



4. Пат. 2231634 Российская Федерация, Пиротехническое топливо для термогазогенераторов, применяемых для обработки продуктивного пласта в нефтяных скважинах /Русин Д.Л., Денисюк А.П., Дуванов А.М., Шепелев Ю.Г., Сизарева И.Б., 27.06.2004.
5. Русин, Д.Л. Влияние ПТФЭ на структурно-механические характеристики энергонасыщенных композитов на основе СКФ-32. /Д.Л. Русин, И.Б. Сизарева, Ю.Г. Шепелев //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2002. – Т.16, №6 (23). – С.36-41.
6. Русин, Д.Л. Пиротехническое топливо для термогазогенераторов, применяемых для обработки продуктивного пласта в нефтяных скважинах. Проблемы энергетических материалов. /Д.Л. Русин, А.П. Денисюк, Ю.Г. Шепелев //Успехи в специальной химии и химической технологии: сб. трудов Всерос. НТК Ч.3. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева – 2005. – С.154-157.
7. Русин, Д.Л. Газогенерирующие топлива для обработки продуктивного пласта нефтяных скважин. /Д.Л. Русин, А.П. Денисюк, Д.С. Гончаров //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., Т. XXI, №4(72).-М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева.–2007.–С.109-114.

УДК 662.238: 547.79

Д.В. Каторов, Г.Ф. Рудаков, Д.П. Симонов, В.Ф. Жилин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭНЕРГОЁМКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛА НА ОСНОВЕ 2-НИТРОПРОПАНА

The synthesis of 1,2,3-triazoles via 1,3-dipolar cycloaddition of 5-azido-2,2-dimethyl-5-nitro-1,3-dioxane to propargyl alcohol and 2-butyne-1,4-diol is reported. New azidomethyl- and nitroxymethyl-1,2,3-triazole derivatives have been synthesized from product of these addition.

Синтез 1,2,3-триазолов по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения 5-азидо-2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксана к пропаргильовому спирту и 2-бутин-1,4-диолю. Синтез новых азидометил- и нитроксиметил производных 1,2,3-триазола из продуктов этого присоединения.

Триазолы занимают важное место в химии энергоёмких соединений. Энергетический вклад одного 1,2,3-триазольного цикла в энтальпию образования соединения составляет 168 кДж/моль, благодаря чему можно ожидать, что соединения, содержащие триазольный фрагмент, будут весьма энергоёмкими [1]. Ранее нами сообщалось о синтезе энергоёмких производных 1,2,3-триазола на основе 1,3-динитроазетидина [2,3]. Несмотря на высокие взрывчатые характеристики, эти соединения являются труднодоступными, в следствии сложности синтеза исходного 3-азидо-1,3-динитроазетидина. Поэтому для синтеза энергоёмких производных 1,2,3-триазола нами был выбран 5-азидо-2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксан, получаемый в две стадии из легкодоступного нитроизобутилглицерина [4]

Исходные гидроксиметилтриазолы получали по реакции Хьюсгена 5-азидо-2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксана (1) с пропаргильовым спиртом в условиях катализа одновалентной медью [2], а также термоциклизацией с 2-бутин-1,4-диолю.

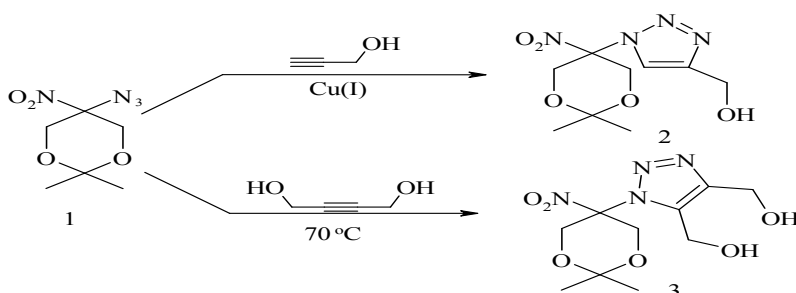


Схема 1. Циклизация 5-азидо-2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксана с гидроксиметилпроизводными ацетилена

