

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 4,4''-ДИНИТРО-[3,3':4',3'']-ТРИС-[1,2,5]-ОКСАДИАЗОЛА

С.М. Алдошин¹, З.Г. Алиев¹, А.А. Астратъев³, Т.К. Гончаров¹,
Д.В. Дашко³, Ю.М. Милёхин², А.И. Степанов³, Н.И. Шишов²¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: aliev@icp.ac.ru

²Федеральный центр двойных технологий "Союз", Дзержинский³СКТБ "Технолог", Санкт-Петербург

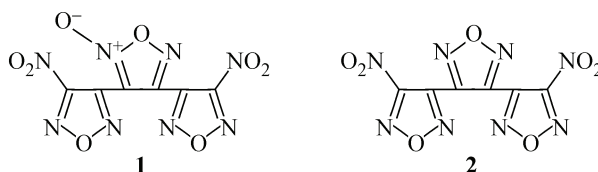
E-mail: stepanoff@pisem.net

Статья поступила 6 февраля 2012 г.

Исследована кристаллическая структура нового энергетического соединения 4,4''-динитро-[3,3':4',3'']-трис-[1,2,5]-оксадиазола.

Ключевые слова: оксадиазол, фуразан, кристаллическая структура.

Класс полициклических соединений в ряду 1,2,5-оксадиазол-2-оксида и 1,2,5-оксадиазола привлекают постоянный интерес исследователей в связи с многообразием возможных структур, их физико-химических характеристик, которые обеспечивают возможность применения их в ТРТ и в композициях взрывчатых веществ, а также тех синтетических возможностей, которые открывают соединения данного ряда. Так, недавно был описан 4,4''-динитро-[3,3':4',3'']-трис-[1,2,5]-оксадиазол-2-оксид (3,4-бис(нитрофуразано)-фуроксан, BNFF, DNTF (**1**)) [1]. Синтез ближайшего аналога BNFF, в котором фуроксановый цикл заменен на фуразановый, также представляет определенный интерес с практической и научной точек зрения.

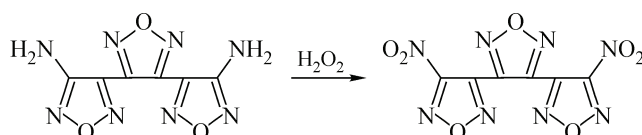


4,4''-Динитро-[3,3':4',3'']-трис-[1,2,5]-оксадиазол-2'-оксид (**2**), (НТФ) был получен окислением раствором пероксида водорода в серной кислоте [3,3':4',3'']-трис-[1,2,5]-оксадиазол-4,4''-диамина [2] аналогично методу, предложенному для синтеза 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана [3].

Бесцветные хорошо ограненные в виде призм кристаллы $C_6N_8O_7$ принадлежат к ромбической сингонии: $a = 7,149(1)$, $b = 9,801(2)$, $c = 15,283(3)$ Å, $V = 1070,8(4)$ Å³, $M = 296,14$, $d_{\text{выч}} = 1,837$ г/см³, $Z = 4$, пространственная группа $P2_12_12_1$. 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, $\theta_{\text{max}} = 24,99^\circ$ (99,6 % обратного пространства). Всего измерено 1544 отражений, из них 1398 независимых [$R(\text{int}) = 0,0309$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0,169$ мм⁻¹). Структура

определена прямым методом по программе SIR-92 [11] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Полноматричное анизотропное уточнение МНК по программе SHELXL-97 [12] завершено при $R_1 = 0,0280$, $wR_2 = 0,0779$ по 1307 отражениям с $I \geq 2\sigma_I$ и $R_1 = 0,0306$, $wR_2 = 0,0804$ по всем отражениям (191 уточняемый параметр); GOOF = 1,088. Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности $0,128 \text{ \AA}^3$.

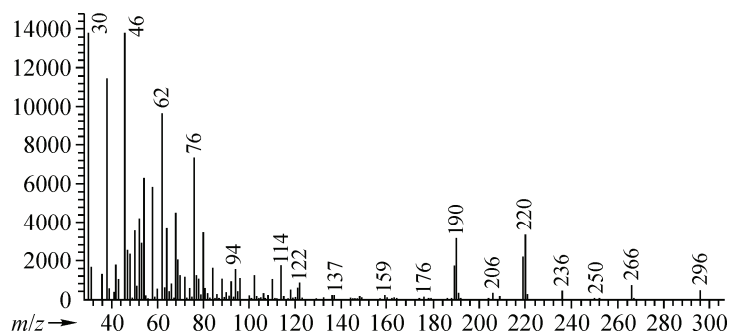
CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 830077, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.



