

Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

Номер соглашения о предоставлении субсидии (государственного контракта)
14.613.21.0043

Название проекта

Исследование закономерностей зависимости важнейших эксплуатационных характеристик полиазотистых гетероциклических соединений от строения для создания новых технологий создания высокоэнергетических материалов.

Тематическое направление

Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика

Исполнитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

Цели и задачи исследования

Цель исследований - выявление взаимосвязи молекулярной структуры полиазотистых энергоёмких соединений (ПЭС) с их важнейшими эксплуатационными свойствами (фазовой и термической стабильностью, величинами стандартных энтальпий образования ЭО) и расширение базы данных для прогнозирования термической стабильности и величин стандартных энтальпий образования этих соединений на стадии молекулярного дизайна. Задача исследований - установление основных закономерностей влияния особенностей молекулярной и кристаллической структуры ПЭС на их термостабильность и величину ЭО; создание научных основ прогнозирования химической и фазовой стабильности, химической совместимости, плотности и чувствительности соединений с высокой величиной ЭО на основе экспериментальных исследований кристаллической структуры, физических свойств, кинетики фазовых и химических превращений широкого круга ПЭС. В ходе выполнения исследований предполагалось помимо изучения физико-химических свойств известных ПЭС из класса высокоэнтальпийных полиазотов синтезировать ряд новых соединений на базе пиразолов, пиридина, триазина, пиримидина, где наряду с высокоэнтальпийным N-гетероциклом будет находиться одна и более групп-окислителей (-NO₂ и др.) или высокоэнтальпийные азидные группы для повышения энергетических свойств. Это направление на сегодня считается самым перспективным для дальнейшего развития энергетики энергоёмких соединений.

Актуальность и новизна исследования

Энергоёмкие соединения (ЭС) широко применяются в различных областях, как в мирных, так и военных приложениях. Вечной проблемой стоит нахождение оптимального сочетания эксплуатационных характеристик ЭС, т.е. максимально высоких энергетических параметров при приемлемых показателях химической и фазовой стабильности, безопасности, плотности, летучести, совместимости и т.д. Связь этих характеристик с молекулярным строением и кристаллической структурой высокоэнтальпийных ЭС всё ещё остаётся мало изученной областью науки. Поставлена задача выявить взаимосвязи структуры полиазотистых ЭС (ПЭС) с их термостабильностью, наличием фазовых превращений, величинами

стандартных энтальпий образования (ЭО) и в расширении базы данных для прогнозирования термостабильности и ЭО ПЭС. Величина ЭО- это основная величина, от которой зависят энергетические параметры ЭС и знать ее надо с высокой точностью. Именно понимание зависимости ЭО от их строения позволяет с большей точностью предсказать свойства еще не полученных соединений и тем самым вести поиск новых ЭС более целенаправленно. Проблема выяснения механизмов и закономерностей термораспада и полиморфных превращений в ЭС весьма актуальна, т.к. высокий энергетический потенциал ЭС уже сам по себе делает молекулу относительно нестабильной, но именно уровень этой нестабильности (ЭС потеряет свои свойства через месяц или через 100 лет?) и есть одна из основных задач химии ЭС. Таким образом, актуальность настоящего проекта заключается в необходимости получения дополнительных знаний для целенаправленного синтеза новых ПЭС с улучшенными характеристиками.

Описание исследования

Рентгенодифракционные исследования ЭС выполнялись на автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проводилось с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO. Определение стандартных ЭО проводили на основе измеренных на калориметре В-06-II и автоматическом калориметре АКС-3 теплот сгорания. Калориметр В-06-II предназначен для определения значений удельных теплот сгорания органических соединений всех классов, содержащих в своем составе элементы С, Н, О, N, с точностью 0.02-0.03%. Сжигаемая навеска от 0.5 до 1.5 г. При определении удельных теплот сгорания веществ в новом приборе АКС-3, **приобретенном за счет Субсидии**, мы работали с навесками от 10 до 150 мг с точностью 0.03-0.05%. Это намного лучший прибор, т.к. позволяет работать с навесками массой на порядок ниже, выдавая результаты практически с той же точностью.

