

НОВЫЕ БОГАТЫЕ КИСЛОРОДОМ ФУРАЗАНОТРИАЗОЛЫ*

В. П. Синдицкий¹, Ч. Х. Хоанг², С. С. Семякин³, А. Б. Шереметев⁴

Аннотация: Изучены закономерности горения и термическое разложение 3-нитро-4-[1-(тринитрометил)-1Н-1,2,4-триазол-3-ил]фуразана (1) и 3-[(1-фтординитро-метил)-1Н-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразана (2), которые могут иметь потенциальное применение в качестве взрывчатых веществ (ВВ) и компонентов ракетных топлив. Константы скорости соединения (1), полученные в изотермических и неизотермических условиях, хорошо описываются единым уравнением в широком температурном интервале 110–182°С с энергией активации 129,5 кДж/моль. Замена одной нитрогруппы в тринитрометильном заместителе на фтор приводит к заметному увеличению термостабильности соединения (2), при этом возрастает и энергия активации до 143–153 кДж/моль. Показано, что соединение (2) горит по механизму летучих ВВ, а горение соединения (1) соответствует механизму с ведущей реакцией в конденсированной фазе.

Ключевые слова: 3-нитро-4-[1-(тринитрометил)-1Н-1,2,4-триазол-3-ил]фуразан; 3-[(1-фтординитрометил)-1Н-1,2,4-триазол-3-ил]-4-нитрофуразан; термический распад; горение; механизм горения

DOI: 10.30826/CE18110215

Литература

1. *Шастин А. В., Лемперт Д. Б.* Энтальпии образования ароматических и гетероароматических тринитрометильных соединений и их эффективность как окислителей в энергетических композициях // Хим. физика, 2016. Т. 35. № 8. С. 44–51.
2. *Kettner M. A., Klapötke T. M.* Synthesis of new oxidizers for potential use in chemical rocket propulsion // Chemical rocket propulsion / Eds. L. DeLuca, T. Shimada, V. P. Sinditskii, M. Calabro. — Springer Inter. Publ., 2017. P. 63–88.
3. *Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996. 223 с.
4. *Serushkin V. V., Sinditskii V. P., Hoang T. H., Filatov S. A., Shipulina A. S., Dalinger I. L., Shakhnes A. Kh, Sheremetev A. B.* Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles // J. Therm. Anal. Calorim., 2018. Vol. 132. No. 1. P. 127–142. doi: 10.1007/s10973-017-6911-2.
5. *Sheremetev A. B., Korolev V. L., Potemkin A. A., Aleksandrova N. S., Palysaeva N. V., Hoang T. H., Sinditskii V. P., Suponitsky K. Yu.* Oxygen-rich 1,2,4-triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]fuzazano[3,4-b]pyrazines as energetic materials // Asian J. Org. Chem., 2016. Vol. 5. No. 11. P. 1388–1397.
6. *Синдицкий В. П., Хоанг Ч. Х., Шереметев А. Б.* Механизм горения и термического распада 4,9-бис(тринитрометил)-1,2,4-триазоло[3,4-d]-1,2,4-триазоло[3,4-f]фуразано[3,4-b]пиразина // Горение и взрыв, 2017. Т. 10. № 4. С. 71–76.
7. *Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И.* Некоторые аномалии, наблюдаемые в зависимости удельного импульса ракетных топлив от содержания алюминия // Хим. физика, 2008. Т. 27. № 12. С. 28–32.
8. *Афанасьев А. Г., Лурье Б. А., Светлов Б. С.* Влияние химической структуры некоторых нитроэфиров на природу их термического разложения // Теории взрывчатых веществ. — М.: Высшая школа, 1967. С. 63–75.
9. *Степанов Р. С., Круглякова Л. А., Астахов А. М.* Структурно-кинетические закономерности термораспада гем-тринитрометилазолов в жидкой фазе // Ж. общей химии, 2007. Т. 77. № 11. С. 1881–1886.
10. *Зельдович Я. Б.* Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Ж. эксп. теор. физ., 1942. Т. 12. № 11–12. С. 498–524.

Поступила в редакцию 26.01.18

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-01153).

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, vps@rctu.ru

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, hoanghuu264@gmail.com

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Lakerscompione@list.ru

⁴ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, sab@ioc.ac.ru

NEW OXYGEN-RICH FUROZANOTRIAZOLES

V. P. Sinditskii¹, T. H. Hoang¹, S. S. Semyakin², and A. B. Sheremetev²¹Chemical Engineering Department, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Sq., Moscow 125047, Russian Federation²N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leninskiy Prosp., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: Combustion behavior and thermal decomposition of 3-nitro-4-[1-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl]fuzazan (1) and 3-[(1-fluorodinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl]-4-nitrofuzazan (2), which may have potential use as explosive and propellant ingredients, have been studied. The rate constants of compound (1), obtained under isothermal and nonisothermal conditions, are well described by a single equation in a wide temperature range of 110–182 °C with an activation energy of 129.5 kJ/mol. The replacement of one nitrogroup in the trinitromethyl substituent with fluorine leads to a marked increase in the thermostability of compound (2), while the activation energy increases to 143–153 kJ/mol. It is shown that compound (2) burns by the mechanism of volatile explosives and combustion of compound (1) corresponds to a mechanism with a leading reaction in the condensed phase.

