

УДК 541.11:547.235.5

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА CL-20 С ТРИС-ОКСАДИАЗОЛОАЗЕПИНОМ И ЕГО ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

А. И. Казаков, Т. К. Гончаров, Д. Б. Лемперт, Н. А. Плишкин,
К. В. Боженко, А. Н. Утенышев, Д. В. Дашко, А. И. Степанов,
С. М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, akazakov@icp.ac.ru

Экспериментально определены стандартные энтальпии сгорания и образования 7*H*-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина, его бимолекулярного кристалла с γ -полиморфой CL-20 и γ -полиморфы CL-20. Стандартные энтальпии образования бимолекулярного кристалла и эквимолекулярной механической смеси γ -CL-20 с азепином различаются не более чем на 12.8 кДж/моль. Такое небольшое различие подтверждено квантово-химическими расчетами. Экспериментально установлено, что нахождение азепина в бимолекулярном кристалле ингибирует термическое разложение γ -CL-20 и повышает термическую стабильность γ -CL-20 в бимолекулярном кристалле по сравнению с исходным γ -CL-20.

Ключевые слова: энтальпия сгорания, энтальпия образования, сокристаллизация, γ -полиморфа CL-20, 7*H*-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин, бимолекулярные кристаллы, термическая стабильность.

DOI 10.15372/FGV20180113

ВВЕДЕНИЕ

Сокристаллизация, широко используемая при изготовлении фармацевтических, оптических и полупроводниковых материалов, приобрела значение и в получении компонентов для высокоэнергетических материалов (взрывчатых веществ, топлив, пиротехнических изделий). Бимолекулярные кристаллы (БМК) двух энергетических соединений образуют новое индивидуальное химическое вещество, отличное по свойствам как от каждого из исходных компонентов, так и от их механической смеси. Получение БМК может обеспечить дополнительные способы корректировки низкой плотности, недостаточной термической стабильности или высокой чувствительности высокоэнергетических веществ, т. е. тех свойств, которые

трудно предсказывать на стадии молекулярного дизайна. Широкому практическому применению известного уже около 30 лет [1] высокоэнергетического соединения CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазизовюрцитана) препятствует его высокая чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому не ослабевает интерес к разработке путей синтеза и к исследованию физико-химических свойств БМК на основе CL-20. Известны кристаллы CL-20 с триацетатом глицерина [2], диметилформамидом [3], тринитротолуолом [4, 5], октогеном [6]. Действие двух первых соединений по сути основано на разбавлении более чувствительного компонента (CL-20) другим соединением, формально не являющимся энергетическим. Использование же октогена в синтезе БМК представляется очень перспективным потому, что энергетические характеристики такого БМК (в зависимости от назначения энергоемкого компонента) могут быть близки, а иногда и равны характеристикам более мощного из исходных компонентов при одновременном снижении чувствительности.

В развиваемом авторами способе получения БМК на основе CL-20 предложено исполь-

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН в рамках программы фундаментальных исследований № 1 ОХНМ «Природа химической связи и механизмы важнейших реакций и процессов» по теме «Исследование влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на свойства кристаллов полинитраминных и нитрозосоединений».

© Казаков А. И., Гончаров Т. К., Лемперт Д. Б.,
Плишкин Н. А., Боженко К. В., Утенышев А. Н.,
Дашко Д. В., Степанов А. И., Алдошин С. М., 2018.

зовать в паре с ним в качестве второго компонента производные фуразанов и фуроксанов [7, 8], так как некоторые из них, являясь энергоемкими соединениями, малочувствительны к механическим воздействиям.

Поскольку стандартная энтальпия образования является базовой величиной для количественной характеристики свойств энергоемких соединений (удельный импульс в ракетных топливах, скорость детонации взрывчатого вещества и т. п.), цель работы состояла в определении стандартных энтальпий сгорания и образования БМК γ -CL-20 с 7*H*-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепином (Azp) — Azp· γ -CL-20, а также Azp и γ -полиморфы CL-20, в проведении квантово-химических расчетов энергии образования БМК из исходных аддуктов и анализе полученных результатов. Проведены также исследования термической стабильности БМК Azp· γ -CL-20 и Azp, так как достаточно высокий уровень термической стабильности является обязательным условием для реального использования энергоемких соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ синтеза и кристаллическая структура 1Azp·1 γ -CL-20 (т. е. 1 моль/1 моль) описаны в [9], Azp — в [10]. γ -Полиморфа CL-20

получена в ФНПЦ «Алтай». Некоторые свойства синтезированного БМК и исходного азепина Azp приведены в табл. 1.

