

## ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ФУРОКСАНОВ

В. И. Пепекин, Б. Л. Корсунский, Ю. Н. Матюшин

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, kors@polymer.chph.ras.ru

Проведены расчеты детонационных характеристик взрывчатых веществ класса фуруксанов. Показано, что фуруксаны, молекулы которых содержат другие эксплозифорные группы, имеют очень высокие значения параметров детонации. Высокая чувствительность фуруксанов, являющаяся их общим свойством, ценой некоторого снижения мощности может быть нивелирована путем повышения термодинамической стабильности за счет сопряжения фуруксанового цикла с бензольным кольцом и образования водородных связей. Перспективным является также создание на основе фуруксанов взрывчатых составов типа окислитель — горючее.

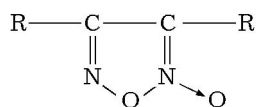
Ключевые слова: взрывчатые вещества, фуруксаны, параметры детонации.

### ВВЕДЕНИЕ

Поиск взрывчатых веществ (ВВ) все более высокой мощности является одним из магистральных путей развития физикохимии ВВ. Есть немало публикаций, в которых для решения этой задачи рассматриваются возможности синтеза веществ принципиально новых классов. Так, в [1] обсуждены перспективы полиазотистых соединений типа  $N_k$ , где  $k = 4 \div 60$ . Большая часть информации об этих веществах получена квантово-химическими расчетами, методы их синтеза не ясны, а предсказываемые свойства гипотетичны. Поэтому получение высокоэнергоемких соединений в ряду указанных представляется проблематичным.

Не оправдали надежд и высоконитрованные производные кубана [1]. Плотность октанитрокубана, хотя и высокая ( $1.979 \text{ г/см}^3$ ), оказалась тем не менее ниже ожидаемой. Повидимому, отрицательно заряженные нитрогруппы экранируют кубановый каркас, препятствуя максимально плотной упаковке молекул в кристалле.

В последние десятилетия наука о ВВ развивалась таким образом, что наряду с нитросоединениями, которые и сегодня являются основным «поставщиком» ВВ, все больше внимания стали уделять гетероциклическим соединениям с высоким содержанием азота. Среди энергоемких гетероциклических соединений особую роль играют 1,2,5-оксадиазолы (фуразаны) и их N-оксиды (фуруксаны)



Фуруксаны являются удобными строительными блоками (синтонами) молекул мощных ВВ. Присоединение эксплозифорных групп R к фуруксанам приводит к получению ряда высокоэффективных соединений. Это обусловлено тем, что фуруксановое кольцо имеет плоское строение, обеспечивающее высокую плотность, и характеризуется положительной энтальпией образования. Фуруксановый цикл по элементному составу в скрытой форме соответствует нитрогруппам со слабыми связями азот — кислород, в отличие от прочных связей азот — кислород в нитрогруппах нитросоединений. Высокая положительная энтальпия образования соединений фуруксанового ряда обусловлена присутствием активных атомов кислорода в фуруксановом цикле и невысокой энергией связи атомов кислорода с азотом. Термохимические исследования [2–5] позволили выявить высокую эндотермическую энтальпию образования соединений фуруксанового ряда, а также на основе эксперимента оценить энергии диссоциации связи азот — кислород, которые оказались равными  $240 \div 255 \text{ кДж/моль}$ .

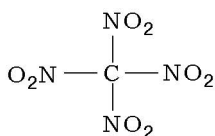
### ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУРУКСАНОВ

В настоящей работе проведены расчеты детонационных характеристик ряда фуруксанов с использованием описанного в [6] термодинамического кода на основе физически обоснованных уравнений состояния флюидов (газообразных продуктов детонации, находящихся в сверхкритическом состоянии) и конденсированных фаз нанокристаллического углерода (нанодиафита, нанодиамаза и жидкого углерода).

