УДК 541.11:547.235.5:547.772.1

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛКОКСИ-NNO-A3OKСИПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛА И НИТРОПИРАЗОЛОВ

И. Н. Зюзин 1 , А. И. Казаков 1 , Д. Б. Лемперт 1 , И. А. Вацадзе 2 , Л. С. Курочкина 1 , А. В. Набатова 1

Экспериментально измерены стандартные энтальпии образования соединений 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-1-игропиразола, 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3-нитропиразола и 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-4-нитропиразола — 273.6 ± 6.7 , 231.0 ± 3.3 и 213.8 ± 7.9 кДж/моль соответственно. На основании этих значений энтальпии определен вклад замены атома 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильные производные пиразола, 1-итропиразола, 1-итропиразола, 1-итропиразола, 1-инитропиразола, которое при невысоком содержании в паре с перхлоратом аммония обеспечивает удельный импульс 1-инитропиразола, не содержащих алюминия.

Ключевые слова: 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-пиразол, 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3-нитропиразол, 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-4-нитропиразол, алкокси-NNO-азоксисоединения, пиразолы, нитропиразолы, энтальпия сгорания, энтальпия образования, смесевые твердые ракетные топлива, удельный импульс.

DOI 10.15372/FGV20190310

ВВЕДЕНИЕ

Идея создания молекул, являющихся комбинацией пиразольного цикла с различными заместителями, широко применяется для придания энергоемким соединениям требуемого комплекса свойств (элементный состав, энтальпия образования, плотность, термическая стабильность, совместимость с другими компонентами, чувствительность к механическим воздействиям и т. д.). При этом зачастую удается не только улучшить конкретное желаемое свойство компонента, но и сбалансировать другие эксплуатационные свойства, что может

расширить область применения энергоемкого соединения. И это несмотря на то, что улучшение одной из характеристик часто ведет к ухудшению других. Например, увеличение содержания водорода в энергоемком соединении практически неизбежно уменьшает плотность и кислородный баланс, но одновременно, как правило, улучшает термическую стабильность и снижает чувствительность к механическим воздействиям.

Многие из нитропиразолов предложены в качестве компонентов энергетических материалов, преимущественно взрывчатых веществ. Но для компонентов другого типа энергетических материалов — смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) — желательно более высокое содержание водорода при сохранении высокой энтальпии образования (ΔH_f^0) .

Энергетические характеристики нитропиразолов повышаются по мере увеличения числа нитрогрупп в пиразольном цикле, но одновременно растет кислотность этих NH-

 $^{^{1}}$ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru 2 Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема «Создание высокоэнергетических материалов...») при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий...», тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов...») с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

[©] Зюзин И. Н., Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Вацадзе И. А., Курочкина Л. С., Набатова А. В., 2019.

Рис. 1. Структурные формулы соединений 1–3

гетероциклов [1]. Для улучшения совместимости нитропиразолов с другими компонентами СТРТ кислый NH-протон в молекулах полинитропиразолов должен быть заменен каким-либо углеводородным заместителем $(CH_3, C_2H_5$ и др.), но такой прием тут же снижает энергетические характеристики компонента. Для минимизации энергетических потерь желательно иметь в заместителе энергетические группы (NO_2 , NNO_2 , ONO_2 , N_3 и др.). В качестве такого заместителя была предложена 2,2-бис(метокси-NNO-азокси) этильная группа — СН₂СН(N₂O₂Me)₂. Недавно эта идея была реализована, наряду с другими соединениями удалось синтезировать 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразол (соединение 1 на рис. 1), 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3-нитропиразол (2) и 1-(2,2-бис(метокси-NNOазокси)этил)-4-нитропиразол (3) [2].

Интерес к 2,2-бис(метокси-NNO-азокси) этильной группе [3–7], принадлежащей к относительно малоизвестному классу алкокси-NNO-азоксисоединений, обусловлен превосходством последних над нитраминами по энтальпии образования при одинаковом элементном составе [8] в сочетании с высокой термической [9] и химической стабильностью [10–13].

