

УДК 541.427.6:548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ 1,7-ДИФТОР-1,1,3,5,7,7-ГЕКСАНИТРО-3,5-ДИАЗАГЕПТАНА**З.Г. Алиев, А.Г. Корепин, Т.К. Гончаров, В.А. Гаранин, С.М. Алдошин***Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия*

E-mail: aliev@icp.ac.ru

Статья поступила 7 ноября 2014 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование 1,7-дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептана. Определена чувствительность к механическим воздействиям, а также совокупность расчетных и экспериментальных значений взрывчатых характеристик.

DOI: 10.15372/JSC20150718

Ключевые слова: С-фторсодержащие взрывчатые вещества, 1,7-дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептан, рентгеноструктурный анализ, чувствительность к механическим воздействиям, взрывчатые свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из подходов к созданию новых энергетических материалов (взрывчатых веществ и компонентов ТРТ), обладающих сбалансированными свойствами в отношении требований по эффективности действия, с одной стороны, и требований безопасности при эксплуатации — с другой, является развивающийся в последние годы метод сокристаллизации [1—3]. По этому методу могут быть получены бимолекулярные кристаллы (БМК), сочетающие в одной кристаллической решетке два различных соединения. Полученный гибридный материал может обладать свойствами, более сбалансированными, чем свойства каждого отдельного компонента.

Наиболее остро выступает задача получения таких энергетических материалов, которые обладали бы одновременно высоким теплосодержанием и приемлемой чувствительностью к механическим воздействиям. В последние годы внимание многих исследователей направлено на получение БМК с одним из мощных энергоемких соединений — 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитаном (CL-20) [4—7]. На наш взгляд, определенный интерес в этом отношении может представить использование в качестве компонентов сокристаллизатов с CL-20 веществ известного ряда — фтординитроалкилпроизводных вторичных N-нитроаминов. Несмотря на характерные для С-фторсодержащих веществ отрицательные энтальпии образования, в названном ряду нитраминов могут быть вещества с относительно высокой теплотой взрывчатого превращения, что показано ниже на примере исследуемого соединения. Важным достоинством представителей С-фторсодержащих взрывчатых веществ (ВВ) является пониженная чувствительность к механическим воздействиям [8].

Одним из наиболее перспективных соединений в названном ряду является 1,7-дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептан (**5**), обладающий привлекательным сочетанием значений таких характеристик, как плотность, теплота взрывчатого превращения, температура плавления — 1,89 г/см³, 5730 кДж/кг (расч.), 161—162 °С [9] соответственно. Однако наши попытки получить БМК CL-20 с соединением **5** пока не увенчались успехом.

В данной работе мы приводим результаты исследования кристаллической структуры соединения **5** методом рентгеноструктурного анализа и его чувствительности к механическим воздействиям. Поскольку описание синтеза соединения **5** в работе [9] отсутствует, выполнен этот пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходный гексагидро-*s*-триазин (**4**) получали по методике [10].

1,7-Дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептан (5) и ацетат 4-фтор-2,4,4-тринитро-2-азабутанола (6). К свежеприготовленной смеси 50 мл уксусного ангидрида, 21 мл 98%-ой азотной кислоты и 2 мл 94%-ой серной кислоты при охлаждении до $-30 \dots -25$ °C и перемешивании присыпали 16,5 г **4** в течение двух минут. Реакционную массу перемешивали 30 мин при -30 °C и 5,5 ч при 20 °C и выливали на мелкоколотый лед. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Вещество растворяли в смеси 50 мл CCl_4 , 25 мл CHCl_3 и 2,5 мл Pr^iOH при нагревании до 35 °C. Нерастворившийся **5** отфильтровывали и перекристаллизовывали из дихлорэтана. Получали 2,58—3,00 г (19—22 %), $T_{\text{пл}}$ 161—162 °C. Найдено, %: C 15,0, H 1,9, F 9,7, N 28,0. $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_8\text{O}_{12}$. Вычислено, %: C 14,70, H 1,47, F 9,31, N 27,4. Органический фильтрат, из которого был выделен **5**, выдерживали при $0 \dots -5$ °C несколько часов, выпавшие кристаллы **6** отфильтровывали. Выход 14,0—14,8 г (52—54 %), $T_{\text{пл}}$ 44—45 °C. Найдено, %: C 21,9, H 2,8, F 6,8, N 20,6. $\text{C}_5\text{H}_7\text{FN}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: C 22,22, H 2,59, F 7,04, N 20,74.

