

УДК 662.1.4+ 536.662+544.169

## ПРОПАРГИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2024 г. Д. Б. Лемперт<sup>1\*</sup>, Е. Л. Игнатьева<sup>1</sup>, А. И. Степанов<sup>2</sup>, Д. В. Дашко<sup>2</sup>, А. И. Казаков<sup>1</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>, Г. В. Шилов<sup>1</sup>, Г. В. Лагодзинская<sup>1</sup>, Д. В. Корчагин<sup>1</sup>, С. М. Алдошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>СКТБ “Технолог”, 193076 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022;

после доработки 02.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

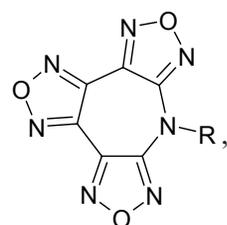
Впервые синтезированы 7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фураксано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)Prg**) и 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (**AzPrg**) как потенциальные диспергаторы твердых топлив для газогенерирующих двигателей; определена их молекулярная структура, энтальпии сгорания и образования; оценена относительная дальность полета летательного аппарата при использовании **Az(O)Prg** и **AzPrg** в качестве диспергаторов твердого топлива.

**Ключевые слова:** 7-пропаргильные производные 7-трифуразаноазепинов и 7-дифуразанофураксаноазепинов, синтез, строение, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

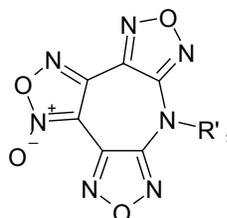
DOI: 10.31857/S0207401X24010084 EDN: mfzhjw

### ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие химии высокоэнтальпийных полиазотистых *N*-гетероциклов в течение пары последних десятилетий [1–8] привело к заметному повышению потенциала энергетических компонентов и энергоемких композиций. В последние несколько лет появилось много исследований высокоэнтальпийных *N*-гетероциклических соединений с невысоким содержанием кислорода (с коэффициентом насыщенности кислородом  $\alpha$  ( $\alpha = 2O/(4C + H)$ ) на уровне 0.15–0.30) [9–18]. Было показано [13, 14, 16, 18], что такие соединения, как, например,



где R =  
 $-\text{NH}_2 \rightarrow \text{AzNH}_2$ ,  
 $-\text{H} \rightarrow \text{AzH}$ ,  
 $-\text{CH}_3 \rightarrow \text{AzCH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{AzAll}$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{AzCH}_2\text{CN}$ ;

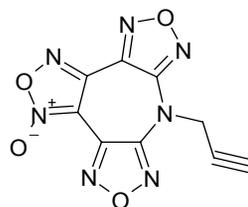


где R' =  
 $-\text{NH}_2 \rightarrow \text{Az(O)NH}_2$ ,  
 $-\text{H} \rightarrow \text{Az(O)H}$ ,  
 $-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Az(O)CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{Az(O)All}$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ .

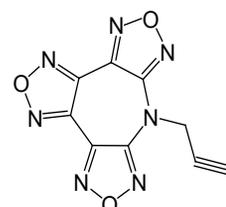
могут стать высокоэффективными диспергаторами твердых топлив для газогенерирующих двигателей. Эффективность диспергатора в отношении повышения дальности полета зависит от многих его параметров (энтальпия образования, плотность, элементный состав), поэтому ведется постоянный поиск новых компонентов, способных обеспечить повышение баллистических и других эксплуатационных параметров твердых топлив.

Настоящая работа посвящена синтезу новых энергоемких компонентов:

7-пропаргил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фураксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)Prg**) и 7-пропаргил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzPrg**) и исследованию их основных свойств:



**Az(O)Prg**



**AzPrg**

Соединения **Az(O)Prg** и **AzPrg** были синтезированы целенаправленно, их величины энтальпии образования должны быть заведомо выше, чем у аминных или недавно описанных аллильных [14],

метильных [18] и цианометильных [16] производных, а это при прочих равных условиях должно повысить и энергоёмкость топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез $Az(O)Prg$ и $AzPrg$

В основу синтеза  $Az(O)Prg$  и  $AzPrg$  был положен способ, близкий к описанному в работе [14], а именно, в 150 мл ацетонитрила растворяют 0.1 моль соответствующего азепина, при интенсивном перемешивании присыпают 20.7 г (0.15 моль)  $K_2CO_3$ ; при этом наблюдается интенсивное окрашивание реакционной массы в красный цвет за счет образования калиевой соли азепина. Затем приливают 14.3 г (9.1 мл, 1.3 моль) пропаргилбромида. Реакционную массу нагревают до 50 °С и перемешивают при этой температуре до исчезновения красной окраски раствора (5–6 ч). Далее продукт выделяют способом, описанным в работе [14].

Для получения прецизионно чистых образцов соединений применили двукратную перекристаллизацию из водного метанола с добавлением активированного угля. Удаление остаточных растворителей осуществлялось высушиванием в вакууме (15–20 Торр) при 90 °С. Контроль чистоты полученных соединений осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1%. Анализ образцов проводили на хроматографе серии 20 фирмы “Shimadzu” с термостатом колонок и диодно-матричным детектором. Колонка Luna C18(2) 250 × 4.6 × 5 μ (“Phenomenex”, USA). Подвижная фаза: 70% MeCN и 30%  $H_2O$ . Температура термостата и детектора — 40 °С; скорость подачи элюента — 0.8 мл/мин. Детектирование осуществлялось на длине волны 220 нм.

**Элементный анализ** образцов на С, Н, N проведен так же, как для аллильных и цианометильных производных [14] на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (“Elementar” Germany, 2016 г.) с использованием классического метода Дюма–Прегля — сжигании пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия) с точностью 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении С, Н, N. Процентное содержание элемента рассчитывали по вычисленному абсолютному содержанию элемента и навески образца.

**$AzPrg$**  (брутто-формула  $C_9H_3N_7O_3$ ,  $M = 257.17$ ). Найдено (мас. %): С — 41.89, Н — 1.28, N — 38.18. Вычислено (мас. %): С — 42.03, Н — 1.18, N — 38.12.

**$Az(O)Prg$**  (брутто-формула  $C_9H_3N_7O_4$ ,  $M = 273.17$ ). Найдено (мас. %): С — 39.52, Н — 1.08, N — 35.39. Вычислено (мас. %): С — 39.57, Н — 1.11, N — 35.89.

**Спектры высокого разрешения ЯМР- $^1H$**  сняты на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц (фирмы “Bruker”, USA) с рабочей частотой 500 МГц. Эксперименты проводили при температуре (22.2 ± 1)°С. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (ДМСО- $d_6$ ) помещали в стандартные ЯМР-ампулы внешним диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала ДМСО (2.50 м.д.). Получены следующие химические сдвиги: м.д.: 4.98 (2H), 3.45 (1H) для  $AzPrg$  и 4.96 (2H), 3.47 (1H) для  $Az(O)Prg$ .