Стандартная энтальпия образования

БМК Azp· γ -CL-20, Azp и γ -CL-20 сжигали с применением вазелинового масла или бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества в прецизионном жидкостном автоматическом калориметре В-06-II с изотермической оболочкой и автоматическим измерением температурного хода. Изменение температуры калориметра измерялось термометром сопротивления. Автоматическая схема регистрации подъема температуры в опыте обеспечивала точность ее измерения ± 0.0001 °С. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. Начальная температура главного периода опытов 25 ± 0.002 °С, температура воды во внешней оболочке 27 ± 0.005 °С. Тепловое значение калориметра *W* определяли по эталонной бензойной кислоте марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна $26\,434 \pm 5$ Дж/г. В экспериментах по сжиганию БМК тепловое значение калориметра составляло $(3\,634.2 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$,

Таблица 1

Свойства исследованных соединений

Соединение	Формула	Элементный анализ	Чувствительность
Azp		Вычислено, %: С — 32.89, Н — 0.46, N — 44.75. Найдено, %: С — 32.30, Н — 0.38, N — 42.61	К удару на копре К-44-II (10 кг, 25 см) — взрывов нет. К трению — предел отказов на копре К-44-III 280 МПа
Azp· γ -CL-20		Вычислено, %: С — 21.50, Н — 1.07, N — 40.49. Найдено, %: С — 21.50, Н — 1.09, N — 41.02	К трению — предел отказов на копре К-44-III 205 МПа

Azр — $(3635.9 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$ и γ -CL-20 — $(3634.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$ Дж/(усл. град). Погрешность определения W находится в пределах ± 0.04 %. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения азотной кислоты, образующейся в побочной реакции в процессе сгорания, и для создания давления насыщенного пара, чтобы вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. По окончании опытов бомбу вскрывали и промывали дистиллированной водой. Полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции. Образцы взвешивали на весах ВЛР-20 с погрешностью 0.025 мг. Абсолютная ошибка измерения энергии поджига составляла 0.1 Дж. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т. е. без остатков несгоревшего углерода.

Изменение внутренней энергии при сгорании соединения в условиях бомбы при постоянном объеме и температуре 25 °С рассчитывали согласно уравнению

$$-\Delta U = -(W\Delta T - q_{\text{HNO}_3} - q_f - q_{as} - q_{ign}q_{\text{EVON}}) \frac{M}{m_s},$$

где m_s — масса вещества, приведенная к массе в вакууме; ΔT — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; $W\Delta T$ — общее количество тепла, выделившегося в опыте; q_{HNO_3} — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_f — энергия сгорания хлопчатобумажной нити; q_{ign} — энергия поджига; q_{as} — поправка на теплоту сгорания вспомогательного вещества — вазелинового масла или бензойной кислоты; q_{EVON} — теплота сгорания полоски пленки EVON, использованной наряду с хлопчатобумажной нитью при поджиге вазелинового масла (из-за того, что нить намокает в вазелиновом масле и оно попадает на спираль поджига, удобнее работать с пленкой EVON); M — молекулярная масса соединения. Для расчета перечисленных выше поправок использовались следующие вспомогательные данные по теплоте сгорания веществ в условиях бомбы, определенные в отдельных опытах: бензойная кислота — $26\,442.1 \pm 5.2$ Дж/г, вазелиновое масло — $46\,240 \pm 10$ Дж/г, пленка EVON — $44\,640 \pm 35$ Дж/г, хлопчатобумажная нить — $16\,336.4 \pm$

6.3 Дж/г, теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе 59 789.4 Дж/моль [11].

В табл. 2 представлены энергии сгорания БМК Azр·CL-20, Azр и γ -поллиморфы CL-20. Среднее значение $-\Delta U$ составляет $10\,311.0 \pm 10.2$ Дж/г или $6\,771.5 \pm 6.7$ кДж/моль для БМК Azр·CL-20, $14\,239.4 \pm 4.2$ Дж/г или $3\,120.0 \pm 0.8$ кДж/моль для Azр, $8\,318.2 \pm 14.2$ Дж/г или $3\,644.7 \pm 6.3$ кДж/моль для γ -CL-20. Энергии сгорания веществ в стандартных условиях $-\Delta U^0$ рассчитаны с учетом поправки Уошберна [12] и составили $6\,765.8 \pm 6.7$, $3\,115.3 \pm 0.8$ и $3\,637.8 \pm 6.3$ кДж/моль для БМК Azр·CL-20, Azр и γ -CL-20 соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле

$\sigma = k \sqrt{\sum x^2 / (n(n-1))}$ для 95%-го доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, n — число опытов, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Кинетика термического превращения БМК

Исследование Azр· γ -CL-20 и Azр проводили на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [13] в стеклянных запаянных ампулах внутреннего объема около 1 см³, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемого вещества, если специально не оговорено, составляла 50 мг для Azр и 25 мг для БМК Azр· γ -CL-20 при всех указанных температурах испытаний.

