

УДК 547.232:547.235.5:548.737

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
1,1-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)-3,3,3-ТРИНИТРОПРОПАНА**

И.Н. Зюзин, З.Г. Алиев, С.М. Алдошин

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: zuzin@icp.ac.ru

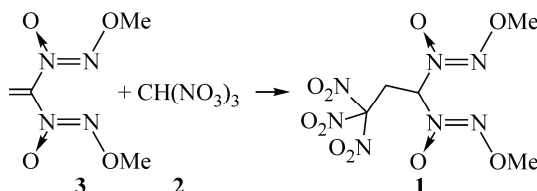
Статья поступила 28 декабря 2016 г.

Исследована кристаллическая структура 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3,3,3-тринитропропана.

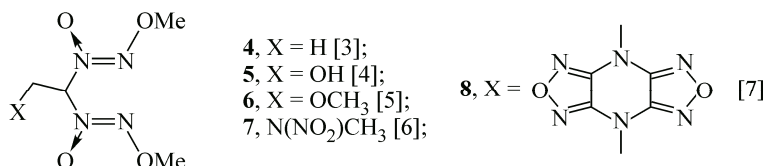
DOI: 10.15372/JSC20170417

Ключевые слова: алкокси-NNO-азоксисоединения, 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3,3,3-тринитропропан, (3*Z*,6*Z*)-5-(2,2,2-тринитроэтил)-2,8-диокса-3,4,6,7-тетраазано-3,6-диен-4,6-диоксид, тринитрометильная группа, кристаллическая структура.

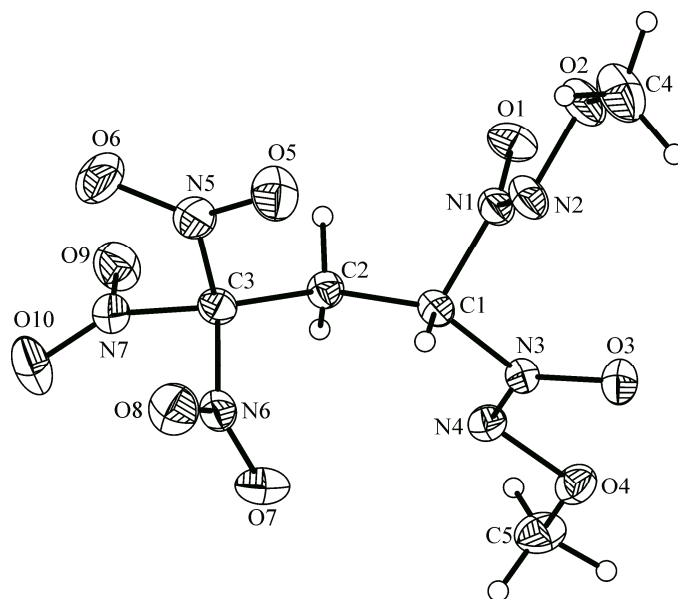
В данной работе изучено строение 1,1-бис(метокси-NNO-азокси)-3,3,3-тринитропропана **1**, полученного ранее присоединением нитроформа **2** к олефину **3** и предложенного в качестве компонента энергетических материалов [1].



В молекуле соединения **1** сочетаются разнотипные энергетические группы: тринитрометильная и две геминальные метокси-NNO-азокси. В литературе описано строение олефина **3** [2] и пяти соединений с 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильным фрагментом **4—8** [3—7], но для структуры **7** нет CIF-файла в CCDC.



С другой стороны, известно много структур соединений с тринитроэтильной группой [8—11] (приведено несколько недавних примеров). Однако в литературе нет структур с обеими группами в одной молекуле.

Рис. 1. Строение молекулы соединения **1**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы получали медленным испарением раствора соединения **1** [1] (200 мг) в смеси CH_2Cl_2 (0,5 мл) и *t*-BuOMe (1,5 мл). Бесцветные кристаллы имеют форму четырехгранных призм и принадлежат к моноклинной сингонии. Основные кристаллографические данные при 293(2) К: $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_{10}$, пр. группа $P2_1/c$, $a = 9,516(1)$, $b = 11,676(1)$, $c = 12,273(1)$ Å, $\beta = 106,61(1)^\circ$, $V = 1306,7(2)$ Å³, $M = 327,19$, $d_{\text{выч}} = 1,663$ г/см³, $Z = 4$. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном MoK_α -излучении ($2\theta \leq 50,0^\circ$ — 81 % обратного пространства). Всего измерено 2529 отражений, независимых 1854 [$R(\text{int}) = 0,025$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0,161$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [12] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода выявлены из разностного синтеза. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [13] завершено при $R1 = 0,0464$, $wR2 = 0,1214$ по 1366 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R1 = 0,0698$, $wR2 = 0,1142$ по всем отражениям (236 уточняемых параметров). Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности 0,219 Å⁻³. GOOF = 1,067. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 1058227, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

На рис. 1 изображено строение молекулы **1**. Молекулы **1** (см. рис. 1) располагаются в элементарной ячейке в общей позиции. Геометрия (C)N(O)=NO(C) группы стабильна и мало зависит от окружения [2—7, 14—18]. Это особенно наглядно при сравнении параметров молекулы **1** с другими соединениями, содержащими 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильный фрагмент (см. таблицу).

