скорости распада в координатах lnk - 1/T описываются уравнениями:  $k(c^{-1}) = 1.6 \cdot 10^{11} \cdot exp(-14430/T)$  и  $k(c^{-1}) = 2.5 \cdot 10^{11} \cdot exp(-14860/T)$ , для 1,4-DNP и 1,3-DNP, соответственно. Энергии активации разложения обоих изомеров (120 кДж моль<sup>-1</sup> или 28,7 ккал моль<sup>-1</sup> и 123,6 кДж моль<sup>-1</sup> или 29,5 ккал моль<sup>-1</sup>) близки к энергиям активации ранее исследованной реакции изомеризации - [1,5]-сигматропному сдвигу [42].

Кривые газовыделения для 1,3-DNP имеют насыщенный характер, типичный для реакции первого порядка, см. Рисунок 16. В случае 1,4-DNP наблюдается небольшое ускорение распада, особенно заметное при низких температурах, см. Рисунок 16. Конечный объем газов очень небольшой и при 180°C не превышает 85 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> (0.6 моль моль<sup>-1</sup>) для 1,3-DNP и 180-190 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> (1.27-1.34 моль моль<sup>-1</sup>) для

1,4-DNP. Цвет газов в сосуде – светло-коричневый – указывает на наличие двуокиси азота.

Полученные с помощью манометрической методики константы скорости находятся в относительном согласии с данными неизотермического распада, см. Рисунок 46. Наблюдаемый разброс, очевидно, обусловлен следующими причинами:

- 1. Реакция разложения протекает не только в жидкой, но и в газовой фазе
- 2. Поверхность стеклянного сосуда может катализировать распад.



Рисунок 46 - Сравнение кинетики разложения изомерных динитропиразолов.

На графике (Рисунок 46) для сравнения приведена температурная зависимость для 3,4-DNP. Как видно, оба N-изомера значительно менее стойкие, чем их C-аналог. Как известно, при нагревании N-нитропиразолы претерпевают N→C миграцию нитрогруппы [42]. В растворителе в интервале 130-200 °C этот процесс протекает по первому порядку практически количественно для 1,3-DNP и значительно хуже (выход 45%) для 1,4-DNP.

Предположить, что ключевая стадия перегруппировки состоит в согласованном [1,5]- сигматропном сдвиге NO<sub>2</sub> группы можно исходя из следующих фактов:

1. Энергия активации процесса сигматропного сдвига относительно низкая

(125,7-150,8 кДж моль<sup>-1</sup>или 30-36 ккал моль<sup>-1</sup>), по сравнению с оценочной величиной энергии связи N-NO<sub>2</sub> (188,4–209,4 кДж моль<sup>-1</sup> или 45-50 ккал моль<sup>-1</sup> [30])

- 2. Отсутствует радикальное превращение и кинетический H/D изотопный эффект
- 3. Малая чувствительность кинетических параметров к природе растворителя

Промежуточно образующийся 3Н-пиразол быстро претерпевает ароматизацию с образованием 1Н-пиразола по следующей схеме, см. Рисунок 47:



Рисунок 47 - Образование 1-Н пиразола

Движущей силой реакции является большая стабильность С-нитропиразолов по сравнению с N-нитропиразолами. Эта перегруппировка необратима и экзотермична: исходя из энтальпии образования динитропиразолов тепловой эффект изомеризации составляет 356 кДж г<sup>-1</sup> (85 кал г<sup>-1</sup>) для 1,4-DNP и 557 кДж г<sup>-1</sup> (133 кал г<sup>-1</sup>) для 1,3-DNP. Отсутствие первичного изотопного эффекта H/D в случае изомеризации дейтеропроизводного позволяет считать, что миграция водорода не участвует в этапе определения скорости [42,30]. Однако, реакция изомеризации не дает газообразных продуктов. Образующиеся в реакции изомеризации С-динитропиразолы разлагаются при температурах значительно более высоких, чем температуры разложения Nнитропиразолов. Можно предположить, что наблюдаемое газовыделение при N-нитропиразолов обусловлено побочной реакцией нагревании разложения промежуточно образующегося неароматичного ЗН-пиразола, см. Рисунок 48:



Рисунок 48 - Побочная реакция разложения промежуточно образующегося неароматичного 3H-пиразола

Эта реакция, как и [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода, не является скорость определяющей. Однако скорость этой реакции зависит от положения нитрогруппы: в случае 1,3-DNP [1,5]-сигматропный сдвиг атома водорода протекает быстрее, приводя к преимущественному образованию 3,5-DNP. В случае 1,4-DNP реакция разложения, преимущественно идет что, вероятно, обусловлено стабилизирующим влиянием соседней нитрогруппы на образующийся при распаде радикал нитропиразола. Дальнейшие пути превращения образовавшихся изомерных радикалов нитропиразола оказываются различными. Радикал 3-нитропиразола превращается в нитропиразол и частично в неидентифицируемые олигомерные продукты по схеме, см. Рисунок 49:



Рисунок 49 - Реакции радикала 3-нитропироазола

Радикал 4-нитропиразола также превращается в нитропиразол, однако в большей степени образует олигомерные продукты:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} & \cdot + \mathbf{R} \cdot \rightarrow \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \\ \mathbf{R} & \cdot + \mathbf{R} \cdot (\mathbf{R})_{n} \cdot \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} \cdot (\mathbf{R})_{n+1} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{H}, \ n = 0 - 11 \\ \mathbf{H} & + \mathbf{NO}_{2} \rightarrow \mathbf{HNO}_{2} \rightarrow 0.5 \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} + 0.5 \mathbf{NO} + 0.5 \mathbf{NO}_{2} \end{aligned}$$

Подобная реакция была обнаружена при распаде 3,4-DNP в работе [93]. В результате протекания такой реакции в газовой фазе будет находиться приблизительно 1,5 моля газов с моля выделившегося NO<sub>2</sub>.

#### 4.1.1.2 Закономерности горения

В интервале давлений 0.6-10 МПа скорость горения 1,4-DNP и 1,3-DNP описывается законами u=2.97P<sup>0.86</sup> и u=2.88P<sup>0.88</sup>, мм с<sup>-1</sup>. Близкие зависимости скорости горения от давления для изомеров пиразола крайне необычное явление, поскольку N-нитропиразолы значительно отличаются от 3,4-DNP термической стабильностью и обладают заметно более высокой летучестью.

Близкие зависимости скорости горения от давления для изомеров пиразола крайне необычное явление, поскольку N-нитропиразолы значительно отличаются от 3,4-DNP термической стабильностью и обладают заметно более высокой летучестью.

Таблица 13 - Баллистические характеристики исследованных моноциклических пиразолов

Соединение (шифр)	Плотность запрессовки,	МТП, %	Давление, МПа	Закон го U=B·p <sup>v</sup> ,	U <sub>10МПа</sub> ,	
	$\Gamma \ \text{CM}^{-1}$			В	ν	MM C
1,3-DNP	1,58	89	0,6-10	2,88	0,88	21,21
1,4-DNP	1,51	90	0,6-10	2,97	0,86	22,73
3,4-DNP* [93]	1,67	92	0,6-15	2,87	0.86	20,5

\* - для 3,4-DNP приведены литературные данные

В работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения 1,3-DNP при давлениях 0,7-0,8 МПа и 1,4-DNP при давлениях 0.1-1.1 МПа. Характерные температурные профили 1,3-DNP и 1,4-DNP представлены на графике в сравнении с профилями 3,4-DNP (Рисунок 18) [93].

При помощи термопарной методики было установлено, что градиент температуры над поверхностью горения высокий 4-7·10<sup>4</sup> К см<sup>-1</sup>. Что при данной скорости горения и среднем коэффициенте теплопроводности  $\lambda = 1,3\cdot10^{-3}$  Дж см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> (или 3·10<sup>-4</sup> кал см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) соответствует теплоприходу из газовой фазы в 188-272 Дж г<sup>-1</sup> (или 45-65 кал г<sup>-1</sup>).

Зависимость температуры от поверхности от давления необходима для оценки глубины разложения вещества при разных давлениях, что, в свою очередь, позволяет

определить ведущую зону горения. Данные термопарных исследований позволяют 1.4-DNP описать давление паров над жидким следующим уравнением: lnP = -7860/T+13,6. Термопарные данные для 1,3-DNP определены в узком интервале давлений, получение зависимости давления паров над жидким 1,3-DNP в этом случае невозможно. Однако полученные значения T<sub>S</sub>(P) попадают на зависимость для 1,4-DNP (Рисунок 51), что позволяет полагать близкую летучесть обоих изомерных N-пиразолов. Полученная из уравнения теплота испарения 1,4-DNP (65,0 кДж моль-1 или 15.5 ккал моль<sup>-1</sup>) несколько ниже, чем теплота испарения 3,4-ДНП (91,0 кДж моль<sup>-1</sup> или 21,7 ккал моль<sup>-1</sup>) [93], обладающего сильными водородными связями за счет кислой NH-группы.



Рисунок 51 - Температурная зависимость Сравнение Рисунок 50 кинетики давления паров изомеров ведущей реакции горения 1,4-DNP c динитропиразола (1- манометр Бурдона, DNP кинетикой разложения 1,4-В 2 - термопары) в сравнении с данными (DSC) неизотермических И для нитроглицерина НГ[94]. изотермических (Manometric method) условиях.

На основании полученных зависимостей скоростей горения от давления и температуры поверхности от давления можно рассчитать глубину разложения N-нитропиразолов в жидкой фазе на поверхности горения [95]. При давлении 0.7 МПа глубина разложения 1,4-DNP составляет 43%. Чтобы испарить неразложившееся количество вещества необходимо 0,57·423 Дж г<sup>-1</sup>=241 Дж г<sup>-1</sup> (или 0,57·101 кал г<sup>-1</sup> = 57 кал г<sup>-1</sup>). Эта величина хорошо согласуется с количеством тепла, приходящего из газовой фазы.

Таким образом, несмотря на высокий градиент температуры над поверхностью горения N-нитропиразолов, тепловой поток из газовой фазы тратится на испарение неразложившееся вещества, а скорость горения определяется кинетикой разложения N-нитропиразолов в жидкой фазе при температуре поверхности. В таком случае, из полученных данных можно извлечь уникальную информацию по кинетике разложения при высоких температурах в волне горения [96], воспользовавшись известной моделью Зельдовича [97]:

$$m = \sqrt{\frac{2\rho^{2}\chi Q}{c_{p}(T_{s} - T_{0} + L_{m}/c_{p})^{2}}} (\frac{RT_{s}^{2}}{E}) \cdot A \cdot e^{-E/RT_{s}}$$
(4)

Где, *т* - массовая скорость горения жидкого вещества;

*с*<sub>*p*</sub> – удельная теплопроводность жидкого вещества;

 $\rho$  -плотность жидкого вещества;

χ - температуропроводность жидкого вещества;

 $T_s$  - температура поверхности;

Q-тепловой эффект реакции,

Е – энергия активации ведущей реакции,

А – предэкспотенциальный множитель ведущей реакции.

Сравнение полученных констант скорости, k = 9.3·10<sup>10</sup>·exp(-14190/T), с константами скорости разложения 1,4-DNP как при изотермических, так и в неизотермических условиях показывает, что кинетика, полученная из модели горения, хорошо согласуется с экспериментальными константами скорости разложения, определенными при более низких температурах, см. Рисунок 50.

Таким образом, в очень широком температурном интервале 150-500°С распад 1,4-DNP в жидкой фазе протекает с низкой энергией активации 118-122 кДж моль<sup>-1</sup> (28,2-29,1 ккал моль<sup>-1</sup>), соответствующей [1,5]-сигматропному сдвигу NO<sub>2</sub> группы.

# 4.1.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе пиразола и тетразола

#### 4.1.2.1 Термический распад

## 1-(1-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (1-NPT)

Согласно данным ДСК (Рисунок 19), 1-NPT сначала плавится (143-144°С), при этом теплота плавления (L<sub>m</sub>) составляет 22,6 кДж моль<sup>-1</sup> (5,4 ккал моль<sup>-1</sup>). Затем вещество разлагается в температурном интервале 146-185°С в зависимости от скорости нагрева. Энтальпия реакции разложения составляет 2105 Дж г<sup>-1</sup> (381 кДж моль<sup>-1</sup> или 91 ккал моль<sup>-1</sup>).

Методом Киссинджера (3) [92] по основному пику ДСК в предположении первого порядка реакции была рассчитана константа скорости разложения 1-NPT в неизотермических условиях (см. Табл. 16).



Рисунок 52 - Сравнение констант скорости распада 1-NPT и 1,3-DNP, полученных в изотермических (точки) и неизотермических (треугольники) условиях.



Рисунок 53 Сравнение констант скорости термического разложения 1-NPT, 4-NPT, 5-NPT, DNPT и NAPT, полученный с помощью изотермической методики (манометрия точки) И неизотермической методики (ДСК треугольники).

При обработке результатов манометрической методики оказалось важным агрегатное состояние вещества в реакционном сосуде. Вещество в интервале температур 110-130 °С находится в твердой фазе, и разложение идёт с подплавлением, поэтому распад был описан при помощи уравнений 1 порядка с автокатализом. При температуре 140 °С можно считать, что вещество сразу становится жидким, поэтому процесс распада описан при помощи уравнения 1 порядка, см. Рисунок 52. Данные изотермической кинетики в расплаве полученные при проведении опыта в манометре Бурдона при 140 °С соответствуют данным ДСК, также кинетические параметры реакции самоускорения ( $k_s$ ) ( $k_{hiq}$ ) при распаде 1-NPT в твердой фазе также согласуются с данными ДСК, подтверждая вывод, что причиной самоускорения является подплавление вещества, см. Рисунок 52.

Константа скорости разложения жидкого 1-NPT, полученного в изотермических и неизотермических условиях в координатах lnk-T<sup>-1</sup>, описывается уравнением:  $k(c^{-1}) = 7,55 \ 10^{11} \cdot exp(-14040/T)$ . Энергия активации реакции разложения составляет всего 116,7 кДж моль<sup>-1</sup> (27,9 ккал моль<sup>-1</sup>). Константы скорости распада некаталитической реакции (k<sub>s</sub>) обусловлены распадом вещества в твердой фазе и описываются уравнением с энергией активацией 164,4 кДж моль<sup>-1</sup> (39,3 ккал моль<sup>-1</sup>) (Таблица 14). Разница между распадом 1-NPT в жидкой и твердой фазах при одинаковых температурах составляет более 2 порядков.

Если сравнивать константы скорости разложения 1-NTP и 1,3-DNP (Рисунок 52), то становится видно, что распад 1,3-DNP, протекающий через 1,5-сигматропный сдвиг, протекает медленнее, чем распад 1-NTP. Таким образом, распад 1-NPT, несмотря на наличие нитрогруппы в положении 1 в пиразольном кольце, протекает через разрушение тетразольного цикла. Однако, обычно энергия активации разложения тетразольного цикла лежит в интервале 184,3-201 кДж моль<sup>-1</sup> (44-48 ккал моль<sup>-1</sup>), а полученная энергия активации разложения 1-NPT составила 120,6 кДж моль<sup>-1</sup> (28,8 ккал моль<sup>-1</sup>).

#### 1-(4-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (4-NPT)

Перемещение нитрогруппы в 4 положение пиразольного цикла и появление N-H протона увеличивает не только температуру плавления изомерного 4-NPT, но и температуру разложения вещества. Как видно из графика (Рисунок 53) 4-NPT начинает неинтенсивно разлагаться свыше 190°С без предварительного плавления. Небольшое тепловыделение начинает падать к 220°С, а затем скачкообразно возрастает, при 228°С наблюдается максимум тепловыделения. Тепловой эффект реакции разложения значительно уменьшился по сравнению изомером 1-NPT и составляет 1335 Дж г<sup>-1</sup> (или 318 кал г<sup>-1</sup> или 58 ккал моль<sup>-1</sup> или 243 кДж моль<sup>-1</sup>). Константы скорости распада 4-NPT в неизотермических условиях были рассчитаны методом Киссенджера [92] аналогично веществам, описанным выше (см. Таблица 4).

Разложение 4-NPT в изотермических условиях происходит в твердом агрегатном состоянии (170-185 °C). Извлеченная из экспериментальных данных кинетика описывается по первому порядку до степени распада ~0,6.