Квантово-химические расчеты

В квантово-химических расчетах энергии реакции образования БМК γ -CL-20 с Azр из твердых кристаллических компонентов, а также в расчетах кристаллических структур Azр, γ -CL-20 и Azр· γ -CL-20 использовался программный комплекс VASP 5.3.3 (Vienna ab-initio simulation program) для неэмпирических расчетов полной энергии и молекулярной динамики. Программный комплекс разработан в Институте физики материалов Венского университета [14].

Таблица 2

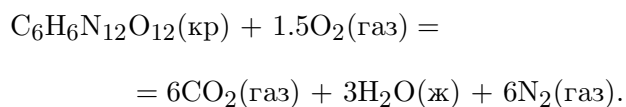
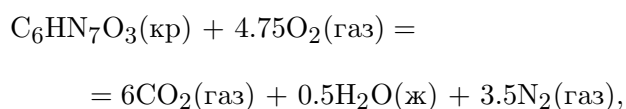
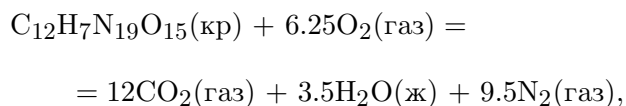
Энергии сгорания БМК Azp· γ -CL-20, Azp и γ -CL-20

№ п/п	m_s , г	$W\Delta T$	q_{HNO_3}	q_f	q_{ign}	q_{ba}	q_{vaz}	q_{EVON}	$-\Delta U$, Дж/г	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta U^0$, кДж/моль
		Дж									
БМК Azp· γ -CL-20											
1	0.29639	24 199.5	51.7	23.3	3.6	—	21 016.8	48.5	10 309.8	6 776.7	6 765.0
2	0.29382	24 050.5	52.8	10.4	3.8	—	20 921.7	30.0	10 319.0	6 782.8	6 771.1
3	0.29140	23 837.8	51.7	11.7	4.1	—	20 731.5	32.6	10 316.7	6 781.3	6 769.5
4	0.29098	23 886.4	52.2	10.4	4.1	—	20 802.3	17.0	10 311.4	6 777.8	6 766.1
5	0.29267	23 813.5	53.6	13.7	4.2	—	20 688.5	39.3	10 298.0	6 769.0	6 757.3
Azp											
1	0.69744	23 215.6	82.3	20.8	9.6	13 171.5	—	—	14 239.6	3 120.2	3 115.4
2	0.69838	23 243.7	84.1	27.9	8.2	13 178.9	—	—	14 239.2	3 120.1	3 115.3
3	0.69777	23 171.2	80.1	22.5	7.6	13 126.0	—	—	14 238.2	3 119.9	3 115.1
4	0.69816	23 233.0	83.4	25.5	8.0	13 171.0	—	—	14 244.8	3 121.3	3 116.5
5	0.69672	23 200.2	82.3	21.1	8.2	13 170.6	—	—	14 235.3	3 119.2	3 114.4
γ -CL-20											
1	0.09859	24 651.3	24.7	26.4	2.5	23 778.1	—	—	8 314.0	3 643.0	3 636.3
2	0.29840	24 244.2	49.4	27.2	2.5	21 684.4	—	—	8 313.2	3 642.6	3 635.5
3	0.29595	24 438.7	47.7	25.1	2.9	21 907.8	—	—	8 295.6	3 635.1	3 627.9
4	0.29543	24 419.5	49.0	28.5	2.9	21 878.1	—	—	8 330.3	3 650.1	3 643.0
5	0.29672	24 336.7	49.0	20.1	2.5	21 795.3	—	—	8 323.7	3 647.2	3 640.1
6	0.29632	24 402.8	48.1	19.7	3.3	21 862.7	—	—	8 332.0	3 651.0	3 643.8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные стандартные энтальпии сгорания и образования

Уравнения реакции сгорания БМК Azp· γ -CL-20, Azp и γ -CL-20 имеют соответственно следующий вид:

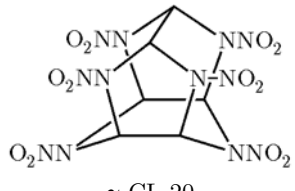


По среднему значению величины ΔU^0 с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе (ΔnRT) были вычислены стандартные энтальпии сгорания ΔH_c^0 и образования ΔH_f^0 соединений. При их расчете использовали следующие значения стандартных энтальпий образования известных соединений: $CO_2(газ)$ — -393.514 кДж/моль; $H_2O(ж)$ — -285.830 кДж/моль [15]. В табл. 3 представлены полученные экспериментальные результаты по определению ΔH_c^0 и ΔH_f^0 исследуемых соединений.