Во всех молекулах с 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильным фрагментом угол N—C(1)—N существенно меньше тетраэдрического ($109,5^\circ$) (см. таблицу). Наименьшее значение этого параметра наблюдается в молекуле **1** ($104,1^\circ$) и объясняется бóльшим объемом 2,2,2-тринитроэтильной группы по сравнению с другими монозаместителями у атома C(1).

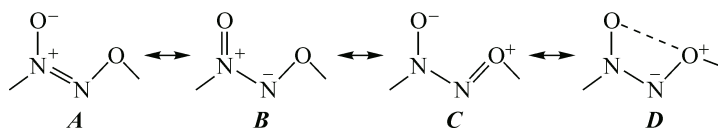
Оксидазеноксидные фрагменты C(1)N(1)O(1)N(2)O(2) (П-1) и C(1)N(3)O(3)N(4)O(4) (П-2) имеют Z конфигурацию. Они практически плоские (отклонение атомов от соответствующих

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) группы C—N(→O)=NO—C соединения **1** в сравнении с литературными данными для соединений **3—6** и **8**

Параметр	1	3 [2]*	4 [3]	5 [4]*	6 [5]*	8 [7]*
C—N	1,479(4), 1,507(4)	1,435	1,494	1,480	1,489	1,477
N=N	1,281(4), 1,272(4)	1,275	1,278	1,271	1,265	1,276
N→O	1,265(4), 1,259(4)	1,258	1,252	1,258	1,255	1,262
N—O	1,365(4), 1,369(3)	1,362	1,365	1,369	1,369	1,365
O—C	1,449(6), 1,441(5)	1,431	1,456	1,445	1,441	1,444
C—N→O	118,9(3), 116,0(3)	117,2	120,1	118,0	118,7	117,8
C—N=N	112,2(3), 116,3(3)	114,7	112,8	114,6	114,6	113,9
O←N=N	128,8(3), 127,6(3)	127,0	127,1	127,4	126,2	128,4
N=N—O	107,4(3), 107,8(3)	107,7	107,6	108,0	108,1	108,3
N—O—C	107,5(3), 108,7(3)	108,6	108,2	108,6	108,4	107,7
N—C(1)—N	104,1(2)	114,6	106,6	105,4	105,0	105,2

* Усредненные значения.

плоскостей не превышает 0,01 Å). Угол между плоскостями равен 91,0°. Атомы C(4) и C(5) групп OCH₃ немного отклонены от плоскостей П-1 и П-2 (0,035 и 0,067 Å), но это практически не влияет на вовлечение атомов O этих групп в *p*—*π*-сопряжение (резонансные формы *C* и *D*) [14, 18].



Показателем такого вовлечения служит длина связей N—OCH₃ (см. таблицу). Плоскости П-1 и П-2 развернуты относительно плоскости C(1)N(1)N(3) в разные стороны, причем углы разворота существенно отличаются (75,0 и 48,1°). Это, возможно, связано с отклонением объемной тринитрометильной группы от среднего положения в сторону N(1) на 12° (торсионные углы N(1)C(1)C(2)C(3) –109,1°, N(3)C(1)C(2)C(3) 133,3°). С другой стороны, также довольно объемная 2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этильная группа влияет на разворот каждой нитрогруппы относительно двух других нитрогрупп, несколько искажая характерный пропеллер тринитрометильной группы [9]. Разворот нитрогрупп может быть представлен тремя парами торсионных углов ONCN (7,4 и –104,4, 18,5 и –94,8, 29,8 и –82,2°), причем суммы углов в каждой паре дают практически одинаковые значения (111,8, 113,3 и 112,2°). Связи C—NO₂ (1,532—1,538 Å) существенно более длинные по сравнению с обычной связью C—N (1,47 Å). Это объясняется пространственными затруднениями в тринитрометильной группе и характерно для других соединений с таким фрагментом [8—11].

Плотность монокристалла соединения **1** (1,663 г/см³) оказалась существенно более высокой по сравнению с расчетной плотностью эквимольной смеси исходных соединений **2** и **3** (1,567 г/см³). Плотность соединения **3** (1,437 г/см³) взята из работы [2], а плотность соединений **2** при комнатной температуре (1,752 г/см³) получена пересчетом плотности монокристалла при 200 К (1,806 г/см³ [19]) с использованием данных по тепловому расширению кристалла тетрафенилкремния [20].

