

УДК 547.416.4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИМОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА (2CL-20+MNO)

З.Г. Алиев¹, Т.К. Гончаров¹, С.М. Алдошин¹, Д.В. Дашко², А.Г. Росляков²,
Н.И. Шишов³, Ю.М. Милехин³¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: tel@icp.ac.ru

²СКТБ Технолог, Санкт-Петербург, Россия³ФЦДТ Союз, Московская обл., г. Дзержинский, Россия

Статья поступила 24 декабря 2015 г.

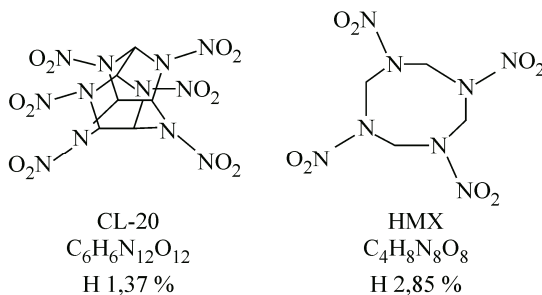
С доработки — 8 апреля 2016 г.

Получен новый высокоплотный бимолекулярный кристалл CL-20 с N¹—N²-диметил-N¹—N²-динитрооксамидом. Определена молекулярная и кристаллическая структура. Методом ДСК исследована термическая стабильность.

DOI: 10.15372/JSC20160818

Ключевые слова: CL-20, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, полициклический нитроамин, N¹—N²-диметил-N¹—N²-динитрооксамид, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая и молекулярная структура, энергетические бимолекулярные кристаллы, термостабильность.

Решающим фактором, обеспечивающим высокую величину удельного импульса (I_{sp}) для заданного предела по температуре горения, является содержание в композиции активного водорода. Современные высокоэнтальпийные энергоемкие компоненты, несущие окислительные функции, содержат очень мало водорода, т.е. создать композицию с высоким содержанием водорода (хотя бы 3—4 %) практически невозможно. Тем более, что в композиции все взаимосвязано и увеличение количества связующего приведет к недостатку активного кислорода для окисления всего углерода. В свете сказанного одним из недостатков самого перспективного энергоемкого компонента — 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазотетрацикло[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-додекана — CL-20 является более низкий процент атомарного водорода в его структуре по сравнению с широко применяемым октогеном. Это приводит к снижению эффективности составов при замене последнего на CL-20, особенно в области смесевых твердых ракетных топлив, ограничивая сферу его применения.



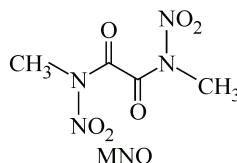
Таким образом, поиск путей повышения процентного содержания водорода в энергоемких компонентах, несущих окислительную функцию, без существенного снижения их физико-химических параметров (плотность, энтальпия образования) является актуальной задачей.

Известно, что для обеспечения высокой скорости детонации или горения необходимо, чтобы окислительные и горючие элементы располагались в пределах одной молекулы, а не "тратили время" на перемещение от одной частицы к другой. По этой причине самые "высокоскоростные" ВВ — гомогенные смеси или органические молекулы. Одним из возможных подходов к увеличению содержания активного водорода могла бы стать идея совмещения в одной кристаллической решетке двух различных энергоемких соединений, которая дает надежду комбинацией различных высокоплотных энергетических соединений в одной кристаллической решетке получить вещества с улучшенными характеристиками.

Этим обусловлен повышенный интерес исследователей в последние годы к получению и исследованию бимолекулярных кристаллов (БМК) CL-20 с различными соединениями. Сегодня известны БМК CL-20 с триацетатом глицерина (1:1) [1], диметилформамидом (1:2) [2, 5], ϵ -капролактамом с соотношением 1:6 [3] и 1:5 [4], 1,4-диоксаном (1:3,5) [5], ди гидрофуран-2-оном (1:1) [5], гексаметилфосфорамидом (НМРА) (1:3) [5], трифенилфосфиноксидом (1:2) [6]. Уже получены и исследованы кристаллические структуры БМК CL-20 с энергоемкими соединениями — тринитротолуолом (ТНТ) (1:1) [7, 8], октогеном (НМХ) (2:1) [9], бензотрифуроксаном (БТФ) (1:1) [10], 7Н-трис-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепином (1:1) [11], 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (DNP) (2:1) [12] и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG) (1:1) [12]. Как можно видеть из приведенных в скобках значений, БМК характеризуются широким интервалом соотношений составляющих кристалл компонентов.