Для выяснения влияния совместной кристаллизации γ -CL-20 с Azp в БМК Azp· γ -CL-20 стандартная энтальпия образования Azp· γ -CL-20 сопоставлена со стандартной энтальпией образования эквимолекулярной механической смеси γ -CL-20 и Azp, представляющей собой алгебраическую сумму

Таблица 3

Термохимические свойства исследуемых соединений

Соединение	Плотность, г/см ³	ΔnRT , кДж/моль	$-\Delta H_c^0$ (ТВ), кДж/моль	ΔH_f^0 (ТВ), кДж/моль
 γ -CL-20	1.916	25.9	3611.9 ± 6.3	393.3 ± 6.3
Azp · γ -CL-20	1.922	37.6	6728.3 ± 6.7	1005.7 ± 6.7
Azp	1.87	11.7	3103.6 ± 0.8	599.6 ± 0.8

энтальпий этих компонентов. Исходя из того, что $\Delta H_f^0 = 1005.7 \pm 6.7$, 393.3 ± 6.3 и 599.6 ± 0.8 кДж/моль для Azp · γ -CL-20, γ -CL-20 и Azp соответственно, найдено, что разница между стандартной энтальпией образования БМК Azp · γ -CL-20 и суммой энтальпий γ -CL-20 и Azp составляет 12.8 кДж/моль. Таким образом, ожидаемого выигрыша в теплоте кристаллизации Azp · γ -CL-20 по сравнению с эквимолекулярной механической смесью γ -CL-20 и Azp не наблюдается. Однако следует сказать, что различие энтальпий образования БМК и исходной механической смеси невелико и находится в пределах ошибки эксперимента. При расчете энергетических характеристик составов различие в 12.8 кДж/моль, соответствующее 20 кДж/кг, приведет к незначительной ошибке в удельном импульсе указанных выше композиций на их основе, а именно ± 0.2 с.

Таким образом, отличие стандартной энтальпии образования БМК Azp · γ -CL-20 от суммы энтальпий компонентов эквимолекулярной механической смеси γ -CL-20 с Azp невелико. Но при этом существенно снижается чувствительность БМК к трению относительно индивидуального ϵ -CL-20. По литературным данным механическая чувствительность к трению, соответствующая нижнему пределу на копре К-44-III, для ϵ -CL-20 составляет $60 \div 160$ МПа в зависимости от морфологии кристаллов [16], для Azp · γ -CL-20 — 205 МПа, для Azp — 280 МПа (см. табл. 1). То есть чувствительность к трению исследуемого БМК Azp · CL-20 находится на уровне октогена (≈ 200 МПа).

Квантово-химический расчет энергии образования БМК

Обменные и корреляционные части общей энергии Azp, γ -CL-20 и Azp · γ -CL-20 описаны при помощи РВЕ-функционала. Исходная геометрия кристаллических структур Azp · γ -CL-20, Azp и γ -CL-20 взята из рентгеноструктурных данных [9, 10, 17] и затем оптимизирована. Остаточные силы на атомах были меньше 0.01 мдин, что соответствует хорошей конечной геометрии с ошибкой в энергии 0.001 эВ. Кристалл Azp построен из четырех молекул Azp, кристалл γ -CL-20 также из четырех молекул, а БМК Azp · γ -CL-20 — из двух пар молекул Azp и γ -CL-20. Для учета электронов остова использовались PAW-потенциалы [18]. Часть волновой функции, соответствующая валентным электронам, была разложена по базису плоских волн с пределом кинетической энергии 950 эВ. Оставшаяся ее часть описывает остовные электроны, влияние которых учитывается с помощью проекционных операторов, включенных в программу VASP. Оптимизированные структуры молекул Azp и CL-20 получены при оптимизации их как изолированных объектов в разномножаемых периодических ячейках кристалла размером $17 \times 17 \times 15$ Å (молекула Azp) и $17 \times 18 \times 18$ Å (молекула γ -CL-20). Структуры изолированных молекул тестированы на стабильность путем частотного анализа. Установлено отсутствие в них мнимых частот, что подтвердило стабильность и соответствие их не переходным состояниям, а минимумам на поверхности потенциальной энергии.

Расчет показал, что полная энергия моле-

кулы Az_p равна -127.726 эВ, а для кристалла Az_p она равна -511.885 эВ. Отсюда получена энергия образования кристалла Az_p из четырех молекул Az_p : $\Delta E = -511.885 - 4(-127.726) = -0.981$ эВ = -94.65 кДж/моль, т. е. на одну молекулу Az_p приходится энергия образования кристалла -23.66 кДж/моль.

