

УДК 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
БИМОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРО-
2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗОТЕТРАЦИКЛО[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]ДОДЕКАНА
С 7Н-ТРИС-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛО(3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*) АЗЕПИНОМ**

**С.М. Алдошин¹, З.Г. Алиев¹, Т.К. Гончаров¹, Ю.М. Милёхин², Н.И. Шишов²,
А.А. Астратъев³, Д.В. Дашко³, А.А. Васильева³, А.И. Степанов³**

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: aliev@icp.ac.ru

²ФГУП Федеральный центр двойных технологий "Союз"

³ФГУП СКТБ "Технолог", Санкт-Петербург

Статья поступила 25 марта 2013 г.

Получена и исследована кристаллическая структура бимолекулярного кристалла CL-20 с новым перспективным энергоемким соединением 7Н-трис-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*] азепином.

Ключевые слова: 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, полициклический нитроамин, азепин, оксадиазол, 7Н-трис-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*] азепин, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая и молекулярная структура.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный поиск высокоэнергетических специальных материалов за последнее десятилетие привел к появлению ряда перспективных соединений, отличающихся от известных принципиально новой структурой и обладающих комплексами свойств, отвечающих возросшим требованиям, предъявляемым к современной технике. При этом среди основных показателей, предъявляемых к современным энергоемким материалам, особое внимание заслуживают такие, как повышение эффективности соответствующих композиций, технологичность и безопасность их получения и переработки. Именно поэтому большинство разрабатываемых и предлагаемых сегодня композиционных материалов в качестве энергоемких компонентов вводятся мощные ВВ, среди которых особое место занимает ϵ -CL-20 (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазотетрацикло[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] додекан (ГНИВ, HNIW CL-20), самое плотное ВВ из соединений, состоящих из С, Н, N, O-элементов, и которое, благодаря своим параметрам, способно вывести их на новый уровень эффективности.

Однако, несмотря на то, CL-20 известен уже достаточно давно [1], его исследованию по-прежнему посвящено много работ [1—10]. При нормальных условиях обнаружено три стабильных конформационных изомера данного продукта — β , γ и ϵ . В кристаллической структуре сольвата CL-20 с триацетатом глицерина обнаружен новый — четвертый ξ -конформер молекулы CL-20 [11]. ϵ -Конформер, имеющий наибольшую плотность, рассматривается как перспективный компонент мощных композиционных взрывчатых материалов и топлив [12, 13].

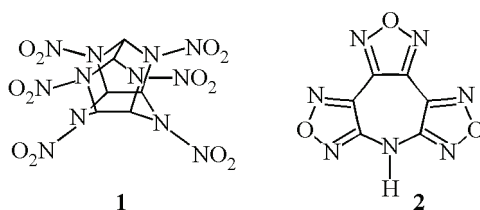
Однако широкому применению CL-20 препятствует ряд его недостатков, и, в первую очередь, высокая чувствительность к механическим и ударно-волновым воздействиям, повышенная растворимость в полярных растворителях (нитроэфиры, ацетаты, нитросоединения и другие) и, как следствие, не контролируемое изменение конформационного состояния.

В настоящее время внимание исследователей привлекла идея совмещения в одной кристаллической решетке двух различных энергоемких соединений. Метод совместной кристаллизации дает надежду комбинацией различных высокоплотных энергетических соединений в одной кристаллической решетке получить вещества с улучшенными (плотность, чувствительность, стабильность и т.д.) характеристиками.

В этой связи становится практически интересным использование ряда особенностей в поведении CL-20, в частности более целенаправленное применение его способности кристаллизоваться с различными соединениями, образуя мультикомпонентные молекулярные структуры. Известны кристаллы CL-20 с триацетатом глицерина [11], диметилформамидом [4]. Уже получены и исследованы кристаллические структуры бимолекулярных кристаллов с тринитротолуолом (ТНТ) [14, 15] и октогеном [16], БТФ (бензотрифуроксаном) [17], изучена сольватация CL-20 при растворении в расплаве ТНТ [18].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе мы получили и исследовали кристаллическую структуру бимолекулярного кристалла CL-20 с новым перспективным энергоемким соединением — 7Н-трис-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*] азепином (**2**).