Рентгеноструктурный анализ. Бесцветные хорошо ограненные кристаллы **5** принадлежат к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные соединения при 150 К: пр. группа $P2_1/c$, $a = 11,5840(4)$, $b = 5,9488(2)$, $c = 20,3416(7)$ Å, $\beta = 93,603(3)^\circ$, $V = 1398,98(9)$ Å³, $M = 408,18$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,938$ г/см³. При 300 К параметры имеют следующие значения: $a = 11,6742(13)$, $b = 6,0088(6)$, $c = 20,525(3)$ Å, $\beta = 93,35(1)^\circ$, $V = 1437,3(3)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1,886$ г/см³.

Эксперимент проводили на CCD дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England) с кристалла размером 0,25×0,20×0,16 мм. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO (Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England) при температуре 150(1) К. Всего измерено 5214 отражений, из которых 2790 независимых ($R(\text{int}) = 0,0203$). Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0,203$ мм⁻¹). Структура решена прямым методом по программе SIR-92 [11] 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 [12] завершено при $R1 = 0,0387$, $wR2 = 0,0772$ по 2092 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R1 = 0,0592$, $wR2 = 0,0839$ по всем 2790 отражениям. GOOF = 1,044. Число уточняемых параметров 268. Максимальная электронная плотность в разностном синтезе электронной плотности равна 0,408 е/Å³. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 984526, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Определение чувствительности к механическим воздействиям. Испытания на чувствительность к удару. Испытания проводились на копрах К-44-II (приборы 1 и 2) согласно "ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару".

На приборе 1 проведено 25 опытов. Из 25 опытов не зарегистрирован ни один взрыв.

На приборе 2 также проведено 25 опытов, при этом зарегистрировано 14 взрывов (табл. 2).

Испытания на чувствительность к трению. Испытания проводились на приборе К-44-III согласно "ГОСТ Р 50835-95. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге".

Проведены многочисленные опыты. Результаты представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основу получения 1,7-дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептана (**5**) была положена реакция нитролиза N-замещенных гексагидро-s-триазинов, описанная, в частности, в сообщении [13] (схема 1). Преобладающим продуктом реакции является ацетат **3**, тогда как метилендинитрамин **2** образуется с пониженным выходом.

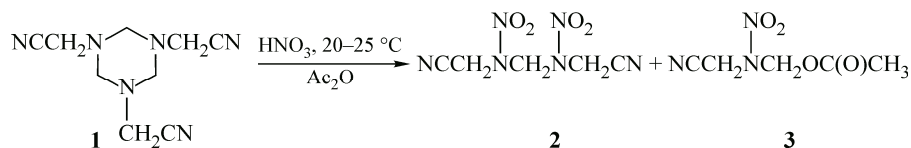


Схема 1

Авторы [13] показали, что существенное влияние на соотношение выходов продуктов **2** и **3** оказывает кислотность реакционной среды. Повышение кислотности (добавлением серной кислоты) приводит к увеличению соотношения выходов **2** и **3** в пользу последнего, а понижение кислотности (добавлением уксусной кислоты) действует противоположным образом.

Исследование реакции нитролиза *трис*-N,N',N''-(2-фтор-2,2-динитроэтил)гексагидро-s-триазина **4**, по которой удалось получить **5** (схема 2), показало, что на выходы метилендинитрамина **5** и ацетата **6** оказывает влияние не только кислотность среды, но и, в меньшей степени, температура реакционной массы, при которой проводится начальная часть выдержки. Так, проведение реакции в смеси HNO₃—Ac₂O при температуре около 20 °C приводит к образованию только ацетата **6** (с выходом до 55 %). Использование добавки серной кислоты при сохранении других условий приводит, как и в работе [13], к повышению выхода ацетата **6** (до 75 %), а также к образованию метилендинитрамина **5** (до 4 %). Примерно такой же результат достигается только понижением температуры реакционной массы в первую часть выдержки до -30 °C. Одновременное использование этих приемов (добавка серной кислоты и понижение температуры начала выдержки) дало возможность получить **5** с ощутимым выходом (до 22 %).

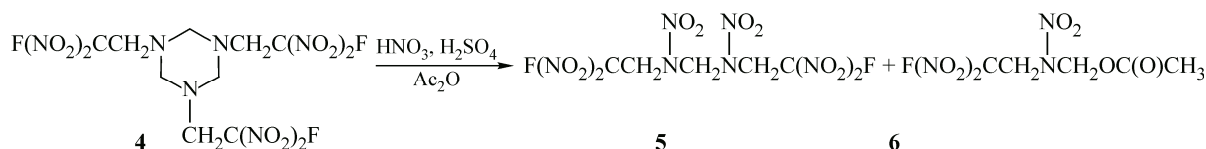
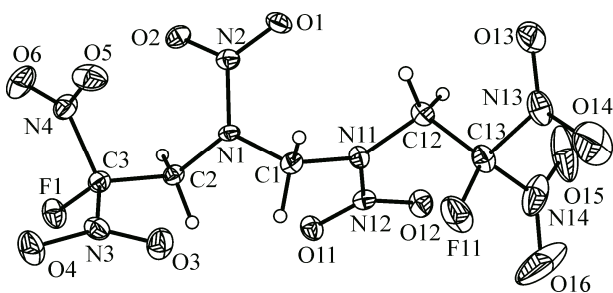


Схема 2

На рис. 1 показан общий вид молекулы **5**.