**Инфракрасные спектры кристаллических образцов** регистрировали на фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” с приставкой для измерения в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 600–4000 до 600  $cm^{-1}$  с разрешением 4  $cm^{-1}$ . Количество сканов для каждого спектра составляло 16.

Волновые числа полос ИК-спектров,  $cm^{-1}$ :

**$AzPrg$** : 3309, 3298, 3286, 1622, 1587, 1585, 1544, 1503, 1464, 1446, 1422, 1370, 1344, 1327, 1259, 1189, 1111, 1040, 1026, 996, 983, 938, 929, 897, 884, 870, 809, 722, 680, 657, 645, 611, 598.

**$Az(O)Prg$** : 3305, 1650, 1612, 1592, 1565, 1532, 1481, 1453, 1421, 1390, 1359, 1350, 1289, 1230, 1163, 1094, 1044, 1024, 993, 970, 936, 917, 899, 888, 827, 786, 726, 683, 639, 595, 582.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА) строения  $AzPrg$  и  $Az(O)Prg$** : проводили на монокристалльном дифрактометре модели XCalibur, оснащённом детектором EOS (“Agilent Technologies”) при температуре 100 К. Структуры соединений  $AzPrg$  и  $Az(O)Prg$  расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов (МНК). Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [19].

**Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования  $AzPrg$**  выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН. Работы проводились по стандартной методике, описанной в работах [14, 16, 18, 20].

**Испытания на чувствительность** к удару проводили на приборе Копер К-44-II: масса груза — 10 кг, высота — 25 см, роликовый прибор № 1, температура 20 °С.

Чувствительность к трению — на приборе Копер К-44-III: масса груза — 1.5 кг, температура — 20 °С.

**Предварительная оценка эффективности AzPrg и Az(O)Prg как диспергаторов твердых топлив для газогенерирующих двигателей**

Оценку относительной баллистической эффективности **AzPrg** и **Az(O)Prg** проводили приближенным методом, разработанным в ИПХФ

РАН [21] — определяют для какой бинарной композиции “X% диспергатор + (100–X)% каучук марки СКИ-3” обеспечивается температура адиабатического превращения  $T_{ad}$ , равная 1500 К при 50 атм, а затем рассчитывают величину низшей объемной теплоты сгорания  $Q_v^{low}(1500)$  такого состава. Показано [21], что зависимость дальности полета от  $Q_v^{low}(1500)$  практически линейна, поэтому в первом приближении можно судить об относительной дальности полета именно по этой величине.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР-<sup>1</sup>H-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 179.6 °С (**AzPrg**) и 196.3 °С (**Az(O)Prg**), плотности по данным РСА составляют 1.647 и 1.562 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Оценка чувствительности к механическим воздействиям (табл. 1) показала, что чувствительность к удару для **AzPrg** составила (16 ± 4)% и (56 ± 4)% для **Az(O)Prg**. Испытания на чувствительность к трению для **AzPrg** и **Az(O)Prg** показали одинаковые величины 3400 ± 200 кг/см<sup>2</sup>. Сравнение чувствительности **AzPrg** и **Az(O)Prg** с их аминными, аллильными и цианометильными аналогами представлено в табл. 1.

Пропаргильные производные по чувствительности к трению близки к своим аналогам, представленным в табл. 1, поскольку чувствительность этих соединений определяется, в основном, свойствами базового каркаса — фуразаноазепина, боковые же заместители занимают незначительную массовую долю (ниже 20%) и не являются эксплозифорными группами. В то же время чувствительность к удару у **Az(O)Prg** значительно ниже, чем у **Az(O)NH<sub>2</sub>**, но выше, чем у остальных соединений из табл. 1.

Сравнение полученных результатов с данными известных энергоемких соединений показывает, что

**Таблица 1. Сравнение чувствительности образцов AzPrg и Az(O)Prg к удару и трению с их аминными, аллильными и цианометильными аналогами**

Соединение	Чувствительность к удару, %	Чувствительность к трению, кг/см <sup>2</sup>
<b>AzPrg</b>	16 ± 4	3400 ± 200
<b>Az(O)Prg</b>	56 ± 4	3400 ± 200
AzCH <sub>2</sub> CN	24 ± 4	3600 ± 200
Az(O)CH <sub>2</sub> CN	32 ± 4	3400 ± 200
AzAll	0	3400 ± 200
Az(O)All	4	2900 ± 200
AzNH <sub>2</sub>	32 ± 4	3400 ± 200
Az(O)NH <sub>2</sub>	94 ± 4	3100 ± 200

чувствительность к удару для соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** существенно ниже, чем у октогена. Чувствительность к трению для **AzPrg** и **Az(O)Prg** сравнима с чувствительностью малочувствительного вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7), поэтому можно констатировать, что и **AzPrg**, и **Az(O)Prg** могут быть так же отнесены к классу малочувствительных энергоемких соединений.

### Кристаллические структуры AzPrg и Az(O)Prg

Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные **AzPrg** представлены в табл. 2. В табл. 3 представлены координаты атомов и их эквивалентные изотропные смещения.

Соединение **AzPrg** кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура уточнена в centrosymmetric пространственной группе P2<sub>1</sub>/n. На рис. 1 представлена молекулярная структура соединения. Независимая часть включает две кристаллографически независимые молекулы.

На одну элементарную ячейку приходится 8 молекул. В табл. 4, 5 представлены длины связей и углы в молекулах **AzPrg**. В пределах ошибок длины связей и валентные углы в молекулах совпадают.

Угол между средними плоскостями молекул (средние плоскости N1, C1–C6 и N9, C9–C14) составляет ~99.1°, молекулы повернуты друг относительно друга на угол ~83.1° (скрещенный угол между линиями N1–O2 и N9–O5).

На рис. 2 показана упаковка кристаллической структуры **AzPrg**.

Кристаллическая структура соединения стабилизируется за счет невалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В табл. 6 представлены значения, а на рис. 3 — фрагмент кристаллической структуры, где показаны ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты).