При проведении термической циклизации в бензоле было обнаружено, что в данных условиях реакция протекает с низкой скоростью (48 часов) и сопровождается интенсивным осмолением вследствие разложения азида. Проведение циклизации в расплаве 2-бутин-1,3-диола при 70°C позволило сократить время реакции до 24 часов. Выход при этом составил 52%. При попытке поднять выход путем снижения температуры реакции (до 60°C) сильно возросло время реакции (40 часов), а выход сильно снизился из-за конкурирующей реакции разложения азида. При проведении циклизации в расплаве в условиях большего (10 кратного) избытка бутиндиола реакция завершалась в течение 1 часа, но выделение продукта было крайне затруднено.

Синтез нитратов и азидов проводили по представленной схеме (Схема 2).

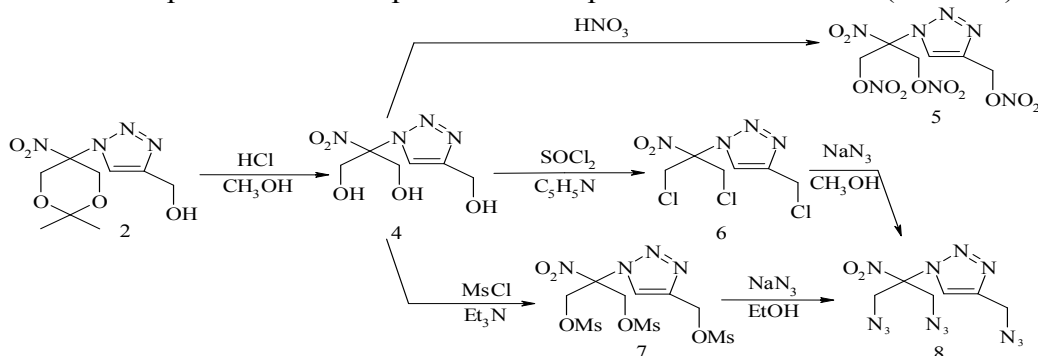


Схема 2. Получение нитрокси- и азидометилпроизводных соединений

Раскрытие диоксанового цикла проводили в системе метанол - соляная кислота. Последующим нитрованием полученного тригидроксиметилпроизводного (4) в азотной кислоте был получен соответствующий тринитрат (5).

Проведённое исследование показало, что хлорирование тионилхлоридом полиспирта (4) приводит к сложной смеси продуктов. Из литературных источников известно, что хлорирование соединений содержащих 1,3-пропандиольный фрагмент гладко протекает комплексом хлористый тионил - пиридин [5]. Хлорирование полиспиртов по этому методу привело к соответствующим хлоридам с довольно высокими выходами.

Табл. 1. (Пояснение в тексте)

соединение	4	5	6	7	8
Т пл., °С	95-100	-	-	-	-
Выход, %	90	60	67	80	80 через мезилат (7); 47 через хлорид (6)
Время, ч	24	0,5	2,5	3	5 через мезилат (7); 24 через хлорид (6)



При азидировании трихлорида (6) был получен целевой триазид (8) с низким выходом. Азидирование тримезилпроизводного (7) показало более высокую реакционную способность тримезилата (7) по сравнению с трихлораналогом (6) (таблица 1).

Гидроксиметилтриазолы (2,3) являются удобными синтонами для получения полифункциональных соединений, содержащих как нитратные, так и азидогруппы.