Принимая во внимание данные, полученные при помощи ДСК (Таблица 4), и данные, полученные при помощи манометрической методики, константы скорости распада 4-NPT описываются уравнением Аррениуса с очень высокой энергией активации, которая составляет 401,7 кДж моль<sup>-1</sup> (95,9 ккал моль<sup>-1</sup>), см. Рисунок 53.

#### 1-(1,4-динитро-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (DNPT)

Согласно ДСК DNPT при нагревании в герметичных колпачках разлагается в интервале 120-170°С (Рисунок 26, Таблица 5). Тепловой эффект реакции разложения составляет 497 кал г<sup>-1</sup> (или 118 кал моль<sup>-1</sup>).

Зафиксированный эндотермический пик при 101°С говорит о присутствии влаги в исследуемом образце. Масса влаги составляет 5,6% от общей массы образца или 0,5-0,6 моль воды. Эндотермический тепловой эффект также соответствует тепловому эффекту испарения 0,6 моль воды.

На графике (Рисунок 21) можно видеть кривые газовыделения характерные для распада первого порядка. Распад до больших глубин разложения идет по первому порядку. Максимальное количество выделившихся газов ~2.2 моль моль<sup>-1</sup>, что больше, чем у 1-NPT (1,3 моль моль<sup>-1</sup>). Количество продуктов конденсации, после извлечения манометра из термостата составляет 5,2% (0,1 моль моль<sup>-1</sup>). Что подтверждает предположение 0 TOM, что конденсирующимся веществом, является вода, содержащаяся в веществе и выявленная на термограмме ДСК. Количество сконденсировавшейся воды меньше, чем определено на ДСК. Это связано с тем, что навеска в манометре Бурдона предварительно подвергается вакуумированию и часть воды отводится из системы.

Сопоставление констант скорости разложения вещества, полученных

изотермическим и неизотермическим способом, показывает, что только 2 точки попадают на продолжение Аррениусовской прямой, полученной при помощи манометра Бурдона, см. Рисунок 53. Эти точки можно описать уравнением k=6.06•10<sup>16</sup>•exp(-17950/T). Энергия активации разложения в этих двух точках составляет 149,4 кДж моль<sup>-1</sup> (35,7 ккал моль<sup>-1</sup>). Остальные точки ложатся на прямую, имеющую меньший наклон и описываемую уравнением k=3.82•10<sup>12</sup>•exp(-14008/T). Энергия активации процесса 116,4 кДж моль<sup>-1</sup> (27,8 ккал моль<sup>-1</sup>).

Обратите внимание, что зависимости, полученные в изотермических и неизотермических условиях, пересекаются при 138 °C (Рисунок 53). Можно предположить, что эта точка соответствует плавлению DNPT. Таким образом, уменьшение энергии активации при более высоких температурах (Таблица 14) связано с полным переходом DNPT в жидкую фазу. На кривой ДСК (Рисунок 21) отсутствует эндотермический пик плавления, потому что, скорее всего, пик плавления накладывается на экзотермический пик разложения.

Сравнение констант скорости разложения 1-NPT и DNPT в жидкой фазе указывает на снижение термической стабильности DNPT, в состав которого входит дополнительная нитрогруппа в пиразольном кольце, которая увеличивает электроотрицательность заместителя у атома N тетразольного цикла.

В отличие от 1-NPT, скорость распада DNPT в жидкой (ДСК) и твердой (Бурдон) фазах различаются незначительно, что на наш взгляд, указывает на большой вклад подплавления (или растворения в продуктах распада) в кинетику разложения DNPT в твердой фазе. (Рисунок 53, Таблица 14)

#### 1 (4-нитро-1-амино-1Н-пиразол-3-ил)-1Н-тетразол (NAPT)

Как видно из структурной формулы соединения молекула NAPT является аналогом DNPT, одна из N-нитрогрупп которой замещена на N-аминогруппу. Эта замена значительно повысила термическую стабильность аминопроизводного соединения. Из всех изученных (пиразолил)тетразолов NAPT оказался самым термическим стабильным.

Согласно ДСК (Рисунок 22) NAPT плавится в интервале 143-145 °C. Теплота плавления (L<sub>m</sub>) составляет 25.5 кДж моль<sup>-1</sup> или 130 Дж г<sup>-1</sup> или 6.1 ккал моль<sup>-1</sup>. На термограмме присутствует один основной экзотермический пик (Таблица 6). Тепловой эффект, видимый в интервале 150-215 °C составляет 1793 Дж г<sup>-1</sup> (или

351 кДж моль<sup>-1</sup> или 428 кал г<sup>-1</sup> или 84 ккал моль<sup>-1</sup>), что меньше теплоты разложения DNPT.

Зафиксированная при помощи ТГА потеря 18% массы (Рисунок 27) на стадии разложения хорошо согласуется с потерей массы при отщеплении молекулы N<sub>2</sub> от исходной молекулы NAPT.

Константа скорости разложения NAPT в неизотермических условиях была рассчитана методом Киссенджера (3) [92] аналогично веществам, изученным выше. В координатах lnk–1/T зависимость описывается уравнением: k=0,98•10<sup>12</sup>•exp(-14685/T). Величина энергии активации реакции разложения маленькая и составляет 122,3 кДж моль<sup>-1</sup> (29,2 ккал моль<sup>-1</sup>).

При проведении манометрического опыта NAPT при 120, 130 и 140 °C был в твёрдом агрегатном состоянии, а при температуре опыта 150 °C - в жидком. В твердой и жидкой фазе кинетика распада описывается по первому порядку. Максимальное газовыделение наблюдается при температурах 140 и 150 °C, при этом количество выделившихся газов составляет 1.4 моль моль<sup>-1</sup>, см Рисунок 22.

Распад в твёрдой фазе протекает, видимо, с подплавлением и описывается уравнением  $k=2.48 \cdot 10^{33} \cdot \exp(-35365/T)$ . Энергия активации процесса составляет активации 294.1 кДж моль<sup>-1</sup> (70.3 ккал моль<sup>-1</sup>). Эти параметры не соответствуют параметрам, характерным для реакций, идущих по первому порядку. Однако, если константу скорости, полученную при проведении опыта в расплаве, соотнести с константами скорости, полученными методом ДСК, то эта точка попадет на продолжение Аррениусовской прямой, полученной из данных ДСК с энергией активации процесса 122,3 кДж моль<sup>-1</sup> (29,2 ккал моль<sup>-1</sup>).

На графике (см. Рисунок 53) приведено сравнение констант скорости разложения NAPT и 1-NPT. При сравнении констант скорости разложения NAPT и 1-NPT в жидкой фазе (ДСК) видно, что введение аминогруппы приводит к небольшому (3 раза) увеличению стабильности по сравнению с 1-NPT. В отличие от 1-NPT, скорость распада NAPT в жидкой (ДСК) и твердой (Бурдон) фазах различаются незначительно, что на наш взгляд, указывает на большой вклад подплавления (или растворения в продуктах распада) в кинетику разложения NAPT в твердой фазе. Но если сравнить константы скорости распада NAPT в жидкой фазе. Но если сравнить константы скорости распада NAPT и DNPT в жидкой фазе (Рисунок 53), то можно увидеть, что замена нитрогруппы на амино приводит к

значительному (более 10 порядков) увеличению стабильности.

#### 5-(3-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1Н-тетразол (5-NPT)

Для сравнения в дополнение к описанным выше N-замещенным производным тетразола было исследовано С-замещенное соединение – 5-NPT. Замена N-замещенного тетразола на С-замещенный тетразол привела к значительному увеличению термической стабильности.

На графике (Рисунок 28) приводятся данные ДСК и ТГА. По кривой ДСК температуре плавления 5-NPT соответствует эндо пик в области 233-236 °C, теплота плавления L<sub>m</sub> составляет 36 кДж моль<sup>-1</sup> (или 8,6 ккал моль<sup>-1</sup> или 198 Дж г<sup>-1</sup>). Экзотермический пик достигает своей наивысшей точки при температуре 266°C. Этот пик отличается своей чрезмерной шириной: начало тепловыделения зафиксировано при 237 °C, окончание при 295 °C, см. Рисунок 23. Возможно, значения L<sub>m</sub> занижены, так как пики накладываются друг на друга и отсюда идет неточность извлечения данных. Тепловой эффект реакции разложения 867 Дж г<sup>-1</sup> (207 кал г<sup>-1</sup>) или 157 кДж моль<sup>-1</sup> (37,5 ккал моль<sup>-1</sup>), значительно меньше, чем у N-замещенных тетразолов.

Наблюдаемый при 380 °C слабый тепловой эффект объясняется разложением нитропиразола в полимере. По литературным данным [30] разложение производных мононитропиразола обычно происходит при этих температурах. Константы скорости распада были вычислены методом Киссенджера (Таблица 14). Данные полученные при помощи манометрической методики при температурах 200-220°C имеют вид характерный для реакций, идущих с самоускорением, а при 230 °C кривая имеет вид, характерный для реакции первого порядка.

Обычно ускорение реакции при распаде вещества в твердой фазе обусловлено частичным подплавлением исследуемого образца [29], что позволяет из одного опыта получить константы разложения в твердой и жидких фазах. В жидкой фазе кинетика распада, полученная при помощи ДСК ( $k_{hiq}$ ), и манометрической методики совмещаются (см. Рисунок 53), энергия активации (Ea) процесса 134,4 кДж моль<sup>-1</sup> (32,1 ккал моль<sup>-1</sup>). Однако, энергия активации разложения 5-NPT при низкой температуре очень высокая 255 кДж моль<sup>-1</sup> (60,9 ккал моль<sup>-1</sup>). Еще выше оказалась энергия активации реакции распада в твердом состоянии ( $k_s$ ) 361 кДж моль<sup>-1</sup> (86,2 ккал моль<sup>-1</sup>).

Если сравнивать скорость распада 5-NPT и 1-NPT (Рисунок 53), то у соединения с С-замещенным тетразольным фрагментом (5-NPT) она значительно ниже, что говорит об увеличении термической стабильности.

#### 4.1.2.2 Сравнительный анализ изученных пиразолил(тетразолов)

Самым мощным соединением среди изученных пиразолил(тетразолов) является DNPT, который по взрывчатым характеристикам близок к 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексану (RDX) (Таблица 14). В противоположность ему наименее энергоемким является 5-NPT. Это связано с наличием в его структуре С-замещенного тетразольного фрагмента и с тем, что у 5-NPT самая низкая энтальпия образования среди изученных соединений (Таблица 14). Из-за присутствия кислых N–H протонов, склонных к образованию водородных связей 5-NPT и 4-NPT имеют температуры плавления выше (233-235 °C и >210 °C соответственно), чем у N-замещенных тетразолов (Tm <200 °C).

Результаты обработки экспериментальных данных методом Киссенджера представлены в таблицах (Таблица 3 - Таблица 7). На основании значений экзотермических пиков разложения ДСК (Т<sub>тах</sub>, Таблица 3 - Таблица 7) термическая стабильность изученных пиразолил(тетразолов) расположена в следующем порядке: DNPT <1-NPT <NAPT <4-NPT <5- NPT. Кинетические параметры реакции разложения в жидкой (расплавной) фазе, рассчитанные по уравнению Киссинджера (3), показывают близкие значения энергии активации 27,7-30,3 ккал моль<sup>-1</sup> (116–127 кДж моль<sup>-1</sup>). Единственным исключением является 4-NPT. Это вещество в неизотермических условиях ДСК разлагается раньше, чем плавится. Это делает энергию активации разложения достаточно высокой (Таблица 14).

Действительно, наименьшее отношение  $k_{liq}/k_s$  наблюдается для наиболее легкоплавкого соединения - DNPT (Таблица 14). Обычно большая разница между энергиями активации в твердой и жидкой фазах ( $\Delta E$ ) обусловлена реакцией разложения, протекающей в объеме кристалла, а небольшая  $\Delta E$  указывает на распад из-за дефектов кристаллической решетки [29]. Однако среди изученных пиразолил(тетразолов) наименьшее значение  $\Delta E$  наблюдается для наименее термически стабильных соединений DNPT и 1-NPT (Таблица 14, Рисунок 53.), а

наибольшее значение ∆Е наблюдается для наиболее стабильного 5-NPT. Можно предположить, что азид-тетразольная таутомерия влияет на значение Еа, особенно в твердой фазе.

Таблица 14 - Параметры Аррениуса для термического распада 1-NPT, DNPT, 4-NPT, NAPT и 5-NPT, полученные при помощи ДСК, Манометрической методики (М) и термопарного метода (Г)

Соединение	Температурный интервал, °С	Агрегатное состояние	Метод	log A	Е <sub>а</sub> , кДж моль <sup>-1</sup>	Коэф. детерми- нации
	110-120	Твердый	М	15,97	164,4	0,989
1-NPT	140-186	Расплав	М, ДСК	11,88	116,7	0,986
	338-601	Расплав	Γ	12,54	122,2	0,998
DNPT	90-138	Твердый	М, ДСК	16,78	149,4	0,9998
	138-163	Расплав	ДСК	12,58	116,3	0,9998
	120-150	Твердый	М	33,38	294,1	0,9996
NAPT	150-201	Расплав	М, ДСК	11,99	122,2	0,997
	369-615	Расплав	Г	11,96	121,3	0,994
4-NPT	170-212	Твердый	М, ДСК	42,35	401,7	0,952
	375-557	Расплав	Γ	12,92	126,8	0,990
	200-230	Твердый	М	33,79	361,5	0,985
5-NPT	200-220	Расплав	М	23,97	255,6	0,995
	220-281	Расплав	М, ДСК	11,17	134,4	0,987
	440-700	Расплав	Γ	11,86	140,2	0,997

Очевидно, что чем более термически устойчив тетразол, тем медленнее протекает реакция изомеризации. Это предположение подтверждается кинетикой распада наиболее стабильного 5-NPT, для которого температурная зависимость констант скорости (k<sub>liq</sub>) имеет излом при 220 °C (Рисунок 53). Следовательно, высокое значение энергии активации (E<sub>a</sub>) в жидкой фазе ниже 220 °C связано с реакцией изомеризации. При температурах выше 220 °C процесс изомеризации протекает

быстро и практически не влияет на скорость разложения.

#### 4.1.2.3 Условия хранения пиразолил(тетразолов)

Кинетические параметры разложения этих соединений (Таблица 14) позволяют делать прогнозы термической стабильности, которые очень важны для практического применения. Прежде всего, можно оценить температуру самоускоряющегося разложения в адиабатических условиях. В соответствии со стандартом Организации Объединенных Наций [98] и ГОСТ Р 54509-2011 [99] ТСУР определяется как самая низкая температура, при которой химическая продукция, находящаяся в упаковке, может подвергнуться самоускоряющемуся разложению. Для определения ТСУР используется методика United States SADT test [98] (или Испытание в целях определения ТСУР методом США код 8а [99]), согласно которой необходимо определить самую низкую температуру, при которой повышение температуры в объеме конкретной упаковки превышает 6 °С по прошествии 7 дней. Полученные параметры Аррениуса (Таблица 14) позволяют рассчитать степень разложения образца. Теплоты реакции Q были взяты из экспериментов ДСК, а удельная теплоемкость была принята равной 1,67 Дж·г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Результаты показаны в таблице (Таблица 15). Как видно из данной таблицы, только 1-NPT (и менее стабильный DNPT) требует особых условий хранения, все остальные пиразолил(тетразолы) обладают удовлетворительной стабильностью.

Таблица 15 - Температура самоускоряющегося разложения (ТСУР) (пиразолил)тетразолов в адиабатических условиях, полученная на основе изотермической кинетики распада в изотермических условиях

Соединение	Q, кДж г <sup>-1</sup>	ТСУР, °С
1-NPT	1340	79,7
NAPT	920	100,4
4-NPT	1340	128,6
5-NPT	1340	177,0

#### 4.1.2.4 Закономерности горения пиразолил(тетразолов)

В предыдущей главе было подробно изучено термическое разложение (пиразолил)тетразолов. Однако, не стоит забывать, что скорость горения и показатель давления в законе горения имеют решающее значение при поиске применения ЭМ. В случае, если скорость горения конкретного соединения регулируется реакцией в к-фазе (то есть в расплаве), кинетика разложения при высоких температурах может быть получена из экспериментальных данных по скоростям горения и температурам поверхности [96]. Кроме того, представляет значительный интерес механизм горения как таковой.