Таблица 2. Основные кристаллографические данные соединения AzPrg

Формула	$C_9H_3N_7O_3$
Молекулярный вес	257.18
Температура, К	100.0(1)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная группа	моноклинная, $P2_1/n$
$a$ , Å	16.7697(4)
$b$ , Å	7.3865(2)
$c$ , Å	16.9292(4)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	106.435(3)
$\gamma$ , град	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	2011.31(9)
$Z$ , рассчитанная плотность, г/см <sup>3</sup>	8, 1.699
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	0.135
$F(000)$	1040
Размер кристалла, мм	0.45 × 0.10 × 0.10 мм
Диапазон съемки по $\Theta$ , град	3.019–29.070 град.
Общее количество измеренных отражений/независимых отражений	10825/5368 [ $R_{int} = 0.0263$ ]
Отражения / ограничения / параметры	5368 / 0 / 349
Показатель добротности подгонки	0.974
Финальные $R$ -факторы для [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0416$ , $wR_2 = 0.0911$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0664$ , $wR_2 = 0.1009$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	0.304 / -0.246

Таблица 3. Атомные координаты ( $10^4$ , Å) в структуре образца AzPrg и параметры эквивалентных изотропных смещений ( $10^3$ , Å<sup>2</sup>)

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{экр}^*$	Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{экр}^*$
O(3)	3829(1)	5711(1)	2195(1)	25(1)	O(5)	5247(1)	6925(2)	447(1)	27(1)
O(1)	980(1)	11902(1)	517(1)	24(1)	N(9)	6417(1)	9692(2)	3340(1)	16(1)
N(2)	1807(1)	11535(2)	558(1)	22(1)	O(4)	6044(1)	5212(1)	3750(1)	25(1)
O(2)	442(1)	5072(2)	1588(1)	27(1)	N(15)	7058(1)	12082(2)	2849(1)	21(1)
N(7)	3770(1)	7240(2)	1706(1)	21(1)	N(13)	5633(1)	8592(2)	599(1)	24(1)
N(1)	2690(1)	9028(2)	911(1)	18(1)	N(10)	6319(1)	6954(2)	4002(1)	22(1)
C(4)	1638(1)	6115(2)	1634(1)	17(1)	O(6)	7088(1)	12669(1)	2073(1)	26(1)
N(3)	614(1)	10459(2)	779(1)	22(1)	N(11)	5800(1)	5074(2)	2909(1)	23(1)
C(6)	2975(1)	7605(2)	1446(1)	17(1)	C(9)	6236(1)	7860(2)	3319(1)	16(1)
N(6)	3059(1)	5155(2)	2235(1)	22(1)	N(14)	6681(1)	11483(2)	1464(1)	25(1)
C(3)	1025(1)	7426(2)	1267(1)	18(1)	C(13)	6390(1)	10214(2)	1839(1)	17(1)
C(1)	1932(1)	9876(2)	831(1)	16(1)	C(14)	6620(1)	10586(2)	2706(1)	16(1)
C(5)	2531(1)	6296(2)	1776(1)	17(1)	C(15)	6659(1)	10574(2)	4158(1)	20(1)
N(4)	289(1)	6783(2)	1241(1)	25(1)	N(12)	5303(1)	5996(2)	1172(1)	23(1)
C(2)	1181(1)	9198(2)	969(1)	17(1)	C(16)	7542(1)	10295(2)	4605(1)	19(1)
N(5)	1280(1)	4677(2)	1829(1)	23(1)	C(10)	5909(1)	6673(2)	2630(1)	17(1)
C(18)	4397(1)	11979(2)	1651(1)	25(1)	C(12)	5921(1)	8683(2)	1402(1)	17(1)
C(7)	3306(1)	9950(2)	573(1)	22(1)	C(17)	8249(1)	10105(2)	4972(1)	23(1)
C(8)	3903(1)	11071(2)	1183(1)	21(1)	C(11)	5714(1)	7083(2)	1756(1)	17(1)

Примечание: параметр  $U_{экр}$  определяется как 1/3 следа ортогонализованного  $U_{ij}$ -тензора.

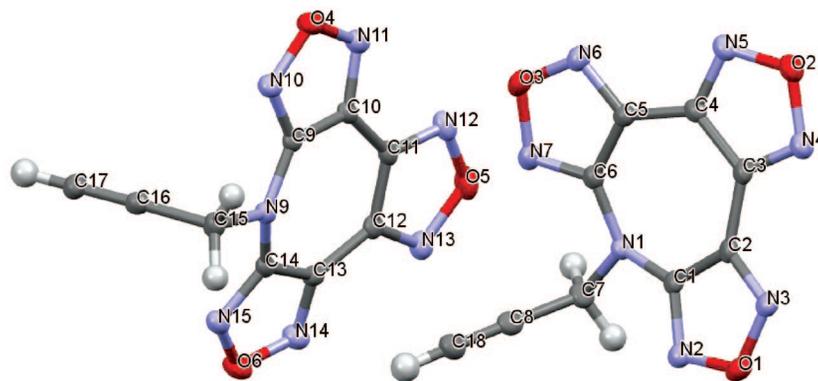


Рис. 1. Молекулярная структура **AzPrg**. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности. Атомы водорода не обозначены.

Таблица 4. Длины связей в молекулах **AzPrg**

Тип связи	$d, \text{Å}$	Тип связи	$d, \text{Å}$
O(3)—N(6)	1.3758(16)	O(5)—N(13)	1.3807(17)
O(3)—N(7)	1.3879(16)	O(5)—N(12)	1.3856(17)
O(1)—N(3)	1.3658(16)	N(9)—C(14)	1.3828(19)
O(1)—N(2)	1.3943(16)	N(9)—C(9)	1.3851(18)
N(2)—C(1)	1.3050(19)	N(9)—C(15)	1.4797(19)
O(2)—N(5)	1.3792(15)	O(4)—N(11)	1.3691(17)
O(2)—N(4)	1.3869(17)	O(4)—N(10)	1.3924(16)
N(7)—C(6)	1.3085(17)	N(15)—C(14)	1.3107(18)
N(1)—C(6)	1.3821(19)	N(15)—O(6)	1.3973(17)
N(1)—C(1)	1.3888(18)	N(13)—C(12)	1.3086(19)
N(1)—C(7)	1.4808(19)	N(10)—C(9)	1.3094(19)
C(4)—N(5)	1.3077(19)	O(6)—N(14)	1.3783(16)
C(4)—C(3)	1.421(2)	N(11)—C(10)	1.3036(18)
C(4)—C(5)	1.4540(19)	C(9)—C(10)	1.438(2)
N(3)—C(2)	1.3052(19)	N(14)—C(13)	1.3024(19)
C(6)—C(5)	1.427(2)	C(13)—C(14)	1.433(2)
N(6)—C(5)	1.3070(18)	C(13)—C(12)	1.455(2)
C(3)—N(4)	1.3111(18)	C(15)—C(16)	1.475(2)
C(3)—C(2)	1.453(2)	N(12)—C(11)	1.3089(18)
C(1)—C(2)	1.435(2)	C(16)—C(17)	1.182(2)
C(18)—C(8)	1.180(2)	C(10)—C(11)	1.454(2)
C(7)—C(8)	1.473(2)	C(12)—C(11)	1.413(2)

Расчетами определена элементарная ячейка соединения и уточнены ее параметры при температуре 295 К. В табл. 7 представлены значения параметров элементарной ячейки при 295 К. Никаких полиморфных превращений в температурном интервале 100—295 К не происходило. Принимая во внимание объемы элементарных ячеек при температурах 100 и 295 К и значение плотности при 100К, рассчитана плотность при температуре 295 К (1.647 г/см<sup>3</sup>).

При увеличении температуры на 195 К значение плотности уменьшилось на 0.052 г/см<sup>3</sup>.