Собственная симметрия молекулы **5** существенно нарушена разворотами динитроформильных групп по связям C—C. Торсионные углы F1C3C2N1 и F11C13C12N11 равны 172,4(2) и -34,1(2)° соответственно. Несмотря на различие во внутримолекулярных контактах вследствие нарушения симметрии *C*₂, длины связей в обеих половинах молекулы в пределах погрешностей определения практически одинаковы (табл. 1). Все связи имеют обычные для соответствующих атомов значения и комментариев не требуют. Можно лишь отметить, что связь N(12)—O(12) 1,234(2) Å наиболее длинная из всех связей N—O. Возможно, это связано с внутримолекулярным контактом O12...N14 2,735 Å (самый короткий из контактов подобного типа). Линия контакта O12...N14 ортогональна плоскости нитрогруппы N14, а угол N12—O12...N14 составляет 111,3(2)°.

Рис. 1. Строение молекулы **5** в кристалле

Т а б л и ц а 1
Длины связей (Å) в молекуле 5

F(1)—C(3)	1,321(2)	N(1)—N(2)	1,369(2)
O(1)—N(2)	1,231(2)	N(1)—C(2)	1,443(2)
O(2)—N(2)	1,228(2)	N(1)—C(1)	1,455(2)
O(3)—N(3)	1,218(2)	N(3)—C(3)	1,540(2)
O(4)—N(3)	1,215(2)	N(4)—C(3)	1,528(2)
O(5)—N(4)	1,225(2)	C(2)—C(3)	1,532(2)
O(6)—N(4)	1,207(2)		
F(11)—C(13)	1,329(2)	N(11)—N(12)	1,367(2)
O(11)—N(12)	1,224(2)	N(11)—C(12)	1,445(2)
O(12)—N(12)	1,234(2)	N(11)—C(11)	1,454(2)
O(13)—N(1)	1,214(2)	N(13)—C(13)	1,534(2)
O(14)—N(13)	1,213(2)	N(14)—C(13)	1,530(3)
O(15)—N(14)	1,205(3)	C(12)—C(13)	1,518(3)
O(16)—N(14)	1,217(3)		

Для нитраминных соединений характерны укороченные межмолекулярные расстояния около 2,8 Å между атомами кислорода нитрогрупп и атомами азота нитрогрупп соседней молекулы или π-системой сопряженных колец [4]. В кристалле данного соединения такие межмолекулярные взаимодействия выражены слабее. На рис. 2 показана проекция кристаллической структуры вдоль направления *b* ячейки.

Данные по определению чувствительности к механическим воздействиям соединения 5 вместе с другими взрывчатыми характеристиками приведены в табл. 2 в сопоставлении с данными для октогена и гексогена. Чувствительность соединения 5 к удару (прибор 1) существенно ниже чувствительности гексогена и октогена и даже несколько ниже таковой для тротила (6 % [18]). Чувствительность к трению сравнима с чувствительностью гексогена и существенно ниже, чем у октогена. Уступая октогену по скорости детонации, соединение 5 превосходит его по теплоте взрывчатого превращения (за счет лучшего состава продуктов взрыва).

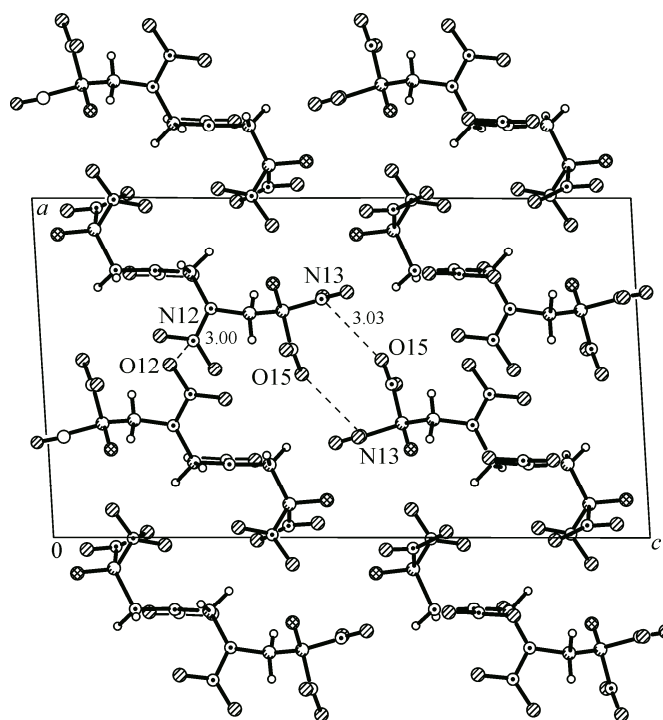


Рис. 2. Проекция кристаллической упаковки вдоль направления *b* ячейки.