В работе были измерены скорости горения спрессованных образцов в широком диапазоне давлений (до 10 МПа) и были получены закономерности горения (u = bP<sup>v</sup>) для всех изученных (пиразолил)тетразолов (Таблица 16).

В интервале давлений 0,1–10 МПа скорость горения 1-NPT описывается законом u = 14,8Р<sup>0,75</sup> (Таблица 16). Как видно из графика (см. Рисунок 29) скорость горения 1- NPT примерно в 5 раз больше, чем у 1,3-DNP. Причина резкого увеличения скорости горения - введение в молекулу пиразола тетразольного цикла вместо нитрогруппы.

4-NPT является изомером 1-NTP, также горит с высокой скоростью, но показатель давления в законе горения заметно ниже  $u = 24,6 \times P^{0,54}$  (Таблица 16, Рисунок 30). Закономерности горения, демонстрируемые 1-NPT, типичны для быстрогорящих соединений. Они значительно выше, чем у штатных ЭМ, таких как гексоген, октоген и CL-20 (Рисунок 30).

Подобно рассмотренным выше соединениям, DNPT является быстрогорящим веществом, Его скорость горения в диапазоне давлений 0,1–10 МПа описывается уравнением и = 35,1×P<sup>0,48</sup> (Таблица 16, Рисунок 30). Закон горения DNPT сравним с законом горения высокоэнергонасыщенного диоксида фуразанотетразина (FTDO) [100]. Сравнение закономерностей горения DNPT, 1-NPT и 4-NTP показывает, что введение дополнительной нитрогруппы в пиразольный фрагмент приводит к значительному увеличению скорости горения и уменьшению показателя степени в законе скорости горения (Таблица 16).

Уменьшение скорости разложения NAPT по сравнению с DNPT (Таблица 14)

приводит к снижению скорости горения NAPT (Рисунок 30, Таблица 16). Однако NAPT, как и DNPT, является быстрогорящим соединением и в интервале 0,02 - 10 МПа описывается законом: u = 21,1P<sup>0,51</sup> (Таблица 16).

Наконец, С-замещенный изомер тетразола 5-NPT показывает самые низкие скорости горения среди всех изученных пиразолил(тетразолов). В интервале давлений 0,1 - 10 МПа скорости горения 5- NPT описываются уравнением и = 3,26P<sup>0,66</sup> (Таблица 16, Рисунок 30.). По сравнению с 4-NPT (N-замещенным изомером) - скорость горения 5-NPT в ~ 5 раз ниже и близка к показателям штатных ЭМ, таких как гексоген и октоген. Это также соответствует более высокой термической стабильности 5-NPT по сравнению со всеми другими исследуемыми частицами (Таблица 14, Рисунок 30).

Таблица 16 - Баллистические характеристики исследованных пиразолил(тетразолов), U(P)

Соединение (шифр)	Плотность запрессовки,	МТП, %	Давление,	Закон горения U=В · р <sup>v</sup> , мм с <sup>-1</sup>		U <sub>10МПа</sub> ,	
	г см <sup>-1</sup>		MIIa	В	ν	$MM C^{-1}$	
1-NPT	1,59	95	0,1-10	14,8	0,75	83,8	
4-NPT	1,60	91	0,1-10	24,6	0,54	84,4	
NAPT	1,50	92	0,1-10	21,1	0,51	68,3	
DNPT	1,65	94	0,1-10	34,9	0,47	106,0	
5-NPT	1,54	89	0,1-10	3,26	0,66	14,9	

Чтобы установить механизм горения (пиразолил)тетразолов было исследовано распределение температуры в волне горения при низких давлениях с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар (Таблица 17). Характерные температурные профили исследованных веществ представлены на графиках (см. Рисунок 31-Рисунок 34).

Из них были получены характеристические температуры в волне горения для 1-NPT, такие как температура плавления ( $T_m$ ), температура поверхности ( $T_s$ ) и максимальная температура пламени ( $T_f$ ). Максимальная измеренная температура пламени 1-NPT (~ 1200 К) гораздо ниже адиабатической температуры пламени (2736 К). Тепло, выделяющееся в пламени при низких давлениях, равно 1339-1506 кДж г<sup>-1</sup> (243- 272 ккал моль<sup>-1</sup>). Это значение ниже, чем тепловыделение первой стадии распада в эксперименте ДСК (381 кДж моль<sup>-1</sup>) (Таблица 14). Это говорит о том, что некоторые реакции, происходящие в низкотемпературном эксперименте ДСК, не успевают завершиться в условиях пламени.

При 0,1 и 0,4 МПа температурные градиенты ( $\phi$ ) над поверхностью горения имеют очень большие значения, близкие к пределу возможности измерения термопар. Температурный градиент при 0,6 МПа составляет  $\phi$ = (7,3 ± 1,5) 10<sup>4</sup> K см<sup>-1</sup>. С учетом теплопроводности при равновесном составе продукта  $\lambda$  = 1,5•10<sup>-3</sup> Дж см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [101] тепловой поток q = 109 ± 22 Дж см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Используя скорости горения 1-NPT при этом давлении, количество тепла, подводимого к расплаву из газовой фазы, можно оценить как Qg = q / ( $\rho$ •u) = 66 ± 13 Дж г<sup>-1</sup>.

Если сравнить это значение с теплотой, необходимой для предварительного нагрева образца до температуры поверхности с последующим плавлением, а именно с  $Q_{need}$  ( $Q_{need} = Cp (T_s-T_0) + L_m = 795 \ Дж \ r^{-1}$ ), то можно увидеть, что тепла, приходящего из газовой фазы недостаточно. Следовательно, тепловыделение в конденсированной фазе определяет горение 1-NPT (т.е. механизм горения в к-фазе [95, 102]).

Кроме того, если оценить по скоростям горения тепловыделение 1-NPT в к-фазе (Таблица 17) и низкотемпературную кинетику (Таблица 14), а также степень разложения вещества в расплаве, рассчитанную при температуре поверхности (45–49%, Таблица 14 и Таблица 17), то полученные данные (602-657 Дж  $\Gamma^{-1}$ ) хорошо согласуются с энергией Q<sub>need</sub>, которую необходимо затратить на нагрев и плавление образца (Q<sub>need</sub>=657 Дж  $\Gamma^{-1}$ ). Это также говорит о том, что наиболее важные реакции горения протекают в расплаве.

Термопарные измерения для NAPT, 4-NPT и 5-NPT (Рисунок 32-Рисунок 34.) дают качественно такие же результаты. Во всех случаях максимальная измеренная температура значительно ниже расчетной адиабатической температуры пламени. Количество тепла, выделяемого в пламени, близко к тепловому эффекту, зарегистрированному при помощи DSC. Температурный градиент над поверхностью горения при низком давлении позволяет оценить количество тепла, поступающего из газовой фазы в расплав Q<sub>g</sub>.

В случае NAPT и 4-NPT эти значения значительно ниже, чем количество тепла, необходимое для нагрева образца до температуры поверхности и последующего плавления Q<sub>need</sub>. Как и в предыдущем случае, этот факт говорит о ведущей роли расплава при горении NAPT и 4-NPT.

В случае 5-NTP при давлении 0,2 МПа количество тепла, поступающего из

газовой фазы в расплав, очень велико: Qg = 280 - 490 Дж г<sup>-1</sup>. Тем не менее, при сравнении Qg с теплотой, необходимой для разогрева образца до температуры поверхности и плавления  $Q_{need}$  (950 Дж г<sup>-1</sup>), и принимая во внимание теплоту испарения L<sub>v</sub> (615 Дж г<sup>-1</sup>), можно сделать вывод, что реакции конденсированной фазы играют ведущую роль. Поскольку в конденсированной фазе разлагается только часть образца, тепловой поток из газовой фазы расходуется на испарение оставшейся части и продуктов разложения. При атмосферном давлении у 1-NPT четко видна граница раздела фаз на температурных профилях. Для оценки температуры поверхности при более высоком давлении, когда измерения с помощью термопарного метода невозможны, необходимо получить надежную теплоту испарения для 1-NPT.

Давление, МПа	T <sub>s</sub> , K <sup>[a]</sup>	$Q_{need}$ , Дж $\Gamma^{-1}$ [b]	$T_f, K$ <sup>[c]</sup>	φ • 10 <sup>-4</sup> , К см <sup>-1 [d]</sup>	Q <sub>g</sub> Дж г <sup>-1</sup> е
1-NPT					
0,1	622±3	657	1100	-	-
0,4	661±3	761	1170	-	-
0,6	690±3	795	1200	7,3±1,5	66±13
4-NPT					
0,015	600	644	1140	1,9	452
0,03	610	657	-	-	-
0,05	-	686	1140	-	-
5-NPT					
0,2	746±10	950	1150	5-9	280-490
0,6	784±5	1038	1240	8	197
1,1	823	1092	1250	4,5	96
NAPT					
0.05	656	761	800	3.2	52
0.1	696±6	795	1070	1.8	25
0.2	713±13	837	1540	-	-

Таблица 17 - Теплофизические параметры горения изученных (пиразолил) тетразолов

[а] Температура поверхности определена исходя из трёх и более температурных профилей при одном и том же давлении; [b] тепло, необходимое для прогрева образца до температуры поверхности (Q<sub>need</sub>); [c] максимальная температура пламени (T<sub>f</sub>); [d] температурный градиент над поверхностью горения; [e] тепловой поток из газовой фазы (Q<sub>g</sub>)

Это можно сделать, используя модель горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе. В соответствии с этой моделью показатель давления в законе горения  $\upsilon$  соответствует отношению энергии активации ведущей реакции в к-фазе к теплоте парообразования, которая регулирует температуру поверхности в зависимости от изменения давления:  $\upsilon = E_a / 2L_v$ . Для 1-NPT значение теплоты испарения, рассчитанное с использованием экспериментальной скорости горения и показателя давления  $\upsilon$ , составляет  $L_v = 77.8$  кДж моль<sup>-1</sup>.

Давление пара и температура поверхности связаны через экспериментальные температуры поверхности линейным графиком с фиксированным наклоном Lv/R = 9360 (Таблица 18, Рисунок 54). Следует отметить, что температура поверхности 1-NPT ( $T_s = 338$  °C) немного превышает температуру поверхности 1,3-DNP (307 °C).

Таблица	18	-	Зависимость	температуры	поверхности	(пиразолил)т	етразолов	от
давления								
					1 5 7	<b>75 FR</b> [a]		

		E [p]	$\ln P = a -$	$L_v/RT_s$ <sup>[c]</sup>	
Соединение	$\upsilon^{[a]}$	Еа, Ч кДж моль⁻¹	Lv кДж моль <sup>-1</sup>	Α	$T_b$ , °C <sup>[d]</sup>
1-NPT	0,75	120,9	77,8	15,3	338
NAPT	0,51	122,2	119,7	20,8	419
5-NPT	0,66	136,0	102,9	17,4	440
4-NPT	0,54	122,2 *	113,0	21,0	375
DNPT	0.47	116.3	123.8	22.8	378

[а] показатель давления скорости горения; [b] энергия активации, см. в Таблица 14; [c] теплота испарения  $L_v$  и температура поверхности  $T_S$ ; [d] температура кипения Tb;

\* значение оценено по аналогии с NAPT

Аналогичным образом, используя теплоту испарения и экспериментально измеренные температуры поверхности, можно получить соотношения для температуры и давления на поверхности для NAPT и 5-NPT (Таблица 18, Рисунок 54.).

Энергия активации разложения 4-NTP в жидкой фазе отсутствует; поэтому его теплоту испарения нельзя рассчитать по данным сгорания. Однако типичные температуры разложения при высоких скоростях нагрева в DSC близки к ожидаемой температуре плавления 4-NTP. Кинетика в этой области близка к параметрам разложения NAPT в жидкой фазе (Рисунок 53). Предполагая, что энергии активации 4-NTP и NAPT близки, теплота испарения 4-NTP может быть оценена с использованием коэффициента давления закона скорости горения  $\upsilon$ : т.е.  $L_v = E_a / 2\upsilon = 113$  кДж моль<sup>-1</sup>. Используя эту теплоту испарения и экспериментально измеренные температуры поверхности, получим следующую зависимость температуры поверхности от давления:  $\ln P = -13600 / T + 21,0$  (Таблица 18, Рисунок 54.).





Рисунок 54 - Температура поверхности горения в зависимости от давления для 1-NPT (красные закрашенные кружки), 4-NPT (фиолетовые закрашенные кружки), NAPT (синие треугольники), DNPT (черный пунктир), 5-NPT (желтые закрашенные кружки) и HMX (черный пунктир) в координатах Аррениуса

Рисунок 55 - Константы скорости ведущей реакции горения 1-NPT, NAPT и 5-NPT кресты И сплошная линия), (k<sub>br</sub>, И константы скорости распада 1-NPT, NAPT 5-NPT неизотермических И В (треугольники) изотермических И условиях (точки) в координатах Аррениуса

Как было сказано выше, высокая скорость горения DNPT делает невозможными исследования вещества при помощи термопарного метода. Однако можно предположить, что горение DNPT и тесно связанного с ним 1-NPT, подчиняется модели горения в конденсированной фазе. Повышенная скорость горения DNPT по

сравнению с 1-NPT снижает время пребывания DNPT в зоне реакции в расплаве. Однако уменьшение времени пребывания компенсируется более низкой термической стабильностью DNPT. Кроме того, из-за большой молекулярной массы, DNPT имеет более высокую температуру кипения (а именно, температуру, при которой реакция разложения протекает на поверхности), чем 1-NPT. Используя к-фазную модель горения (4) [97], экспериментальную зависимость скорости горения от давления и константу скорости распада DNPT, можно получить следующую зависимость давления паров от температуры:  $\ln P = -14875 / T + 22,8$  (Таблица 18, Рисунок 54).

Как видно из таблицы (Таблица 18), если ввести вторую нитрогруппу в молекулу 1-NPT, теплота испарения (123,8 кДж моль<sup>-1</sup>) и температуры кипения (378 °C) DNPT значительно возрастут. Если сравнить аналоги DNPT и NAPT видно, что замена нитрогруппы на аминогруппу приводит к увеличению температуры поверхности примерно на 40 °C (Таблица 18).

Как показано на графике (Рисунок 54), все полученные зависимости температуры поверхности от давления расположены ниже октогена [103]. У DNPT и 1-NPT зависимость давления паров близка к нелетучему HMX [34], а два оставшихся соединения 5-NPT и NAPT еще менее летучие.

Как отмечалось выше, кинетика распада при высоких температурах может быть получена из экспериментальных данных по скоростям горения и температурам поверхности, с использованием формулы (4).

Средняя удельная теплоемкость расплава C<sub>p</sub> была принята равной 1,67 Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, теплота плавления L<sub>m</sub> была взята из измерений ДСК. Теплоты реакции для 1-NPT, NAPT, 4-NPT и 5-NPT были взяты из ДСК или были оценены с использованием тепловыделения в первой зоне пламени и равны 1340, 920, 1340 и 1340 Дж г<sup>-1</sup> (или 320, 220, 320 и 320 ккал г<sup>-1</sup>) соответственно.

На графике (Рисунок 55) представлены константы скорости ведущей реакции горения пиразолил(тетразолов) данного исследования и константы скорости их разложения. Как видно из графика (Рисунок 55), кинетика 1-NPT, NAPT и 5-NPT, полученная из этой модели горения, хорошо согласуется с экспериментальными константами скорости распада, определенными в изотермических и неизотермических условиях при более низких температурах (Таблица 14).

В случае 1-NPT и NAPT энергии активации распада при высоких температурах

составляют 122,2 кДж моль<sup>-1</sup> (29,2 ккал моль<sup>-1</sup>) и 121,3 кДж моль<sup>-1</sup> (29 ккал моль<sup>-1</sup>), соответственно. Для С-замещенного тетразола (5-NPT) энергия активации разложения в расплаве при температуре поверхности несколько выше, а именно 140,2 кДж моль<sup>-1</sup>. Все эти значения близки к расчетным (см. Раздел 4.1.2.5 Квантово-механические расчеты и механизм начальной реакции). Кинетика ведущей реакции горения 4-NPT была получена по аналогии с NAPT с использованием расчетной энергии активации разложения в жидкой фазе.

