

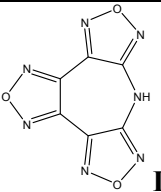
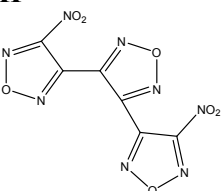
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ CL-20 С 7Н-ТРИС([1,2,5]ОКСА-ДИАЗОЛО)[3,4-В:3',4'-
D:3'',4''-F]АЗЕПИНОМ И 4,4''-ДИНИТРО -3,3':4',3''-ТЕР(1,2,5-ОКСАДИАЗОЛОМ)
И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**

С.М. Алдошин, Д.Б. Лемперт, Т. К. Гончаров, Анатолий Иванович Казаков, Н.А. Плишкин

Сокристаллизация, широко используемый метод при изготовлении фармацевтических, оптических и полупроводниковых материалов, приобрела значение и в получении высокоэнергетических материалов. Бимолекулярные кристаллы БМК двух энергетических соединений образуют новое энергетическое вещество, функционально отличное как от каждого из исходных компонентов, так и от их механической смеси. Получение БМК может обеспечивать дополнительные способы корректировки низкой плотности, недостаточной термической стабильности или высокой чувствительности, т.е. тех свойств, которые трудно предсказывать на стадии молекулярного дизайна. В развиваемом авторами способе получения БМК на основе CL-20 предложено использовать в паре с CL-20 в качестве аддукта производные фуразанов и фуроксанов, так как некоторые из них, являясь энергоемкими соединениями, малочувствительны к механическим воздействиям. Цель работы состояла в определении стандартных энтальпий образования ЭО БМК CL-20 с 7Н-трис([1,2,5]окса-дiazоло)[3,4-в:3',4'-d:3'',4''-f]азепином I*CL-20 и 4,4''-динитро -3,3':4',3''-тер(1,2,5-оксадiazолом) II*CL-20, а также их термической стабильности.

Сопоставление ЭО БМК и механической смеси аддуктов и CL-20

Определение стандартной энтальпии образования исследуемых соединений и их бимолекулярных кристаллов с CL-20 проведено на основе экспериментально измеренной теплоты их сгорания в атмосфере кислорода в автоматическом калориметре В-06-II с изотермической оболочкой. В таблице приведены полученные результаты.

Аддукт	ΔH°_f аддукт, кДж/моль	* ΔH°_f CL-20, кДж/моль	ΔH°_f механ смеси, кДж/моль	ΔH°_f БМК, кДж/моль	ΔH°_f БМК- ΔH°_f мех см, кДж/моль
 I	600.3±0.8	431.5 423.1 418.5 416.0	1031.8 1023.4 1018.8 1016.3	1004.9± 6.7	-26.9 -18.5 -13.9 -11.4
 II	626.3±3.8	431.5 423.1 418.5 416.0	1057.8 1049.4 1044.8 1042.3	1024.9 ± 10.0	-32.9 -24.5 -19.9 -17.4

* литературные данные

Таким образом, имеет место выигрыш в теплоте кристаллизации БМК по сравнению с теплотой кристаллизации эквимолекулярной механической смеси CL-20 и аддуктов.

Термическая стабильность БМК и аддуктов

В температурном интервале 154.7-187°C изучена кинетика термического разложения БМК I*CL-20 в твердой фазе (рис. 1,2).

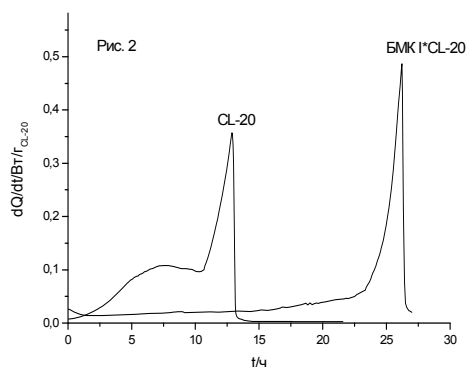
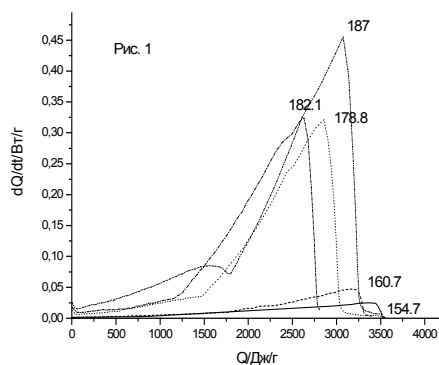
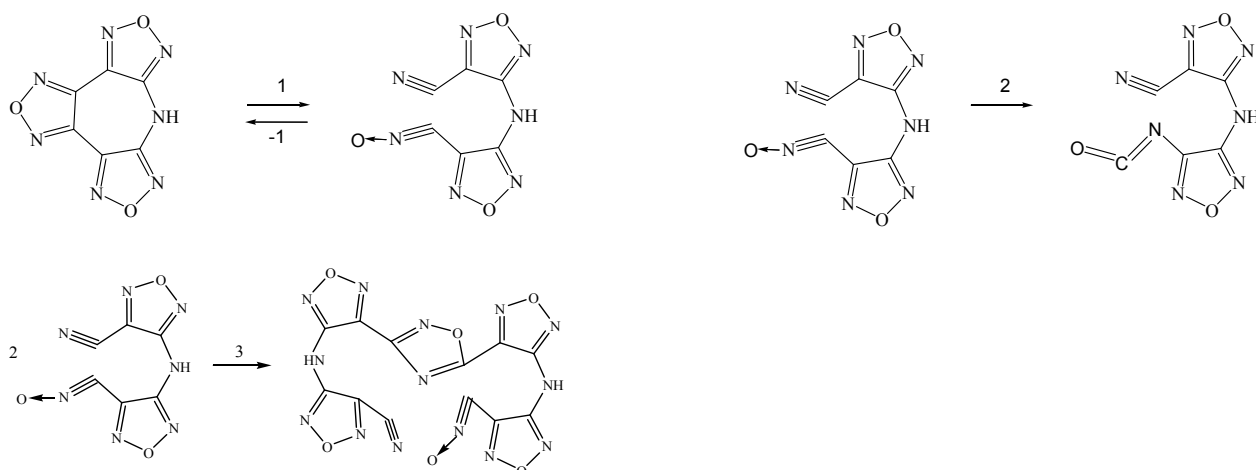


