

УДК 547.235.5:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
1,2-БИС(МЕТИЛ-ОНН-АЗОКСИ-ОКСИ)ЭТАНА

З.Г. Алиев, И.Н. Зюзин, С.М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

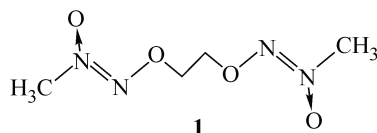
E-mail: aliev@icp.ac.ru; zuzin@icp.ac.ru

Статья поступила 6 июля 2015 г.

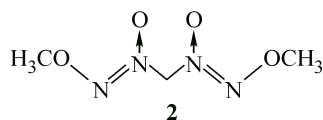
Исследована молекулярная и кристаллическая структура 1,2-бис(метил-ОНН-азокси-окси)этана. Его молекула имеет *gosh*-конформацию по связи С—С с торсионным углом 71,4°.

DOI: 10.15372/JSC20160419

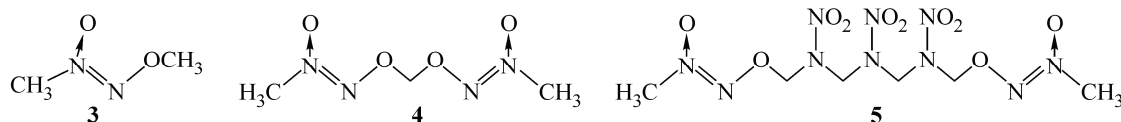
**Ключевые слова:** алкокси-NNO-азоксисоединения, алкил-ОНН-азокси-оксисоединения, 1,2-бис(метил-ОНН-азокси-окси)этан, (2*Z*,8*Z*)-4,7-диокса-2,3,8,9-тетраазадека-2,8-диен-2,9-диоксид, кристаллическая структура, *gosh*-конформация

В данной работе изучено строение 1,2-бис(метил-ОНН-азокси-окси)этана **1**.

Это соединение относится к классу алкокси-NNO-азоксисоединений (алкил-ОНН-азоксисоединений, N'-алкоксидазен-N-оксидов, O<sup>2</sup>-алкилдиазендиолатов) — перспективных компонентов энергетических материалов [ 1 ]. Строение алкокси-NNO-азоксисоединений изучено неплохо, особенно с учетом относительно небольшого числа известных представителей этого класса соединений. В КБСД найдено 28 структур, содержащих фрагмент (C)—N(O)=NO—(C). В шести структурах этот фрагмент включен в цикл, а в нециклических структурах он чаще всего входит в метокси- или этокси-NNO-азокси-группы (—N(O)=NOCH<sub>3</sub>, —N(O)=NOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), причем эти группы, как правило, сгруппированы в одну или две геминальные пары [ 1—6 ]. Объясняется это относительной доступностью бис(метокси-NNO-азокси)метана **2** и его гомологов, а также легкостью их модификации по центральному атому С [ 1 ].



Группы CH<sub>3</sub>N(O)=NO— в соединении **1** отличаются от группы —N(O)=NOCH<sub>3</sub> обратным положением фрагмента —N(O)=NO—. Строение соединений с группой CH<sub>3</sub>N(O)=NO— изучено в меньшей степени, описано только три структуры **3—5** [ 7—9 ].



Для компонентов энергетических материалов одна из важнейших характеристик — плотность. По этому показателю соединение **4** существенно превосходит свой структурный изомер **2** — 1,520 [ 8 ] и 1,40 г/см<sup>3</sup> [ 2 ] соответственно. Плотность соединения **1**, определенная методом флотации (1,40 г/см<sup>3</sup> [ 8 ]), оказалась существенно ниже ожидаемой. Так, смесь соединения **4** и полиэтилена высокой плотности ( $d = 0,97$  г/см<sup>3</sup>) в мольном соотношении 1:1 имеет тот же элементный состав, но существенно более высокую плотность (1,46 г/см<sup>3</sup>). Для того чтобы понять, почему плотность соединения **1** ниже ожидаемой, было необходимо определить его структуру.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1**, полученное по известной методике [ 8 ], дополнительно очищали флеш-хроматографией (силикагель Sapelko, 40—60 меш, элюент хлороформ—этилацетат, 1:1 по объему) и перекристаллизацией из *t*-BuOMe,  $T_{\text{пл}}$  92,7—93,2 °C (91—92,5 °C [ 8 ]). Монокристаллы получали медленным охлаждением раствора соединения **1** в изопропанол. Бесцветные хорошо ограненные пластинчатые кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные соединения при 298(2) К:  $C_4H_{10}N_4O_4$ , пр. группа *Cc*,  $a = 19,267(4)$ ,  $b = 5,4964(11)$ ,  $c = 8,2903(17)$  Å,  $\beta = 102,90(3)^\circ$ ,  $V = 855,8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $M = 178,16$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 1,383$  г/см<sup>3</sup>. 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 (CrysAlis PRO, Agilent Technologies, Ярнтон, Оксфордшир, Великобритания) при комнатной температуре на молибденовом излучении.