#### Молекулярная и кристаллическая структура **Az(O)Prg**.

В табл. 8 представлены основные кристаллографические данные, а в табл. 9 координаты атомов и их эквивалентные изотропные смещения.

Соединение **Az(O)Prg** кристаллизуется в тригональной сингонии, кристаллическая структура уточнена в пространственной группе R3c. На рис. 4 показана молекулярная структура соединения, на одну ячейку приходится 18 молекул.

Атомы имеют большие среднеквадратичные смещения, что указывает на неупорядоченность молекулы в кристалле. Следует отметить невысокое качество представленных для рентгеноструктурных исследований кристаллов **Az(O)Prg**, поэтому точность в определении валентных длин связей и углов в **Az(O)Prg** низкая и здесь они не обсуждаются.

На рис. 5 показана упаковка кристаллической структуры **Az(O)Prg**.

Видно, что в ячейке кристаллической структуры **Az(O)Prg** наблюдаются пустоты в виде сквозных каналов, пронизывающих ее вдоль оси ячейки *c*. На одну ячейку приходится три канала, их суммарный объем составляет около 549.7 Å<sup>3</sup>, т.е. на эти пустоты приходится 11% от объема элементарной ячейки. Кристаллическая структура стабилизируется за счет невалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В табл. 10 представлены значения ван-дер-ваальсовых взаимодействий (контактов) молекулы **Az(O)Prg**.

Расчетами определена и уточнена элементарная ячейка **Az(O)Prg** при температуре 295 К (табл. 7). Исходя из величин объемов элементарной ячейки при температурах 100 и 295 К и значений плотности при 100К, была рассчитана плотность соединения при 295 К (1.562 г/см<sup>3</sup>). Эта величина на 0.085 г/см<sup>3</sup> меньше, чем плотность соединения **AzPrg** при ком-

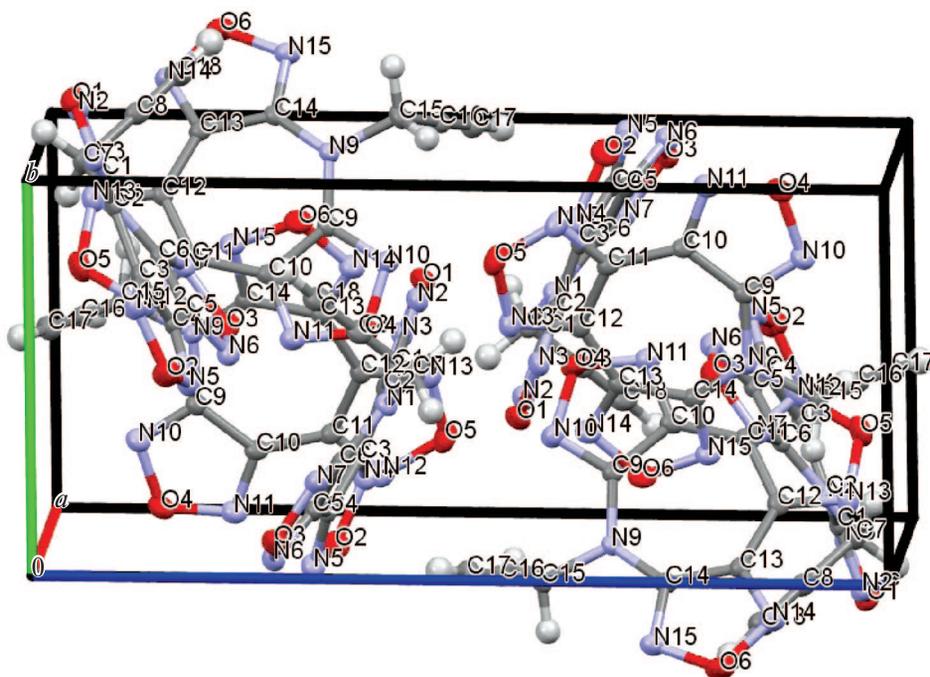


Рис. 2. Упаковка кристаллической структуры AzPrg. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

Таблица 5. Валентные углы в молекулах AzPrg

Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
N(6)–O(3)–N(7)	111.28(10)	N(6)–C(5)–C(6)	109.22(12)	N(9)–C(9)–C(10)	130.34(14)
N(3)–O(1)–N(2)	111.37(10)	N(6)–C(5)–C(4)	122.14(13)	C(13)–N(14)–O(6)	105.45(13)
C(1)–N(2)–O(1)	104.99(12)	C(6)–C(5)–C(4)	128.61(13)	N(14)–C(13)–C(14)	109.40(13)
N(5)–O(2)–N(4)	111.66(10)	C(3)–N(4)–O(2)	104.85(11)	N(14)–C(13)–C(12)	122.26(14)
C(6)–N(7)–O(3)	105.17(12)	N(3)–C(2)–C(1)	108.84(13)	C(14)–C(13)–C(12)	128.33(13)
C(6)–N(1)–C(1)	122.96(12)	N(3)–C(2)–C(3)	122.56(13)	N(15)–C(14)–N(9)	120.46(14)
C(6)–N(1)–C(7)	116.98(11)	C(1)–C(2)–C(3)	128.60(13)	N(15)–C(14)–C(13)	108.99(14)
C(1)–N(1)–C(7)	118.31(12)	C(4)–N(5)–O(2)	104.80(12)	N(9)–C(14)–C(13)	130.47(13)
N(5)–C(4)–C(3)	109.69(12)	C(8)–C(7)–N(1)	113.43(13)	C(16)–C(15)–N(9)	112.83(12)
N(5)–C(4)–C(5)	123.86(13)	C(8)–C(8)–C(7)	177.55(17)	C(11)–N(12)–O(5)	104.78(12)
C(3)–C(4)–C(5)	126.45(13)	N(13)–O(5)–N(12)	111.45(11)	C(17)–C(16)–C(15)	178.63(17)
C(2)–N(3)–O(1)	105.85(11)	C(14)–N(9)–C(9)	123.17(13)	N(11)–C(10)–C(9)	108.62(14)
N(7)–C(6)–N(1)	120.47(13)	C(14)–N(9)–C(15)	117.03(12)	N(11)–C(10)–C(11)	122.89(13)
N(7)–C(6)–C(5)	108.92(13)	C(9)–N(9)–C(15)	117.01(13)	C(9)–C(10)–C(11)	128.49(13)
N(1)–C(6)–C(5)	130.55(12)	N(11)–O(4)–N(10)	111.30(11)	N(13)–C(12)–C(11)	109.61(13)
C(5)–N(6)–O(3)	105.40(12)	C(14)–N(15)–O(6)	104.77(12)	N(13)–C(12)–C(13)	123.80(14)
N(4)–C(3)–C(4)	109.00(13)	C(12)–N(13)–O(5)	104.79(13)	C(11)–C(12)–C(13)	126.59(14)
N(4)–C(3)–C(2)	125.11(13)	C(9)–N(10)–O(4)	104.97(12)	N(12)–C(11)–C(12)	109.37(14)
C(4)–C(3)–C(2)	125.89(13)	N(14)–O(6)–N(15)	111.37(10)	N(12)–C(11)–C(10)	124.09(14)
N(2)–C(1)–N(1)	120.60(13)	C(10)–N(11)–O(4)	106.14(12)	C(12)–C(11)–C(10)	126.54(13)
N(2)–C(1)–C(2)	108.94(12)	N(10)–C(9)–N(9)	120.60(14)		
N(1)–C(1)–C(2)	130.39(13)	N(10)–C(9)–C(10)	108.98(13)		