Тем не менее, как видно из графика (Рисунок 55), температурный график констант скорости для 4-NPT, полученный из модели горения, пересекается с экспериментальными константами скорости в твердой фазе (k<sub>s</sub>) при температуре 215°C, что близко до ожидаемой точки плавления 4-NPT. Это обеспечивает независимую проверку температур поверхности и их зависимости от давления, полученных из измерений горения. Для 4-NPT энергия активации разложения при высокой температуре, как и для других N-замещенных тетразолов в этом исследовании, составляет 126,8 кДж моль<sup>-1</sup> (30,3 ккал моль<sup>-1</sup>).

# 4.1.2.5 Квантово-механические расчеты и механизм начальной реакции распада изученных (пиразолил)тетразолов

Чтобы подтвердить относящиеся к механизму химической реакции предположения о термическом распаде изученных веществ, по нашей просьбе Киселевым В.Г. (НГУ) были проведены квантово-химические расчеты CCSD (T) - F12 для реакций первичного разложения.

Стабильность нитропиразолильного фрагмента обычно высока [93, 104]. Поэтому были внимательно изучены основные реакции распада тетразольного кольца.

Все исследованные вещества разлагаются по одному и тому же механизму, типичному для производных тетразола [105, 106]: сначала раскрывается тетразольный цикл через переходное состояние **TS1**, в результате которого образуется промежуточное соединение с азидогруппой - **I1**. После этого через переходное состояние **TS2** от **I1** отщепляется молекула азота (Рисунок 56). При протекании последнего процесса происходит внедрение оставшегося атома азота либо по связи С–Н (Рисунок 56, верхняя часть), либо, в случае 5-NPT, по связи С(пиразольное кольцо)-С(тетразольное кольцо) (Рисунок 56, нижняя часть). Эта реакция подобна аналогичной реакции для незамещенного тетразола [ 107 ] и напоминает перегруппировку Курциуса для карбонилазидов [108, 109], которая также протекает как согласованный процесс без промежуточнообразующегося нитрена.

пиразолил(тетразолов), кроме Для всех изученных 5-NPT, скорость лимитирующие активационные барьеры TS2 находятся в диапазоне энтальпий 115-142 кДж моль-1 (27,7-33,9 ккал моль-1) и увеличиваются в следующем порядке: DNPT <1-NPT ~ 1-NPT <NAPT. Это соответствует экспериментальным значениям энергии активации распада в расплаве 116-126 кДж моль<sup>-1</sup> (27,7-30,1 ккал моль<sup>-1</sup>), (Таблица 14). Разумное согласие между теорией и экспериментом подтверждает предположения о механизме термолиза изученных веществ, согласно которому все они разлагаются через раскрытие тетразольного цикла с последующим отщеплением N<sub>2</sub>. Кроме этого, кинетика ведущей реакции горения (Таблица 14) согласуется с кинетикой, полученной при помощи ДСК и манометрической методики, и, как было сказано выше, экспериментальные данные согласуется с расчётными значениями (Рисунок 56). Этот факт говорит о том, что к-фазная модель горения в данном случае 4.1.2.4 выбрана правильно (см. Раздел Закономерности горения пиразолил(тетразолов)). Однако, стоит отметить, что общее тепловыделение и изменение массы, наблюдаемое в экспериментах ТГА и ДСК (см. Рисунок 19 -Рисунок 23), больше, чем то, которое соответствует основным процессам, приведенным на схеме (Рисунок 56). Это обусловлено значительным вкладом побочных реакций в протекающий процесс.

В случае С-замещенного тетразола (5-NPT) эффективный активационный барьер (**TS2**<sub>5NPT</sub>, Рисунок 56, нижняя часть) на ~ 42 кДж моль<sup>-1</sup> (~10 ккал моль<sup>-1</sup>) выше, чем у N-замещенных тетразолов (1-NPT, 4-NPT, DNPT, и NAPT). Это различие качественно согласуется с данными для 1,1'- и 5,5'-азобис-тетразолов [110].

Отметим, что описанные выше активационные барьеры относятся к газовой фазе. Но всю описанную кинетику разумнее оценивать, представляя расплав как изотропную диэлектрическую среду. Все оценки, выполненные ранее с использованием РСМ модели [103, 111 ] для производных тетразола [105] и соединений, содержащий энергонасыщенный тринитрофрагмент [112], показали, что

поправки на растворение вещества не превышают 8 кДж моль<sup>-1</sup> (2 ккал моль<sup>-1</sup>). Таким образом, полученные расчётные результаты были обобщены на графике (Рисунок 56), который позволяет получить представление о механизме химической реакции (см. 4.1.2.6 Механизм разложения изученных (нитропиразолил)тетразолов).



Рисунок 56 - Энергетическая диаграмма стационарных точек на поверхности потенциальной энергии при 0 К, соответствующих термическому разложению 1-NPT (черные цифры, верхняя часть), 4-NPT (красные цифры, верхняя часть), NAPT (синие цифры, верхняя часть), DNPT (зеленые цифры, верхняя часть) и 5-NPT (черные цифры, нижняя часть. 1 был выбран в качестве эталонного соединения для расчетов относительных термодинамических свойств. Расчет геометрии молекул выполнен с помощью базиса M06-2X/6-311++G(2df,p), тепловые поправки рассчитывались на том же базисе, а одноточечные энергии уточнялись с помощью CCSD (T )-F12b/VDZ-F12. Все значения энергии даны в кДж моль<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2.6 Механизм разложения изученных (нитропиразолил) тетразолов

Экспериментальные исследования показывают, что в широком интервале температур в жидкой фазе все N-замещенные тетразолы, при отсутствии эффектов кристаллической решетки, имеют близкие энергии активации 116–127 кДж моль<sup>-1</sup> (27,7-30,3 ккал моль<sup>-1</sup>) (Таблица 14.). В то же время их термическая стабильность широко варьируется в зависимости от типа и количества заместителей. Хорошо известно, что при азид-тетразольной таутомерии электроноакцепторные заместители обычно способствуют образованию азидоформы, особенно если такие заместители присоединены к атому N1 исходного тетразольного кольца [3, 113, 114].

5-NPT - это С-замещенный тетразол, его энергия активации разложения в жидкой фазе при высоких температурах мала. Однако при температурах ниже 220 °C разложение 5-NPT даже в жидкой фазе протекает с высокой энергией активации 255 кДж моль<sup>-1</sup> (60,9 ккал моль<sup>-1</sup>) (Таблица 14). Для 3,6-бис (1H-1,2,3,4-тетразолил-5-амино)-1,2,4,5-тетразина (BTATz) [115] и 6-аминотетразоло [1,5-b] -1,2,4,5-тетразина (ATTz) [116] наблюдалась аналогичная тенденция (высокие энергии активации при низких температурах и низкие энергии активации при высоких температурах).

В соответствии с результатами расчетов (Рисунок 56), можно предположить, что все исследованные тетразолы, несущие электроноакцепторные нитропиразольные фрагменты, легко изомеризуются в азидокарбимины **I1**. В результате чего при определенных температурах соединения полностью переходят в изомерное состояние и измеренные низкие энергии активации относятся к отщеплению N<sub>2</sub> от азидогруппы. Разложение 5-NPT также происходит через аналогичный промежуточный продукт **I1**<sub>5NPT</sub>, хотя его превращение заканчивается при более высоких температурах (220 °C). Дальнейшие термические превращения первичных продуктов разложения 5-NPT (Рисунок 57) аналогичны описанным для арилтетразолов [117].

Анализ твердых продуктов распада 5-NPT при помощи ВЭЖХ позволяет предположить, что отщепление N<sub>2</sub>, обсуждавшееся ранее (Рисунок 56), конкурирует с отщеплением HN<sub>3</sub>. При отщеплении HN<sub>3</sub> образуется соединение **3** (Рисунок 57), которое либо тримеризуется до тетразина **4**, либо реагирует с **2**, давая замещенный триазол **5**. Соединение **2** дает **6**, которое преобразуется далее (Рисунок 57).



Рисунок 57 - Вероятный механизм термического разложения 5-NPT











Рисунок 58 - Вероятный механизм термического разложения изученных N-пиразолил(тетразолов).

106

Важно, что разложение азидогруппы дает 1 моль газовых продуктов, в то время как отщепление  $HN_3$  с переходом в конечные продукты  $N_2$  и  $H_2$  дает 2 моля соответственно. В манометрических экспериментах было обнаружено 1,53 моль газовых продуктов на моль 5-NPT. Этот факт также может указывать на наличие двух одновременных процессов.

В то же время триазолы отсутствуют среди продуктов разложения N-замещенных тетразолов (Рисунок 58). Молекулярное удаление азидопиразола не может конкурировать с более быстрым разложением азидокарбимина.

Конденсированные продукты **11** и **13** образуются в реакциях внедрения нитрена **9** по связи С–Н соседних молекул. Соединения, содержащие два и три кольца (в случае 1-NPT с массами 334 и 487 а.е.м., для DNPT 334 а.е.м. и для NAPT 364 и 532 а.е.м.), были обнаружены с помощью ВЭЖХ. В случае 1-NPT нитрогруппа претерпевает [1,5]-миграцию в пиразольном кольце, тогда как в случае DNPT обе нитрогруппы уходят в соединение **11**. Возможно, это происходит из-за реакции с молекулой воды. В конечных продуктах разложения NAPT были обнаружены вещества массой 379 и 547 а.е.м., которые соответствуют аминопроизводным **11** и **13**. Это, вероятно, связано с аминированием через фрагмент N-аминопиразола.

Тетразины отсутствуют в продуктах разложения N-замещенных тетразолов (см. Рисунок 58). Наличие вещества с атомной массой 138 а.е.м. предполагает образование изонитрилпиразола 14. В [118] было высказано предположение, что возбужденное триплетное состояние карбодиимида Ph-N=C=N-Me может расщепляться до Ph-N и метилизонитрилла. Изонитрилпиразол 14, в свою очередь, реагирует с 9, давая соединения 15, 16 и 17. В случае 1-NPT мы идентифицировали два соединения с массой 291 а.е.м. и 444 а.е.м. В случае NAPT было обнаружено только соединение 15 с массой 321 а.е.м.

Из промежуточного соединения 14 образуется 2 моля газовых продуктов на каждый моль реагентов. В случае 1-NPT, 4-NPT и NAPT обнаруживаются 1,3, 1,0 и 1,4 моль газообразных продуктов. Этот факт указывает на то, что в основном нитрен 9 присоединяется по связи С–Н соседних молекул. Это подтверждается также исчезновением колебаний связи С–Н тетразола, появлением колебаний связи N–H и появлением колебаний новой связи С=N в ИК-спектрах продукта разложения пиразолил(тетразолов).

# 4.2 Гибридные гетероциклические соединения на основе фуразана и циклических нитраминов

## 4.2.1 Термический распад гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента

## 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидрго-6Н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX)

Согласно данным ДСК (Рисунок 35), FRDX не плавится до разложения. Тепловой эффект в области 150-190°С составляет 1983 Дж г<sup>-1</sup> (474 кал г<sup>-1</sup> или 126 ккал моль<sup>-1</sup> или 527 кДж моль<sup>-1</sup>). При более высоких температурах нагрева на термограмме видна практически полная потеря массы, без видимого тепловыделения. При завершении опыта остается только 9% от исходной массы исследуемого образца.

Константы скорости разложения FRDX, посчитанные методом Киссинджера [92] по основному экзотермическому пику в предположении, что реакция протекает по первому порядку, приведены в таблице (Таблица 9) и описываются уравнением: k(c<sup>-1</sup>)=1.5·10<sup>20</sup>·exp(22235/T). Энергия активации реакции разложения составила 184,9 кДж моль<sup>-1</sup> (44.2 ккал моль<sup>-1</sup>).

Кривые газовыделения FRDX имеют характер, типичный для реакции первого порядка с ускорением, см. Рисунок 37. Кривые газовыделения до глубин разложения 0.5-0.6 описываются уравнением первого порядка с автокатализом. Как видно из графика (Рисунок 60) константы скорости автокатализа, полученные с помощью манометрической методики (k<sub>2</sub>) находятся в хорошем согласии с данными неизотермического распада. Подобное поведение характерно для процесса с подплавлением, в котором скорость ускорения распада (k<sub>2</sub>) характеризует распад вещества в жидкой фазе. Константы скорости разложения вещества k<sub>1</sub> описываются уравнением k<sub>1</sub>= $3.8 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-26470/T)$  и характеризуют распад в твердой фазе. Энергия активации реакции разложения в твердой фазе составила 220,1 кДж моль<sup>-1</sup> (52,6 ккал моль<sup>-1</sup>).

Кинетические параметры термического распада FRDX и FTNAD в изотермических условиях приведены в таблице (Таблица 19). Газы в сосуде бурого цвета, что указывает на присутствие в них двуокиси азота. В ИК-спектре
конденсированного остатка наблюдаются две характерные полосы поглощения при 3390 и 1380 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к азотной кислоте, образующейся при реакции NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в манометре. Также при 1690 см<sup>-1</sup> видны полосы поглощения для связи C=N. Скорее всего, их присутствие вызвано фуразановым кольцом и небольшим количеством продуктов его распада.

Согласно рентгеноструктурному анализу [85] молекула FRDX не линейна: фуразановый фрагмент молекулы плоский, а семичленный N-нитрозамещенный фрагмент имеет конформацию кресла, так же как близкий аналог RDX. Полуэмпирический расчет в программе HyperChem показывает, что структура FRDX значительно более напряжена, что приводит к увеличению связи N-NO<sub>2</sub> сопряженных с фуразановым циклом нитраминных групп. На основании полученных данных может быть предложена следующая схема распада вещества, см. Рисунок 59:



 $H + NO_{2} \rightarrow HONO \rightarrow 0.5H_{2}O + 0.5NO + 0.5 NO_{2}$  $OH + CH_{2}O \rightarrow H_{2}O + CO + H$  $H + N_{2}O \rightarrow N_{2} + OH$  $OH + HCN \rightarrow H_{2}O + 0.5 C_{2}H_{2}$ 

Рисунок 59 - Схема распада FRDX

Количество газообразных продуктов (6 молей, 69% от массы вещества) в этой схеме соответствует данным манометрии и согласуется с потерей массы в эксперименте ТГА.

Таблица 19 - Параметры Аррениуса для термического распада FRDX и FTNAD полученные при помощи ДСК, Манометрической методики (М) и термопарного метода (Г)

Соединение	Температурный интервал, °С	Агрегатное состояние	Метод	log A	Е <sub>а</sub> , кДж моль <sup>-1</sup>	Коэф. детерми- нации
FRDX	110-130	Твердое	М	23,6	220,1	0,993
	120-178	Жидкое	М, ДСК	19,3	184,9	0,995
	270-356	Жидкое	Г	19,1	177,8	0,993
FTNAD	80-116	Твердое / жидкое	М, ДСК	16,6	133,1	0,998
	192-268	Жидкое	Г	17,6	140,2	0,999

10<sup>-1</sup>





Рисунок 60 - Сравнение кинетики разложения FRDX (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, DSC), keto-RDX (пунктирные линии 1,[119] 2,[120] 3[35] и 4[ 121 ]) и RDX[130] при изотермических (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, пунктирные линии 3[35] и 4[121]) и неизотермические условия (DSC, пунктирные линии 1[119] и 2[120]

Рисунок 61 - Сравнение кинетики разложения FTNAD (1-3), TNGU (4)[122] и BHMX (5, [123] 6, [124] 7[125) в изотермических (1, 5, 6) и неизотермических условиях (2,3,4 и 7)

#### 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано [3,4-с][3,4-h] декалин (FTNAD)

На Рисунок 36 приведена термограмма разложения FTNAD. В условиях ДСК распад FTNAD протекает необычно, то можно предположить, что между пиками происходит плавление вещества и резкий пик обусловлен переходом вещества в жидкое состояние. Общий тепловой эффект в области 80-150°C составляет 1030 Дж г<sup>-1</sup> (250 кал г<sup>-1</sup> или 418 кДж моль<sup>-1</sup> или 100 ккал моль<sup>-1</sup>). Методом Киссинджера (3) [92] по максимуму первого и второго пиков тепловыделения при разных скоростях нагрева были рассчитаны константы скорости FTNAD в предположении, что реакция протекает по 1 порядку. Энергия активации реакции разложения на первой стадии довольно низкая 133,1 кДж моль<sup>-1</sup> (31.8 ккал моль<sup>-1</sup>), а  $E_a$  на второй стадии составляет уже 191,6 кДж моль<sup>-1</sup> (45.8 ккал моль<sup>-1</sup>).