Анализ баллистической эффективности ЭС определяли стандартной методикой - расчеты величин уд.импульса и температур горения по программе ТЕРРА. Исследовали композиции, содержащие дополнительно к исследуемому объекту различные связующие и энергетическую добавку (алюминий) и находили оптимальные композиции по величинам баллистической эффективности на двух верхних ступенях ракетных систем.

Для определения термической стабильности кинетика термораспада была изучена с применением методов манометрии (с использованием манометров Бурдона), термогравиметрии (как в изотермическом режиме, так и в режиме линейного нагрева), а также калориметрии (в неизотермическом режиме, с параллельным масс-спектрометрическим анализом состава выделяющихся газообразных продуктов).

Термогравиметрические эксперименты проводились как на воздухе, так и в инертных средах (аргон, вакуум). Идентификация продуктов термораспада производили с помощью методов элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и криоскопии.

Синтез новых соединений.

Производные триазины. Использовали много различных методов синтеза, но к успеху привело только проведение процесса N-тринитроэтилирования 2-амино-4,6-диазида-1,3,5-триазины в среде диметилсульфоксида (диметилсульфоксид ранее использовался как растворитель для тринитро-этилирования некоторых аминофураксанов) и катализ щелочью на стадии образования метилоламина из 2-амино-4,6-диазида-1,3,5-триазины и формальдегида с последующей обработкой нитроформом. Таким способом был впервые синтезирован 2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-4,6-диазида-1,3,5-триазин и определены его основные физические свойства. N,N-бис(4,6-диазида-1,3,5-триазин-2-ил)амин был впервые получен прибавлением к раствору исходного галогенида в водном ацетоне 3-6 мольного избытка азидата натрия, после чего реакционную смесь оставляли перемешиваться при комнатной температуре 1-2 ч, затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, а остаток промывали водой на фильтре, сушили и перекристаллизовывали из спирта.

Производные пиразола. Реакцией нитрата 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этаннола с 3,4-динитропиразолом под действием диизопропилэтиламина было получено и впервые описано новое вещество 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-3,4-динитропиразол.

Производные пиридина и пиримидина.

Для получения новых энергоемких соединений на основе азотсодержащих гетероциклических полиазидов исследовались реакции полиазидирования коммерчески доступных пиридил-, пиримидил- и триазинилполигалогенидов. Реакции проводили в различных органических растворителях, используя азид натрия в качестве азидирующего агента. К раствору исходного галогенида в водном ацетоне добавляют 3-6 мольный избыток азидата натрия, и реакционную смесь оставляли перемешиваться при комнатной температуре 1-2 ч, после чего растворитель отгоняли при пониженном давлении, а остаток промывали водой на фильтре, сушили и перекристаллизовывали из спирта.

Таким способом были получены и впервые описаны новые вещества, такие как 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрил и 3,4,5-триазидопиридин-2,6-дикарбонитрил.

Продукты были охарактеризованы с применением ИК, УФ, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

Результаты исследования

Изучены структуры потенциальных ЭС триазидов (с пиридиновым, пиримидиновым и триазиновым центральным фрагментом), различающихся разной степенью сопряжения азидогрупп с гетероароматической п-системой. Установлено, что наименее сопряженные с ароматическим кольцом азидогруппы имеют удлиненную связь $C-N_a$ и укороченную связь N_a-N_b , увеличенный валентный угол $N_a-N_b-N_\gamma$. Основными факторами, влияющими на величину валентных углов $N=N=N$ (и на реакционную способность), являются присутствие объемных заместителей в орто-положениях к азидогруппам и возможность

таких заместителей внутримолекулярно взаимодействовать с центральными атомами азидогрупп.

В пиразольном ряду определены экспериментальные ЭО шести соединений.

Показано, что замена атома Н у атома N на NO₂-группу в пиразоле приводит к существенному возрастанию ЭО нитропроизводного, а при той же замене атома Н у атомов С ЭО понижается и мало зависит от положения нитрогруппы в пиразоле. Рассчитаны вклады пиразольного (210 кДж/моль) и 4-нитропиразольного фрагмента (180 кДж/моль) в ЭО производных пиразола.