Следует отметить, что интерес многих исследователей к CL-20 обусловлен, в первую очередь, высокой мощностью этого соединения, и заметное снижение этого показателя, даже если оно компенсируется очень привлекательным изменением характеристик, является нежелательным. Кроме того, существующий опыт создания БМК CL-20 с энергоемкими соединениями демонстрирует широкое многообразие образующихся кристаллических структур как по соотношению составляющих кристалл соединений, так и конформационному состоянию CL-20, что накладывает особые требования на выбор пары. Помимо этого, создание БМК дает возможность "воскресить" многие энергоемкие материалы, применение которых отошло в историю. Из-за явных преимуществ этой технологии данное направление будет развиваться, и широкое использование таких материалов является только вопросом времени.

В данной работе представлены результаты PCA полученного нами нового БМК CL-20 с N^1-N^2 -диметил- N^1-N^2 -динитрооксамидом (MNO).



С одной стороны, в структуре MNO две метильные группировки могут рассматриваться как источник водорода, а с другой — количество активного кислорода достаточно, чтобы молекула не выступала существенным балластом на фоне CL-20. Кроме того, MNO менее чувствителен к механическим воздействиям, чем тротил, что может положительно сказаться на чувствительности БМК к различным воздействиям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения кристаллов готовили раствор с соотношением компонентов 2 моля CL-20 и 1 моль MNO, основным растворителем являлся этилацетат. В 5 мл растворителя растворяли 4,7 весовых частей CL-20 и 1 весовую часть MNO, смесь нагревали до 80 °С и выдерживали до

полного растворения компонентов. После полного растворения компонентов температуру раствора понижали до 20 °С.

Бесцветные кристаллы имеют форму четырехгранных призм и принадлежат к моноклинной сингонии с углом моноклинности, близким к 90°. Основные кристаллографические данные при 150(1) К: $C_{16}H_{18}N_{28}O_{30}$, пр. группа $P2_1$, $a = 8,4937(4)$, $b = 22,3171(9)$, $c = 9,7400(4)$ Å, $\beta = 90,025(4)^\circ$, $V = 1846,27(14)$ Å³, $M = 1082,58$, $d_{\text{выч}} = 1,947$ г/см³, $Z = 2$.

Рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD дифрактометре "XCalibur" с детектором EOS ("Agilent Technologies", Ярнтон, Оксфордшир, Великобритания). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены по программе CrysAlis PRO [13] при температуре 150(1) К на молибденовом излучении.

Всего измерено 6043 отражений, [$R(\text{int}) = 0,0179$]. Структура определена прямым методом по программе SIR92 [14] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (для неводородных атомов) уточнение методом МНК по программе SHELXL-97 [15] завершено при $R1 = 0,0601$, $wR2 = 0,1584$ по 5269 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R1 = 0,0705$, $wR2 = 0,1722$ по всем отражениям. $GOOF = 1,039$. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован под номером CCDC 1441902, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурное исследование показало, что кристаллы построены из двух кристаллографически независимых молекул CL-20 и одной молекулы N¹—N²-диметил-N¹—N²-динитро-оксамида. Строение молекул, составляющих кристалл, показано на рис. 1.

Особенностью кристаллической структуры является ее псевдосимметричность. Кристалл псевдоромбический. Две независимые молекулы CL-20 связаны псевдоцентром симметрии с координатами $\sim x = 0,23$, $y = 0,37$, $z = 0,50$. Кроме того, в кристалле имеется псевдоось второго порядка в направлении c ячейки ($\sim x = 0,22$, $y = 0,16$), проходящая через связь С—С молекулы MNO. Псевдосимметрия кристалла хорошо иллюстрируется проекцией структуры вдоль направления a ячейки, изображенной на рис. 2.