Всего измерено 2949 отражений, из которых 1563 независимых [ $R_{\text{int}} = 0,0174$ ]. Структура решена прямым методом по программе SIR92 [ 10 ] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода объективно локализованы из разностных синтезов электронной плотности. Полноматричное анизотропное (для неводородных атомов) и изотропное для атомов H уточнение МНК по программе SHELXL-97 [ 11 ] завершено при  $R_1 = 0,0371$ ,  $wR_2 = 0,0704$  по 1563 отражениям с  $I \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0544$ ,  $wR_2 = 0,0704$  по всем 2949 отражениям, GOOF = 0,978. Число уточняемых параметров 148. Максимальная электронная плотность в разностном синтезе электронной плотности равна 0,131 е/Å<sup>3</sup>. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 1054766, откуда может быть свободно получен по запросу на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано строение молекулы **1**. Молекула в кристалле находится в общем положении и обладает собственной (некристаллографической) симметрией  $C_2$  (см. рис. 1). Об этом свидетельствуют близкие значения длин связей, валентных и торсионных углов в двух половинках молекулы (см. таблицу).

В молекуле **1** фрагменты CN(O)=NO имеют *Z*-конфигурацию. Они практически плоские (отклонение торсионных углов от 0 или 180° не превышает 2°). Сравнение параметров молекулы **1** с литературными данными для молекул **2—5** (см. таблицу) показывает, что геомет-

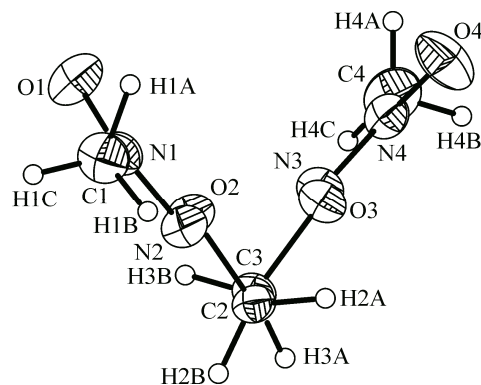


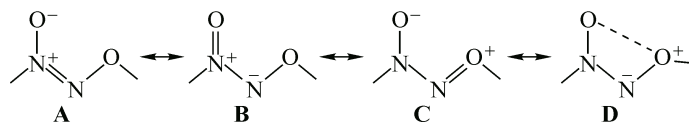
Рис. 1. Геометрия молекулы соединения **1**.  
Проекция вдоль связи C—C

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) группы C—N(→O)=NO—C соединения **1** в сравнении с литературными данными для соединений **2—5**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b> [2] *	<b>3</b> [7]	<b>4</b> [8] *	<b>5</b> [9] *
C—N	1,478(3), 1,476(3)	1,470	1,473	1,470	1,472
N=N	1,269(3), 1,265(3)	1,277	1,277	1,267	1,257
N→O	1,251(3), 1,245(3)	1,270	1,261	1,260	1,257
N—O	1,378(2), 1,370(2)	1,353	1,379	1,395	1,387
O—C	1,440(3), 1,446(3)	1,450	1,444	1,419	1,427
O···O	2,464(2), 2,465(3)	—	2,492	2,462	2,465
C—N→O	118,6(2), 119,1(3)	119,0	119,0	118,7	118,5
C—N=N	114,9(2), 114,8(3)	113,5	114,6	114,6	115,0
O←N=N	126,46(19), 126,0(2)	127,0	126,4	126,2	126,5
N=N—O	108,28(16), 109,21(17)	108—109	109,0	108,1	108,9
N—O—C	107,50(16), 107,61(16)	108—109	107,1	108,4	108,2

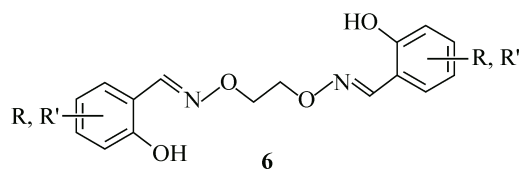
\* Усредненные значения.

рия группы (C)N(O)=NO(C) консервативна и мало зависит от окружения. Особенно близки геометрические параметры в молекулах **1** и **3**. Это вполне закономерно, поскольку молекула **1** состоит формально из двух молекул **3**, соединенных по CH<sub>3</sub>O-группам. Промежуточные значения длин связей в группе N(O)=NO можно объяснить сильным *p*—*π* сопряжением в шестизлектронной *π*-системе, которое может быть представлено набором четырех резонансных форм **A—D** [8].