В настоящей работе поставлены следующие задачи: определить экспериментально стандартные энтальпии образования ΔH_f^0 соединений 1–3, найти энергетический эквивалент вклада 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группы в величину ΔH_f^0 замещенных нитропиразолов, а также оценить энергетическую эффективность соединений 1–3 и некоторых других известных и гипотетических соединений сходного строения в качестве потенциальных компонентов СТРТ.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения 1-3 (см. рис. 1) синтезировали по известным методикам [2] и очищали двухтрехкратной перекристаллизацией. Из двух возможных полиморфных модификаций соединения 3, отличающихся температурой плавления (124 и 148 °C) и ИК-спектрами [2], выбрали α-модификацию с температурой плавления 124 °C. Предварительный контроль чистоты проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, добиваясь отсутствия детектируемых примесей даже при 20-кратном избытке нанесенного вещества. Окончательно чистоту соединений 1-3 проверяли с помощью элементного анализа (прибор PerkinElmer Series II 2400) и спектроскопии ЯМР ¹Н (500 МГц, Bruker Avance III 500) с ручной обработкой электронных копий спектров. Массовая доля примесей в финишных образцах соединений 1-3 не превышала 0.5 %. Дополнительным критерием высокой чистоты образцов могут служить узкие диапазоны температуры плавления (менее 1 °C), определенные в открытых капиллярах при скорости нагрева $0.3 \div 0.7$ °C/мин.

Калориметрическое измерение теплоты сгорания соединений 1–3 выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН [14]. Проводили по пять сжиганий каждого из соединений 1–3. Условия экспериментов и обсчет полученных результатов приведены в работе [15].

Энергия сгорания соединения в условиях бомбы постоянного объема рассчитывалась согласно уравнению

$$-\Delta U_{\rm B} = (Q - q_{\rm HNO_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign})M/m_s,$$

Энергия сгорания соединений $1–3$										
№ п/п	$m_s,$ г	Q	q_t	$q_{\mathrm{HNO_3}}$	q_{ba}	A.I.T. II. /	A 1.70 TT /			
		Дж				$-\Delta U_{\text{в}}, \text{Дж/}\Gamma$	$-\Delta U_{\rm c}^0$, кДж/моль			
Соединение 1, $W = 5465.6\pm0.1\mathrm{Дж/K}$										
1	0.14982	10 657.0	48.0	29.9	7642.3	19495.2	4750.7			
2	0.14981	10 661.5	49.1	34.2	7643.2	19485.1	4751.5			
3	0.14983	10 625.8	51.3	28.7	7609.3	19491.7	4753.1			
4	0.15010	10 693.6	43.8	29.9	7684.1	19452.5	4743.5			
5	0.14778	10 472.5	52.5	29.9	7 500.6	19 443.4	4741.3			
Соединение 2, $W=5436.6\pm0.6~{\rm Дж/K}$										
1	0.15036	23 064.2	37.8	46.2	20584.5	15826.6	4559.7			
2	0.15016	23 178.4	38.7	46.4	20 699.2	15 837.2	4 562.8			
3	0.13861	22925.5	37.9	50.9	20 628.8	15 814.5	4 555.9			
4	0.15018	23 134.9	37.2	50.3	20 657.0	15 810.0	4 554.9			
5	0.15041	23 033.7	36.4	46.4	20 556.7	15 811.4	4555.3			
Соединение 3, $W = 5436.6\pm0.6\mathrm{Дж/K}$										
1	0.24954	26 510.7	24.7	54.9	22 489.9	15729.8	4533.1			
2	0.24908	26 562.3	38.8	52.0	22 534.3	15742.7	4536.8			
3	0.24886	26 549.2	27.5	53.5	22 523.6	15 786.9	4 549.6			
4	0.24987	26 553.6	31.8	51.6	22 517.6	15 752.8	4539.7			
5	0.24889	26 514.4	30.7	55.3	22 487.6	15 769.0	4 544.4			

Таблица 1

где m_s — масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W\Delta T$ — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; W — тепловое значение калориметра; ΔT — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; $q_{\mathrm{HNO_3}}$ — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_t — энергия сгорания хлопчатобумажной нити; q_{ian} энергия поджига; q_{ba} — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты; $\Delta U_{\rm B}$ — теплота сгорания вещества в условиях бомбы; M — молекулярная масса соединения.