Что касается γ -CL-20, то полная энергия его молекулы равна -235.243 эВ, тогда как полная энергия кристалла составила -942.667 эВ. Отсюда энергия образования кристалла γ -CL-20 из четырех молекул равна $\Delta E = -942.667 - 4(-235.243) = -1.695$ эВ = -163.53 кДж/моль. Следовательно, на одну молекулу γ -CL-20 приходится энергия образования кристалла -40.88 кДж/моль.

Сумма энергий образования кристаллов, приходящихся на одну молекулу в кристаллах Az_p и γ -CL-20, равна -64.54 кДж/моль.

Аналогичные расчеты полной энергии БМК $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 дают значение -727.209 эВ. Энергия образования кристалла $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 из двух пар $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 равна $\Delta E = -727.209 - (2(-127.726) + 2(-235.243)) = -1.271$ эВ = -122.63 кДж/моль. Отсюда на одну пару в кристалле $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 приходится энергия -61.31 кДж/моль.

Разница между суммой энергий образования кристаллов, приходящихся на одну молекулу в изолированных кристаллах Az_p и γ -CL-20, и энергией, приходящейся на одну пару в кристалле $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20, равна -3.23 кДж/моль.

Второй способ нахождения данной разницы энергий состоит в расчете полных энергий кристаллов Az_p , γ -CL-20 и $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 без расчета энергий изолированных молекул Az_p и γ -CL-20. Показано, что энергия кристалла, приходящаяся на одну молекулу в кристалле Az_p , равна $-511.89/4 = -127.973$ эВ, а в кристалле γ -CL-20 равна $-942.667/4 = -235.667$ эВ.

Сумма энергий, приходящихся на одну молекулу в кристаллах Az_p и γ -CL-20, составила -363.638 эВ. Энергия кристалла, приходящаяся на одну пару в кристалле $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20, равна $-727.209/2 = -363.605$ эВ. Разница между суммой энергий, приходящихся на одну молекулу в изолированных кристаллах Az_p и CL-20 ($E_{Az_p} + E_{\gamma$ -CL-20), и энергией, приходящейся на одну пару в кристалле $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 ($E_{Az_p \cdot \gamma$ -CL-20), равна 0.033 эВ = 3.18 кДж/моль. Результаты расчетов по первому и второму способам показывают, что различие энергий

($E_{Az_p} + E_{\gamma$ -CL-20) и $E_{Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 лежит в пределах ± 3.2 кДж/моль.

Следует специально отметить, что точность расчета энергий молекул и кристаллов описанным методом составляет примерно 0.001 эВ, поэтому вычитание весьма близких величин, например $\Delta E = (E_{Az_p} + E_{\gamma$ -CL-20) - $E_{Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 = 0.033 эВ, вполне правомерно и точность определения ΔE может быть оценена $\pm 0.002 \div 0.003$ эВ.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что кристалл $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 практически не обладает дополнительной энергией по сравнению с суммарной энергией исходных изолированных кристаллов Az_p и γ -CL-20 и стандартную энтальпию образования можно в первом приближении считать суммой энтальпий исходных кристаллов. Полученная разница ± 3.2 кДж/моль никак не отразится на энергетических характеристиках композиций. Например, если данный БМК предполагается использовать как окислитель в ракетных топливах, то ошибка в значении ΔH_f^0 , равная 3.2 кДж/моль (для данного БМК это ≈ 4.84 кДж/кг), при содержании окислителя в композиции примерно 60% приводит к изменению ΔH_f^0 всей композиции на ≈ 2.9 кДж/кг. Удельный импульс при этом изменяется на 0.04 с (в диапазоне $250 \div 270$ с), что практически никак не отражается на энергетических характеристиках композиций на основе БМК $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20.

Кинетика термического разложения БМК и аддуктов

В интервале температуры $154.7 \div 187$ °C изучена кинетика термического разложения БМК $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 в твердой фазе. На рис. 1 представлены полученные зависимости скорости тепловыделения в реакции термического разложения исследованного соединения от температуры процесса

$$Q = \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt,$$

где $\frac{dQ}{dt}$ — скорость тепловыделения.