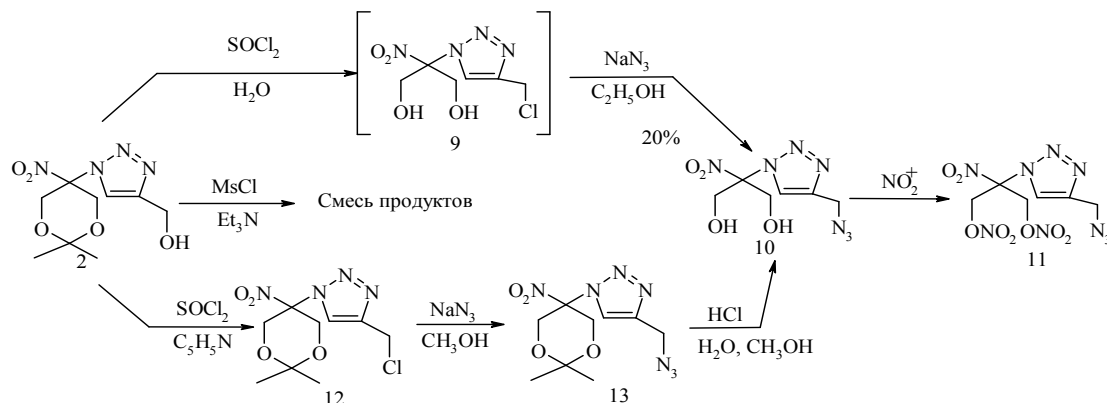


Схема 3. Синтез 2-[4-(азидометил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2-нитропропан-1,3-диол динитрата (11)

Табл. 2. (Пояснение в тексте)

	12	13	10	11
Т пл., °С	97-99	55-57	104-106	жидкость
Выход, %	65	95	91	87 (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ); 50 (HNO <sub>3</sub> )
Время реакции, ч	0,3	10	12	1 (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ); 2 (HNO <sub>3</sub> )

Наличие диоксановой защиты позволяет вводить азидогруппы только в боковую цепь в 4(5) положении триазольного кольца. Последующее раскрытие диоксанового цикла даёт соответствующие диолы (10,16), пронитровав которые можно получить соответствующие нитраты (11,17).

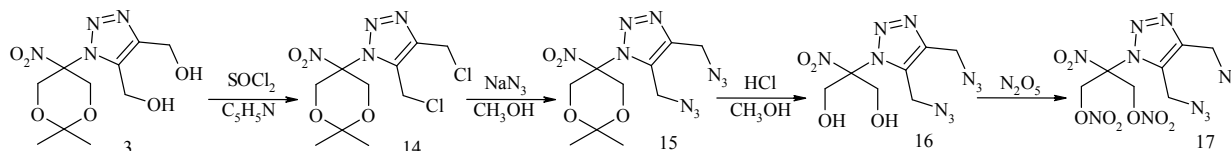


Схема 4. Синтез 2-[4,5-бис(азидометил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-2-нитропропан-1,3-диол динитрата (17)

Хлорирование гидроксиметилтриазолов (2,3) проводили как и в случае с триазолом (4) в системе хлористый тионил - пиридин.

Табл. 3. (Пояснение в тексте)

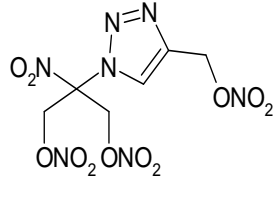
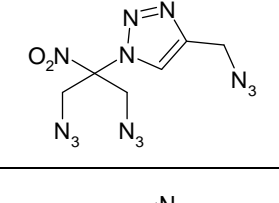
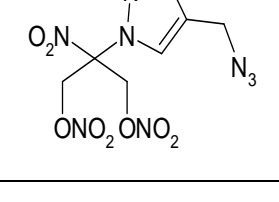
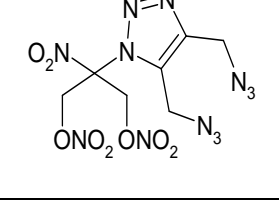
	14	15	16	17
Т пл., °С	135-138	69-72	-	-
Выход, %	70	85	70	60
Время реакции, ч	24	24	12	1

Необходимо отметить, что в отличие от 4,5-бис-(гидроксиметил)-1-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-1-Н-1,2,3,-триазола, в котором обе гидроксиметильные группы обладают примерно равной реакционной способностью [3], в случае 4,5-бис-