Молекулы MNO расположены в каналах вдоль направления a ячейки, образуемых шестью молекулами CL-20. Обе независимые молекулы CL-20 находятся в виде β -конформера, но по

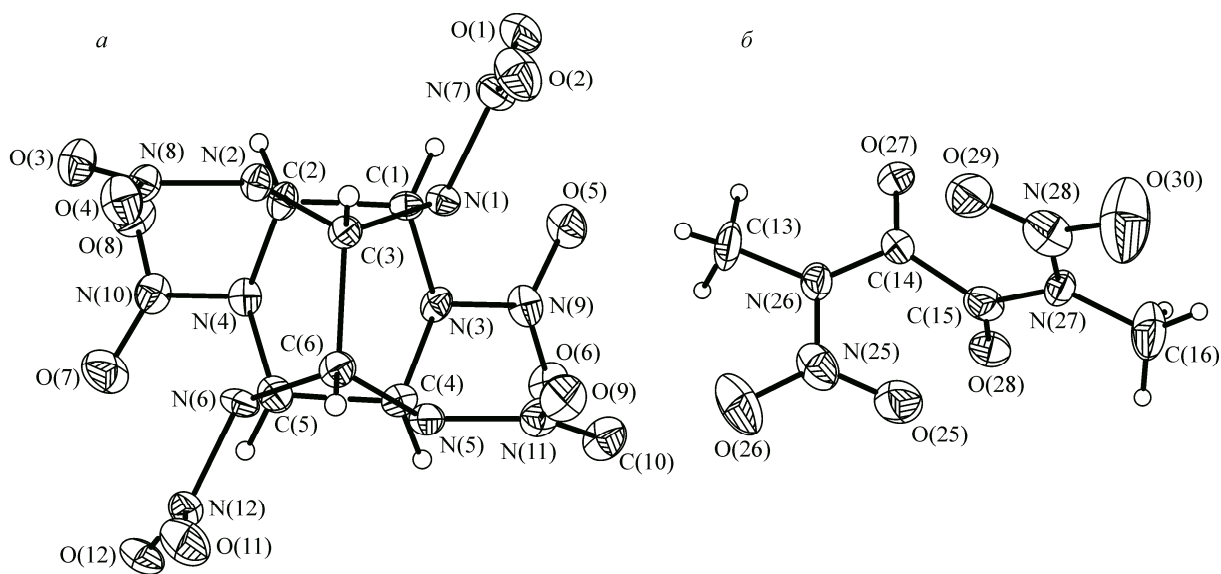


Рис. 1. Строение молекул CL-20 (а) и MNO (б) (нумерация соответствующих атомов второй молекулы CL-20 сквозная)