В табл. 1 представлены результаты по энергии сгорания соединений 1–3.

Энергия сгорания в стандартных условиях $-\Delta U^{0}$ соединений 1–3 рассчитана с учетом поправки Уошберна [16] — $4748.0 \pm 6.6, 4567.0 \pm$ 4.3 и 4550.0 ± 8.1 кДж/моль соответственно.

Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле $\sigma = k[(\sum \hat{x}^2)/N(N-1)]^{0.5}$ для 95%-го доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, N — число опытов для соединений 1-3, N=5, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Уравнение реакции сгорания соединения 1 имеет вид

$$C_7H_{12}N_6O_4(\kappa p) + 8O_2(r) =$$

= $7CO_2(r) + 6H_2O(x) + 3N_2(r),$ (1)

для соединений 2, 3 —

$$C_7H_{11}N_7O_6(\kappa p) + 6.75O_2(r) =$$

= $7CO_2(r) + 5.5H_2O(\kappa) + 3.5N_2(r)$. (2)

$$O_{2N}$$
 O_{2N}
 O

Рис. 2. Структурные формулы соединений 4 и 5

Рис. 3. Изодесмические реакции

2. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Экспериментальная стандартная энтальпия образования

На основании средних значений ΔU^0 в соответствии с реакциями (1), (2) и с учетом поправок на работу расширения газов в бомбе ΔnRT (4.9 кДж/моль для соединения 1 и 9.2 кДж/моль для соединений 2, 3) по уравнениям сгорания вычислены стандартные эн-

тальпии сгорания $\Delta H_{\rm c}^0$ и образования ΔH_f^0 : для соединения 1

 $-4\,743.1\pm6.6$ и 273.6 ±6.6 к
Дж/моль; для соединения 2

 $-4\,557.8\pm4.3$ и 231.1 $\pm\,4.3$ кДж/моль; для соединения 3

 $-4\,540.7\pm8.1$ и 214.0 ± 8.1 кДж/моль. Использовали известные значения ΔH_f^0 [17]: ΔH_f^0 (CO₂(г)) = -393.514 кДж/моль; ΔH_f^0 (H₂O(ж)) = -285.830 кДж/моль.

•		•	•	•		
Соединение		ΔH_f^0 , кДж/м				
			расчет	$\Delta\Delta H_f^0$	$\Delta H_{f_{\mathfrak{I}SKCII}}^0 - \Delta H_f^0 \text{ (HetNH)}$	
	эксперимент	по схеме (3), (4)	$\Delta H_f^0 \; ({ m HetNH}) + \\ + \; 151.8 imes \mbox{число групп}$			
1	273.6 ± 6.6	279.7	_	-6.1	155.2	
2	231.1 ± 4.3	238.3	_	-7.2	154.1	
3	214.0 ± 8.1	229.3		-15.3	146.2	
4		281.6	271.9			
5	_	254.4	244.7	_	_	
9		_	694		_	

 ${\rm T\, af\, \pi\, u\, u\, a} \ 2$ Экспериментальные и расчетные значения стандартной энтальпии образования соединений 1--5 и 9

 $\Delta\Delta H_f^0$ — разность между экспериментальным и рассчитанным по схеме (3), (4) значениями ΔH_f^0 ; ΔH_{f эксп — ΔH_f^0 (HetNH) — вклад при замене атома H в HetNH на группу CH₂CH(N₂O₂CH₃)₂.