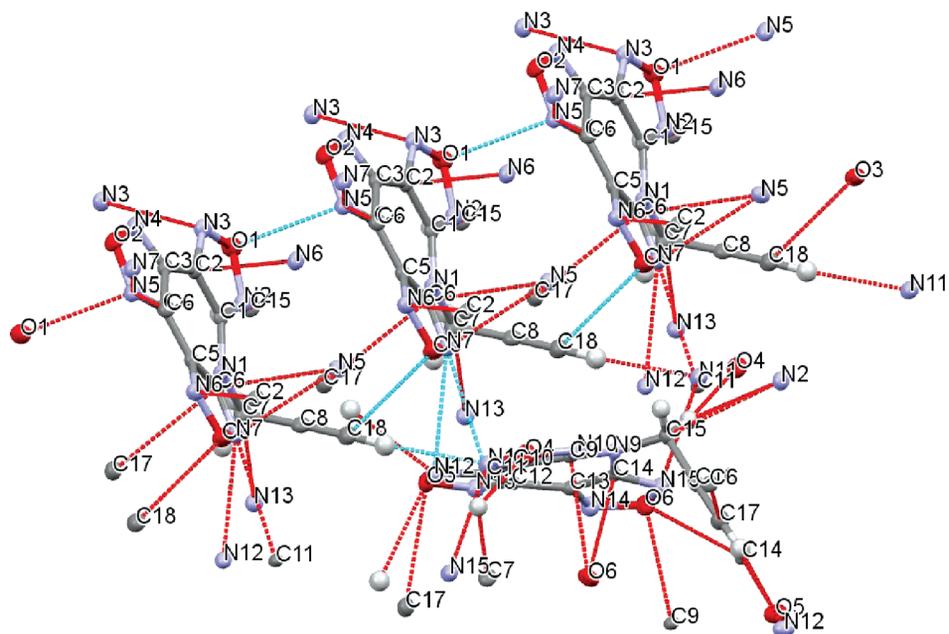


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры **AzPrg**. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности. Штриховыми линиями показаны ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты).

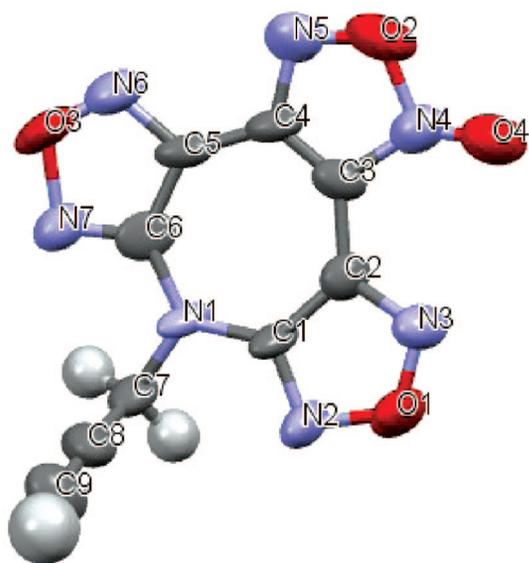


Рис. 4. Молекулярная структура **Az(O)Prg**. Атомы изображены в виде эллипсоидов 50% вероятности. Атомы водорода не обозначены.

натной температуре. По всей видимости, наличие в кристаллической структуре соединения **Az(O)Prg** пустот в виде каналов и приводит к тому, что плотность кристаллов этого соединения заметно меньше, чем плотность **AzPrg**.

Как показали рентгеновские исследования соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg**, увеличение молекулярного веса не привело к увеличению плотности вещества.

Таблица 6. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты) молекулы **AzPrg** в кристаллической структуре

Атом1—Атом2	Длина, Å
O3—C18	3.138
N5—O1	2.959
N6—C2	3.029
N5—N7	3.086
N5—C6	3.220
N3—N3	2.928
N7—N12	3.096
N7—C11	3.238
C7—N13	3.203
C6—C17	3.332
N2—C15	3.148
N11—N15	3.076
O5—C17	3.111
C9—O6	3.069
C14—O6	3.003

Для рассматриваемых соединений выполнена оценка энергий кристаллической упаковки и межмолекулярных парных взаимодействий в отдельности [22, 23]. Значения энергии кристаллических упаковок для соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** близки и составляют  $-153.6$  и  $-136.8$  кДж/моль соответственно. Основной вклад в энергию кристаллических упаковок обоих соединений, в основном, вносят межмолекулярные невалентные взаимодействия

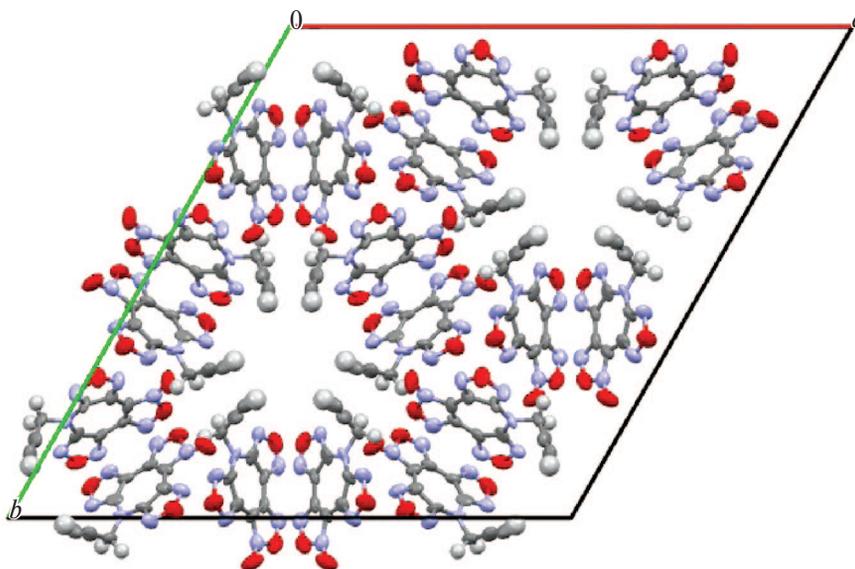


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры **Az(O)Prg** на плоскость вдоль оси ячейки *ab*.