Бимолекулярное соединение (**3**) было получено методом совместной кристаллизации γ -CL-20 (**1**) и азепина (**2**) по испарительной технологии при температуре 40—50 °С. В качестве растворителя использовали этилацетат. После удаления части растворителя суспензию охлаждали до 10—15 °С и выпавший комплекс отфильтровывали и промывали холодным этилацетатом. Предварительно методом ВЭЖХ было установлено, что составные компоненты данного комплекса **3**, с учетом коэффициентов поглощения, находятся в соотношении 1:1 (рис. 1). Помимо этого данные ВЭЖХ свидетельствуют об отсутствии посторонних включений, тогда как даже кристаллизованный CL-20 содержит примеси продуктов неполного нитрования различного состава.

Более детально структура данного комплекса была установлена на основании рентгеноструктурного анализа при температуре 100(1) К.

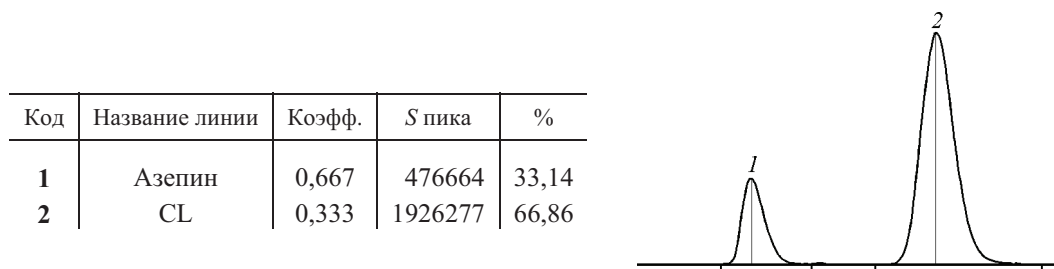


Рис. 1. Хроматограмма бимолекулярного комплекса $C_6H_6N_{12}O_{12} \cdot C_6HN_7O_3$

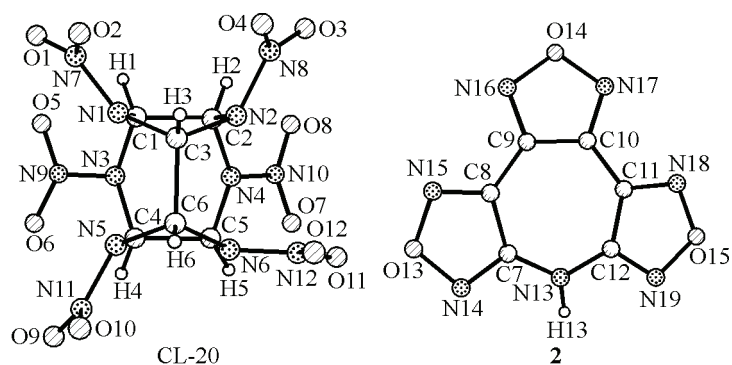


Рис. 2. Молекулы CL-20 и 2

На рис. 2 представлены молекулы CL-20 и 2.

