

УДК 536.45

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТИЛАМИН-ТРИЭТИЛЕНДИАМИН ТРИПЕРХЛОРАТА

П. Ма¹, Цз.-Ч. Цзян¹, Ш.-Г. Чжу²¹Нанкинский технологический университет, 210009 Нанкин, Китай, mapengcn@hotmail.com²Нанкинский научно-технологический университет, 210094 Нанкин, Китай

Испытания нового органо-неорганического энергетического материала — метиламин-триэтилендиамин триперхлората (МТ), синтезированного быстрым однореакторным методом, показали высокую скорость детонации этого материала и меньшую чувствительность по сравнению с контрольным энергетическим материалом — ТНТ. Рентгенодифракционным методом определена молекулярная и кристаллическая структура МТ. Вещество кристаллизуется в моноклинную систему (пространственная группа Pn) с размерами ячейки $a = 8.975(18)$, $b = 17.836(4)$, $c = 10.455(2)$ Å. Зонная структура и плотность состояний рассчитаны при помощи кода CASTEP. Зонная структура, плотность состояний и энергия Ферми рассчитаны из первых принципов в приближении сильной связи и обобщенного градиентного приближения. Результаты показали, что основной механизм сокристаллизации связан с образованием водородных связей Cl—O...H между —ClO₄ и —NH₂.

Ключевые слова: сокристаллический энергетический материал, кристаллическая структура, эффективность, расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

DOI 10.15372/FGV20170309

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы — это класс соединений, которые содержат значительную химическую энергию, заключенную в их структуре, и используются как в военных, так и в гражданских целях [1–4]. В последнее время предпринимается все больше попыток синтезировать новые виды энергетических материалов с большей энергией и меньшей чувствительностью [5, 6]. Однако найти соединения, обладающие одновременно высокой детонационной скоростью и низкой чувствительностью, непросто [7–9]. Технология сокристаллизации открывает новый путь к получению эффективных материалов с высокой плотностью энергии [10–12].

Сокристаллизация широко используется в фармацевтике, позволяя совмещать два и более компонента слабыми взаимодействиями без разрушения их химической структуры [13, 14]. Поэтому сокристаллизация применяется при синтезе энергетических материалов для изме-

нения их характеристик, таких как энергия и чувствительность [15, 16]. Используя эту методику, авторы работ [17–24] внесли значительный вклад в исследование синтеза энергетических соединений, получили различные сокристаллические энергетические материалы с превосходными характеристиками — высокой плотностью, высокой температурной устойчивостью и т. д.

До сегодняшнего дня почти все сокристаллические энергетические материалы были представлены органическими соединениями, такими как CL-20/октоген [20] и CL-20/ТНТ [25], благодаря легкому образованию водородных связей. Большинство из них синтезировано только в лабораторных условиях с небольшим выходом, что ограничивает их широкое применение. Вместе с тем синтез неорганического соединения протекает быстрее и дает больший выход. В нашей предыдущей работе было показано, что неорганические соли, полученные сокристаллизацией аминов и перхлоратов, характеризуются низкой чувствительностью и высокой энергетичностью [26, 27]. К тому же, они легко синтезируются из исходных материалов, стоимость которых невелика. Наличие водородных связей в соединениях на основе производных аминов и хлорной кислоты

© Ma P.¹, Jiang J.-Ch.¹, Zhu Sh.-G.², 2017.

¹Jiangsu Key Laboratory of Hazardous Chemicals Safety and Control, College of Safety Science and Engineering, Nanjing Tech University, 210009 Nanjing, China. ²School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 210094 Nanjing, China.

указывает на возможность образования сокристаллов.

Данная работа посвящена синтезу нового органо-неорганического сокристаллического энергетического материала — метиламин-триэтилендиамин триперхлората (МТ). Описана методика синтеза и проведен анализ кристаллической структуры. Для установления взаимосвязи между гидростатическим давлением и кристаллической структурой выполнены квантово-химические расчеты.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

МТ — это энергетический материал, который способен взрываться при определенных условиях, поэтому при работе с ним требуются соответствующие меры предосторожности. Обычно синтез сокристаллического энергетического материала можно разделить на два этапа: первый — получение лигандов (типа CL-20 и ТНТ), второй — сокристаллизация. В этой работе представлен новый одностадийный метод синтеза, который, можно сказать, является упрощенным двухстадийным методом: исходные вещества загружаются в реактор, а по завершении реакции образуется сокристалл.