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса при термическом разложении БМК I*CL-20.

Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени при термическом разложении БМК I*CL-20 и индивидуального CL-20 при 182.3°C.

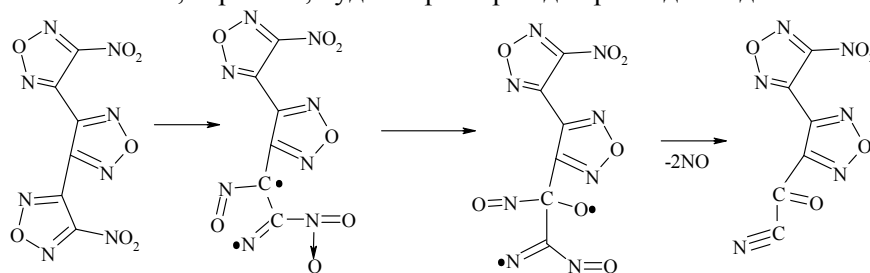
Полная теплота разложения индивидуального CL-20 и БМК I*CL-20 в расчете на массу CL-20 в навеске БМК примерно одинакова, и составляет около 3500 Дж/г CL-20, из чего следует, что I в БМК при этой температуре не разлагается. В то же время присутствие I в БМК увеличивает примерно в 2 раза время достижения максимальной скорости тепловыделения. Можно предположить, что I ингибирует радикальный процесс термического разложения CL-20. В практическом плане присутствие соединения I в БМК I*CL-20 увеличивает термическую стабильность CL-20.

Заметные скорости тепловыделения при термическом разложении индивидуальных I и II были зафиксированы при существенно более высоких температурах в интервале 204.5÷256.4°C для I и 214.3÷256.4°C для II, при которых I и II находятся в жидком состоянии. Реакция разложения I и II, как и БМК I*CL-20, носит автокаталитический характер. Для всех трех перечисленных соединений установлены температурные зависимости констант начальной стадии реакции, максимальных скоростей процесса и времен их достижения. Анализ механизма термического разложения исследованных производных фуразанов и фуроксанов проведен с использованием литературных представлений о механизме разложения фуразанов и фуроксанов. По аналогии механизм разложения I, вероятно, включает обратимую стадию согласованного раскрытия цикла (1), изомеризацию нитрилоксида до изоционата (2), образование более выгодного 1,2,4 оксадиазольного кольца (3) с последующей полимеризацией образующихся изоционатов. Одной из возможных причин самоускорения процесса при разложении производных фуразанов в конденсированной фазе может быть рост вязкости среды, что вызывает уменьшение скорости обрыва цепей и суммарное увеличение скорости полимеризации изоционатов.



Обратимость первой стадии приводит к занижению экспериментальной константы скорости, ее предэкспонентального множителя, и, как следствие, энтропия активации распада ΔS^\ddagger_1 , рассчитанная по формуле Эйринга, имеет отрицательное значение -44 э.е..

При наличии при фуразановом кольце нитрогрупп возможно наряду с согласованным механизмом разложения параллельное осуществление ступенчатого бирадикального механизма с одновременным разрывом связей, приводящего к образованию карбонильной группы и выделению оксида азота. Такой механизм, вероятно, будет характерен для распада соединения II



Выводы. Экспериментально получены величины энтальпий (ЭО) образования БМК CL-20 с некоторыми аддуктами. Показано, что ЭО БМК не намного отличается от аддитивной величины ЭО обоих компонентов. Аддукт I, присутствующий в БМК, ингибирует термическое разложение CL-20, что приводит к увеличению сроков хранения БМК по сравнению с CL-20. Оценено, что многие из изученных БМК должны быть существенно менее чувствительны к механическим воздействиям, чем CL-20. Термодинамический анализ энергетических возможностей исследованных БМК показал, что на двух верхних ступенях все они немного уступают индивидуальному CL-20, но часть из них выигрывает у октогена.