Полученные данные могут быть полезны для вычисления вклада в энтальпию образования 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильного фрагмента, связанного с атомом азота пиразольного кольца. Парциальные вклады групп R наиболее просто и надежно вычисляют путем прямого сравнения энтальпий образования незамещенных соединений (R = H) и их замещенных аналогов (R = исследуемая группа или фрагмент) [8, 18–20]. В последнее время этот метод часто оформляется в виде метода изодесмических реакций. Например, ранее для расчета ΔH_f^0 соединений 2 и 3 (см. рис. 1), а также синтезированного в той же работе 3,4динитропроизводного (соединение 4 на рис. 2) и гипотетического 3,4,5-тринитропроизводного (соединение 5) были предложены изодесмические реакции (3), (4) (рис. 3) предположительно с нулевыми энтальпиями [2].

Другими словами, было принято допущение о равенстве парциальных вкладов при замене атомов H при атомах азота пиразольных циклов и одного из атомов H в молекуле воды в твердом состоянии на 2,2-бис (метокси-NNO-азокси)этильную группу. Экспериментальные данные по ΔH_f^0 соединения 6 отсутствуют. Поэтому принято второе допущение — о равенстве ΔH_f^0 соединения 6 среднеарифметическому значению ΔH_f^0 соединений 7 и 8, т. е. о близости теплового эффекта реакции (4) (см. рис. 3) к нулю. Для расчетов по схеме (3), (4) (см. рис. 3) использовали следующие

$$H_3CO$$
 $N=N$
 $N=$

Рис. 4. Структурная формула соединения 9

экспериментальные значения ΔH_f^0 , кДж/моль: $\mathrm{H_2O}(\mathrm{кp}) - 291.6$ [17]; $\Pi - 118.4$ [18]; $3\text{-H}\Pi - 77.0$ [18]; $4\text{-H}\Pi - 67.8$ [19]; $3,4\text{-Д}\Pi\Pi - 120.1$ [19]; $T\Pi\Pi - 92.9$ [20]; $7 - 333.6 \pm 1.7$ [8]; $8 - 73.0 \pm 1.3$ [8].

Сравнение полученных в данной работе экспериментальных значений ΔH_f^0 соединений 1–3 с результатами вычисления по изодесмическим реакциям (3), (4) (табл. 2) показывает их достаточно хорошее соответствие (расчет дает завышение всего лишь на $6\div15$ кДж/моль). Тем не менее, осредненный вклад при замене атома Н в HetNH на группу $\mathrm{CH_2CH}(\mathrm{N_2O_2CH_3})_2$ (см. табл. 2), равный 151.8 кДж/моль, может быть рекомендован не только для расчета значений ΔH_f^0 новых нитропиразолов с 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильной группой у атома азота пиразольного кольца, но и для расчета других со-

Соединение	Брутто-формула	ΔH_f^0 , кДж/кг	ρ , Γ/cm^3	Ω_{CO}	α	N, %	Н, %
1	$\mathrm{C_7H_{12}N_6O_4}$	1 069	1.28	-59.0	0.2	34.4	4.95
2	$C_7H_{11}N_7O_6$	799	1.44*	-36.0	0.31	30.5	3.83
3	$\mathrm{C_7H_{11}N_7O_6}$	740	1.53*	-36.0	0.31	30.5	3.83
4	$C_7H_{10}N_8O_8$	842	1.58*	-19.2	0.42	33.5	3.0
5	$\mathrm{C_{7}H_{9}N_{9}O_{10}}$	670	1.65**	-6.3	0.54	33.2	2.4
9 [6]	$C_{12}H_{18}N_{14}O_{10}$	1 340	1.55*	-34.0	0.30	37.8	3.50
Октоген	$C_4H_8N_8O_8$	295	1.900	0	0.67	37.8	2.7

 ${\rm Taf}_{\tt Лицa} \ 3$ Параметры соединений 1–5, 9 для термодинамических расчетов CTPT