В триазиновом ряду определены ЭО двух ЭС. Показано, что при замене атома Н на тринитроэтиламино-группу в диазидотриазине ЭО повышается на 195.0 кДж/моль.

В пиридиновом ряду определены ЭО трех ЭС. Установлено, что с ростом числа атомов азота в гетероцикле ЭО увеличивается. Замена атома азота на азидную группу в пиридине составляет 342.8, в пиримидине - 333.4 и в триазине - 369.8 кДж/моль.

Для всех исследованных ЭС показано отсутствие фазовых превращений до плавления. Часть ЭС при термораспаде выделяет в газовую фазу только азот. Для некоторых ЭС обнаружено образование углерод-азотных наноматериалов слоистого и глобулярного строения в твердых продуктах распада. Изучены кинетика терморазложения в изотермических условиях в зависимости от температуры, определены аррениусовские параметры и предложены механизмы термических превращений. Среди исследованных ЭО есть и весьма стабильные, и малостабильные. Ароматические N-гетероциклы с нитрогруппами, а также с азидами в *мета*-положении обладают удовлетворительной термостойкостью. Природа N-гетероцикла слабо влияет на термостойкость его азидов.

Введение азидных групп в соседние положения в N-гетероцикле снижает термостойкость и повышает чувствительность.

Плавление ряда соединений с азидами в *орто*-положении сопровождается взрывом. Эти соединения имеют низкую термостойкость.

Впервые получены ряд ЭС класса полиазидов с рекордно высокими ЭО, энергетическими свойствами, относительной безопасностью производства и хранения. Получены приоритеты в патентном ведомстве на три новых ЭС. По сравнению с аналогичными работами в других странах (США, ФРГ, Китай), нами разработаны более технологичные и дешевые методы получения экологически чистых высокоэнергоемких полиазидов, а сами полиазиды превосходят известные аналоги по ЭО.

Впервые получен 2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-4,6-дiazидо-1,3,5-триазин - это первый пример производного 1,3,5-триазина, содержащего вместе тринитроэтиламинную и азидную группы.

Впервые получены с высокими выходами ранее неизвестные 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)-4-нитропиразол и 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразол, разработаны методы синтеза, изучены т. пл., термостабильность. Показано, что это весьма термостойкие ЭС.

Практическая значимость исследования

Новые 3,4,5-триазидопиридин-2,6-дикарбонитрил, 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрил и N,N-бис(4,6-диазидо-1,3,5-триазинил)-амин могут найти применение как экологически чистые иницирующие ВВ и компоненты других энергоемких материалов, а также в качестве фоторезисторов, кросс-сшивающих агентов для полимерной химии и исходных соединений для получения углерод-нитридных наноматериалов. Практически единственным продуктом терморазложения азидопроизводных триазины, пиридина и пиримидина без дополнительных функциональных групп является азот, что позволяет использовать их в качестве генераторов чистого азота.

Наличие в 2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-4,6-диазидо-1,3,5-триазине, по меньшей мере, четырех реакционных центров дает возможность использовать его для создания новых ЭС введением дополнительно нитрогруппы.

Метод синтеза 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил)пиразола реакцией нитрата 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этанола с избытком пиразола может стать основой для общего метода синтеза 1-(2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильных производных слабоосновных субстратов.

Найдены соединения, не уступающие по энергетике октогену, но с меньшей величиной Q_{max} . На их основе можно создавать СТРТ с меньшей чувствительностью.

Показано, что нужно развивать синтез и исследование свойств новых ЭС с ЭО от 2200 до 3500 кДж/кг (или даже выше) на основе органических высокоэнтальпийных ПЭС, содержащих в молекуле дополнительно фрагменты-окислители (нитрогруппы, нитродиазеноксидные и др.). Необходим переход от приближенных оценок ЭО к их экспериментальному измерению, и в то же время нужно продолжать уточнять и расширять базы данных для более адекватной оценки еще не синтезированных соединений на базе только их предполагаемой структурной формулы.

Достаточно большое количество найденных закономерностей по зависимости свойств ЭС (стабильность, ЭО, баллистическая эффективность) позволяет в дальнейших исследованиях вести поиск новых ЭС более целенаправленно, не тратя времени и усилий на менее перспективные направления.