Кривая газовыделения, полученная при помощи манометрической методики, описывается уравнением первого порядка (Рисунок 38). Как видно из графика (Рисунок 61) константа скорости разложения FTNAD, полученная в изотермических условиях, попадает на продолжение зависимости констант неизотермического распада (пик 1).

Хорошо известно, что при термическом разложении нитраминов гомолиз связи  $N-NO_2$  и отщепление  $HNO_2$  обычно конкурируют друг с другом. Это зависит от структурных особенностей нитраминов [29, 126]. На основании полученных данных в качестве начальной стадии разложения FTNAD в низкотемпературной области можно предложить отщепление двух молекул  $HNO_2$  с образованием динитраминового промежуточного соединения FDNAD (Рисунок 62). Следует отметить, что подобным образом с образованием двойных C=N связей ведут себя и другие производные этого тетрацикла [127, 128].

Количество газообразных продуктов (~3 моля, 23% от массы вещества) близко к данным манометрии (Рисунок 62) и согласуется с потерей массы в эксперименте ТГА на первой стадии разложения. Оценка теплового эффекта этой реакции 585-630 кДж моль<sup>-1</sup> (или 140-150 ккал моль<sup>-1</sup>)также согласуется с данными ДСК.



Рисунок 62 - Схема распада FTNAD

Согласно данным работы [129] не нитрованный аналог полученного соединения имеет невысокую температуру разложения, скорее всего, обусловленную разрушением фуразановых циклов. Видимо и в данном случае на второй стадии происходит разложение фуразановых циклов.

# 4.2.2 Закономерности горения гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента

## 4,6,8-тринитро-4,5,7,8-тетрагидрго-6Н-фуразано-[3,4-f]-1,3,5-триазепин (FRDX)

В интервале давлений 0.1-5.1 МПа вещество горит послойно (U, мм с<sup>-1</sup> =  $5,57 \cdot P^{0,81}$ ); при более высоких давлениях горение переходит в конвективный режим. Скорость горения FRDX практически в 2 раза превосходит скорость горения нитрамина RDX (Рисунок 39, Таблица 20). При экстраполяции полученной зависимости в область более высоких давлений скорость горения при 10 МПа составляет 37,2 мм с<sup>-1</sup>.

В данной работе с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар было исследовано распределение температуры в волне горения FRDX. Термопарные исследования показали, что газовая фаза имеет двухпламенную структуру. Температура первого пламени небольшая – всего 450-500°С. Величина тепловыделения в первом пламени составляет 710-795 Дж г<sup>-1</sup> (или 147 кал г<sup>-1</sup>), что

значительно меньше, чем в тепловыделение в условиях ДСК. Второе пламя загорается на расстоянии 1,5-2 мм от поверхности при атмосферном давлении, но при повышении начального давления расстояние между вторым пламенем и поверхностью уменьшается (Рисунок 41). Температура второго пламени при низких давлениях составляет 2300 – 2400 °C.

Термопарные исследования позволяют найти температуру поверхности (T<sub>S</sub>). Как видно из графика (Рисунок 41) температура поверхности FRDX значительно ниже, чем температура поверхности RDX [96]. То есть введение фуразанового цикла, несмотря на увеличение молекулярного веса, приводит к увеличению летучести Манометрический метод дает возможность вещества. получить надежную температурную зависимость давления паров, но, к сожалению, из-за низкой стабильности FRDX, невозможно измерить давление его паров с помощью этого метода. Чтобы увеличить точность описания термопарных данных, они были описаны при помощи зависимости с фиксированной теплотой испарения 113,4 кДж моль-1 (27,1 ккал моль<sup>-1</sup> или 410 Дж г<sup>-1</sup>), которая была оценена с помощью правила Трутона. В результате была получена зависимость, которая имеет следующий вид:  $\ln(p) = -13460/T+25,05$ . Согласно этой зависимости температура кипения FRDX ~270°C.

Сравнение температур поверхности FRDX и RDX (Рисунок 63) ясно показывает, что температура поверхности горящего FRDX намного ниже, чем у RDX. [96] То есть введение фуразанового кольца в молекулу вместо звена CH<sub>2</sub>, несмотря на рост молекулярной массы, приводит к увеличению летучести соединения.

Из температурных профилей, основываясь на уравнении кондуктивной теплопередачи В одномерной постановке, можно получить коэффициент температуропроводности вещества в конденсированной фазе  $\chi$ . Полученный таким образом коэффициент температуропроводности для конденсированной фазы равен  $\chi = 1.0 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. На основании значения  $\chi$ , плотности запрессовки (Таблица 20) и среднего значения теплоемкости С<sub>р</sub> (1,67 Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> или 0,35 кал г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) можно коэффициент теплопроводности  $\lambda = 2.5 \cdot 10^{-3}$  Дж с<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> рассчитать (или 6.1·10<sup>-4</sup> кал с<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).

Значение градиента температуры (ф) над поверхностью горения при 1 атм (см. Рисунок 41) равно 2.5·10<sup>4</sup> град см<sup>-1</sup>. Рассчитанная величина теплового потока

составляет q=  $\lambda \cdot \phi = 20,1$  Дж см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> или 4,8 кал см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, а значение теплоприхода из газовой фазы равняется Q<sub>g</sub> = 20,1/1,67·0,1 = 121, Дж г<sup>-1</sup> (или Q<sub>g</sub> =q/( $\rho \times u$ ) = 4,8/0,1×1,67 = 29 кал г<sup>-1</sup>).

В то же время на прогрев вещества до температуры поверхности и плавление (теплота плавления взята по аналогии с RDX как 149,0 Дж г<sup>-1</sup> [132] или 35.6 кал г<sup>-1</sup>) составляет 518,8 Дж г<sup>-1</sup> (или 124 кал г<sup>-1</sup>). Распад вещества при температуре поверхности и времени пребывания в расплавленном слое задаваемой скоростью горения оценивается в 80%, что с учетом теплового эффекта реакции дает величину в  $0.8 \times 711 = 569$  Дж г<sup>-1</sup> (или  $0.8 \times 147 = 118$  кал г<sup>-1</sup>).

Таким образом, тепловыделение в конденсированной фазе способно обеспечить распространение горения. Чтобы испарить оставшиеся 20% неразложившегося FRDX необходимо 410.9×0.2=82.2 Дж г<sup>-1</sup> (или 98.2×0.2=19.6 кал г<sup>-1</sup>), что хорошо согласуется с количеством тепла приходящего из газовой фазы (121 Дж г<sup>-1</sup> или 29 кал г<sup>-1</sup>).

В предположении ведущей реакции в конденсированной фазе, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуры поверхности FRDX, по уравнению Зельдовича (4) [97] были рассчитаны константы скорости ведущей реакции при горении исследованных соединений. Как видно из графика (Рисунок 64) полученные константы  $k_{rb}$ =1.9·10<sup>19</sup>·exp(-21390/T) ведущей реакции горения хорошо согласуются с кинетикой, полученной при более низких температурах. Это с одной стороны указывает, что скорость горения FRDX контролируется кинетикой распада в расплаве, а с другой стороны, подтверждает, что ускорение скорости разложения FRDX в твердой фазе обусловлено подплавлением. Как видно из сравнения (Рисунок 64) скорость разложения FRDX превосходит скорость разложения RDX [130] более чем на 2 порядка. Именно высокая скорость разложения FRDX обеспечивает его высокую скорость горения, несмотря на снижение температуры поверхности.

Таблица 20 - Баллистические характеристики исследованных гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и фуразанового фрагмента, U(P)

Соединение (шифр)	Плотность запрессовки, МТП, <sup>о</sup>	МТП, %	Давление, МПа	Закон горения U=B·p <sup>v</sup> , мм с <sup>-1</sup>		U <sub>10МПа</sub> ,
	г см <sup>-1</sup>			В	ν	
FRDX	1,67	0,88	0,1-5,1	5,57	0,81	37,2
FTNAD	1,82	0,91	0,1-2,1	5,96	0,83	58,3
			5,1-10,1	11,48	0,71	





Рисунок 63 - Сравнение температур поверхности FRDX, keto-RDX и RDX.

Рисунок 64 - Константы скорости ведущей реакции горения (k<sub>rb</sub>, ромбы и пунктирная линия) и разложения FRDX в неизотермических (DSC) и изотермических условиях (k<sub>2</sub>) в сравнении с кинетикой разложения RDX и keto-RDX

## 1,4,5,8-тетранитроазадифуразано [3,4-с][3,4-h] декалин (FTNAD)

В интервале давлений 0.1-2.1 МПа вещество горит практически совпадая со скоростью горения FRDX (U, мм с<sup>-1</sup> = 5,96·P<sup>0,83</sup>), затем наблюдается переходной участок, и в интервале давлений 5-10 МПа вещество горит по закону (U, мм с<sup>-1</sup> = 11,48·P<sup>0,71</sup>) (Рисунок 39, Таблица 20). Скорость горения FTNAD при 10 МПа достаточно высока и составляет 58,3 мм с<sup>-1</sup>. Как видно из графика (Рисунок 39) FTNAD горит быстрее, чем RDX.

Характерные температурные профили FTNAD представлены на графике (см. Рисунок 40). Термопарные исследования показали, что газовая фаза имеет двухпламенную структуру. При 0.1 МПа температура первого пламени составляет ~850 °C. При давлении 0.4 МПа структура газовой фазы уже практически однопламенная (Рисунок 40). Величина тепловыделения в первом пламени составляет 1065-1090 Дж г<sup>-1</sup> (или 255-260 кал г<sup>-1</sup>), что соответствует тепловыделению в условиях ДСК (1030 Дж г<sup>-1</sup> или 250 кал г<sup>-1</sup>).

На температурных профилях горения FTNAD при атмосферном давлении виден

115

излом при 370–390 °C, а при давлении 0,4 МПа наблюдается падение градиента после достижения 410–420 °C (Рисунок 40). И значения температур, и зависимость температуры от давления ( $L_v = 117,3$  кДж моль<sup>-1</sup> или 28,0 ккал моль<sup>-1</sup>) хорошо подходит для температуры кипения такой большой молекулы как FTNAD. Так, по правилу Трутона оценочное значение теплоты кипения FTNAD равно 149 кДж моль<sup>-1</sup> (35,6 ккал моль<sup>-1</sup>). Однако, принять эти температуры за температуры поверхности ( $T_s$ ) горящего FTNAD невозможно, поскольку при этих температурах глубина разложения очень сильно превосходит 100%.

На профилях при атмосферном давлении остаются характерные точки в области ~195 °C (Рисунок 40). При этой температуре и времени пребывания в расплавленном слое задаваемой скоростью горения глубина разложения оценивается в 50%. Скорее всего, эта температура обусловлена испарением продукта разложения 4,9-динитро-4Н,9Н-дифуразано[3',4':5,6]тетраазадекалина FTNAD, например, (FDNAD). Подобная ситуация наблюдалась, например, при горении динитрамида аммония, температура поверхности которого определяется испарением промежуточного продукта разложения нитратом аммония [131]. Действительно, FDNAD расчетная теплота испарения значительно ниже И составляет 102,5 кДж моль<sup>-1</sup> (24,5 ккал моль<sup>-1</sup>). Согласно термопарным данным, изменение температуры поверхности описывается уравнением  $\ln(P) = -10090/T + 21.7$ , которая дает теплоту испарения равной L<sub>v</sub> = 83,7 кДж моль<sup>-1</sup> (или 20,0 ккал моль<sup>-1</sup>), см. Рисунок 65.

Как хорошо видно из графика (Рисунок 65), при переходе от ВНМХ к TNGU, т.е. при замене фрагментов -CH<sub>2</sub>- на кетогруппы, как в указанной паре аналогов, приводит к значительному падению температуры поверхности. С другой стороны, замена фрагментов -CH<sub>2</sub>- на фуразановые звенья не столь однозначна: FTNAD имеет температуру испарения, сравнимую с температурами испарения высококипящих ВНМХ и HMX, в то время как промежуточный FDNAD имеет более низкую температуру испарения.

Из термопарных профилей (Рисунок 40) установлено значение градиента температуры (φ) над поверхностью горения, которое при 1 атм равно 3,2·10<sup>4</sup> град см<sup>-1</sup>. С учетом расчетного коэффициента теплопроводности газовой фазы над поверхностью λ<sub>g</sub>=6,7·10<sup>-4</sup> Дж с<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> (или 1,6·10<sup>-4</sup> кал с<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), измеренный

градиент температуры позволяет оценить величину теплового потока  $q=\lambda\cdot\phi=21,8$  Дж см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> (или 5,2 кал см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>), а значение теплоприхода из газовой фазы равняется Qg =q/m = 21,8/(1,82.0,1)=119,5 Дж г<sup>-1</sup> (или 5,2/(1,82.0,1)=28,6 кал г<sup>-1</sup>).

В то же время на прогрев FTNAD до температуры поверхности и плавление (по Трутону теплота плавления составляет 100 Дж г-1 или 24 кал г-1) требуется 351 Дж г-1 (или 84 кал г<sup>-1</sup>). Распад FTNAD при температуре поверхности и времени пребывания в расплавленном слое задаваемой скоростью горения оценивается в 50%, что с учетом теплового эффекта реакции дает величину в 335 Дж г<sup>-1</sup> (или 80 кал г<sup>-1</sup>). Таким тепловыделение В конденсированной фазе способно обеспечить образом, распространение горения, а приходящее из газовой фазы тепло тратится на испарение 50% образовавшегося FDNAD, для этого необходимо 209 $\cdot$ 0,5=105 Дж г<sup>-1</sup> или (50 $\cdot$ 0,5 = 25 кал г<sup>-1</sup>), что хорошо согласуется с количеством тепла, приходящего из газовой фазы. Неразложившейся FTNAD диспергируется в газовую фазу и испаряется при своей температуре кипения (T<sub>S2</sub>).

Используя температурные профили FTNAD (Рисунок 40) был получен коэффициент температуропроводности вещества в конденсированной фазе  $\chi$ . Его величина составляет  $\chi = (6,9\pm1,6)\cdot10^{-4}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. На основании полученного значения  $\chi$ , плотности запрессовки (1,82 г см<sup>-3</sup>) и среднего значения теплоемкости C<sub>p</sub> (1,67 Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> или 0,35 кал г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) был рассчитан коэффициент теплопроводности конденсированной фазы  $\lambda = 2,1\cdot10^{-3}$  Дж с<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> (или 4,4·10<sup>-4</sup> кал с<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>).

Поскольку скорость горения FTNAD контролируется ведущей реакцией в конденсированной фазе, то по уравнению Зельдовича (4) [97] можно рассчитать константы скорости ведущей реакции, используя экспериментальные данные по скорости горения и температуры поверхности.

Полученные константы (Рисунок 66)  $k_{rb} = 3.97 \cdot 10^{17} \exp(-16875/T)$  ведущей реакции горения хорошо согласуются с кинетикой разложения FTNAD, полученной при более низких температурах. Как видно из графика (см. Рисунок 66), скорость разложения FTNAD превышает скорость разложения BHMX более чем на 5 порядков. Именно высокая скорость разложения FTNAD обеспечивает его высокую скорость горения, несмотря на низкую температуру поверхности.



Рисунок 65 - Сравнение температур поверхности FTNAD (точки и линия), FDNAD (точки и линия), TNGU (пунктирная линия) и BHMX (пунктир)



Рисунок 66 \_ Сравнение кинетики ведущих реакций горения FTNAD И BHMX (k<sub>br</sub>, квадраты И пунктир) И разложения констант скорости их В неизотермических (1, 2 и 6 [125]) и изотермических условиях (3, 4 [121] и 5 [124]).