Разложение БМК $Az_p \cdot \gamma$ -CL-20 протекает с самоускорением, полная теплота распада составляет примерно 3550 Дж/г. Ускорение этого процесса сложным образом зависит

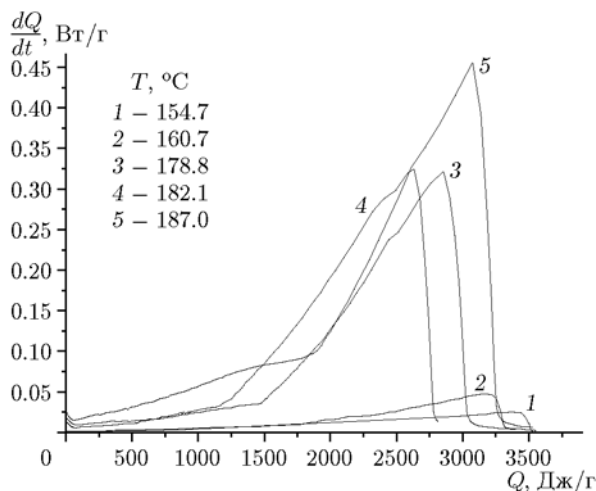


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от теплоты процесса при термическом разложении БМК Azp · γ-CL-20 при различных температурах

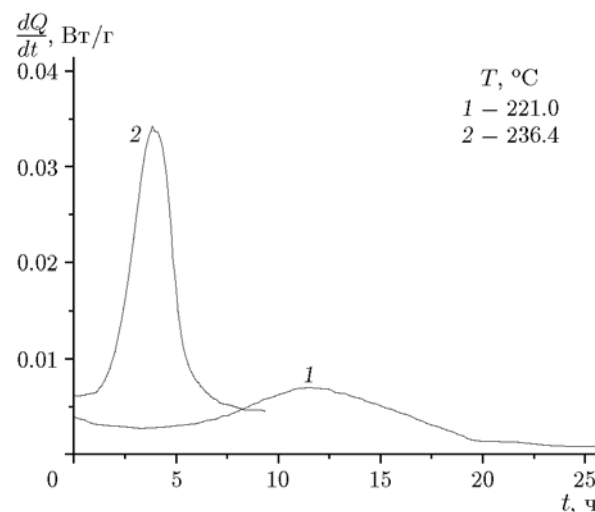


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении Azp при различных температурах

от глубины разложения, и кинетические кривые не описываются уравнением для автокаталитической реакции с целочисленными порядками по исходному веществу и продукту реакции. Поэтому анализу зависимости от температуры подвергалась константа скорости начальной стадии реакции

$$k_1 = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{t=0} / \int_0^{\infty} \frac{dQ}{dt} dt,$$

установленная отношением начальной скорости тепловыделения $\left(\frac{dQ}{dt} \right)_{t=0}$ к полной теплоте процесса $Q_{tot} = \int_0^{\infty} \frac{dQ}{dt} dt$, полученной численным интегрированием зависимости скорости тепловыделения от времени при завершении процесса.

Аррениусовские параметры константы скорости начальной стадии распада БМК Azp · γ-CL-20 $k_1 = 10^{19.8 \pm 1.8} \exp[-(219 \pm 16) \cdot 10^3 / RT]$ [c^{-1}], $R = 8.314$ Дж/(К · моль) близки к наблюдаемым при разложении CL-20 [19–21].

Заметные скорости тепловыделения при термическом разложении индивидуального Azp зафиксированы при существенно более высоких температурах — в интервале $204.5 \div 256.4$ °С, при которых Azp находится в жидком состоянии ($T_{пл} = 192$ °С). Примеры полученных зависимостей скорости

тепловыделения от времени приведены на рис. 2.

Полная теплота разложения Azp составляет примерно 460 Дж/г. Реакция разложения Azp носит автокаталитический характер. Ускорение разложения также сложным образом зависит от глубины разложения, и кинетические кривые не описываются уравнением для автокаталитической реакции с целочисленными порядками по исходному веществу и продукту реакции.

Для выяснения совместимости γ-CL-20 и Azp в БМК были сопоставлены скорости термического разложения γ-CL-20 и БМК Azp · γ-CL-20 в расчете на 1 г CL-20 (рис. 3) при 182.3 °С. Из рис. 3 видно, что БМК разлагается заметно медленнее индивидуального γ-CL-20. Полная теплота разложения индивидуального γ-CL-20 и БМК Azp · γ-CL-20 в расчете на массу γ-CL-20 в навеске БМК примерно одинакова и составляет около 4 600 Дж/(г γ-CL-20), из чего следует, что в БМК в исследованном температурном интервале разлагается только γ-CL-20, а Azp стабилен. Как отмечалось выше, разложение Azp фиксируется при температуре выше 200 °С после его плавления. Но присутствие Azp в БМК увеличивает время достижения максимальной скорости тепловыделения при разложении γ-CL-20 в БМК примерно в два раза по сравнению с разложением индивидуального γ-CL-20. Из рис. 3 также видно, что различия в кинетике разложе-