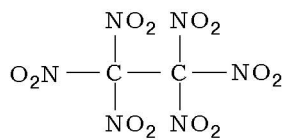
Таблица 1  
Экспериментальные и расчетные данные по скоростям детонации различных соединений

№ п/п	Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D_{\text{эксп}}$ , км/с	$D_{\text{расч}}$ , км/с
1	Тетранитрометан	CN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	37.0	1.64	6.40	6.45
2	Гексанитроэтан	C <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	83.6	1.86	7.58	7.54
3	Бензотрифуроксан	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	583.0	1.901	8.62	8.70
4	Гексанитробензол	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	200.0	2.00	9.50	9.63
5	Тринитротриазидобензол	C <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1136.0	1.74	8.58	8.63
6	Циануртриазид	C <sub>3</sub> N <sub>12</sub>	918.1	1.15	5.60	5.65

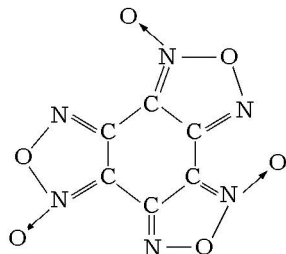
1. CN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>  
тетранитрометан



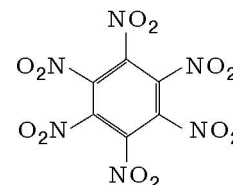
2. C<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>  
гексанитроэтан



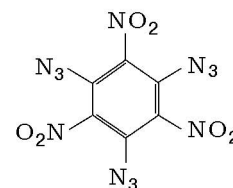
3. C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>  
бензотрифуроксан



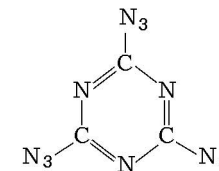
4. C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>  
гексанитробензол



5. C<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>  
тринитротриазидобензол



6. C<sub>3</sub>N<sub>12</sub>  
циануртриазид



Адекватность метода проверена путем расчета скоростей детонации ряда ВВ аномального (безводородного) состава. Эти вещества изучались неоднократно, и экспериментальные значения скоростей их детонации известны с высокой точностью. Как видно из табл. 1, результаты расчета очень хорошо воспроизводят экспериментальные данные в пределах погрешностей эксперимента, так что использованный в работе метод расчета обладает высокой предсказательной способностью. Здесь и далее экспериментальные значения энтальпий образования заимствованы из термодатной базы данных Фраунгоферовского института химической технологии (ФРГ). Экспериментальные значения скоростей детонации взяты из [7].

В табл. 2 приведены результаты расчета детонационных параметров ряда фуросанов,

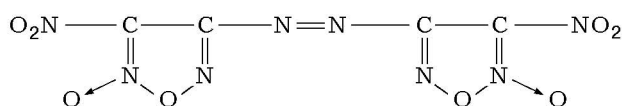
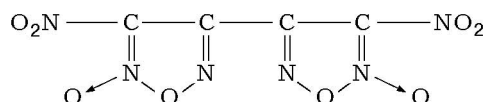
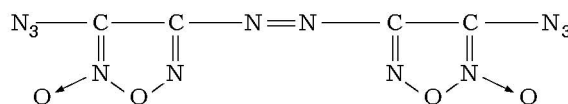
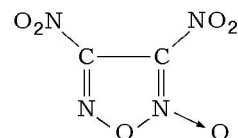
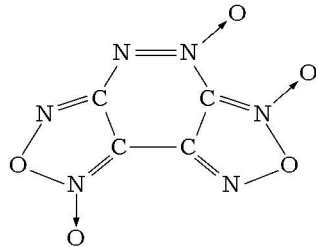
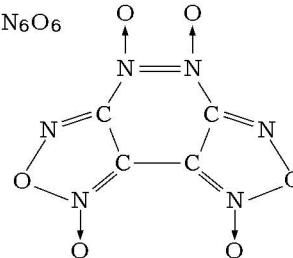
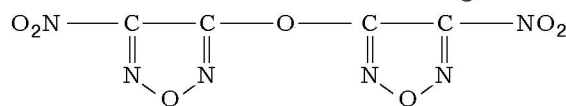
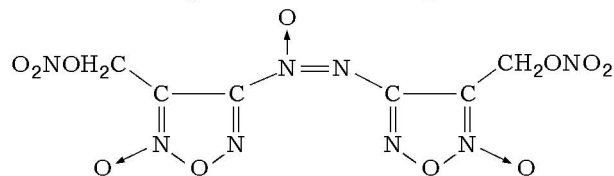
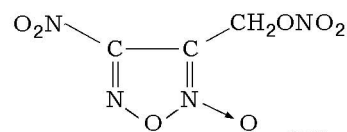
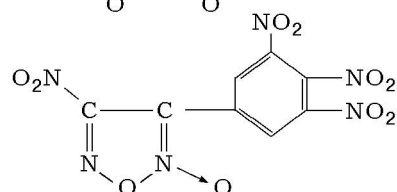
молекулы которых содержат и другие экзоплозифорные группы. Из таблицы следует, что рассмотренные фуросаны действительно обладают высокой энергоемкостью.