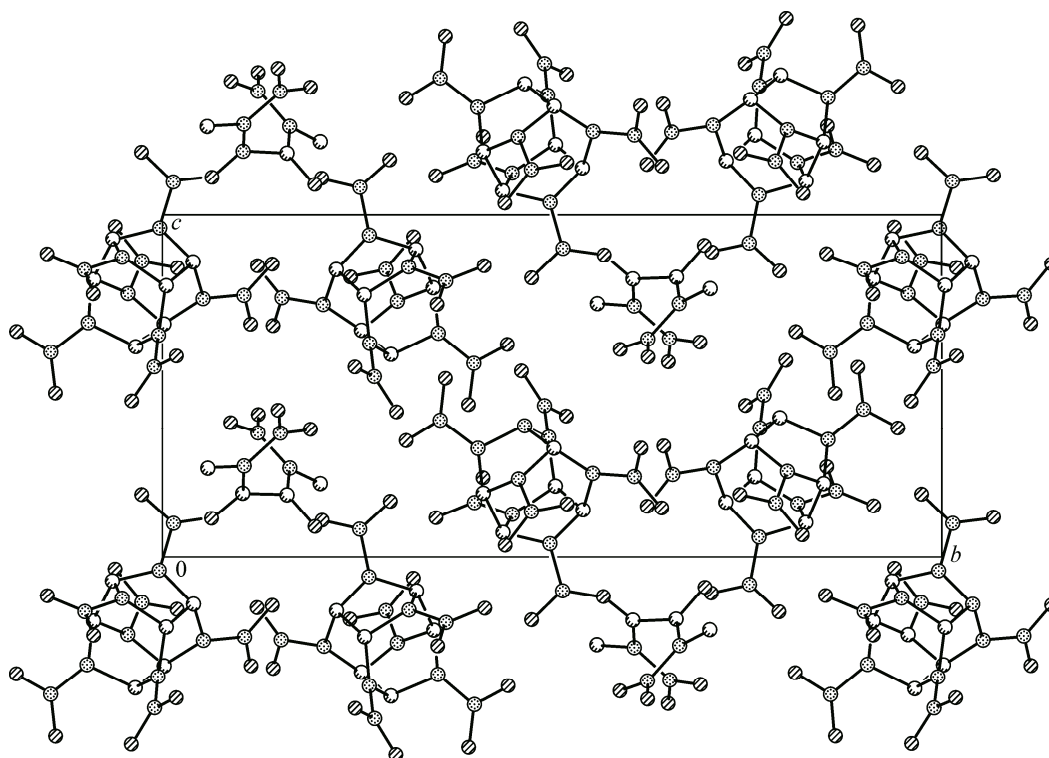


Рис. 2. Проекция структуры вдоль направления *a* ячейки

строению они несколько отличаются. Наложенные друг на друга две кристаллографически независимые молекулы CL-20 показаны на рис. 3. Существенное и единственное различие в их строении заключается в степени пирамидальности аминных атомов азота N1 и N13 соответственно. Сумма валентных углов при атоме N1 равна $335,9^\circ$, а при N13 — $351,5^\circ$. При этом наблюдается явная зависимость длины связи от пирамидальности аминного атома азота. Длина связи N1—N7 равна $1,435(5) \text{ \AA}$, в то время как N13—N19 — $1,406(5) \text{ \AA}$.

Это подтверждается и сравнением длин связей N—N при пятичленных гетероциклах, расположенных в псевдоэкваториальных и псевдоосиальных позициях. Так, средняя по двум молекулам сумма валентных углов при атомах N2, N5, N14 и N17 равна $349,2(7)^\circ$, а соответствующая длина связи — $1,378(4) \text{ \AA}$. Среднее значение связи в псевдоосиальной позиции (за исключением связи N13—N19) составляет $1,433(4) \text{ \AA}$ при сумме углов $336,7(7)^\circ$. Связи N—N при шестичленных циклах, расположенных в псевдоэкваториальных позициях, не укладываются в данную закономерность. Здесь среднее по двум молекулам значение связи N—N равно $1,410(4) \text{ \AA}$, а сумма углов при атоме N равна $354,3(6)^\circ$.

Молекула MNO обладает собственной симметрией C_2 , определяемой псевдоосью второго порядка, ортогональной связи C—C. Торсионный угол O(27)C(14)C(15)O(28) равен $80,2^\circ$. Две половинки молекулы практически плоские и образуют двугранный угол $86,5^\circ$. Все одноименные связи в мо-