В спектре ЯМР C^{13} (ацетон- d_6) наблюдаются три сигнала атомов углерода $\delta(\text{м.д.})$ 139,5 (C-3,4); 142,5 (C-2,5); 160,7 (C-1,6); (в отличие от спектра ЯМР C^{13} (ацетон- d_6) BNFF, имеющего 5 сигналов $\delta(\text{м.д.})$ 103,9 (C-3); 137,6 (C-4); 139,9 (C-2); 143,2 (C-5); 160,0, 160,2, 160,4 (C-1, C-6)). Сигналы атомов углерода, связанных с нитрогруппой, уширены и имеют пониженную интенсивность, обусловленную квадрупольным уширением на ядрах ^{14}N [3].

ИК спектр НТФ близок к ИК спектру BNFF [4]: $\nu, \text{см}^{-1}$, 1610, 1580, 1510, 1450, 1410 (скелетные колебания фуразанового кольца); 1520, 1310 (CNO₂); 820 (C—N). Основные отличия находятся в области 1500—1700 см^{-1} . Отсутствует интенсивная полоса поглощения 1650 см^{-1} (C=N → O), понижена интенсивность полосы 1520 см^{-1} .

В масс-спектре полученного продукта имеется малоинтенсивный пик молекулярного иона $C_6N_8O_4$, [M] = 296, 5 %; [M — 30], 6 %, (M — NO); 220, 25 %; 190, 23 %; 144, 14 %; 76, 53 %; 62, 70 %; 46, 100 %, NO₂; 30, 100 %, NO.



Рентгеноструктурным исследованием соединения **2** установлено, что в молекуле все длины связей имеют обычные для соответствующих атомов значения [5]. Общий вид молекулы изображен на рис. 1. Два нитрофуразановых фрагмента имеют трансoidalное расположение относительно центрального фуразанового цикла. Аналогичное строение имеет и молекула 3,4-бис(2-пиридил)-фуразана [6], имеющая собственную симметрию C_2 , где двойная ось симметрии проходит через атом кислорода и связь C—C фуразанового кольца, а также 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксан [7, 8] и другие производные фуроксана [9, 10]. Такое строение безусловно наиболее выгодно из стерических соображений. В молекуле **2** нитрофуразановые заместители по-разному развернуты относительно центрального цикла. Одно фуразановое кольцо (с атомом кислорода O(1)) образует с плоскостью центрального цикла двугранный угол $62,8(1)^\circ$, а второе (с атомом кислорода O(3))— $24,8(1)^\circ$. Торсионный угол C1C2C3C4 равен $64,9(3)^\circ$. Торсионный угол C3C4C5C6 равен $155,8(2)^\circ$ и при этом внутримолекулярный контакт N(4)...O(7) — $2,90 \text{ \AA}$ находится в пределах сумм ван-дер-ваальсовых радиусов. Нитрогруппа N3O5O6 развернута относительно плоскости пятичленного кольца, образуя двугранный угол $17,0(2)^\circ$. Аналогичный

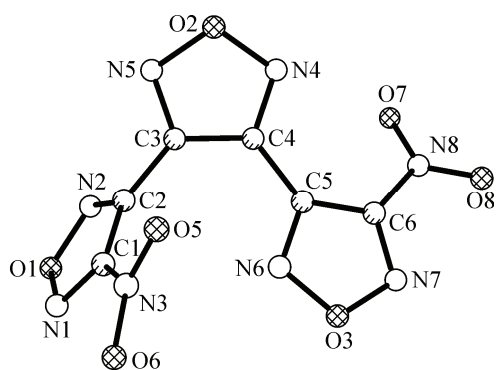


Рис. 1. Строение молекулы
3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана

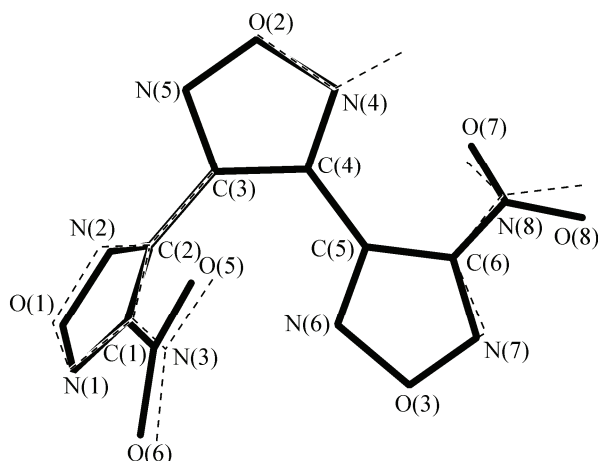


Рис. 2. Наложенные друг на друга молекулы **1** и **2**

разворот второй нитрогруппы составляет $22,8^\circ$. В целом строение молекулы **2** очень близко к строению 3,4-бис(3-динитрофуразан-4-ил)фуросана (**1**) [7, 8]. На рис. 2 изображены обе молекулы, наложенные друг на друга. Как видно, единственным отличием между двумя молекулами является больший угол разворота нитрогруппы N8O7O8 относительно пятичленного цикла соединения **1**, который равен $46,9^\circ$, что безусловно является следствием стерического взаимодействия между атомом кислорода при атоме азота N4 фуросанового цикла и кислородом O7 нитрогруппы.

Укороченных по сравнению с ван-дер-ваальсовыми межмолекулярных контактов в кристалле нет.

Кристаллы **1** и **2** изоструктурны, оба относятся к ромбической сингонии (пространственная группа $P2_12_12_1$) с близкими по объему элементарными ячейками: $a = 6,662(3)$, $b = 10,740(4)$, $c = 15,093(5)$ Å, $V = 1079,9$ Å³ (**1**) и $a = 7,149(1)$, $b = 9,801(2)$, $c = 15,283(3)$ Å, $V = 1070,8$ Å³ (**2**). Анализ кристаллической упаковки молекул **1** и **2** указывает на их полную идентичность. Более того, практически не изменились координаты атомов. При этом плотность кристаллов **1** ($1,92$ г/см³) существенно выше плотности кристаллов **2** — $1,837$ г/см³.

Таким образом, замена фуросанового цикла на фуразановый не повлияла ни на симметрию кристалла, ни на характер упаковки молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Feng-qi, Chen Pei, Hu Rong-zu, Luo Yang, Zhang Zhi-zhong, Zhou Yan-shui, Yang Xu-wu, Gao Yin, Gao Sheng-li, Shi Qi-zhen // J. Hazard. Mat. – 2004. – **A113**. – P. 67.
2. Lim C.H., Kim T.K., Kim K.H., Chung K.-H. // Bull. Korean. Chem. Soc. – 2010. – **31**(5). – P. 1400.
3. Махова Н.Н., Овчинников И.В., Хасанов Б.Н., Хмельницкий Л.И. // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1982. – № 3. – С. 646.
4. Zhong Huan Lin // Doctor of Science Thesis. – Inha University College School, February, 2010.
5. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen G., Taylor R.J. // Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1987. – N 12. – P. S1.
6. Na Liu, Ai-Ling Cheng, En-Qing Gao. // Acta Crystallogr., Sect. C., Crys. Struct. Commun. – 2007. – **C63**. – P. o93.
7. Sheremetev A.B., Ivanova E.A., Spiridonova N.P., Melnikova S.F., Tselinsky I.V., Antipin M.Yu., Suponitsky K.Yu. // J. Heterocycl. Chem. – 2005. – **42**. – P. 1237.
8. Yan-Shui Zhou, Zhi-Zhong Zhang, Jian-Kang Li, Xi-Ren Guan, Xin-Ping Huang, Cheng Zhou // Huozhayao Xuebao(Chin.) (Chin. J. Explosives Propellants). – 2005. – **28**. – P. 43-2.
9. Gasco A.M., Stilo A.D., Fruttero R., Sorba G., Gasco A., Sabatino P. // Liebigs Ann. – 1993. – P. 441.
10. Jun Wang, Hai-Shan Dong, Yi-Gang Huang, Jin-Shan Li. // Huaxue Xuebao (Chin), (Acta Chim. Sinica). – 2006. – **64**. – P. 158.
11. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., 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.