*Значения плотности при комнатной температуре получены делением d (100 K) [2, 6] на 1.035 [2]. **Оценка плотности пиразола 5 получена аппроксимацией плотностей пиразолов 2–4. $\Omega_{\rm CO}$ — кислородный баланс с окислением углерода до СО, для соединений с брутто-формулой $C_aH_bF_cN_dO_e$ — $\Omega_{\rm CO}=[e-a-(b-c)/2]\cdot 1\,600/M$, где M — молекулярная масса; α — кислородный коэффициент, для соединений с брутто-формулой $C_aH_bF_cN_dO_e$ — $\alpha=(e+c/2)/(2a+b/2)$.

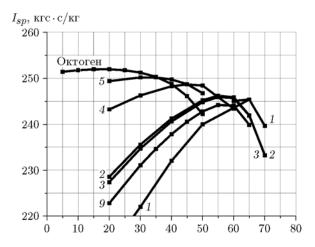
единений с этой группой у атома азота. С помощью этого подхода уточнены результаты расчета ΔH_f^0 соединений 4, 5 и вычислено значение ΔH_f^0 соединения 9 (рис. 4) — бис(метокси-NNO-азокси)этильного производного другого высокоэнтальпийного гетероцикла — бисфуразано[3,4-b;3',4'-e]пиперазина [6] (см. табл. 2).

2.2. Энергетические возможности соединений $1{-}5,\ 9$ в качестве потенциальных компонентов СТРТ

Пиразолы 1-4 — высокоплавкие кристаллы с невысоким кислородным балансом. Поэтому одно из немногих их применений в качестве компонентов СТРТ — газифицирующие добавки, причем наибольший эффект может быть достигнут в составах СТРТ без металлического горючего. В одной из лучших по энергетике композиций такого типа на базе активного связующего ($C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}; \Delta H_f^0 =$ -757 кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³ [21]) и перхлората аммония избыточно высокий кислородный баланс компенсируется большим количеством октогена (до $65 \div 70 \%$). Для того чтобы оценить возможность замены этого опасного взрывчатого вещества в таких составах на 2,2-бис(метокси-NNO-азокси) этильные производные гетероциклов 1-5, 9, с помощью программы TERRA [22] были рассчитаны значе-

ния удельного импульса I_{sp} (при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 40 и 1 атм соответственно). Композиции сравнивали по величине так называемого эффективного импульса для третьей ступени $I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1)$ 1.7) [23], где ρ — плотность композиции. Для расчета брали рецептуры, содержащие 19 ± 0.15~(об.)~% активного связующего и смесь перхлората аммония и компонентов 1-5, 9 или октогена. Для объективного сравнения энергетического потенциала исследуемых компонентов сравнивать их нужно при равных объемных долях связующего. В зависимости от плотности газифицирующего компонента (соединения 1-5, 9 или октоген) и его количества доля активного связующего по объему 19 % соответствует $15 \div 20 \%$ по массе. Параметры газифицирующих компонентов, принятые для термодинамических расчетов СТРТ, приведены в табл. 3.

Если сравнивать соединения 1–5, 9 с октогеном, то все они хотя и превосходят октоген по ΔH_f^0 , но уступают ему по кислородному балансу $\Omega_{\rm CO}$ (см. табл. 3) и особенно по плотности. На рис. 5 представлены полученные данные. Видно, что с ростом кислородного баланса $\Omega_{\rm CO}$ компонента растут значения как I_{sp} , так и $I_{ef}(3)$, но октоген обеспечивает все же более высокие значения I_{sp} и $I_{ef}(3)$. Оптимальное содержание перхлората аммония, при котором достигается максимум импульсов I_{sp} и $I_{ef}(3)$,



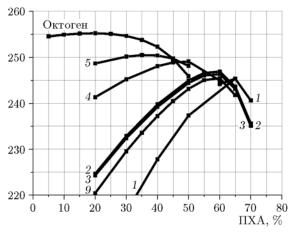


Рис. 5. Удельный и эффективный импульсы композиций, содержащих 19 ± 0.15 (об.) % активного связующего, газифицирующий компонент (1–5, 9 или октоген) и перхлорат аммония, в зависимости от содержания последнего в составе

уменьшается с ростом $\Omega_{\rm CO}$ добавки, что вполне ожидаемо. При этом видно, что выигрыш октогена по величине $I_{ef}(3)$ заметно выше, чем по величине I_{sp} , что вытекает из существенно более высокой плотности октогена.