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** при температуре 295 К

Параметр	Значения параметров	
	<b>AzPrg</b>	<b>Az(O)Prg</b>
<i>a</i> , Å	6.9062(12)	29.087(4)
<i>b</i> , Å	7.4937(4)	29.087(4)
<i>c</i> , Å	17.1109(14)	7.1376(10)
$\alpha$ , град	90.0	90.0
$\beta$ , град	106.786(8)	90.0
$\gamma$ , град	90.0	120.0
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2075.4(2)	5230(1)

между неподеленными парами атомов азота и кислорода с  $\pi$ -системами соседних молекул (рис. 6).

Энергии этих взаимодействий лежат в интервалах 35.6–42.7 и 20.9–40.6 кДж/моль для **AzPrg** и **Az(O)Prg** соответственно. Обнаружено, что замена одного фуразанового цикла на фуроксановый (переход от **AzPrg** к **Az(O)Prg**) несколько понижает как энергию отдельных парных взаимодействий, так и общую энергию кристаллической упаковки. Таким образом, соединение **Az(O)Prg** является не только менее плотным в силу наличия пустот в кристаллической структуре, но и энергетически менее выгодным по сравнению со структурой **AzPrg**.

#### Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования **AzPrg**

В табл. 11 представлены результаты по теплоте сгорания соединения **AzPrg**.

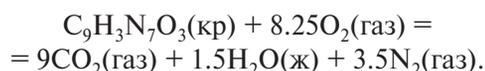
Среднее значение теплоты сгорания **AzPrg** в стандартных условиях,  $-\Delta U_c^\circ$  составляет 4886.7  $\pm$  5.5 кДж/моль соответственно.

Погрешность полученных результатов оценивали по формуле

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\sum x^2}{N(N-1)}}$$

для 95%-ного доверительного интервала, где  $x$  — отклонение каждого результата от среднеарифметического,  $N$  — число опытов,  $k$  — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Уравнение реакции сгорания **AzPrg**, имеет следующий вид:



По среднему значению величины  $\Delta U^\circ$  с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе  $\Delta nR$ , где  $\Delta n$  — разность между количеством молей газа в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества, были вычислены стандартные энтальпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  и образования  $\Delta H_f^\circ$  соединения **AzPrg**:

$$\begin{aligned} \Delta H_c^\circ &= -4876.5 \pm 5.5 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H_f^\circ &= 906.1 \pm 5.5 \text{ кДж/моль} (3523 \pm 21 \text{ кДж/кг}). \end{aligned}$$

При расчетах стандартной энтальпии образования соединения **AzPrg** использовали следующие значения стандартных энтальпий образования известных соединений:  $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393.514$  кДж/моль;  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.830$  кДж/моль [25].

Разница в величинах экспериментальных энтальпий образования **AzPrg** и 7-аллил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепина (**AzAll**) [14] составляет 182 кДж/моль, что близко в пределах ошибки измерения к величине разности энергетиче-

Таблица 8. Основные кристаллографические данные соединения **Az(O)Prg**

Формула	$C_9H_3N_7O_4$
Молекулярный вес	273.18
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония, пространственная. Группа	тригональная, R3c
$a$ , Å	28.7579(13)
$b$ , Å	28.7579(13)
$c$ , Å	7.0657(3)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	90
$\gamma$ , град	120
$V$ , Å <sup>3</sup>	5060.6(5)
$Z$	18,
Рассчитанная плотность, г/см <sup>3</sup>	1.614
Коэффициент поглощения, мм <sup>-1</sup>	0.133
$F(000)$	2484
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.22 × 0.12
Диапазон съемки по $\Theta$ , град	0.606–26.061
Общее количество измеренных отражений / независимых отражений	11583/2229 [ $R_{int} = 0.0224$ ]
Отражения / ограничения / параметры	2229 / 1 / 181
Показатель добротности подгонки	1.270
Финальные $R$ -факторы [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1641$ , $wR_2 = 0.4130$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.1897$ , $wR_2 = 0.4472$
Остаточная электронная плотность (max/min). $e/\text{Å}^3$	0.713 / -0.493

ческих инкрементов пропаргильной и аллильной групп (171 кДж/моль) по данным работы [26].

Для оценки величины энтальпии образования **Az(O)Prg** можно предположить, что разница в энтальпиях образования **AzPrg** и **Az(O)Prg** будет такой же, как и между величинами энтальпий образования **AzAll** и 7-аллил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина (**Az(O)All**) [14] вследствие вероятной одинаковости вида и числа укороченных диполь-дипольных взаимодействий (контактов) между функциональными группами при упаковке в кристалле молекул, содержащих близкие по строению пропаргильные и аллильные группы. При этом предположении энтальпия образования **Az(O)Prg** должна составлять 904.4 кДж/моль.

#### **Относительная эффективность соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** как диспергаторов твердых топлив для газогенерирующих двигателей**

Специально было подтверждено, что в отличие от ряда многих высокоэнтальпийных компонентов с заниженным содержанием кислорода [27–29] **AzPrg** и **Az(O)Prg** не показывают хороших энергетических

показателей в качестве компонент смесового ракетного топлива, так как их величины — достаточно малы (~0.15–0.20), но они могут оказаться эффективными диспергаторами твердых топлив для газогенерирующих двигателей. Предварительная оценка эффективности **AzPrg** и **Az(O)Prg** как диспергаторов проведена методом, описанным выше.

На основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** рассчитано, что в смесях **AzPrg** и **Az(O)Prg** с каучуком марки СКИ-3 величины  $Q_v^{low(1500)}$  (достигаются при содержании диспергатора 57–58% в смеси с каучуком) равны 35.4 (**AzPrg**) и 34.0 (**Az(O)Prg**) МДж/л, тогда как для других соединений, а именно: **Az(O)NH<sub>2</sub>**  $Q_v^{low(1500)} = 33.1$ , **AzAll** — 33.45, **AzCH<sub>2</sub>CN** — 33.7, **AzCH<sub>3</sub>** — 33.5, **Az(O)All** — 33.0, **Az(O)CH<sub>3</sub>** — 32.6 МДж/л. Следовательно, **Az(O)Prg** по дальности полета должен выигрывать у остальных вышеперечисленных соединений от 1 до 4%, а **AzPrg** — от 5 до 8%, что весьма существенно для продвижения данного направления развития энергетики газогенераторных двигателей. Если сравнивать потенциалы **AzPrg** и **Az(O)Prg** с широко разра-