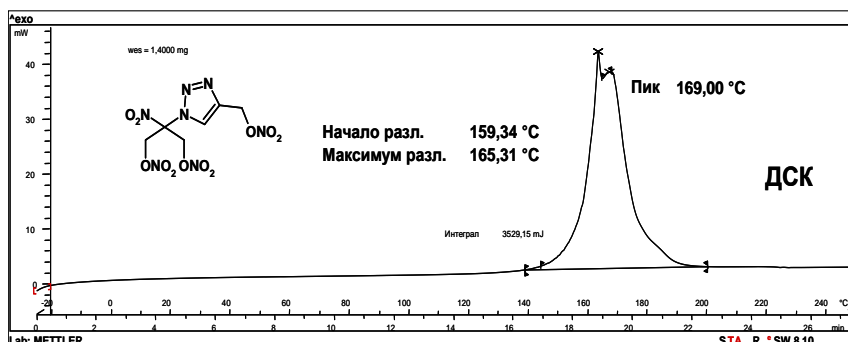


(гидроксиметил)-1-(2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1-Н-1,2,3-триазола (3) скорость реакции хлорирования по одной из гидроксиметильных групп значительно выше, чем по другой, что объясняется, по видимому, стерическими затруднениями. 4,5-бис-(хлорметилметил)-1-(2,2-диметил-5-нитро-1,3-диокса-5-ил)-1-Н-1,2,3-триазол (22) также был получен путем термоциклизации 1,4-дихлор-2-бутина с 2,2-диметил-5-азидо-5-нитро-1,3-диоксаном с выходом 45%.

Табл. 4. Спектральные характеристики новых энергоёмких соединений

Соединение	ИК(KBr) $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	ПМР (ДМСО-d6) $\delta$ , м.д.
	3167 (CH), 1669 (asONO <sub>2</sub> ), 1584 (asCNO <sub>2</sub> ), 1336 (sCNO <sub>2</sub> ), 1280 (sONO <sub>2</sub> )	(300 MHz) 5.79 (s, 2 H) (Het-CH <sub>2</sub> - ONO <sub>2</sub> ) 5.84 (d, $J=13.2$ Гц, 2 H) (C-CH <sub>2</sub> -ONO <sub>2</sub> ) 5.92 (d, $J=13.2$ Гц, 2 H) (C-CH <sub>2</sub> -ONO <sub>2</sub> ) 9.00 (s, 1 H) (Het-H)
	3147 (CH), 2104 (N <sub>3</sub> ), 1571 (asNO <sub>2</sub> ), 1339 (sNO <sub>2</sub> )	(200 MHz) 4.68 (s, 2 H) (Het-CH <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> ) 5.49 (s, 4 H) (C-CH <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> ) 8.79 (s, 1 H) (Het-H)
	3162 (CH), 2106 (N <sub>3</sub> ), 1669 (asONO <sub>2</sub> ), 1580 (asCNO <sub>2</sub> ), 1336 (sCNO <sub>2</sub> ), 1280 (sONO <sub>2</sub> )	(200 MHz) 4.66 (s, 2 H) (Het-CH <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> ) 5.82 (d, $J=12.8$ Гц, 2 H) (C-CH <sub>2</sub> -ONO <sub>2</sub> ) 5.92 (d, $J=12.8$ Гц, 2 H) (C-CH <sub>2</sub> -ONO <sub>2</sub> ) 8.85 (s, 1 H) (Het-H)
	2929 (CH <sub>2</sub> ), 2107 (N <sub>3</sub> ), 1668 (asONO <sub>2</sub> ), 1581 (asCNO <sub>2</sub> ), 1336 (sCNO <sub>2</sub> ), 1280 (sONO <sub>2</sub> )	(200 MHz) 4.74 (s, 2 H) (Het-CH <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> ) 4.93 (s, 2 H) (Het-CH <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> ) 5.74 (d, $J=12.8$ Гц, 2 H) (C-CH <sub>2</sub> -ONO <sub>2</sub> ) 5.94 (d, $J=12.8$ Гц, 2 H) (C-CH <sub>2</sub> -ONO <sub>2</sub> )

По результатам экспериментов была установлена примерно одинаковая реакционная способность в реакции азидирования моно- и бис- хлорметилзамещенных триазолов (12) и (14). При этом не наблюдалось также различия в скорости реакции азидирования хлорметильных групп в случае 4,5-бис-(хлорметил)-1-(2,2-диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)-1-Н-1,2,3-триазола (14).