Таким образом, как и в предыдущем случае с FRDX, введение фуразановых фрагментов в молекулу циклического нитрамина приводит к снижению стабильности. Полуэмпирический расчет в программе HyperChem методом AM1 показывает, что структура FTNAD имеет увеличенные длины связей N-NO<sub>2</sub> по сравнению с исходным соединением, каркас которого не содержит нитрогрупп по гетероциклическим атомам азота.

#### 4.2.3 Взаимосвязь структурного фактора и физико-химических свойств

Замена -CH<sub>2</sub>- группы на фуразановый фрагмент в азациклических нитраминах обеспечивает высокую положительную энтальпию образования и лучшие Азациклические нитрамины, в которых -CH<sub>2</sub>- фрагмент заменен группой C=O или фуразановым фрагментом, имеют более высокие скорости горения. Анализ

структурных параметров показывает, что указанные структурные замены приводят к появлению деформаций в нитраминовом фрагменте и увеличению длины связей N-NO<sub>2</sub>. В результате этого скорость термического разложения этих соединений увеличивается.

Отмечено своеобразное влияние фуразанового агрегата на скорость горения. С одной стороны, согласно термопарным данным, эта фуразановый каркас увеличивает летучесть азациклических нитраминов и снижает температуру поверхности, что должно приводить к снижению скорости горения. С другой стороны, одновременно с этим увеличивается скорость тепловыделения в расплаве, и в результате этого скорость горения не падает, а увеличивается.

Было установлено, что при горении FTNAD температура поверхности определяется не испарением исходного материала, а испарением продукта его разложения.

# 4.3 Гибридные гетероциклические соединения на основе тетразола и циклического нитрамина

## 4.3.1 Термический распад гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента

Согласно данным ДСК, разложение TRDX протекает в две стадии: (Рисунок 42, Таблица 12). Тепловой эффект на первой стадии составляет 1120 Дж г<sup>-1</sup> (~270 кал г<sup>-1</sup>), а на второй стадии 970 Дж г<sup>-1</sup> (~232 кал г<sup>-1</sup>).

Методом Киссинджера (3) [92] по максимуму первого и второго пиков тепловыделения были рассчитаны константы скорости распада TRDX. Энергия активации реакции разложения первой стадии высокая 223,6 кДж г<sup>-1</sup> (53,4 ккал моль<sup>-1</sup>), а Еа второй стадии оказалось небольшой – 143,2 кДж моль<sup>-1</sup> (34,2 ккал моль<sup>-1</sup>).



Рисунок 67 - Сравнение кинетики разложения TRDX в изотермических и неизотермических условиях

Кривые газовыделения описывается первым порядком с ускорением до глубины разложения ~40% (Рисунок 43). Как видно из Рисунок 67 константы скорости разложения TRDX, полученные с помощью манометрической методики попадают на продолжение зависимости констант неизотермического распада (пик 1). Объединенные константы описываются следующим уравнением:  $k_2 = 4.89 \cdot 10^{19} \exp(-21540/T)$  E<sub>a</sub> = 179,2 кДж моль<sup>-1</sup> (42,8 ккал моль<sup>-1</sup>). Скорее всего, как и в предыдущем случае с FRDX скорость ускорения распада характеризует распад вешества фазе. Константы в жидкой скорости разложения вещества  $k_1 = 1,33 \cdot 10^{27} \exp(-30097/T)$  обусловлены распадом в твердой фазе. Энергия активации реакции разложения в твердой фазе составила 250,4 кДж моль<sup>-1</sup> (59,8 ккал моль<sup>-1</sup>).

На основании полученных данных может быть предложена следующая схема распада вещества на первой стадии, см. Рисунок 68:



Рисунок 68 - Схема распада TRDX

Количество газообразных продуктов (4,5 моля), см. Рисунок 68, близко к данным манометрии. Бистетразоло[1,5-b:1',5'-d][1,2,4]триазин разлагается на второй стадии.

# 4.3.2 Закономерности горения гибридных соединений, состоящих из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента

Соединение TRDX в зарядах в диапазоне давлений 0,1–7,1 МПа горит по закону  $U = 7,15 \cdot P^{0,80}$  (мм с<sup>-1</sup>), превышая скорость горения FRDX (Рисунок 44). Скорость горения TRDX при 10 МПа довольно высокая и составляет 44,5 мм с<sup>-1</sup>. Исследование распределения температуры в волне горения TRDX показали, что газовая фаза имеет двупламенную структуру. Температура первого пламени ~ 1200 ° C при 0,4 МПа, максимальная температура при этом давлении ~ 2100 °C, см. Рисунок 45.

Количество тепла в первом пламени составляет 1380-1500 Дж г<sup>-1</sup> (или 330-360 кал г<sup>-1</sup>), что немного превышает тепло в DSC. Температурный градиент ( $\phi$ ) над поверхностью горения при атмосферном давлении довольно низкий (см. Рисунок 45) и при 0,4 МПа составляет  $\phi = 3,3 \cdot 10^4$  град см<sup>-1</sup>. С учетом рассчитанного коэффициента теплопроводности газовой фазы  $\lambda_g = 6,3 \cdot 10^{-4}$  Дж с<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> (или 1,5 \cdot 10^{-4} кал с<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) над поверхностью измеренный градиент температуры позволяет оценить тепловой поток q =  $\lambda \cdot \phi \sim 20$  Дж см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>, (или 5 кал см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>) а величина теплоприхода из газовой фазы составляет Q<sub>g</sub> = q/( $\rho \cdot u$ ) = 20 /(0,36 $\cdot 1$ ,59) ~ 35 Дж г<sup>-1</sup> (или 5/(0,36 $\cdot 1$ ,59) ~ 9 кал г<sup>-1</sup>).

В то же время при этом давлении для прогрева вещества до температуры поверхности и плавления (Lv по аналогии с гексогеном принималось как 150 Дж г<sup>-1</sup> (или 35,6 кал г<sup>-1</sup>) [132]) требуется 520 Дж г<sup>-1</sup> (или 124 кал г<sup>-1</sup>). Разложение вещества при температуре поверхности и времени пребывания в расплавленном слое, которое определяется скоростью горения, оценивается в 40%, что с учетом теплового эффекта реакции дает значение 532 Дж г<sup>-1</sup> (или 127 кал г<sup>-1</sup>).

Таблица 21 - Баллистические характеристики исследованного гибридного соединения, состоящего из циклического нитрамина и тетразольного фрагмента, U(P)

Соединение (шифр)	Плотность запрессовки, г см <sup>-1</sup>	МТП, %	Давление, МПа	Закон го U=B · p <sup>v</sup> , В	рения мм с <sup>-1</sup> v	U <sub>10МПа</sub> , мм с <sup>-1</sup>
TRDX	1,59	88	0,1-7,1	7,15	0,8	44,5

Итак, выделение тепла в конденсированной фазе может обеспечить распространение горения. Термопарные исследования показывают, что температура поверхности TRDX, как и в случае FRDX, значительно ниже, чем температура поверхности гексогена [96]. К сожалению, давление паров TRDX нельзя измерить манометрическим методом из-за его низкой стабильности. Однако, если вещество горит по механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе, показатель в законе горения равен отношению энергии активации ведущей реакции горения к удвоенной теплоте парообразования v =  $E_a/2Lv$ . Согласно этому уравнению теплота испарения TRDX составляет Lv = 117,0 кДж моль<sup>-1</sup> (28,0 ккал моль<sup>-1</sup>). Используя полученное значение Lv и температуры поверхности, можно построить зависимость температуры поверхности от давления: lnP = -14090/T+27,03 (Рисунок 69).





Рисунок 69 - Сравнение температур поверхности TRDX и RDX [96].

Рисунок 70 - Сравнение кинетики ведущей реакции горения TRDX с кинетикой разложения в неизотермических (DSC) и изотермических условиях (Манометрический метод).

Поскольку TRDX контролируется скорость горения реакцией В конденсированной фазе, константы скорости ведущей реакции горения рассчитывались с использованием уравнения Зельдовича (4) [97]. Как видно из графика (Рисунок 70), полученные константы  $k_{rb} = 7.07 \cdot 10^{20} \exp(-22790/T)$  ведущей реакции горения хорошо согласуются с кинетикой разложения TRDX, полученной при более низких температурах.

Таким образом, использование данных горения позволяет существенно расширить температурный диапазон определения констант скорости разложения гибридных соединений и, как следствие, повысить достоверность полученных кинетических параметров.

#### 4.4 Сравнение скорости разложения и расчетной длины связи N-NO2

Ранее при изучении взаимосвязи структура-свойство ряда циклических нитраминов было показано, что их термическая стабильность, а именно константа скорости распада, коррелирует с длинами наиболее длинных связей N-NO<sub>2</sub> в молекулах. Вероятно, эта тенденция сохраняется независимо от исходной химии разложения, будь то разрыв связи N-NO<sub>2</sub> или отщепление HNO<sub>2</sub>.



Рисунок 72 - Корреляция расчетной 71 - Корреляция расчетной Рисунок длины связи N-NO<sub>2</sub> и константы скорости длины связи N-NO<sub>2</sub> и константы скорости стабильных распада, с учетом исследованных распада молекул, молекул, содержащих содержащих циклический нитрамин. нитраминовый фрагмент.

В работе [28] установлено, что при расчёте длин связей полуэмпирическим методом AM1 получаются значения близкие к значениям длин связей N-NO<sub>2</sub>, полученные методом PCA. Полуэмпирический расчет для FRDX, FTNAD и TRDX показывает, что длины связи N-NO<sub>2</sub> и константы скорости распада коррелируют с данными приведенными в работах [28,33,34,35,36,77]. Изученные конденсированные соединения являются менее стабильными, чем широкоиспользуемые нитрамины,

поэтому разброс длин связей и значений констант скорости невелик, см. Рисунок 71, и стабильности перспективных оценка термической энергоемких молекул с нитраминовым каркасом корректна только в случае, если длина связи N-NO<sub>2</sub> попадает Используя зависимости. данные термического распада BO внутрь новых конденсированных молекул FRDX, FTNAD и TRDX структурно отличающиеся от изученных в работах [28, 33, 34, 35, 36, 77] молекул можно повысить точность зависимости и расширить ее в более широком интервале.

В работе [85] при помощи PCA было установлено, что молекула FRDX не структурные напряжения, линейна, В молекуле присутствуют связи N-NO<sub>2</sub> сопряженных фуразановым нитраминных с циклом групп увеличены. Полуэмпирический расчет (AM1) также показывает, что структура FRDX намного более напряженная, чем RDX. Как видно из таблицы (Таблица 22), связь N-NO<sub>2</sub> в молекуле FRDX длиннее, чем у RDX и keto-RDX. Сравнение рентгеноструктурных данных (Таблица 22) также подтверждает, что связь N-NO<sub>2</sub> в FRDX значительно длиннее (1,460 Å), чем аналогичная связь в молекулах кето-гексогена (1,438 Å [121]) и гексогена (1,409 Å. [133]). В таблице отсутствует TRDX, так как отсутствуют литературные данные РСА.

Таблица 22 - Физические и энергетические свойства исследуемых соединений и аналогов

Соединение	d <sub>N-N</sub> , <sup>[a]</sup> Å	d <sub>N-N</sub> , <sup>[b]</sup> Å	$k_{200},^{[c]}$ $c^{-1}$	lnP=a-L <sub>v</sub> /RT <sub>s</sub> <sup>[d]</sup>		The <sup>[e]</sup>
				L <sub>v</sub> , кДж моль <sup>-1</sup>	а	°C
FRDX	1.460 [85] <sup>[f]</sup>	1.432	0.57	111.7	25.02	270
keto-RDX	1.4328 [121]	1.4274	0.028	102.9	21.99	290
RDX	1.409 [133]	1.4175	0.00036	101.3 [26]	19.93	338
FTNAD	-	1.4301	78.8	83.7	21.07	192
TNGU	-	1.4210	0.0021	94.1	19.67	304
BHMX	1.415 [87]	1.4257	0.001	93.3	17.37	375

[а] длина самой длинной связи N-NO<sub>2</sub> определенная методом PCA, [b] длина самой длинной связи N-NO<sub>2</sub> (рассчитанная при помощи полуэмпирического метода AM1), [c] константа скорости разложения при 200°С, [d]-давление паров (атм), теплота испарения  $L_v$  и температура поверхности  $T_s$ , [e] температура кипения  $T_b$ , [f]пересчет данных PCA на комнатную температуру Замена звена -CH<sub>2</sub>- на звено фуразана превращает пятичленное нитраминное кольцо в шестичленное. Как и в предыдущем случае с FRDX, введение фуразановых звеньев в молекулу циклического нитрамина приводит к снижению стабильности. Полуэмпирический расчет AM1 показывает, что структура FTNAD имеет увеличенную длину связи N-NO<sub>2</sub> по сравнению с BHMX. Однако снижение термостабильности FTNAD более значительно, чем можно было бы ожидать из расчетов длин связей N-NO<sub>2</sub>. Можно предположить, что в этом случае отщепление HNO<sub>2</sub> происходит легче, чем разрыв связи N-NO<sub>2</sub>. Эта тема требует дальнейшего изучения.

На основании полученных данных предложена зависимость между расчетной длинной связи N-NO<sub>2</sub> и константой скорости при 200°С, см. Рисунок 72. Предложенную зависимость можно использовать для прогнозирования свойств перспективных соединений, в состав которых входит циклический азанитрамин.

### Заключение

1. В изотермических и неизотермических условиях всесторонне исследована стабильность гибридных гетероциклических соединений термическая N-И С-(нитропиразолил)тетразолов. С помощью квантово-химических расчетов и анализа экспериментальных данных показано, что разложение начинается с азидотетразольной изомеризации с последующим отщеплением молекулы азота от образующиеся азидогруппы. Оказалось, что В результате изомеризации N-азидокарбимины менее термически стабильны, чем С-замещенные аналоги: энергия активации жидкофазного разложения составляет 116-127 кДж моль-1 для N-(пиразолил)тетразолов 140.2 кДж моль<sup>-1</sup> лля аналогичного И С-(пиразолил)тетразола.

2. Обнаружено, что термическая стабильность N-тетразолов зависит от электроотрицательности заместителя, что позволяет целенаправленно подходить к синтезу перспективных соединений.

3. Кинетика разложения (нитропиразолил)тетразолов в твердой фазе сильно зависит от эффекта подплавления и изомеризации, что приводит к очень высокой энергии активации. На основании полученных кинетических данных предложены условия использования и хранения новых соединений.

Исследование термической стабильности изомеров N-нитропиразола показало,
 что скорость их разложения определяется кинетикой предварительного
 [1,5]-сигматропного сдвига группы NO<sub>2</sub>, а не кинетикой разрыва связи N-NO<sub>2</sub>.

5. Исследование термостабильности гибридных циклических нитраминов показало, что нитраминная группа очень чувствительна к стерическим напряжениям в цикле. Введение в эти циклы гетероциклических фрагментов, приводящее к возникновению напряжений, вызывает снижение термической стабильности гибридных соединений.

6. Полученные кинетические параметры разложения гибридных циклических нитраминов позволили увеличить точность найденной ранее корреляции термической стабильности с длиной связи N-NO<sub>2</sub>, что позволяет прогнозировать стабильность новых гипотетических соединений данного класса.

7. Исследование закономерностей горения N-пиразолилтетразолов показало, что

они являются быстрогорящими соединениями со скоростями горения (70-80 мм с<sup>-1</sup> при 10 МПа) в 1,5-2 раза превышающими скорость горения мощного BB CL-20, что позволяет рассматривать их в качестве модификаторов горения ракетных топлив и порохов.

8. Микротермопарные исследования в волне горения N-пиразолилтетразолов показали, что реакция разложения тетразольного цикла в конденсированной фазе контролирует скорость горения этих соединений. Определены такие физикохимические параметры как температуропроводность и давление паров исследованных веществ.

9. Термопарные исследования гибридных циклических нитраминов обнаружили своеобразное влияние фуразанового и тетразольного циклов на скорость горения. С одной стороны, введение гетероциклов увеличивает летучесть и снижает температуру поверхности горения, что должно приводить к уменьшению скорости горения нитраминов. С другой стороны, снижается термостабильность и увеличивается скорость тепловыделения в расплаве, в результате чего скорость горения не падает, а растет. При горении 1,4,5,8-тетранитродифуразано[3,4-с][3,4-h]тетраазадекалина обнаружено редкое явление – температура поверхности горения определяется не кипением исходного вещества, а кипением промежуточно образующегося стабильного продукта разложения.