Специального внимания заслуживают первые семь веществ из табл. 2. Все они имеют аномальный элементный состав в том смысле, что являются безводородными. Последнее обстоятельство весьма важно. Во-первых, отсутствие водорода обуславливает высокую плотность ВВ. Во-вторых, основными продуктами детонации таких веществ являются азот и диоксид углерода. Химическая связь в молекуле азота (энергия диссоциации 954 кДж/моль) — одна из самых прочных среди всех известных. Диоксид углерода имеет большую молекулярную массу и большую отрицательную энтальпию образования (−393.1 кДж/моль). Все эти факторы

Таблица 2

Расчетные значения скоростей и давлений детонации различных соединений

№ п/п	Брутто-формула	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D_{расч}$ , км/с	$p$ , ГПа	№ п/п	Брутто-формула	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D_{расч}$ , км/с	$p$ , ГПа
1	C <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	670.3	2.002	10 098	47.6	6	C <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	637.1	1.945	9 845	48.3
2	C <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	422.9	1.96	9 650	42.4	7	C <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	307.4	1.906	9 498	42.6
3	C <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	1 314.0	1.70	9 136	36.5	8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>11</sub>	348.6	1.85	8 987	35.1
4	C <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	260.4	1.71	7 845	24.8	9	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	203.7	1.88	9 163	37.7
5	C <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	692.2	1.930	9 676	44.8	10	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	233.1	1.915	8 811	34.9

1. C<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>2. C<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>3. C<sub>4</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>4. C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>5. C<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>6. C<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>7. C<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>8. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>11</sub>9. C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>10. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>

способствуют достижению высоких значений детонационных параметров и метательной способности [8]. Сравнение данных табл. 1 и 2 наглядно демонстрирует высокую энергоемкость безводородных фуруксанов по сравнению с безводородными ВВ других классов.

Важную роль в упомянутой энергоемкости играют другие эксплозифорные группы, соединенные с фуруксановым циклом. Сравним, например, динитродиазенофуруксан (вещество 1 в табл. 2) с его гипотетическим аналогом, не содержащим диазеновой группы (вещество 2 [9]). Легко видеть, что эта группа вносит значительный вклад как в энтальпию образования, так и в скорость детонации. Уже в зоне химических реакций, по-видимому, происходит образование молекулярного азота, энергия диссоциации которого (см. выше) значительно больше энергии двойной связи  $N=N$  в динитродиазенофуруксане (418 кДж/моль). Это и обеспечивает повышенное энерговыделение.

Общей чертой ВВ класса фуруксанов является их высокая чувствительность, причем как по возбуждению (критическое давление возбуждения взрыва), так и по детонационной способности (критический диаметр детонации). Достаточно отметить, что детонация в динитродиазенофуруксане распространяется по слою толщиной 7 мкм [10]. По существу, это инициирующее ВВ.