На рис. 2 показана проекция структуры вдоль оси моноклинности кристалла. Молекулы в кристалле связаны межмолекулярной водородной связью C1...O3 3,21 Å (O3...N1 2,30 Å),

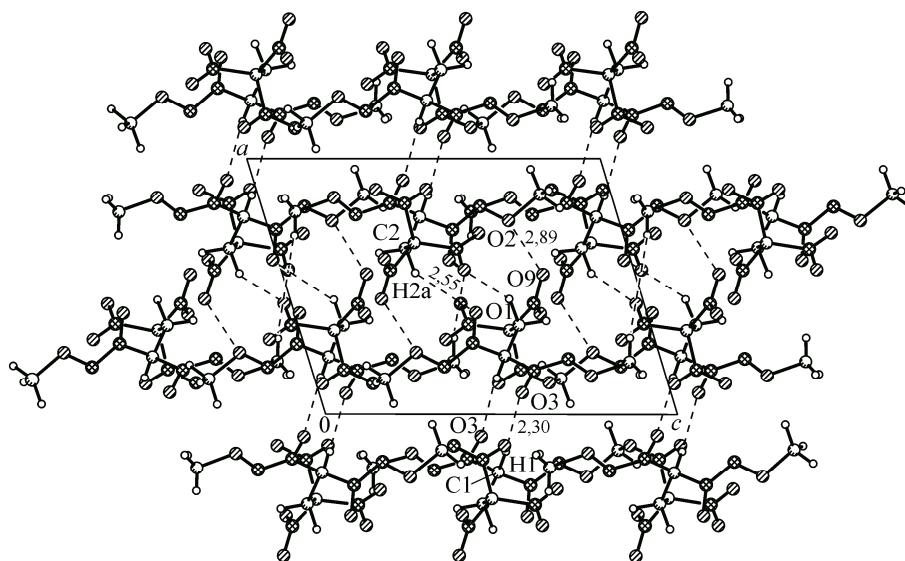


Рис. 2. Упаковка кристалла соединения **1** (проекция вдоль направления *b* ячейки)

образуя centrosymmetric димерный ассоциат. Димерные ассоциаты, размноженные плоскостью скользящего отражения *c*, образуют двойной centrosymmetric слой в направлении (100), которые связаны межмолекулярными водородными связями C2...O1 3,38 Å (O1...H2a 2,55 Å) в каркас.

Кроме указанных Н-связей, между centrosymmetric двойными слоями имеется контакт O2...O9 2,89 Å на пределе сумм ван-дер-ваальсовых радиусов.

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., Лемперт Д.Б. // Изв. АН. Сер. хим. – 2009. – № 10. – С. 2108.
2. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 3. – С. 619.
3. Атовмян Л.О., Головина Н.И., Зюзин И.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 6. – С. 1309.
4. Марченко Г.А., Газикашева А.А., Чертанова Л.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 2. – С. 297.
5. Марченко Г.А., Пунегова Л.Н., Чертанова Л.Ф. и др. // Журн. орган. химии. – 1990. – **26**, № 2. – С. 276.
6. Чертанова Л.Ф., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 5. – С. 1200.
7. Zyuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // J. Heterocyclic Chem. – 2012. – **49**, N 6. – P. 561.
8. Sheremetev A.B., Aleksandrova N.S., Palysaeva N.V. et al. // Chem. Eur. J. – 2013. – **19**, N 37. – P. 12446.
9. Klapötke T.M., Krumm B., Rest S.F., Sućeska M. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – **640**, N 1. – P. 84.
10. Chavez D., Klapötke T.M., Parrish D. et al. // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2014. – **39**, N 5. – P. 641.
11. Gao H., Shreeve J.M. // RSC Adv. – 2014. – **4**, N 47. – P. 24874.
12. Altomare A., Cascarno G., Giacovazzo C., Gualardi A. // J. Appl. Cryst. – 1993. – **26**, N 3. – P. 343.
13. Sheldrich G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
14. Зюзин И.Н., Нечитопоренко Г.Н., Головина Н.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1997. – № 8. – С. 1486.
15. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С. 726.
16. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В. // Журн. орган. химии. – 2010. – **46**, № 7. – С. 1086.
17. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Лемперт Д.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 10. – С. 1875.
18. Алиев З.Г., Зюзин И.Н., Алдошин С.М. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 4. – С. 798 – 801.
19. Schödel H., Dienelt R., Bock H. // Acta Crystallogr., Sect. C. – 1994. – **50**, N 11. – P. 1790.
20. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М: Наука, 1971.