10. Результаты диссертационного исследования рекомендуются для использования организациями, занимающимися синтезом новых ЭМ и разработкой новых твердотопливных композиций с высокой скоростью горения.

### Список литературы

Steinhauser G. "Green" pyrotechnics: a chemists' challenge / Steinhauser G., Klapötke T.
 M. // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – V. 47. – №. 18. – P. 3330-3347.

2 Dalinger I.L. Pyrazole-tetrazole hybrid with trinitromethyl, fluorodinitromethyl, or (difluoroamino)dinitromethyl groups: high-performance energetic materials. / Dalinger I. L. Kormanov A. V., Suponitsky K. Yu., Muravyev N.V., Sheremetev A.B. // Chemistry-An Asian Journal. – 2018. – V. 13. – No. 9. – P. 1165-1172.

3 Butler R. N. Recent advances in tetrazole chemistry // Advances in Heterocyclic Chemistry. – 1977. – V. 21. – P. 323-435.

4 Синдицкий В. П. Механизм горения производных тетразола / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, А. Е. Фогельзанг, В. В. Серушкин, В. И. Колесов // Химическая физика, 1999. – Т. 18 - № 8. – С. 87–94.

5 Sinditskii V. P. Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials / Sinditskii V. P., Fogelzang A.E., Egorshev V.Yu, Serushkin V.V., Kolesov V.I. // Solid propellant chemistry, combustion, and motor interior ballistics. – Reston : American Institute of Aeronautics and Astronautics (United States), 2000. – P. 99-128.

6 Tappan B.C. Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) / Tappan B. C., Ali A. N., Son S. F., Brill T. B. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics.  $-2006. - V. 31. - N_{\odot}. 3. - P. 163-168.$ 

7 Синдицкий В. П. Горение производных 1, 5-диаминотетразола/ Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Дутова Т.Я., Дутов М.Д., Джан Т.Л., Джан Д.Г. // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – №. 1. – С. 42-51.

8 Hervé G. Selective preparation of 3, 4, 5-trinitro-1H-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene / Hervé G., Roussel C., Graindorge H. // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – V. 49. – №. 18. – P. 3177-3181.

9 Yin P. Polynitro-substituted pyrazoles and triazoles as potential energetic materials and oxidizers / Yin P., Zhang J., He C., Parrish D. A., Shreeve J. M. // Journal of Materials Chemistry A.  $-2014. - V. 2. - N_{\odot}. 9. - P. 3200-3208.$ 

10 Dalinger I. L. Novel Highly Energetic Pyrazoles: N-Trinitromethyl-Substituted

Nitropyrazoles / Dalinger I.L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Kormanov A. V., Struchkova M. I., Suponitsky K. Y., Sheremetev A. B. // Chemistry–An Asian Journal. – 2015. – V. 10. – №. 9. – P. 1987-1996.

11 Dalinger I. Chemistry and thermal decomposition of trinitropyrazoles / Dalinger I., Shevelev S., Korolev V., Khakimov D., Pivina T., Pivkina A., Frolov Y. // Journal of thermal analysis and calorimetry.  $-2011. - V. 105. - N_{\odot}. 2. - P. 509-516.$ 

12 Janssen J. Pyrazoles. XII. Preparation of 3 (5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles / Janssen J. W. A. M., Koeners H. J., Kruse C. G., Habrakern C. L. // Journal of Organic Chemistry. – 1973. – V. 38. – №. 10. – P. 1777-1782.

13 Vatsadze I. A. Synthesis of 1-(N-nitropyrazolyl)-1H-tetrazoles-a new type of heteronuclear N-nitropyrazole derivatives / Vatsadze I. A., Serushkina O. V., Dutov M. D., Shkineva T. K., Suponitsky K. Y., Ugrak B. I., Dalinger I. L. // Chemistry of Heterocyclic Compounds.  $-2015. - V. 51. - N_{\odot}. 8. - P. 695-703.$ 

14 Dalinger I. L. Synthesis of 1-and 5-(pyrazolyl) tetrazole amino and nitro derivatives/ Dalinger I. L., Kormanov A. V., Vatsadze I. A., Serushkina O. V., Shkineva T. K., Suponitsky K. Y., Sheremetev A. B. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2016. – V.  $52. - N_{\odot}$ . 12. – P. 1025-1034.

15. Fershtat L. L. 1, 2, 5-oxadiazole-based high-energy-density materials: synthesis and performance / Fershtat L. L., Makhova N. N. // ChemPlusChem.  $-2020. - V. 85. - N_{\odot}. 1. - P.$  13-42.

16 Stepanov R. S. Effect of the Structure of 2, 2, 2-trinitroethyl-N-nitroamines on the rate of their thermal decomposition / Stepanov R. S., Kruglyakova L. A., Astakhov A. M. // Russian journal of organic chemistry.  $-2001. - V. 37. - N_{\odot}. 12. - P. 1793-1793.$ 

17 Stepanov R. S. Kinetics and mechanism of liquid-phase thermal decomposition of βcyanoethyl-N-nitramines / Stepanov R. S., Astakhov A.M., Kruglyakova L.A., Pekhotin K.V. // Russian journal of general chemistry. – 2002. – V. 72. – No. 8. – P. 1256-1258.

18 Stepanov R. S. Thermal decomposition of some eight-membered cyclic N-nitramines /
Stepanov R. S., Kruglyakova L. A., Astakhov A. M. // Russian journal of general chemistry.
2006. – V. 3. – №. 76. – P. 499-500.

19 Stepanov R. S. Kinetics of thermal decomposition of some N-nitroamines possessing two fused five-membered rings / Stepanov R. S., Kruglyakova L. A., Astakhov A. M. // Russian

Journal of General Chemistry. – 2006. – V. 76. – №. 12. – P. 1974-1975.

20 Синдицкий В. П. Термическое разложение энергетических материалов : учеб. пособие / В.П. Синдицкий, В.В. Серушкин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 152 с.

21 Larina L. Nitroazoles: Synthesis, structure and applications: topics in applied chemistry /
L. Larina, V. Lopyrev. – New York: Springer Science & Business Media, 2009. - 441 p.
22 Yin P. Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: reviewing the energetic footprints of heterocycles / Yin P., Shreeve J. M. // Advances in heterocyclic chemistry. –

Academic Press, 2017. – V. 121. – P. 89-131.

23 Gulyaev D. A. Synthesis of energetic compounds containing (3-nitro-1H-1, 2, 4-triazol-1-yl)-NNO-azoxy moiety / Gulyaev D. A., Klenov M.S., Churakov A.M., Strelenko Yu. A., Pivkina A.N., Tartakovsky V.A. // Russian Chemical Bulletin, International Edition, – 2021. – V. 70. – №. 8. – P. 1599-1604.

24 Son S. F. Burn rate measurements of HMX, TATB, DHT, DAAF, and BTATz / Son S. F., Berghout H. L., Bolme C.A., Chavez D. E., Naud D., Hiskey M. A. // Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – V. 28. –  $N_{2}$ . 1. – P. 919-924.

25. Синдицкий В.П. Новые богатые кислородом фуразанотриазолы / Синдицкий В.П.,
Хоанг Ч. Х., Семякин С.С., Шереметев А.Б. // Горение и взрыв. – 2018. – Т. 11. – №. 2.
– С. 111-117.

26 Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Рипол Классик, 2013.

27 Денисюк А. П. Закономерности горения систем, содержащих линейные нитрамины /Денисюк А. П., Шепелев Ю. Г., Юдаев С. В., Калашников И. В. // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41. – №. 2. – С. 98-107.

28 Синдицкий В. П. Горение энергоемких циклических нитраминов / Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – №. 4. – С. 56-63.

29 Манелис Г. Б. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.– М.: Наука, 1996. – 223с.

30 Sinditskii V. P. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles / Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshev V. Y., Chernyi A. N., Shkineva T. K., Palysaeva N. V., Dalinger I. L. // Thermochimica Acta. – 2017. – V. 651. – P. 83-99.

31 Muravyev N. V. 5-Amino-3, 4-dinitropyrazole as a promising energetic material / Muravyev N. V., Bragin A. A., Monogarov K.A., Nikiforova A.S., Korlyukov A.A., Fomenkov I.V., Shishov N.I., Pivkina A.N. //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2016. – V. 41. – No. 6. – C. 999-1005.

32 Sinditskii V. P. Study on combustion of new energetic furazans/ Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Fogelzang A. E., Sheremetev A. B. // 29th International Annual Conference of ICT. 30 June – 3 July 1998. - Germany, Karlsruhe. – P. 170.

33 Nazin G. M. Thermal stability of high-energy compounds / Nazin G. M., Prokudin V. G., Manelis G. B. // Russian Chemical Bulletin. – 2000. – V. 49. – №. 2. – P. 234-237.

34 Синдицкий В. П. Механизм горения октогена в широком интервале давлений/ Синдицкий В.П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В.В. //Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45. – №. 4. – С. 128-146.

35 Степанов Р. С. Влияние строения шестичленных циклических N-нитраминов на скорость и механизм их термораспада/ Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М. // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – №. 7. – С. 1211-1217.

36 Назин Г.М. Соотношение между длиной связи N-NO<sub>2</sub> и стабильностью вторичных нитраминов / Назин Г. М., Прокудин В. Г., Дубихин В. В., Алиев З. Г., Збарский В. Л., Юдин Н. В., Шастин А. В. // Журнал общей химии. – 2013. – V. 83. – №. 6. – Р. 940-945. 37 Bölter M. F. Dinitropyrazoles as advanced energetic materials // 20th Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials, 2017. - Pardubice, 2017. - P. 538-547.

38 da Silva G. Thermal decomposition of pyrazole to vinylcarbene+N<sub>2</sub>: a first principles/RRKM study // Chemical Physics Letters.  $-2009. - V. 474. - N_{\odot}. 1-3. - P. 13-17.$ 

39 Bragin A. Thermal decomposition of nitropyrazoles/ Bragin A., Pivkina A., Muravyev N., Monogarov K., Gryzlova O., Shkineva T., Dalinger I. // Physics Procedia. – 2015. – V. 72. – P. 358-361.

40 Дубихин В. В. Кинетика и механизм термического разложения нитропроизводных пиразола/ Дубихин В. В., Назин Г. М., Прокудин В. Г., Алиев З. Г., Вацадзе И. А., Шевелев С. А., Далингер И. Л. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – №. 1. – С. 126-131.

41 Lebedev V. P. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles/ Lebedev V. P., Matyushin Y. N., Inozemtcev Y. O., Dalinger I. L., Shevelev S. A., Fomenkov I. V. // 29th International Annual Conference of ICT. 30 June – 3 July 1998. - Germany, Karlsruhe. – P.180.

42 Janssen J. On the mechanism of the thermal N-nitropyrazole rearrangement. Evidence for a [1, 5]-sigmatropic nitro migration / Janssen J., Habraken C., Louw R. // Journal of Organic Chemistry.  $-1976. - V. 41. - N_{\odot}. 10. - P. 1758-1762.$ 

43 Hüttel R. Über N-nitro-pyrazole / Hüttel R., Büchele F. // Chemische Berichte. – 1955. –
V. 88. – №. 10. – Р. 1586-1590.

44 Колдобский Г. И. Тетразолы. / Колдобский Г. И., Островский В. А. // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – №. 10. – С. 847.

45 Reddy G. O. Thermal studies on tetrazole derivatives using a differential scanning calorimeter. I / Reddy G. O., Mohan V. K., Murali B. M., Chatterjee A. K. // Thermochimica Acta.  $-1981. - V. 43. - N_{\odot}. 1. - P. 61-73.$ 

46 Huisgen R. 1,5-electrocyclizations—an important principle of heterocyclic chemistry // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1980. – V. 19. – №. 12. – P. 947-973.

47 Ивашкевич О. А. Особенности термического разложения и горения производных тетразола. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. сб. ст./под ред. В. В. Свиридова - Минск, 1998. - Вып.1.- Р. 215-236.

48 Smith P. A. S. The thermal breakdown of diaryltetrazoles / Smith P. A. S., Leon E. // Journal of the American Chemical Society.  $-1958. - V. 80. - N_{\odot}. 17. - P. 4647-4654.$ 

49 Houghton P. G. A new nitro group interaction: conversion of o-nitrophenylcarbodiimides into benzotriazoles /Houghton P.G., Pipe D.F., Rees C.W. // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1979. –  $N_{2}$ . 17. – P. 771-772.

50 Smith P. A. S. Observations on the Formation and Breakdown of Tetrazoles // Journal of the American Chemical Society.  $-1954. - V. 76. - N_{\odot}. 2. - P. 436-441.$ 

51 Birkofer L. Reaktionen mit Natrium-triphenylthiosilanolat / Birkofer L., Ritter A., Ritter A., // Chemische Berichte. – 1963. – V. 96. – P. 2750.

52 Moriarty R. M. Thermal decomposition of geminal diazides / Moriarty R. M., Serridge P. // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V. 93. – №. 6. – P. 1534-1535.

53 Hobbs P. D. Photolysis of 5-aryloxy-1-phenyl-1H-tetrazoles, and photo-fries rearrangement of 2-aryloxybenzimidazole / Hobbs P. D., Magnus P. D // Journal of the

Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1973. – P. 469-470.

54 Henry R. A. Kinetics of the isomerization of substituted 5-aminotetrazoles / Hobbs P. D., Magnus P. D // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V. 77. – №. 8. – P. 2264-2270.

55 Huisgen R. Communications: the formation of nitrile imines in the thermal breakdown of 2, 5-disubstituted tetrazoles // Journal of Organic Chemistry.  $-1959. - V. 24. - N_{\odot}. 6. - P.$  892-893.

56 Huisgen R. Diphenyl-nitrilimin und seine 1.3-dipolaren additionen an alkene und alkine // Tetrahedron. – 1962. – V. 17. – №. 1-2. – P. 3-29.

57 Markgraf J. H. The thermolysis of 5-aryltetrazoles // Journal of Organic Chemistry. – 1964. – V. 29. – №. 9. – P. 2629-2632.

58 Лесникович А. И. Особенности горения смеси тетразола с тетразолятом натрия / Лесникович А.И., Свиридов В.В., Принцев Г.В., Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н. // – Доклады АН БССР. - 1986. – Т. 30. - № 11. – С. 1002 – 1004.

59 Prokudin V. G. Gas-phase cyclodecomposition of furazane and furazane N-oxide / Prokudin V. G., Nazin G. M // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.  $-1987. - V. 36. - N_{\odot}. 1. - P. 199-201.$ 

60 Неделько В.В. Термическое разложение [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е][1,2,3,4]тетразин-4,6-ди-N-оксида / Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Чуканов Н.В., Киселёв М. С., Калмыков П. И. // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – №. 3. – С. 25-25.

61 Sinditskii V. P. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan (DAAzF) / Sinditskii V. P., Vu M. C., Sheremetev A. B., Alexandrova N. S. // Thermochimica Acta. – 2008. – V. 473. – №. 1-2. – P. 25-31.

62 Sinditskii V. P. A comparative study of two difurazanyl ethers/ Sinditskii V. P., Burzhava A. V., Chernyi A. N., Shmelev D. S., Apalkova V. N., Palysaeva N. V., Sheremetev A. B. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – V. 123. – №. 2. – P. 1431-1438.

63 Boggs T. L. The thermal behavior of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) // Progress in Astronautics and Aeronautics. – 1984. – V. 90. – P. 121-175.

64 Ермолин Н. Е. Механизм и кинетика термического разложения циклических

нитраминов / Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33. – №. 3. – С. 10-31.

65 Oyumi Y. Thermal decomposition of energetic materials 3. A high-rate, in situ, FTIR study of the thermolysis of RDX and HMX with pressure and heating rate as variables / Oyumi Y., Brill T. B. // Combustion and Flame. – 1985. – V. 62. – No. 3. – P. 213-224.