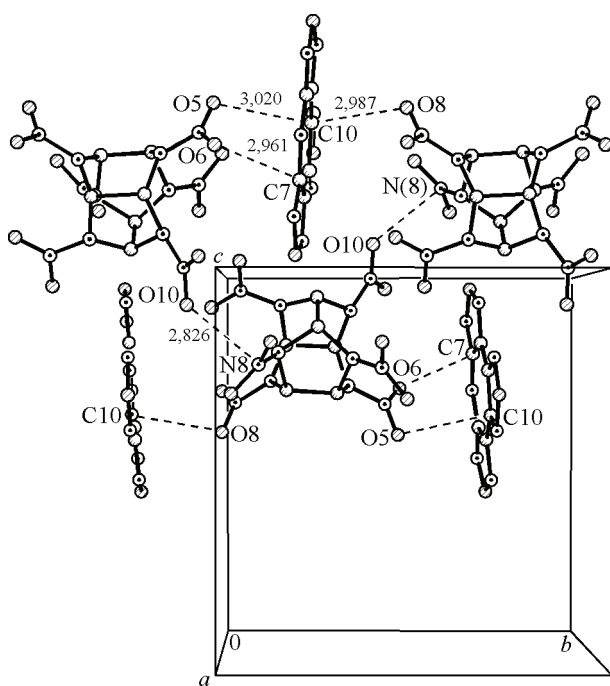
Молекула CL-20 в кристалле находится в γ -конформации. Кристаллы 3 построены из чередующихся стопок молекул CL-20 и 2, трансляционно-связанных вдоль направления a ячейки (рис. 3).

В стопке молекулы 2, расположенные относительно друг друга по принципу голова к хвосту, связаны между собой водородными связями N(13)—H(13)...O(14) длиной 3,13 Å.

Молекулы CL-20 имеют несколько укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов межмолекулярные контакты между атомами кислорода нитрогрупп и атомами азота нитрогруппы соседней молекулы O(9)—N(11)—O(10)...N(8)O₂. При этом линия O(10)...N(8) ортогональна плоскости нитрогруппы, а длина этих контактов равна 2,826 Å. Аналогичные укороченные контакты типа O—N—O...NO₂ наблюдаются практически во всех структурах полинитраминных соединений. По-видимому, межмолекулярное взаимодействие оказывает заметное влияние на длину связи N—N в нитраминном фрагменте. Так, связь N(2)—N(8), где атом N(8) участвует в межмолекулярном взаимодействии, существенно длиннее остальных связей N—N. Длина связи N(2)—N(8) равна 1,435 Å, что значительно, при погрешности определения 0,002 Å, превышает длину других связей N—N, находящихся в пределах 1,368—1,399 Å. Обращает на себя внимание и существенное укорочение связи N(6)—N(12)

(1,368 Å) и некоторое удлинение связи N(5)—N(12) (1,418 Å). Остальные три связи N—N равны в пределах 3σ (1,390—1,399 Å). Следует при этом отметить, что все связи N—O в нитрогруппах в пределах погрешности определения равны и имеют обычные значения.

Помимо контактов между молекулами CL-20, в кристалле наблюдаются и укороченные контакты между атомами кислорода нитрогрупп молекул CL-20 и π -системой молекулы 2. На рис. 3 изображена проекция структуры на плоскость bc с указанием этих контактов и их длинами. Связанные межмолекулярными контактами молекулы CL-20 и 2 образуют двойные цепочки в направлении b ячейки. Природа значительного разброса длин связей N—N в молекуле CL-20 и влия-

Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры 3 в проекции на плоскость bc

№	Соединение	Плотность монокристалла ρ , г/см ³
1	CL-20	2,044
2	CL-20/ТНТ	1,846
3	CL-20/Бензотрифуроксан	1,918
4	CL-20/НМХ	1,94
5	CL-20/Азепин	1,971 (100 К), 1,922 (293 К)
6	НМХ	1,901

ние межмолекулярных взаимодействий в кристалле на энергетические свойства является предметом дальнейших исследований.

Тем не менее показательно, что данное бимолекулярное соединение обладает довольно большой плотностью среди описанных в литературе на настоящий момент бимолекулярных соединений на основе CL-20 (см. таблицу).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бимолекулярный комплекс представляет собой бесцветные в виде призм кристаллы $C_6H_6N_{12}O_{12} \cdot C_6HN_7O_3$, которые принадлежат к моноклинной сингонии: $a = 8,2679(1)$, $b = 11,4175(2)$, $c = 11,7366(2)$ Å, $\beta = 88,778(1)$, $V = 1107,67(3)$ Å³, $M = 657,37$, $d_{\text{выч}} = 1,971$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа $P2(1)$. При комнатной температуре параметры элементарной ячейки имеют значения: $a = 8,3037(3)$, $b = 11,5696(4)$, $c = 11,8267(4)$ Å, $\beta = 88,865(3)$, $V = 1135,99(7)$ Å³, а плотность кристаллов $d_{\text{выч}} = 1,922$ г/см³.

Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом дифрактометре Xcalibur, Eos на монохроматизированном MoK_{α} -излучении при температуре 100(1) К по стандартной методике. Всего измерено 24974 отражений, из которых 7959 независимых [$R(\text{int}) = 0,0514$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0,181$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [19] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода объективно локализованы из разностных синтезов электронной плотности. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [20] завершено при $R1 = 0,0464$, $wR2 = 0,1159$ по 7423 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R1 = 0,0501$, $wR2 = 0,1203$ по всем 7959 отражениям. Число уточняемых параметров 443. Максимальная электронная плотность на разностном синтезе электронной плотности равна $0,813$ Å⁻³, GOOF = 1,091. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 909585, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L., Moore D.W., Nadler M.P., Nissan R.A., Vanderah D.J., Gilar-di R.D., George C.F., Flippen-Anderson J.L. // *Tetrahedron*. – 1998. – **54**. – P. 11793.
2. Bolotina N.B., Hardie M.J., Speer R.L., Pinkerton A.A. // *J. Appl. Cryst.* – 2004. – **37**. – P. 808.
3. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л., Шилов Г.В., Атовмян Л.О., Алдошин С.М. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2004. – **XLVIII**. – С. 41.
4. Ou Yu-Xiang, Jia Hui-Ping, Chen Bo-Ren, Xu Yong-Jiang, Wang Cai, Pan Ze-Lin // *Huaxue Xuebao (Chin.) (Acta Chim. Sinica)*. – 1999. – **57**. – P. 431.
5. Meents A., Dittrich B., Johnas S.K.J., Thome V., Weckert E.F. // *Acta Crystallog. Sect. B. – Struct. Sci.* – 2008. – **64**. – P. 42.
6. Isayev O., Gorb L., Qasim M., Leszczynski J. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – **112**. – P. 11005.
7. Zhou Ge, Wang Jing, He Wen-Di, Wong Ning-Bew, Tian Anmin, Li Wai-Kee // *J. Molec. Struct. (Theochem)*. – 2002. – **589-590**. – P. 273.
8. Kholod Y., Okovytyy S., Kuramshina G., Qasim M., Gorb L., Leszczynski J. // *J. Molec. Struct.* – 2007. – **843**. – P. 14.

9. Головина Н.И., Утеньшиев А.Н., Боженко К.В., Чуканов Н.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**. – С. 1302.
10. Латина Ю.Т., Савицкая А.С., Мотина Е.В., Бычин Н.В., Лобанова А.А., Головина Н.И. // Журн. прикл. химии. – 2009. – **82**. – С. 1669.
11. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Корчагин Д.В., Милёхин Ю.М., Шишов Н.И. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 7. – С. 1372.
12. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization / Ed. U. Teipel. – Wiley. – VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2005.
13. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т. и др. // Успехи химии. – 2005. – **24**, № 8. – С. 830. – 838.
14. Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – **50**. – P. 8960.
15. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Милёхин Ю.М., Плишкин Н.А., Шишов Н.И. // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – (в печати)
16. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**. – P. 4311.
17. Yang Zongwei, Li Hongzhen, Zhou Xioqing, Zhang Chaoyng, Huang Hui, Li Jinshan, Nie Fude // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**, N 11. – P. 5155.
18. Комаров В.Ф., Калмыков П.И., Бояринов Н.В. // Журн. прикл. химии. – 2012. – **85**. – С. 746.
19. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo S., Gualardi A. // J. Appl. Cryst. – 1993. – **26**. – P. 343.
20. Sheldrick G.M. Shelx 97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany, 1998, 2332.