В резонансной форме **D** связь O···O обозначает перекрывание *π*-орбиталей без *σ*-связи. Такому перекрыванию способствуют укороченные контакты O···O (см. таблицу), которые существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов [12]. Отклонения торсионных углов NNOC от 180° в молекуле **1** более заметны (5,7 и 6,0°). Аналогичные отклонения наблюдаются и в молекуле **5** (5,9 и 8,7°). Такие отклонения не могут существенно помешать сопряжению, но свидетельствуют в пользу меньшего вклада резонансных форм **C** и **D** по сравнению с формами **A** и **B**.

Длина связи C—C (1,489(3) Å) заметно меньше по сравнению с алканами (1,54 Å), что характерно для фрагмента OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O. Так, в молекуле 18-краун-6 длина связей C—C равна 1,507 Å [13], а в молекулах оснований Шиффа **6** — 1,494—1,510 Å [14].



Молекула **1** имеет *gash*-конформацию по связи C—C с торсионным углом O(2)C(2)C(3)O(3) 71,4(3)°. Это значение существенно превышает идеализированное 60° и, по-видимому, определяется стерическими причинами — внутримолекулярным контактом O2···O3 (2,839 Å), что сопоставимо с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом атома кислорода [12]. Именно с *gash*-

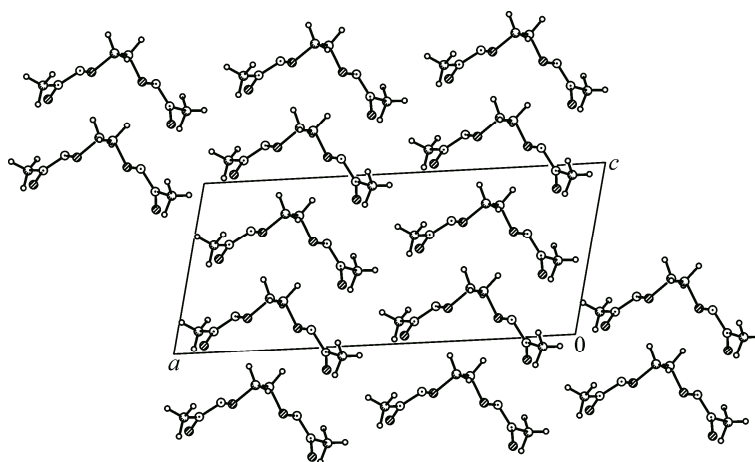


Рис. 2. Упаковка кристалла соединения **1**.  
Проекция вдоль оси *b*

конформацией молекулы, вероятно, связана относительно низкая плотность соединения **1** ( $1,383 \text{ г/см}^3$ ). Для практически плоских молекул **1** с гипотетической *анти*-конформацией по связи С—С можно было бы ожидать более плотной упаковки в кристалле. На рис. 2 показана проекция упаковки кристалла вдоль оси моноклинности. Трансляционно связанные молекулы вдоль оси *b* ячейки образуют стопки, которые образуют слои, размноженные плоскостью скользящего отражения.

Слои связаны между собой слабыми водородными связями O1...C4  $3,312 \text{ \AA}$ , O1...H4В  $2,45(4) \text{ \AA}$ , угол O1H4BC4  $155,2^\circ$ . Иных укороченных межмолекулярных контактов в кристалле не найдено.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Фундаментальные основы прорывных технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 3. – С. 619.
2. Черепинский-Малов В.Д., Марченко Г.А., Мухаметзянов А.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 4. – С. 954.
3. Атовмян Л.О., Головина Н.И., Зюзин И.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 6. – С. 1309.
4. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В. // Журн. орган. химии. – 2010. – **46**, № 7. – С. 1086.
5. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. – № 10. – С. 1875.
6. Zuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // J. Heterocyclic Chem. – 2012. – **49**, N 6. – P. 561.
7. Марченко Г.А., Чертанова Л.Ф., Антипин М.Ю. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **294**, № 5. – С. 1169.
8. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1997. – № 8. – С. 1486.
9. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С., и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С. 726.
10. Altomare A., Cascarno G., Giacovazzo S., Gualardi A. // J. Appl. Cryst. – 1993. – **26**, N 3. – P. 343.
11. Sheldrich G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
12. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.
13. Dunitz J.D., Seiler P. // Acta Cryst. Section B. – 1974. – **30**, N 11. – P. 2739.
14. Akine S., Taniguchi T., Dong W. et al. // J. Org. Chem. – 2005. – **70**, N 5. – P. 1704.