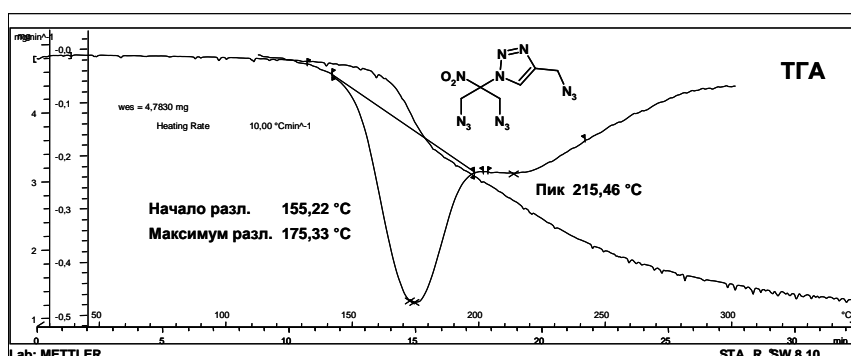


Рис. 1. Анализ термической стабильности монофункциональных соединений

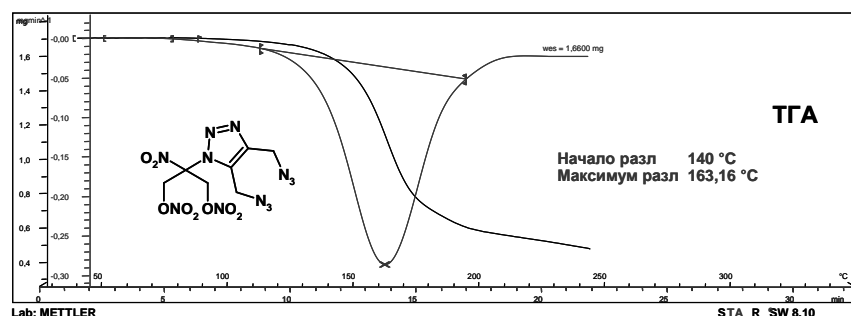
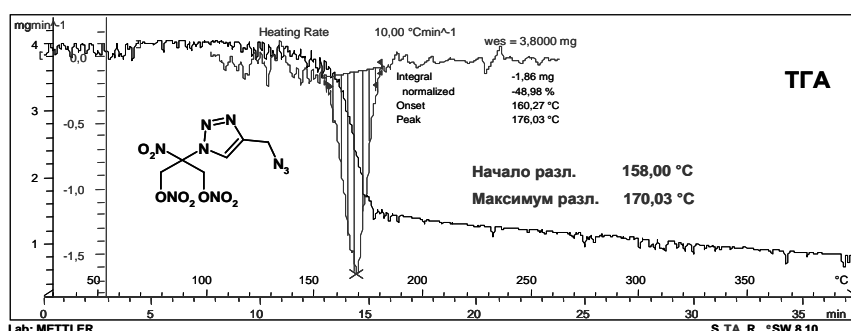


Рис. 2. Анализ термической стабильности полифункциональных соединений

Нитрование триазола (10) в азотной кислоте привело к посредственному выходу азидодинитрата (11). Применение системы  $N_2O_5 - CH_3CN$  позволило поднять выход до 87% и при этом сократить время протекания реакции.

Полученные продукты надежно идентифицированы методами ИК и ПМР спектроскопии (таблица 4).

Методами ДСК и ТГА была проведена оценка термической стабильности полученных соединений (рис. 1, 2). Анализ термограмм (рисунки 1 и 2) показывает, что монофункциональные соединения (5,8) имеют минимум двустадийный характер разложения. В случае полифункциональных соединений (11,17) механизм разложения одностадийный. При этом можно утверждать, что термостабильность определяется характером 2-нитропропильного заместителя.