66 Flournoy J. M. Thermal Decomposition of Gaseous Dimethylnitramine // The Journal of Chemical Physics.  $-1962. - V. 36. - N_{\odot}. 4. - P. 1106-1107.$ 

67 Cass R. C. Heats of combustion and molecular structure. Part IV. Aliphatic nitroalkanes and nitric esters/ Cass R. C., Fletcher S. E., Mortimer C. T., Quincey P. G., Springall H. D. // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1958. – P. 958-963.

68 Batten J. J. The thermal decomposition of RDX at temperatures below the melting point. III. Towards the elucidation of the mechanism //Australian Journal of Chemistry.  $-1971. - V. 24. - N_{\odot}. 5. - P. 945-954.$ 

69 Farber M. Mass spectrometric investigation of the thermal decomposition of RDX / Farber M., Srivastava R. D. // Chemical Physics Letters. – 1979. – V. 64. – №. 2. – P. 307-310.

70 Rauch F. C. Thermal decomposition kinetics of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine above the melting point: evidence for both a gas and liquid phase decomposition / Rauch F. C., Fanelli A. J. // The Journal of Physical Chemistry. – 1969. – V. 73. – №. 5. – P. 1604-1608.

71 Botcher T. R. Explosive thermal decomposition mechanism of RDX / Botcher T. R., Wight C. A. // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – No. 21. – P. 5441-5444. 72 Melius C. F. Thermochemical modeling: II. Application to ignition and combustion of energetic materials // Chemistry and physics of energetic materials. – Dordrecht, 1990. – P. 51-78.

73 Shaw R. Estimated kinetics and thermochemistry of some initial unimolecular reactions in the thermal decomposition of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane in the gas phase / Shaw R., Walker F. E. // The Journal of Physical Chemistry. – 1977. – V. 81. – No. 25. – P. 2572-2576.

74 Lübbecke S. Thermal behavior and stability of HNIW (CL-20) // 29th International Annual Conference of ICT. 30 June – 3 July 1998. - Germany, Karlsruhe. – P. 145.

75 Brill T. B. Thermal decomposition of energetic materials 53. kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane / Patil D. G., Brill T. B. // Combustion and Flame. – 1991. – V. 87. – P. 145-151.

76 Корсунский Б. Л. Кинетика термического разложения гексанитрогексаазаизовюрцитана / Корсунский Б.Л., Неделько В. В., Чуканов Н. В., Ларикова Т. С., Фольк Ф. Известия Академии Наук, Серия Химическая- 2000. - № 5.- Р. 815-821.

77 Jalovy Z. Relationship between the length of the longest NN bonds and activation energies of low-temperature thermolysis of nitramines // 30th International Annual Conference of ICT. 1999. 2 - 6 July – Germany, Karlsruhe, 1999. - P. 104.

78 Stepanov R. S. Structure-kinetics relationships of thermodestruction of some framework nitramines / Stepanov R. S., Kruglyakova L. A. // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – V. 80. – No. 2. – P. 316-322.

79 Методы исследования горения энергетических материалов. Лабораторный практикум / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, М.В. Березин, В.В. Серушкин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 104 с.

80 Казаков А.И. Пиразолилтетразолы – высокоэнтальпийный каркас для конструирования энергоемких соединений: экспериментальное определение энтальпий образования / Казаков А.И., Курочкина Л.С., Набатова А.В., Лемперт Д.Б, Далингер И.Л., Корманов А.В., Серушкина О.В., Шереметев А.Б. // Доклады Академии Наук. – 2018. - Т. 478. - № 3. - С.302–305.

81 Walsh M. E. Laboratory and analytical methods for explosives residues in soil / Walsh M.
E., Jenkins T. F., Thorne P. G. // Journal of Energetic Materials. – 1995. – V. 13. – №. 3-4. –
P. 357-383.

82 Meyer R. Explosives / Meyer R., Köhler J., Homburg A. – New York: John Wiley & Sons, 2016. – P. 442.

83 Синдицкий В. П. Закономерности горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана/ Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милехин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А. // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – №. 7. – С. 69-74.

84 Yudin N. V. Solvate of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) with both N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and stable NO<sub>2</sub> free radical/ Yudin N. V., Sinditskii V. P., Filatov S. A.,

Serushkin V. V., Kostin N. A., Ivanyan M. V., Zhang J. G // ChemPlusChem. – 2020. – V. 85. – №. 9. – P. 1994-2000.

85 Sheremetev A. B. One-pot synthesis of 4, 6, 8-trinitro-4, 5, 7, 8-tetrahydro-6H-furazano [3, 4-f]-1, 3, 5-triazepine in ionic liquids/ Sheremetev A. B., Suponitsky K. Y., Antipin M. Y., Tartakovsky V. A. // Mendeleev Communications. – 2010. – V. 20. – №. 5. – P. 249-252.

86 Li X. H. Theoretical Investigation on the Structure, Detonation Performance and Pyrolysis Mechanism of 4, 6, 8-Trinitro-4, 5, 7, 8-tetrahydro-6H-furazano [3, 4-f]-1, 3, 5-triazepine / Li X. H., Zhang R. Z., Zhang X. Z. // Bulletin of the Korean Chemical Society. –  $2014. - V.35. - N_{\odot}.5. - P. 1479-1484.$ 

87 Willer R. L. 1, 4, 5, 8-Tetranitro-1, 4, 5, 8-tetraazadifurazano-[3, 4-c][3, 4-h]-decalin : Пат. 4503229 США. – 1985.

88 Willer R. L. Synthesis and chemistry of some furazano-and furoxano [3, 4-b] piperazines
/ Willer R. L., Moore D. W. // The Journal of Organic Chemistry. – 1985. – V. 50. – №. 25. –
P. 5123-5127.

89 Atwood A. I. Burning rate of solid propellant ingredients, part 1: Pressure and initial temperature effects / Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., Parr T. P., Hanson-Parr D. M., Price C. F., Wiknich J. // Journal of Propulsion and Power. – 1999. – V. 15. – №. 6. – P. 740-747.

90 Ermakov A. S. Use of potassium sulfamate in synthesis of heterocyclic nitroamines / Ermakov A. S., Serkov S. A., Tartakovskii V. A., Novikova T. S., Khmel'nitskii L. I.// Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1994. – V. 30. - №. 8. – P. 1129-1132.

91 He P. Combination multinitrogen with good oxygen balance: molecule and synthesis design of polynitro-substituted tetrazolotriazine-based energetic compounds/ He P., Zhang J. G., Wang K., Yin X., Zhang T. L. // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – V. 80. – №. 11. – P. 5643-5651.

92 Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical chemistry. – 1957. – V. 29. – №. 11. – P. 1702-1706.

93 Sinditskii V. P. Thermal decomposition peculiarities and combustion behavior of nitropyrazoles / Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshev V. Y., Chernyi A. N., Shkineva T. K., Palysaeva N. V., Dalinger, I. L. // Thermochimica Acta. – 2017. – V. 651. – P. 83-99.

94 Головин В. А. Исследование совместимости тринитрата глицерина с нитратом

целлюлозы статическим методом измерения давления насыщенного пара / Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Шнеерсон Р. И. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1975. – Т. 17. – №. 10. – С. 2351-2354.

95 Синдицкий В. П. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе / Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В.В., Филатов С.А. // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – №. 1. – С. 89-109.

96 Sinditskii V. P. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave / Sinditskii V. P., Egorshev V. Y., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Smirnov S. P. // Thermochimica Acta. – 2009. – V. 496. – №. 1-2. – P. 1-12.

97 Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1942. – Т. 12. – №. 11-12. – С. 498-524. 98 Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria. / ST/SG/AC.10/11/Rev.4; 4 revised Ed. - United Nations: New York and Geneva, 2003. - 528

p.

99 ГОСТ Р 54509-2011. Классификация химической продукции, опасность которой обусловлена физико-химическими свойствами. Методы испытаний химической продукции, в состав которой входят органические вещества (саморазлагающаяся химическая продукция и органические пероксиды). – Введ. 2012-01-01. – М. : Стандартинформ, 2019. - 27 с.

100 Синдицкий В. П. и др. Горение фуразанотетразиндиоксида / Синдицкий В. П., Буржава А. В., Егоршев В. Ю., Шереметев А. Б., Зеленов В. П. // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – №. 1. – С. 134-137.

101 Belov G. V. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // Propellants, explosives, pyrotechnics. – 1998. – V. 23. – №. 2. – P. 86-89.

102 Sinditskii V. P. Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase / Sinditskii V. P., Egorshev V. Yu., Serushkin V.V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S.A. // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion.  $-2010. - V. 9. - N_{\odot}. 2. - P. 147-192.$ 

103 Cances E. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics / Cances E., Mennucci B., Tomasi J. // The Journal of chemical physics. – 1997. – V. 107. – №. 8. – P. 3032-3041.

104 Gorn M. V. Pressure DSC for energetic materials. Part 2. Switching between evaporation and thermal decomposition of 3, 5-dinitropyrazole // Thermochimica Acta. – 2020. – V. 690. – P. 178697.

105 Shakhova M. V. Thermochemistry, tautomerism, and thermal decomposition of 1, 5diaminotetrazole: A high-level ab initio study/ Shakhova M. V., Muravyev N. V., Gritsan N.P., Kiselev V. G. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 122. – No. 15. – P. 3939-3949.

106 Kiselev V. G. Theoretical study of the 5-aminotetrazole thermal decomposition / Kiselev V. G., Gritsan N. P. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 113. – №. 15. – P. 3677-3684.

107 Kiselev V. G. Tautomerism and thermal decomposition of tetrazole: high-level ab initio study / Kiselev V. G., Cheblakov P. B., Gritsan N. P // The Journal of Physical Chemistry A.  $-2011. - V. 115. - N_{\odot}. 9. - P. 1743-1753.$ 

108 Liu J. A comparison of acetyl-and methoxycarbonylnitrenes by computational methods and a laser flash photolysis study of benzoylnitrene/ Liu, J., Mandel, S., Hadad, C. M., & Platz, M. S. //The Journal of Organic Chemistry. – 2004. – V. 69. – №. 25. – P. 8583-8593.

109 Zabalov M. V. Mechanism and structural aspects of thermal Curtius rearrangement. Quantum chemical study / Zabalov M. V., Tiger R. P. // Russian chemical bulletin. – 2005. – V. 54. – №. 10. – P. 2270-2280.

110 Gorn M. V. Thermal stability of bis-tetrazole and bis-triazole derivatives with long catenated nitrogen chains: quantitative insights from high-level quantum chemical calculations // The Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – V. 124. – No. 38. – P. 7665-7677.

111 Mennucci B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / Mennucci B., Tomasi J. //The Journal of chemical physics. – 1997. – V. 106. –  $N_{2}$ . 12. – P. 5151-5158.

112 Kiselev V. G. Toward reliable characterization of energetic materials: interplay of theory and thermal analysis in the study of the thermal stability of tetranitroacetimidic acid (TNAA) / Kiselev V. G., Muravyev N. V., Monogarov K. A., Gribanov P. S., Asachenko A. F.,

Fomenkov I. V., Goldsmith C. F., Pivkina A. N., Gritsan N. P. // Physical Chemistry Chemical Physics.  $-2018. - V. 20. - N_{\odot}. 46. - P. 29285-29298.$ 

113 Henry R. A. Kinetics of the isomerization of substituted 5-aminotetrazoles / Henry R. A., Finnegan W. G., Lieber E. // Journal of the American Chemical Society.  $-1955. - V. 77. - N_{\odot}. 8. - P. 2264-2270.$ 

114 Koldobskii G. I. Advances in the chemistry of tetrazoles / Koldobskii G. I., Ostrovskii V. A., Popavskii V. S. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1981. – V. 17. – №. 10. – P. 965-988.

115 Sinditskii V. P. Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATz/ Sinditskii V. P., Egorshev V. Y., Rudakov G. F., Burzhava A. V., Filatov S. A., Sang L. D. // Thermochimica acta. – 2012. – V. 535. – P. 48-57.

116 Sinditskii V.P., Burzhava A. V., Rudakov G. F., Zacharova D. A. Thermal decomposition of triazolo- and tetrazoloterazines // 18th International Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials. 13–17 April 2015 - Czech Republic, Pardubice. - P. 839–845.

117 Lesnikovich A. I. The thermal decomposition of tetrazoles/ Lesnikovich A. I., Levchik
S. V., Balabanovich A. I., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N. // Thermochimica acta. – 1992.
– V. 200. – P. 427-441.

118 Abe M. Triplet states of tetrazoles, nitrenes, and carbenes from matrix photolysis of tetrazoles, and phenylcyanamide as a source of phenylnitrene/ Abe M., Bégué D., Silva H. S., Dargelos A., Wentrup C. //The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 122. –  $N_{2}$ . 37. – P. 7276-7283.

119 Östmark H. A study of the sensitivity and decomposition of 1, 3, 5-trinitro-2-oxo-1, 3,5-triazacyclo-hexane/ Östmark H., Bergman H., Ekvall K., Langlet A. // Thermochimica acta. – 1995. – V. 260. – P. 201-216.

120 Sikder N. Synthesis, characterization and thermal studies of 2-oxo-1, 3, 5-trinitro-1, 3,5-triazacyclohexane (Keto-RDX or K-6) / Sikder N., Bulakh N. R., Sikder A. K., Sarwade D.B. // Journal of Hazardous Materials. – 2003. – V. 96. – №. 2-3. – P. 109-119.

121 Головина Н. И. Кинетика и механизм термического разложения кето-гексогена/ Головина Н. И., Гончаров Т. К., Дубихин В. В., Назин Г. М., Шилов Г. В., Шу Ю. // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – №. 12. – С. 10-14. 122 Zheng Z. H. Modified Synthesis and Thermal Analysis of Tetranitroglycoluril //Chinese Journal of Energetic Materials. – 2015. – V. 23. – №. 5. – P. 438-442.

123 Степанов Р. С. Термическое разложение некоторых пятичленных циклических Nнитраминов/ Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М. //Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – №. 12. – С. 2061-2062.

124 Гончаров Т. К. Термическое разложение цис-2,4,6,8-тетранитро-1Н, 5H-2,4,6,8тетраазабицикло[3.3.0]октана/ Гончаров Т. К., Дубихин В. В., Назин Г. М., Прокудин В.Г., Алиев З. Г. //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – №. 6. – С. 1113-1118.

125 Hussein A. K. Thermal decomposition kinetics and explosive properties of a mixture based on cis-1, 3, 4, 6-tetranitrooctahydroimidazo-[4, 5-d] imidazole and 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (BCHMX/NTO) / Hussein A. K., Elbeih A., Zeman S. // Thermochimica Acta. – 2017. – V. 655. – P. 292-301.

126 Шу Ю. Механизм термического разложения вторичных нитраминов / Шу Ю., Корсунский Б. Л., Назин Г. М. // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – №. 3. – С. 320-335.

127 Starchenkov I. B. Chemistry of furazano [3, 4-b] pyrazine. 1. Synthesis and thermodynamic appraisal of 4, 8-dihydrodifurazano [3, 4-b, e] pyrazine and its derivatives / Starchenkov I. B., Andrianov V. G., Mishnev A. F // Chemistry of Heterocyclic Compounds.  $-1997. - V. 33. - N_{\odot}. 2. - P. 216-228.$ 

128 Кондриков Б. Н. Уравнение состояния газов при высоком давлении / Кондриков Б. Н., Сумин А. И. // Физика горения и взрыва. – 1987. – Т. 23. – №. 1. – С. 114.

129 Sun Q. Tetracyclic pyrazine-fused furazans as insensitive energetic materials: syntheses, structures, and properties / Sun Q., Li X., Lin Q., Lu M. // Organic & Biomolecular Chemistry.  $-2018. - V. 16. - N_{\odot}. 43. - P. 8034-8037.$ 

130 Robertson A.J.B. The thermal decomposition of explosives. Part II. Cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine // Transactions of the Faraday Society. – 1949. – V. 45. – P. 85-93.

131 Sinditskii V. P. Combustion of ammonium dinitramide, part 2: Combustion mechanism / Sinditskii V. P., Egorshev V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V. // Journal of Propulsion and Power.  $-2006. - V. 22. - N_{\odot}. 4. - P. 777-785.$ 

132 Zeman S. Some predictions in the field of the physical thermal stability of nitramines //

133 Hakey P. Redetermination of cyclo-trimethylenetrinitramine // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2008. – V. 64. – №. 8. – P. 01428-01428.