Короткие контакты O...N показаны штриховой линией

Т а б л и ц а 2

Взрывчатые характеристики соединений

Соединение	$T_{пл}$, °C	ρ , г/см ³	ΔH_f^0 , кДж/моль	КБ/α, %	$Q_{взр.}$ кДж/кг	<i>D</i> , м/сек	Чувствительность к механическим воздействиям		
							Чувствительность к удару, %		Чувствительность к трению, кг/см ²
							Пр. 1	Пр. 2	
Соединение 5	161—162 [9]	1,89 [9]	—495 [9]	0/100	5732 расч.	8710 ($\rho = 1,87$) расч.	0	56	2600
Октоген	279 [14]	1,902 [15]	19,8 [16]	—21,6/66,6	5707 [17]	9110 ($\rho = 1,89$) расч.	80 [18]	—	2000 [18]
Гексоген	205 [14]	1,806 [15]	12,6 [16]	—21,6/66,6	5782 [17]	8850 ($\rho = 1,80$) расч.	72 [18]	—	2700 [18]

ВЫВОДЫ

1. Изучена кристаллическая структура соединения 1,7-дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептана.

2. Определена чувствительность к механическим воздействиям 1,7-дифтор-1,1,3,5,7,7-гексанитро-3,5-диазагептана, найдено, что его чувствительность к удару (прибор 1) ниже, чем у тротила, а чувствительность к трению сравнима с чувствительностью гексогена и существенно ниже, чем у октогена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Z., Li H., Zhou X., Zhang C., Huang H., Li J., Nie F. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**. – P. 5155 – 5158.
2. Millar D.I.A., Allan D.R., Cocer L.K., Cumming A.S., Henderson C.A., Lennie A.R., Mackay A.J., Maynard-Casely H.E., Muszkiewicz A., Oswald I.D.H., Pulham C.R. // New Trends in Research of Energetic Materials (Czech Republic). – 2011. – P. 297 – 303.
3. Vasileva A., Dashko D., Dushenok S., Kotomin A., Astrat'ev A., Aldoshin S., Goncharov T., Aliev Z. // New Trends in Research of Energetic Materials (Czech Republic). – 2014. – P. 434 – 443.
4. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Милехин Ю.М., Шишов Н.И., Астратьев А.А., Дашко Д.В., Васильева А.А., Степанов А.И. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 348.
5. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Милехин Ю.М., Плишкин Н.А., Шишов Н.И. // Изв. АН. – 2013. – № 6. – С. 1354 – 1360.
6. Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – **50**. – P. 8960.
7. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**. – P. 4311.
8. Kamlet M.J., Adolph H.G. Proc. 7th Symp. on Detonat., 1981. – **1**. – P. 60 – 67.
9. Кустова Л.В., Курпичев Е.П., Рубцов Ю.И., Авдонин В.В., Корепин А.Г., Еременко Л.Т. // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1981. – № 10. – С. 2232 – 2238.
10. Еременко Л.Т., Гафуров Р.Г., Корепин А.Г. // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1971. – С. 417.
11. Altómare A., Cascarno G., Giacovazzo S., Gualardi A. // J. Appl. Crystallogr. – 1993. – **26**. – P. 343.
12. Sheldrick G.M. SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis. – University of Gottingen, Germany, 1998. – P. 2332.
13. Denkstein J., Kadeřábek V. // Collect. Czech. Chem. Comm. – 1966. – **31**, N 7. – P. 2928.
14. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам, Ч.П. – М.: ВАИА, 1962.
15. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под редакцией Б.П. Жукова – М.: Янус-К, 2000.
16. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971.
17. Нестеренко Д.А., Гаранин В.А., Казаков А.И., Корепин А.Г., Романова Л.Б. // Хим. физика. – 2014. – **33**, № 10. – С. 46 – 57.
18. Справочник по взрывчатым веществам, порохам и пиротехническим составам (пироправка). Изд-е 4 (исправленное). – М., 2008; <http://piroforum.info/literatura/pirospravka>.