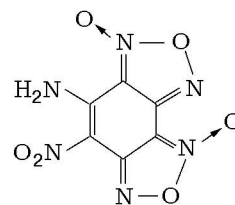
Один из путей снижения чувствительности фуруксанов состоит в сопряжении фуруксанового цикла с бензольным кольцом, т. е. в переходе к бензофуруксанам. Электронное сопряжение приводит к термодинамической стабилизации и соответствующему уменьшению чувствительности. Еще один полезный путь снижения чувствительности — введение аминогрупп в бензольный цикл бензофуруксана. Возникающие при этом внутри- и межмолекулярные водородные связи между атомами водорода аминогрупп и атомами кислорода нитрогрупп являются дополнительным стабилизирующим фактором и также способствуют снижению чувствительности. Как видно из табл. 3, подобная стабилизация, как и следовало ожидать, сопровождается снижением энергоемкости. Чтобы ее повысить, целесообразно воспользоваться тем обстоятельством, что бензофуруксаны имеют отрицательный кислородный баланс. Этот баланс может быть улучшен созданием композиций бензофуруксанов с расчетом на образование в продуктах детонации

Таблица 3  
Детонационные параметры бензофуруксанов

№ п/п	Брутто-формула	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , м/с	$T$ , К	$p$ , ГПа
1	$C_6H_2N_6O_6$	357.0	1.92	8 776	4071	33.2
2	$C_6H_4N_6O_6$	83.6	1.98	8 793	3 248	31.9
3	$C_6HN_5O_6$	383.0	1.87	8 640	4 501	45.0
4	$C_6H_4N_4O_4$	175.1	1.91	8 440	3 971	34.7
5	$C_6H_2N_6O_8$	104.5	1.99	9 160	3 998	39.9

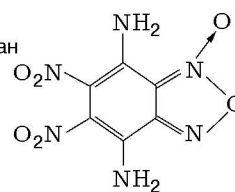
1.  $C_6H_2N_6O_6$

аминонитробензодифуруксан



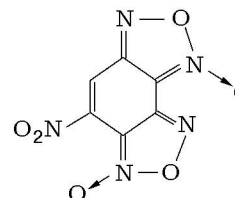
2.  $C_6H_4N_6O_6$

диаминодинитробензофуруксан



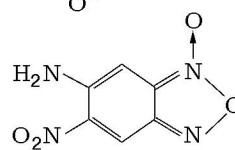
3.  $C_6HN_5O_6$

нитробензодифуруксан



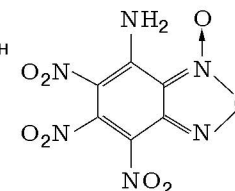
4.  $C_6H_4N_4O_4$

аминонитробензофуруксан



5.  $C_6H_2N_6O_8$

аминотринитробензофуруксан



диоксида углерода. Существенно, что в этом случае повышение мощностных характеристик достигается не путем повышения энтальпии образования, а за счет интенсификации реакций в зоне Чепмена — Жуге и обеспечения более полного протекания процесса детонационного превращения и отбора выделяющейся энергии для совершения полезной работы взрыва.

Таблица 4

Расчетные детонационные параметры взрывчатых композиций (коэффициент избытка окислителя  $\alpha \approx 1$ ) на основе бензофуроксанов и нитроформата гидразиния

№ п/п	Композиция (брутто-формула)	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , м/с	$T$ , К	$p$ , ГПа
1	C <sub>9.63</sub> H <sub>22.87</sub> N <sub>26.44</sub> O <sub>30.68</sub>	3.5	1.87	9310	4115	37.8
2	C <sub>9.20</sub> H <sub>24.90</sub> N <sub>26.91</sub> O <sub>30.80</sub>	-47.4	1.88	9367	3945	38.2
3	C <sub>10.01</sub> H <sub>21.96</sub> N <sub>25.84</sub> O <sub>31.00</sub>	13.6	1.86	9258	4208	37.3
4	C <sub>9.63</sub> H <sub>24.52</sub> N <sub>25.40</sub> O <sub>31.52</sub>	-30.8	1.87	9289	4101	37.5
5	C <sub>10.42</sub> H <sub>20.68</sub> N <sub>25.80</sub> O <sub>31.25</sub>	-31.2	1.90	9349	4085	38.4