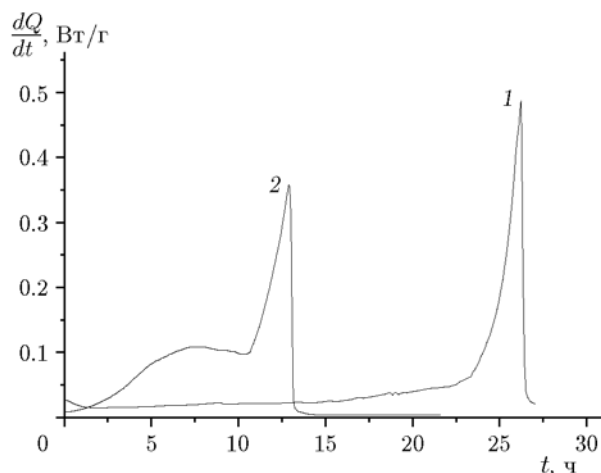


Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении БМК $Azr \cdot \gamma\text{-CL-20}$ (кривая 1) и индивидуального $\gamma\text{-CL-20}$ (кривая 2) при $182.3\text{ }^\circ\text{C}$

ния индивидуального $\gamma\text{-CL-20}$ и $\gamma\text{-CL-20}$ в составе БМК носят не только количественный, но и качественный характер. При разложении индивидуального $\gamma\text{-CL-20}$, в отличие от разложения $\gamma\text{-CL-20}$ в составе БМК, наблюдаются две макроскопические стадии, а в присутствии Azr первая стадия отсутствует. Одной из возможных причин замедления скорости автокаталитической реакции распада $\gamma\text{-CL-20}$ в БМК может быть связывание продуктов разложения $\gamma\text{-CL-20}$ — оксидов азота, катализирующих распад $\gamma\text{-CL-20}$, в N -нитропроизводное азепина аналогично тому, как это происходит при стабилизации пироксилиновых порохов дифениламином. В практическом плане присутствие Azr в БМК $Azr \cdot \gamma\text{-CL-20}$ увеличивает термическую стабильность $\gamma\text{-CL-20}$.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определены стандартные энтальпии образования $7H$ -трис-([1,2,5]оксадиазоло)[3,4- $b:3',4'$ - $d:3'',4''$ - f]азепина, $\gamma\text{-CL-20}$ и их бимолекулярного кристалла 1 : 1 (1005.7 ± 6.7 ; 599.6 ± 0.8 и 393.3 ± 6.3 кДж/моль соответственно). Установлено, что разница между энтальпиями образования БМК и эквимолекулярной механической смеси $\gamma\text{-CL-20}$ с $7H$ -трис-([1,2,5]оксадиазоло)[3,4- $b:3',4'$ - $d:3'',4''$ - f]азепином невелика и составляет 12.8 кДж/моль, что соответствует примерно погрешности измерения.

2. Показано, что чувствительность к тре-

нию данного БМК находится на уровне октогена, т. е. он существенно менее чувствителен, чем $CL-20$.

3. Квантово-химическими расчетами установлено, что бимолекулярный кристалл практически не обладает дополнительной энергией по сравнению с суммарной энергией исходных изолированных кристаллов $7H$ -трис-([1,2,5]оксадиазоло)[3,4- $b:3',4'$ - $d:3'',4''$ - f]азепина и $\gamma\text{-CL-20}$ и его стандартную энтальпию образования можно в первом приближении считать суммой энтальпий образования исходных кристаллов.

4. Установлено, что при термическом разложении БМК $\gamma\text{-CL-20}$ с $7H$ -трис-([1,2,5]оксадиазоло)[3,4- $b:3',4'$ - $d:3'',4''$ - f]азепином основной вклад в скорость тепловыделения и теплоту процесса вносит разложение $\gamma\text{-CL-20}$. $7H$ -трис-([1,2,5]оксадиазоло)[3,4- $b:3',4'$ - $d:3'',4''$ - f]азепин, присутствующий в БМК, ингибирует термическое разложение $CL-20$, что приводит к увеличению сроков хранения БМК по сравнению с исходным $CL-20$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nielsen A. T., Chafin A. P., Christian S. L., et al. Synthesis of caged nitramine explosives // *Tetrahedron*. — 1998. — V. 54. — P. 11793–11812.
2. Алдошин С. М., Алиев З. Г., Гончаров Т. К. и др. Новый конформер 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана ($CL-20$). Кристаллическая и молекулярная структура сольвата $CL-20$ с триацетатом глицерина // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2011. — № 7. — С. 1372–1378.
3. Ou Y.-X., Jia H.-P., Chen B.-R., et al. Preparation, properties and crystal structure of adduct from hexanitrohexaazaisowurtzitane and N,N -dimethylformamide // *Chin. J. Org. Chem.* — 1999. — V. 19. — P. 500–507.
4. Bolton O., Matzger A. J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal // *Angew. Chem. Intern. Ed.* — 2011. — V. 50. — P. 8960–8963.
5. Алдошин С. М., Алиев З. Г., Гончаров Т. К. и др. Структура и свойства кристаллов совместной кристаллизации тринитротолуола и 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2013. — № 6. — С. 1354–1360.
6. Bolton O., Simke L. R., Pagoria P. F., et al. High power explosive with good sensitivity: A 2 : 1 cocrystal of $CL-20$: HMX // *Cryst. Growth Des.* — 2012. — V. 12. — P. 4311–4314.