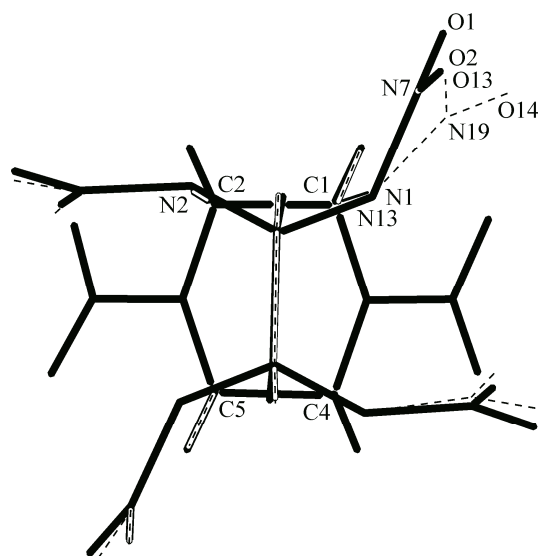


Рис. 3. Наложенные друг на друга две независимые молекулы CL-20

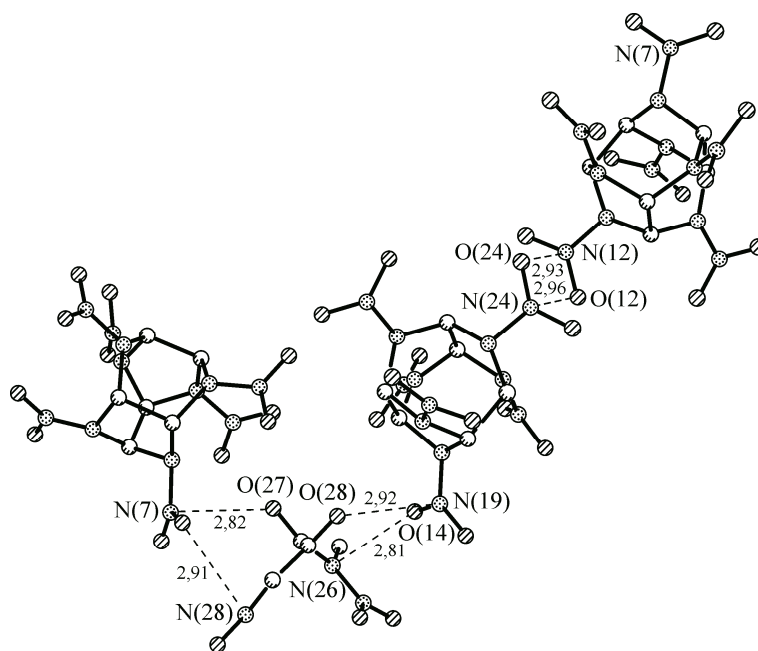


Рис. 4. Фрагмент цепочки CL-20-MNO

лекуле в пределах 2σ одинаковы, имеют обычные для соответствующих атомов значения и комментариев не требуют.

Ранее, на примере исследования структур БМК CL-20 с ТНТ [7, 8], DNP [12], нами было показано, что наряду с ван-дер-ваальсовыми силами существенную роль в структурообразовании кристаллов полинитроаминных соединений играют взаимодействия между атомами кислорода и азота нитрогрупп $\text{ON}=\text{O}\cdots\text{NO}_2$ соседних молекул. В данной структуре также имеются аналогичные контакты. На рис. 4 изображены три кристаллографически независимые молекулы, составляющие кристалл с указанием наиболее коротких межмолекулярных контактов типа $\text{ON}=\text{O}\cdots\text{NO}_2$, образующих бесконечную зигзагообразную цепочку. В контактах между атомами кислорода нитрогрупп и атомами азота нитрогрупп участвуют как нитрогруппы молекул CL-20, так и молекул MNO. Эти расстояния находятся в пределах 2,82—2,96 Å, что заметно длиннее аналогичных контактов в кристаллах БМК CL-20 с DNP [12] (2,691—2,714 Å) и одного порядка в БМК с ТНТ [7, 8], где они находятся в пределах 2,793—2,827 Å. Такой порядок значений контактов свидетельствует, по нашему мнению, о достаточно сильном взаимодействии между атомами кислорода и π -системой нитрогруппы.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Термическая стабильность MNO и БМК была исследована методом ДСК. Полученные результаты показали, что стабильность БМК незначительно ниже индивидуального CL-20, но выше индивидуального MNO. Особенность термической стойкости БМК обусловлена низкой температурой плавления MNO (125 °С). После плавления начинается разложение данного компонента, которое заканчивается при 185 °С. В БМК температура плавления MNO сдвигается до 167 °С и с этого момента начинается его разложение. Разложение MNO заканчивается при 184 °С. Разложение CL начинается при 223 °С и завершается при 242 °С. Таким образом, каждое из соединений разлагается независимо друг от друга. Это очень редкий случай такого разложения БМК. Он возможен только в том случае, если CL не растворяется в расплаве MNO.

Из термограммы разложения индивидуального MNO, представленной на рис. 5, видно, что вещество начинает плавиться при 122 °С (см. рис. 5, б, эндотермический сигнал) и полностью переходит в расплав при 125 °С. После плавления начинается разложение вещества (см. рис. 5, а,