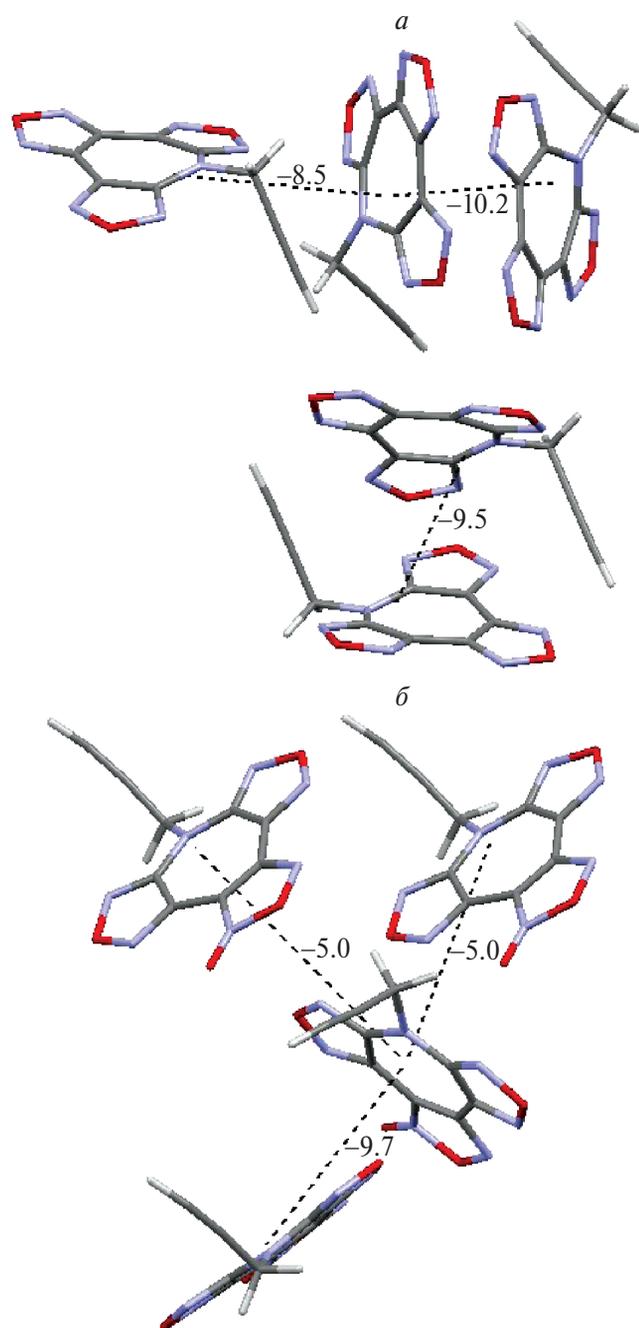


Рис. 6. Энергетика и топология наиболее сильных парных межмолекулярных взаимодействий в кристаллических структурах: а — AzPrg, б — Az(O)Prg.

батьваемым сегодня соединением Az(O)NH<sub>2</sub>, то Az(O)Prg выигрывает у Az(O)NH<sub>2</sub> 2.7%, а AzPrg — 7.0%.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы новые энергоемкие соединения AzPrg (7-пропаргил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин) и Az(O)Prg (7-пропаргил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин).

Таблица 9. Атомные координаты ( $10^4$ , Å) в структуре образца Az(O)Prg и параметры эквивалентных изотропных смещений ( $10^3$ , Å<sup>2</sup>)

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}$
C(1)	208(5)	2511(7)	230(20)	91(5)
O(3)	628(10)	1756(10)	5160(20)	130(6)
N(1)	68(3)	2074(6)	1362(14)	86(4)
C(5)	798(6)	2479(11)	3784(16)	104(7)
O(1)	156(8)	3014(8)	-1900(20)	168(9)
N(6)	915(10)	2232(15)	5170(20)	137(9)
N(7)	266(6)	1619(7)	3640(20)	98(4)
C(4)	1081(6)	3057(8)	3476(18)	83(4)
O(2)	1673(8)	3865(8)	3760(20)	137(6)
C(6)	381(5)	2067(8)	2868(18)	85(4)
N(3)	559(7)	3357(8)	-790(20)	131(7)
C(3)	983(6)	3281(6)	2100(20)	92(5)
N(5)	1509(9)	3388(11)	4570(20)	129(7)
C(7)	-419(5)	1579(8)	860(30)	99(6)
N(2)	-66(7)	2474(7)	-1300(30)	135(8)
C(2)	603(7)	3071(8)	590(20)	94(5)
O(4)	1468(8)	4224(8)	1390(30)	157(8)
N(4)	1353(7)	3835(10)	2230(20)	112(5)
C(8)	-315(8)	1277(9)	-480(30)	118(7)
C(9)	-240(9)	1035(11)	-1660(40)	145(10)

\* Параметр  $U_{\text{экв}}$  определяется как 1/3 следа ортогонализованного  $U_{ij}$ -тензора.

Таблица 10. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия (контакты) молекулы Az(O)Prg в кристаллической структуре

Атом1 ... Атом2	Длина, Å
C5 ... N6	3.182
C6 ... N6	3.132
C3 ... N5	3.048
H7B ... O2	2.636
N2 ... O2	3.016
N2 ... N4	2.950
C1 ... N3	3.061
N1 ... O4	2.890
N7 ... O4	2.915
C6 ... O4	2.807
C7 ... O4	2.965
H7A ... O4	2.426

Таблица 11. Результаты опытов по определению теплоты сгорания AzPrg

№ опыта	$m_s$ , г	$Q$	$q_t$	$q_{\text{HNO}_3}$	$q_{\text{ba}}$	$-\Delta U_B$ , Дж/г	$-\Delta U_c^\circ$ , кДж/моль
		Дж					
1	0.497146	27091.0	31.7	82.4	17501.2	19027.9	4886.9
2	0.497271	27080.2	30.1	73.7	17481.9	19061.2	4895.5
3	0.495131	26994.9	34.0	82.4	17438.3	19033.9	4888.5
4	0.498141	26967.0	30.2	83.4	17371.7	19001.9	4880.3
5	0.497261	27058.9	20.3	82.4	17484.8	19014.9	4883.6
6	0.507498	27309.8	20.8	83.7	17536.3	19020.9	4885.2

Примечание:  $m_s$  — масса вещества, приведенная к вакууму;  $Q = W \Delta T$  — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта;  $\Delta T$  — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен;  $q_t$  — энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити;  $q_{\text{HNO}_3}$  — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания;  $q_{\text{ba}}$  — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты;  $-\Delta U_B$  — теплота сгорания вещества в условиях бомбы;  $-\Delta U_c^\circ$  — теплота сгорания вещества в стандартных условиях, рассчитанная с учетом поправки Уошберна [24].

2. Определены молекулярная и кристаллическая структуры кристаллов **AzPrg** и **Az(O)Prg**. Установлено, что в структуре соединения **Az(O)Prg** наблюдаются пустоты, которые составляют 11% от объема элементарной ячейки и, как следствие, кристаллы **Az(O)Prg** имеют меньшую плотность по сравнению с **AzPrg** (1.562 против 1.647 г/см<sup>3</sup>). Расчеты показали, что энергии кристаллических упаковок для соединений **AzPrg** и **Az(O)Prg** составляют  $-153.6$  и  $-136.8$  кДж/моль соответственно.

3. Экспериментально определена величина стандартной энтальпии образования **AzPrg**, равная  $906.1 \pm 5.5$  кДж/моль, для **Az(O)Prg** энтальпия образования оценена как  $904.4$  кДж/моль.