7. **Плишкин Н. А., Казаков А. И., Гончаров Т. К. и др.** Стандартные энтальпии образования некоторых азепанов и сокристаллизатов CL-20 с (2,3,4,5,6,7-трис-фуразано)азепаном и тринитротолуолом // Сб. материалов VI Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка; Дзержинский: ИПХФ РАН, 2012. — С. 312–315.
8. **Плишкин Н. А., Казаков А. И., Гончаров Т. К. и др.** Стандартные энтальпии образования некоторых производных фуразанов и фуроксанов // Сб. материалов VI Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка; Дзержинский: ИПХФ РАН, 2014. — С. 200–201.
9. **Алдошин С. М., Алиев З. Г., Гончаров Т. К., Милехин Ю. М., Шишов Н. И., Астратьев А. А., Дашко Д. В., Васильева А. А.** Кристаллическая структура бимолекулярного кристалла 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазотетрацикло-[5.5.0.05,9.03,11]додекана с 7н-трис1,2,5оксадиазоло(3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f)азепином // Журн. структур. химии. — 2014. — Т. 55, № 2. — С. 348.
10. **Astratév A. A., Dashko D. V., Stepanov A. I.** Synthesis, energetic and some chemical properties of new explosive-3,4-bis(4-nitrofurazan-3-yl)furazan (BNTF) // Proc. 16th Intern. Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). — Pardubice: Czech Republic Univ. of Pardubice, 2013. — P. 474–488.
11. **Кирпичев Е. П., Зюзин И. Н., Авдонин В. В., Рубцов Ю. И., Лемперт Д. Б.** Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азокси соединений // Журн. физ. химии. — 2006. — Т. 80, № 9. — С. 1359–1362.
12. **Washburn E. W.** Standard states for bomb calorimetry // J. Res. Nat. Bur. Standards. — 1933. — V. 10. — P. 525–558.
13. **Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Машкинов Л. Б., Гернер Ю. Е.** Дифференциальные автоматические калориметры (ДАК) различного назначения // Тр. VI Всесоюз. конф. по калориметрии. — Тбилиси, 1973. — С. 539–541.
14. **Kresse G., Furthmüller J.** Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54. — P. 11169–11206.
15. **Термические константы веществ** / под ред. акад. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
16. **Васильева А. А., Душенок С. А., Котомин А. А., Дашко Д. В.** Получение и некоторые свойства сфероидального CL-20 // Изв. Санкт-Петербург. гос. ин-та (техн. ун-та). — 2013. — Т. 21. — С. 33–38.
17. **Bolotina N. B., Hardie M. J., Speer R. L., Jr, Pinkerton A. A.** Energetic materials: variable-temperature crystal structures of γ - and ε -HNIW polymorphs // J. Appl. Cryst. — 2004. — V. 37. — P. 808–814. — DOI: 10.1107/S0021889804017832.
18. **Kresse G., Joubert D.** From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. — 1999. — V. 59. — P. 1758–1775.
19. **Nedelko V. V., Chukanov N. V., Raevskii A. V., Korsounskii B. L., Larikova T. S., Kolesova O. I., Volk F.** Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) // Propell., Explos., Pyrotech. — 2000. — V. 25, N 5. — P. 255–259. — DOI: 10.1002/1521-4087(200011)25:5<255.
20. **Алдошин С. М., Алиев З. Г., Гончаров Т. К. и др.** Конформационные превращения CL-20 // Сб. материалов VI Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы». — Черноголовка; Дзержинский: ИПХФ РАН, 2012. — С. 9–14.
21. **Корсунский Б. Л., Неделько В. В., Чуканов Н. В., Ларикова Т. С., Volk F.** Кинетика термического разложения гексанитрогексаазазовюрцитана // Изв. АН. Сер. хим. — 2000. — № 5. — С. 815–821.

Поступила в редакцию 22/II 2017 г.