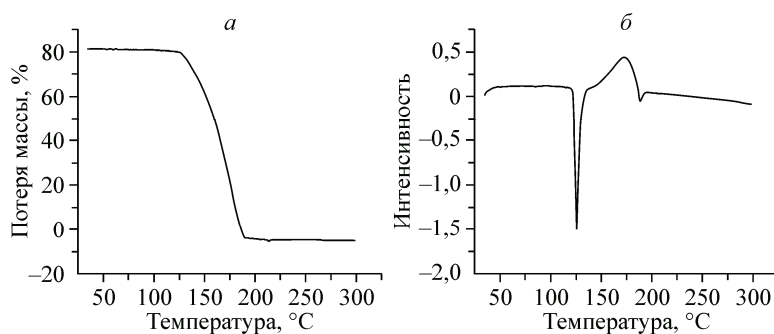


Рис. 5. Термограммы разложения MNO

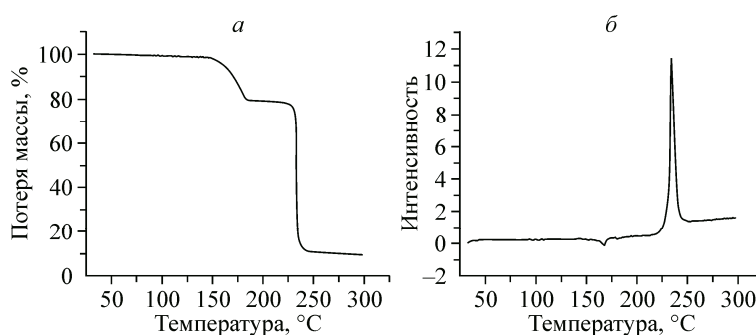


Рис. 6. Термограммы разложения БМК (CL-20+MNO)

потеря массы вещества), которое полностью завершается при температуре 187 °С, о чем свидетельствует экзотермический эффект (см. рис. 5, б).

Иная картина наблюдается при разложении БМК. Из рис. 6, а видно, что потеря массы начинается при 150 °С, и при 183 °С теряется около 20% от массы навески, что отвечает 100 % разложению MNO. Разложение CL-20 начинается при 224 °С и заканчивается при 244 °С. Из рис. 6, б видно, что максимум эндотермического эффекта (плавление MNO) с 125 °С смещен к 160 °С.

Таким образом, можно констатировать, что образование БМК приводит к существенному повышению термической стабильности наименее термически стабильного из компонентов (MNO).

Известно, что энтальпия образования ΔH_f одинаково влияет и на температуру горения T_c , и на величину единичного импульса I_{sp} . В этой связи нами была оценена энтальпия образования БМК (CL-20+MNO). В таблице приведены экспериментальные значения теплоты образования MNO, БМК и механической смеси (CL-20+MNO). Из таблицы следует, что энтальпия образования, состоящего из смеси CL-20+MNO в мольном соотношении 2:1, практически равна сумме энтальпий образования CL-20 и MNO в том же соотношении.

Таким образом, нами получен новый БМК, поведение которого в определенном смысле уникально. С одной стороны, кристаллографические данные свидетельствуют об индивидуальном, целостном характере этого соединения, а с другой — термический распад его связан с по-

Экспериментальные значения теплоты образования

Соединение	ρ , г/см ³	M_v	ΔH_f сгор., ккал/кг	ΔH_f образ., ккал/кг	ΔH_f БМК, ккал/моль
MNO	1,52	206	2422	-399,6	-82
CL-20+MNO (2:1)	1,947	1082	2066,8	68,8	116,8
Механическая смесь			2075	116	125,5

следовательным распадом составляющих его компонентов. Такой характер термического разложения БМК (CL-20 и MNO), несомненно, требует более детального изучения в части идентификации продуктов, образующихся в ходе термического воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 7. – С. 1372.
2. Yu-Xiang Ou, Hui-Ping Jia, Bo-Ren Chen et al. // Chin. J. Org. Chem. – 1999. – **19**. – P. 500.
3. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 743.
4. Changyan Guo, Haobin Zhang, Xiaochuan Wang et al. // J. Mol. Struct. – 2013. – **1048**. – P. 267.
5. Millar D.I.A., Maynard-Casely H.E., Allan D.R. et al. // CrystEngComm. – 2012. – **14**, N 10. – P. 3742.
6. Urbelis J.H., Young V.G., Swift J.A. // CrystEngComm. – 2015. – **17**. – P. 1564.
7. Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – **50**. – P. 8960.
8. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 6. – С. 1354.
9. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **9**. – P. 4311.
10. Zongwei Yang, Hongzhen Li, Xioqing Zhou et al. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **11**. – P. 5155.
11. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 316.
12. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 2. – С. 366.
13. Agilent. CrysAlis PRO version 171.35.19, Agilent Technologies UK Ltd, Yarton, Oxfordshire, England, 2011.
14. Altomare A., Cascarno G., Giacovazzo C., Gualardi A. // J. Appl. Cryst. – 1993. – **26**. – P. 343.
15. Sheldrick G.M. SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis. – University of Gottingen, Germany, 1998.