Из реально существующих газифицирующих добавок 1—4 и 9 некоторый интерес представляет пиразол 4 с двумя нитрогруппами. Состав с компонентом 4 оптимален при содержании добавки 34~% ($I_{ef}(3)=249.1~\mathrm{krc\cdot c/kr}$) и уступает $6~\mathrm{krc\cdot c/kr}$ оптимизированному составу на основе октогена ($I_{ef}(3)=255.2~\mathrm{krc\cdot c/kr}$). Но такой выигрыш октоген имеет при его очень высоком массовом содержании ($\approx 67~\%$) в СТРТ, что весьма опасно. При снижении же добавки до 35~% и ниже (что резко снижает чувствительность и вероятность перехода го-

рения в детонацию) пиразол 4 уже имеет преимущество над октогеном.

Для нас несколько неожиданным оказалось, что соединение 9 уступает по эффективности мононитропиразолам 2 и 3, хотя энтальпия образования существенно превосходит не только их, но и остальные компоненты из табл. 3. И это почти при одинаковом кислородном балансе компонентов 2, 3 и 9. Дело в том, что удельный импульс оптимизированных композиций СТРТ зависит от многих параметров, в первую очередь, конечно, от энтальпии образования и кислородного баланса, но и массовое содержание азота и водорода играет большую роль: повышение доли водорода увеличивает удельный импульс, а повышение доли азота при прочих равных условиях — снижает. Доля азота в компоненте 9 существенно выше, чем в компонентах 2 и 3 (37.8 против 30.5 %), а водорода — меньше (3.5 против 4.95 %). Этим и объясняется установленное явление (на первый взгляд, аномальное), что компонент 9 уступает (пусть и немного) по эффективности компонентам 2 и 3, несмотря на его существенно более высокую энтальпию ΔH_f^0 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ha основании полученных экспериментально значений стандартной энтальпии образования 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола, 1-(2,2-бис(метокси-NNOазокси)этил)-3-нитропиразола И 1-(2,2-бис (метокси-NNO-азокси)этил)-4-нитропиразола (соответственно 273.6 ± 6.7 , 231.0 ± 3.3 и 213.8 ± 7.9 кДж/моль) определен вклад замены атома H у атомов N в гетероциклах на группу $CH_2CH(N_2O_2Me)_2$ (151.9 кДж/моль). С помощью этой величины оценена энтальпия образования нескольких известных и гипотетических соединений.

Расчетным путем установлено, что 1-(2,2-бис (метокси-NNO-азокси) этильные производные пиразола, 3- и 4-нитропиразола, 3,4-динитропиразола, а также биспроизводное бисфуразано [3,4-b;3',4'-e] пиперазина уступают октогену в качестве газифицирующих компонентов СТРТ в составах с активным связующим без металла. Некоторый интерес может представлять только производное 3,4-динитропиразола, который при невысоком содержании обеспечивает для безметалльной композиции СТРТ удельный импульс 249 кгс·с/кг.