Табл. 5. Физико-химические характеристики энергоёмких соединений

соединение	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	$\Delta H_f$ ккал/моль	КБ, %	D, м/с	$Q_v$ ккал/кг	T разл., °C	
						начало	максимум
5	1,62	-1,22	-20,4	8060	1520	159	165; 169
8	1,43	297,52	-73,7	7410	1390	155	175; 215



11	1,59	97,36	-36	8070	1500	158	170
17	1,58	171,19	-41,2	8100	1490	140	163

$\rho$  – расчет по вкладам,  $D$ ,  $Q_v$  – по программе SD;  $T$  разл. определена методом ТГА и ДСК.

Из таблицы 5 видно, что полученные соединения обладают высокими взрывчатыми характеристиками и могут представлять интерес как компоненты ЭКС. Все полученные энергоёмкие материалы при нормальных условиях являются жидкостями и могут представлять интерес в качестве энергоёмких пластификаторов.

#### Список литературы

1. Рогов, Н.Г. Энергоёмкие полимеры на основе органических азидов и непредельных соединений / Н.Г.Рогов, Е.П.Кабанова, И.Г.Груздева // Рос. хим. ж. – 1997. – №2. – С. 115-119.
1. Каторов, Д.В. Синтез энергоёмких производных 1,2,3-триазолов из  $\alpha$ -нитроазидов / Д.В.Каторов, А.В.Якушков, Г.Ф.Рудаков, В.Ф. Жилин // Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2007. – Т. XXI, №5 (73). – С. 20-22
2. Каторов, Д.В. Синтез замещённых 1,2,3-триазолов на основе 3-азидо-1,3-динитроазетидина / Д.В.Каторов, Г.Ф.Рудаков, Д.П.Симонов, В.Ф. Жилин // Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии». Казань 21-22 декабря 2007, С.103-107.
3. Каторов Д.В. Синтез гетероциклических  $\alpha$ -нитроазидов / Д.В.Каторов, Г.Ф.Рудаков, В.Ф. Жилин // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2005. – Т. XIX, №4. – С. 39-41.
4. Новиков С.С. О действии хлорирующих агентов на нитродидолы / С.С.Новиков, В.М.Беликов, Л.В.Епишина // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. – 1962. – С. 1111-1116

УДК 662.311.1

И.А. Киселёв, Ю.Г. Шепелев, А.П. Денисюк

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

### ГОРЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Combustion of compositions based on polyvinyl butyral (PVB) and ammonium perchlorate (AP) of various (5-700 microns) dispersity is investigated at pressure 2-240 MPa. It is shown, that dependence of burning rate ( $u$ ) on pressure ( $p$ ) has complex nature: up to 4 sections with a various parameter  $v$  are present on it. It is shown, that in case of use of low-disperse AP ( $>160$  microns), the combustion of PVB-AP compositions is determined by nature of burning of itself AP, and in a case with high-disperse ( $<50$  microns) - burning proceeds, as burning of a single system.

Исследовано горение композиций на основе поливинилбутираля (ПВБ) и перхлората аммония (ПХА) различной (5-700 мкм) дисперсности при давлении 2-240 МПа. Показано, что зависимость скорости горения ( $u$ ) от давления ( $p$ ) носит сложный характер: на ней имеется до 4-х участков с различным показателем  $v$ . Показано, что в случае использования крупнодисперсного ПХА ( $>160$  мкм), горение композиций ПВБ-ПХА определяется характером горения самого ПХА, а в случае с мелкодисперсным ( $\leq 50$  мкм) – горение протекает, как горение единой системы.

Горение систем, состоящих из пластифицированных полимерных связующих (горючих) и перхлората аммония (ПХА) в качестве окислителя, систематически изучено только до относительно невысокого (10-20 МПа) давления, при котором в законе горения  $u=Vp^v$  скорость умеренно или слабо зависит от давления – значения  $v$  лежат в пределах от 0,2 до 0,6. В области высокого (более 50 МПа) давления данные по горе-