Keywords: 3-nitro-4-[1-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl]fuzazan; 3-[(1-fluorodinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl]-4-nitrofuzazan; thermal decomposition; combustion; combustion mechanism

DOI: 10.30826/CE18110215

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 14-13-01153).

References

1. Shastin, A. V., and D. B. Lempert. 2016. Enthalpies of formation of trinitromethyl-substituted aromatic and heteroaromatic compounds and their efficiency as oxidizers in energetic compositions. *Russ. J. Phys. Chem. B* 10(4):632–638.
2. Kettner, M. A., and T. M. Klapötke. 2017. Synthesis of new oxidizers for potential use in chemical rocket propulsion. *Chemical rocket propulsion*. Eds. L. DeLuca, T. Shimada, V. P. Sinditskii, and M. Calabro. Springer Inter. Publs. 63–88.
3. Manelis, G. B., G. M. Nazin, Yu. I. Rubtsov, and V. A. Strunin. 1996. *Termicheskoe razlozhenie i gorenje vzryvchatykh veshchestv i porokhov* [Thermal decomposition and burning of explosives and propellants]. Moscow: Nauka. 223 p.
4. Serushkin, V. V., V. P. Sinditskii, T. H. Hoang, S. A. Filatov, A. S. Shipulina, I. L. Dalinger, A. Kh. Shakhnes, and A. B. Sheremetev. 2018. Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles. *J. Therm. Anal. Calorim.* 132(1):127–142. doi: 10.1007/s10973-017-6911-2.
5. Sheremetev, A. B., V. L. Korolev, A. A. Potemkin, N. S. Aleksandrova, N. V. Palysaeva, T. H. Hoang, V. P. Sinditskii, and K. Yu. Suponitsky. 2016. Oxygen-rich 1,2,4-triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]fuzazano[3,4-b]pyrazines as energetic materials. *Asian J. Org. Chem.* 5(11):1388–1397.
6. Sinditskii, V. P., T. X. Hoang, and A. B. Sheremetev. 2017. Mekhanizm gorenija i termicheskogo raspada 4,9-bis(trinitrometil)-1,2,4-triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]fuzazano[3,4-b]pirazina [The mechanism of combustion and thermal decomposition of 4,9-bis(trinitromethyl)-1,2,4-triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]fuzazano[3,4-b]pyrazine]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 10(4):71–76.
7. Lempert, D. B., G. N. Nechiporenko, and S. I. Soglasnava. 2008. Some anomalies in the dependence of the specific pulse of rocket propellants on the aluminum content]. *Russ. J. Phys. Chem. B* 2(6):883–887.
8. Afanasyev, A. G., B. A. Lurie, and B. S. Svetlov. 1967. Vliyanie khimicheskoy struktury nekotorykh nitroefirov na prirodu ikh termicheskogo razlozheniya [Influence of chemical structure of some nitric esters on the nature of their thermal decomposition]. *Teorii vzryvchatykh veshchestv* [Theories of explosives]. Moscow: Higher School. 63–75.
9. Stepanov, R. S., L. A. Kruglyakova, and A. M. Astakhov. 2007. Structural and kinetic regularities of thermal decomposition of gem-trinitromethylazoles in the liquid phase. *Russ. J. Gen. Chem.* 77(11):1933–1938.
10. Zel'dovich, Ya. B. 1942. Teoriya gorenija porokhov i vzryvchatykh veshchestv [Theory of combustion of powders and explosives]. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 12(11-12): 498–524.

Received January 26, 2018

Contributors

Sinditskii Valeriy P. (b. 1954) — Doctor of Science in chemistry, professor, dean, Chemical Engineering Department, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Sq., Moscow 125047, Russian Federation; vps@rctu.ru

Hoang Trung Huu (b. 1985) — PhD student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Sq., 125047 Moscow, Russian Federation; hoanghuu264@gmail.com

Semyakin Svyatoslav S. (b. 1993) — engineer, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leniskiy Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; Lakerscompione@list.ru

Sheremetev Alexey B. (b. 1958) — Doctor of Science in chemistry, leading research scientist, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 47 Leniskiy Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; sab@ioc.ac.ru