В табл. 4 представлены расчетные детонационные характеристики композиций производных бензофуроксана с окислителем (бензофуроксаны для составов взяты в том же порядке, что и в табл. 3). В качестве окислителя выбран экологически чистый нитроформат гидразиния, имеющий по нашим экспериментальным данным, следующие характеристики: плотность 1.86 г/см<sup>3</sup>, энтальпия образования -73.9 кДж/моль, скорость детонации 9100 м/с. Данные этой таблицы показывают, что направление создания взрывчатых составов высокоплотных ВВ с дефицитом кислорода (ВВ-горючее) в смеси с ВВ-окислителем является перспективным путем повышения мощности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования параметров детонации показали, что ВВ фуроксанового ряда могут иметь широкий спектр мощностных и детонационных характеристик и даже по скорости детонации существенно превосходить октоген, обладая рекордной на сегодняшний день скоростью детонации 10 000 м/с. Мощные ВВ фуроксанового ряда имеют общий недостаток — высокую чувствительность. Однако ценой снижения мощности и стабилизацией молекул, введением в их состав аминогрупп, способных к образованию водородных связей, возможно создание в этом ряду относительно безопасных ВВ. Скорости детонации наиболее мощных фуроксанов, приведенные в табл. 2, близки к предельным возможностям 10 500 ÷ 11 000 м/с для органических ВВ, поскольку они лимитируются скоростями передачи энергии через колебательные и поступательные степени свободы молекул. Более высокие скорости детонации,

прогнозируемые в [1], представляются нереалистичными и, скорее всего, связаны с отсутствием надежных данных по свойствам исходных веществ. Следует также отметить перспективность создания на основе фуроксанов смесевых взрывчатых составов типа окислитель — горючее.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Астана С. Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 29–45.
2. Матюшин Ю. Н., Пепекин В. И., Голова С. П., Головицова Т. И. Энтальпия образования диметилфуроксана и диметилфуразана // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1. С. 181–183.
3. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Фещенко А. Г., Смирнов С. П., Апин А. Я. Энергия диссоциации N→O-связи в бензофуроксане // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 1. С. 91–92.
4. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Николаева А. Д., Кирсанов А. П., Платонова Л. В., Лебедев Ю. А. Энергия диссоциации N→O-связи в динитратодиметилфуроксане // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 8. С. 1870–1872.
5. Матюшин Ю. Н., Лебедев В. П., Чиронов В. В., Пепекин В. И. Энергия связи N→O в бензофуроксанах // Хим. физика. 2002. Т. 21. С. 58–61.
6. Викторов С. Б., Губин С. А., Маклашова И. В., Пепекин В. И. Прогнозирование детонационных характеристик безводородных ВВ // Хим. физика. 2005. Т. 24, № 12. С. 23–45.
7. Dobratz В. М. LLNL Explosive Handbook, Properties of Chemical Explosives. DE 85-015961, 1981.

8. **Пепекин В. И., Губин С. А.** Метательная способность органических взрывчатых веществ и их пределы по мощности и скорости детонации // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 1. С. 99–111.
9. **Makhova N. N., Godovikova T. I., Ovchinnikov I. V., Blinnikov A. N., Kulikov A. S., Arnautova E. A., Pivina T. S., Perekin V. I.** Synthesis, physical-chemical and detonation characteristics of nitrofuraxans as promising building blocks for energetic materials design // Proc. 28th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe (FRG), 1997. P. 69/1–69/12.
10. **Акимова Л. Н., Афанасьев Г. Т., Щетинин В. Г., Пепекин В. И.** Взрывчатые свойства 4,4'-динитро-3,3'-дiazенофуросана // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 3. С. 93–96.

*Поступила в редакцию 14/XI 2006 г.*

---