4. Термодинамическим анализом установлено, что применение соединений **Az(O)Prg** или **AzPrg** в качестве диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей может повысить дальность полета на 2 и 7%, соответственно, чем этот доступно при применении **Az(O)NH<sub>2</sub>**.

Работа выполнена по темам госзаданий № АААА-А19-119101690058-9, № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119092390076-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chavez D.E. Topics in Heterocyclic Chemistry / Eds.: Larionov O.V., Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1–27. [https://doi.org/10.1007/7081\\_2017\\_5](https://doi.org/10.1007/7081_2017_5)
2. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472. <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
3. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3<sup>rd</sup> ed. Berlin: De Gruyter GmbH, 2015.
4. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943. <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
5. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. № 1. P. 20. <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
6. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovsky V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227. <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
7. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575. <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
8. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants, Explos., Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
9. Степанов А.И., Астратъев А.А., Дашко Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
10. Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
11. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
12. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29. <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
13. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
14. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
15. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
16. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
17. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 3.
18. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 20.
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

20. Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н. // Горение и взрыв. 2014. № 7. С. 260.
21. Leonov N.E., Semenov S.E., Klenov M.S. et al // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
22. Gavezzotti A. // Acc. Chem. Res. 1994. V. 27. P. 309.
23. Gavezzotti A., Filippini G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 18. P. 4831.
24. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry. New York: Interscience Publishers, 1956.
25. Термические константы веществ. Справ. в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1965.
26. Кизин А.Н., Дворкин П.А., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
27. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
28. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
29. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>

## PROPARGYL-SUBSTITUTED FURAZANOAZEPINES: SYNTHESIS, STRUCTURE, ENTHALPY OF FORMATION, BALLISTIC EFFICIENCY

D. B. Lempert<sup>1\*</sup>, E. L. Ignatieva<sup>1</sup>, A. I. Stepanov<sup>2</sup>, D. V. Dashko<sup>2</sup>, A. I. Kazakov<sup>1</sup>, A. V. Nabatova<sup>1</sup>, G. V. Shilov<sup>1</sup>, G. V. Lagodzinskaya<sup>1</sup>, D. V. Korchagin<sup>1</sup>, S. M. Aldoshin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>2</sup>“Tekhnolog” Special Design and Technological Bureau, St. Petersburg, 193076 Russia

7-Propargyl-7*H*-difurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*]furoxano[3'',4''-*d*]azepine (**Az(O)Prg**) and 7-propargyl-7*H*-trifurazano[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]azepine (**AzPrg**) as potential dispersants of solid fuels for gas-generating engines were synthesized for the first time. Their molecular structure, enthalpies of combustion and formation are determined. The relative aircraft flight range is estimated when using **Az(O)Prg** and **AzPrg** as fuel dispersants.

**Keywords:** 7-propargyl derivatives of 7-*H*-trifurazanoazepines and 7-*H*-difurazano-furoxanoazepines, synthesis, structure, enthalpy of formation, ballistic efficiency.

### REFERENCES

1. D. E. Chavez, Topics in Heterocyclic Chemistry, (Eds.: O. V. Larionov), Berlin: Springer, 53, 1–27 (2017). [https://doi.org/10.1007/7081\\_2017\\_5](https://doi.org/10.1007/7081_2017_5)
2. M. S. Klenov, A. A. Guskov, O. V. Anikin et al., Angew. Chem., 55 (38), 11472 (2016). <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
3. T. M. Klapötke, Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: de Gruyter GmbH, 2015. ISBN-10: 3110439328
4. H. Wei, H. Gao, J. M. Shreeve, Chem. Eur. J., 20 (51), 16943 (2014). <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
5. A. M. Churakov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, Mendeleev Commun., 6 (1), 20 (1996). <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
6. A. M. Churakov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, Mendeleev Commun., 5 (6), 227 (1995). <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
7. D. E. Chavez, D. A. Parrish, L. Mitchell, G. H. Imler, Angew. Chem., Int. Ed., 56 (13), 3575 (2017). <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
8. A. B. Sheremetev, V. O. Kulagina, N. S. Aleksandrova et al., Propellants, Explosives, Pyrotechnics., 23, 142 (1998).
9. A. I. Stepanov, A. A. Astrat'ev, D. V. Dashko et al., Russian Chemical Bulletin, International Edition., 61 (5), 1024 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0132-4>
10. A. A. Astrat'ev, D. V. Dashko, A. I. Stepanov, Central European Journal of Chemistry, 10 (4), 1087 (2012). <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
11. A. I. Stepanov, D. V. Dashko, A. A. Astrat'ev, Central European Journal of Energetic Materials., 9, (4), 329 (2012).
12. D. B. Lempert, A. I. Kazakov, V. S. Sannikov et al., Comb. Explos. Shock Waves, 55 (2), 148 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0010508219020035>
13. L. S. Yanovskii, D. B. Lempert, V. V. Raznoschikov, I. S. Aver'kov, Russian Journal of Applied Chemistry, 92, (3), 367 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>
14. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(1), 1 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123010256>
15. A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova et al, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(3), 673 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123030041>
16. D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(3), 702 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123030065>

17. *A. I. Kazakov, D. B. Lempert, A. V. Nabatova et al*, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(5), 1083 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123050032>
18. *D. B. Lempert, E. L. Ignatieva, A. I. Stepanov et al*, Russ. J. Phys. Chem. B, 17(5), 1106 (2023); <https://doi.org/10.1134/S1990793123050068>
19. *G. M. Sheldrick*, Acta Cryst. C, 71(2), 3 (2015). <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. *Ya. O. Inozemtsev, A. B. Vorobjov, A. V. Inozemtsev, Yu. N. Matyushin*, Gorenje i vzvast, 7, 260 (2014).
21. *N. E. Leonov, S. E. Semenov, M. S. Klenov et. al.*, Mendeleev Commun., 31, 789 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
22. *A. Gavezzotti*, Acc. Chem. Res., 27, 309 (1994).
23. *A. Gavezzotti, G. Filippini*, J. Phys. Chem., 98 (18), 4831 (1994).
24. *F. D. Rossini*. Experimental Thermochemistry. New York, 1956.
25. *V. P. Glushko*, Thermal constants of substances. М.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1965.
26. *A. N. Kizjn, P. A. Dvorkin, G. L. Ryzhova, Yu. A. Lebedev*, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences, 35 (2), 343 (1986). <https://doi.org/10.1007/BF00952920>
27. *I. Yu. Gudkova, I. N. Zyuzin, and D. B. Lempert*, Russ. J. Phys. Chem. B, 14 (2), 302 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1990793120020062>
28. *V. M. Volokhov, T. S. Zyubina, A. V. Volokhov et. al.*, 15 (1), 12 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1990793121010127>
29. *I. Yu. Gudkova, I. N. Zyuzin, and D. B. Lempert*, Russ. J. Phys. Chem. B, 14 (2), 302 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793120020062>