ЛИТЕРАТУРА

- Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Popova G. P., Shevelev S. A. The specific reactivity of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole // Mendeleev Commun. — 2010. — V. 20, N 5. — P. 253–254.
- 2. Зюзин И. Н., Далингер И. Л., Супоницкий К. Ю. N-[2,2-Бис(метокси-NNO-азокси)этил]пиразолы // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53, № 6-7. С. 702–709.
- 3. Зюзин И. Н., Головина Н. И., Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Шилов Г. В. 1,1-Ди(метокси-NNO-азокси)этен. Синтез и ренттеноструктурное исследование // Изв. АН. Сер. хим. — 2008. — № 3. — С. 619–624.
- 4. Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. Реакция 1,1-ди(метокси-NNO-азокси)этена с нитроформом с образованием 1,1-ди(метокси-NNO-азокси)-3,3,3-тринитропропана // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 2108–2109.
- 5. Зюзин И. Н., Головина Н. И., Лемперт Д. Б., Шилов Г. В. 2,2-Ди(метокси-NNO-азокси)-3-этоксипропан-1-ол. Синтез и рентгеноструктурное исследование // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 10. С. 1875–1879.
- Zyuzin I. N., Suponitsky K. Yu., Sheremetev A. B. 2,2-bis(methoxy-NNO-azoxy)ethyl derivatives of 4,8-dihydro-bis-furazano[3,4-b:3'4'-e]pyrazine: The synthesis and X-ray investigation // J. Heterocycl. Chem. 2012. V. 49, N 3. P. 561–565.
- Зюзин И. Н. Азидопроизводные геминальных бис(алкокси-NNO-азокси)соединений // Журн. орган. химии. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 187– 191.
- 8. **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. 1543–1546.
- 9. Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н. Кинетика термического разложения N-алкил-N'-метоксидиазен-N-оксидов в газовой фазе // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506—1509.
- Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. Кинетика и возможные механизмы щелочного гидролиза алкокси-NNO-азокси соединений // Журн. общ. химии. — 2010. — Т. 80, № 9. — С. 1473–1475.
- 11. Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. Кинетика гидролиза метокси-NNO-азоксиметана в сильных кислотах // Кинетика и катализ. — 2011. — Т. 52, № 1. — С. 19–27.
- 12. **Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б.** Кинетика гидролиза геминальных алкокси-NNO-азокси соединений в сернокислой среде // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 6. С. 947–951.

- 13. Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б. Реакционная способность алкокси-NNO-азокси соединений по отношению к гидразингидрату и неорганическим восстановителям // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 5. С. 738–740.
- 14. **Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н.** Калориметрия энергоемких соединений // Горение и взрыв. — 2014. — Т. 7, № 7. — С. 260–270.
- 15. **Казаков А. И.**, Дашко Д. В., Набатова А. В., Степанов А. И., Лемперт Д. Б. Термохимические и энергетические характеристики DNTF и DNFF // Физика горения и взрыва. 2018.— Т. 54, № 2. С. 27–38.
- Experimental Thermochemistry. V. 1: Measurement of Heats of Reaction / F. D. Rossini (Ed.). New York: Interscience Publ. Inc., 1956.
- 17. **Термические**константы веществ / под ред. акад. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965.
- 18. Kostikova L. M., Miroshnichenko E. A., Matyushin Y. N., Vorobev A. B., Inozemtcev J. O. Enthalpy characteristics of mononitroderivatives heterocyclic compounds // Pyrotechnics: Basic Principles, Technology, Application: 33rd Int. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, FRG, 2002. P. 86.1–8.
- Lebedev V. P., Matyushin Y. N., Inozemtcev Y. O., Dalinger I. L., Shevelev S. A., Fomenkov I. V. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles // Energetic Materials; Production, Processing and Characterization: 29th Int. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, FRG, 1998. P. 180.1–13.
- 20. Конькова Т. С., Мирошниченко Е. А., Воробьев А. Б., Матюшин Ю. Н., Шкинева Т. К., Далингер И. Л. Энтальпии образования нитропроизводных диазолов // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 11. С. 2612–2617.
- 21. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // Centr. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3, N 4. P. 73–80.
- 22. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб., 2002. С. 483.
- 23. Павловец Г., Цуцуран В. Физикохимические свойства порохов и ракетных топлив. — М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.

Поступила в редакцию 06.04.2018. После доработки 27.04.2018. Принята к публикации 23.05.2018.