Используемый в работе образец получен по следующей методике: 10 мл метиламина и 0.03 г триэтилендиамина загружали в стеклянный реактор, содержащий 50 мл дистиллированной воды. Содержимое реактора непрерывно механически перемешивалось. Затем в реактор по каплям добавляли 36 г хлорной кислоты, что сопровождалось сильной экзотермической реакцией и, соответственно, приводило к увеличению температуры содержимого. Первоначально мутный раствор становился прозрачным, а его температура быстро возрастала. Температуру раствора необходимо поддерживать не выше 70 °С, иначе он окрасится в желтый цвет и качество продукта ухудшится. Полученный раствор перемешивался в течение 30 мин. Затем в течение 1 ч он остывал естественным образом до комнатной температуры, пока не появлялся белый осадок. После этого содержимое реакционной колбы непрерывно перемешивали при комнатной температуре до тех пор, пока не образовывались белые кристаллы МТ. Кристаллы три раза промывали спиртом (50 мл) и высушивали при 60 °С. Оставшийся раствор собирали для последующего использования, чтобы выход составил

100 % [25]. Элементный анализ МТ проводили с помощью элементного анализатора Vario MICRO cube (Германия). Теоретический элементный состав образца следующий: 18.90 % С, 4.50 % Н, 23.96 % Cl, 9.43 % N и 43.19 % O, а согласно экспериментальным данным: 18.89 % С, 4.50 % Н, 23.97 % Cl, 9.42 % N и 43.20 % O .

1.1. Рентгеноструктурный анализ

Образец размерами 0.30 × 0.20 × 0.20 мм исследовался при температуре 293 (±2) К с использованием четырехкружного дифрактометра CAD4/PC, оборудованного графитовым монохроматором, с излучением MoK_{α} ($\lambda = 0.71074 \text{ \AA}$).

Данные получены в режиме $\omega/2\theta$ -сканирования с тремя стандартными отражениями, измерения проводили каждые 120 мин. Данные обрабатывали при помощи программы XCAD-4. Поглощение учитывалось методом ψ -сканирования. Структура была разрешена прямыми методами и уточнена методом полной матрицы наименьших квадратов на F2 с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов при помощи программы SHELXS97 [28]. Данные о положении атомов водорода получены с разных карт Фурье, при этом применялось изотропное уточнение. Подробная информация о кристаллографических данных и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.

1.2. Описание структуры

Асимметричная ячейка МТ, показанная на рис. 1, состоит из одного катиона метиламина, двух катионов триэтилендиамина и шести анионов перхлората. Органический катион и неорганический анион удерживаются вместе за счет водородных связей $N-H \cdots O$ (см. рис. 1 и табл. 2). Водородные связи могут образовывать межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, поэтому между кристаллами образуется зигзагообразная цепь, т. е. МТ является своего рода супрамолекулярной структурой. Межмолекулярная водородная связь образуется между метиламин-катионом и перхлорат-анионом, между триэтилендиамин-катионом и перхлорат-анионом. В частности, водород метиламина может образовывать три разные водородные связи, называемые связями тройного типа (рис. 2). Этот тип межмолекулярных и внутримолекулярных связей может

Таблица 1
 Параметры кристалла и результаты уточнения
 структуры исследуемого соединения

Эмпирическая формула	$C_{14}H_{40}Cl_6N_6O_{24}$
Молекулярная масса	889.22
Температура, К	293(2)
Длина волны, Å	0.71073
Кристаллическая структура	Моноклинная
Пространственная группа	Pn
a , Å	8.9750(18)
b , Å	17.836(4)
c , Å	10.455(2)
α , град	90.00
β , град	91.30(3)
γ , град	90.00
Объем, Å ³	1673.2(6)
Z	2
Размер кристалла, мм ³	0.30 × 0.20 × 0.20
Плотность (расчетная), мг/м ³	1.865
$F(000)$	920
Коэффициент поглощения	0.616
θ -диапазон сбора данных, град	1.14 ÷ 25.36
Точность приближения на F^2	1.007

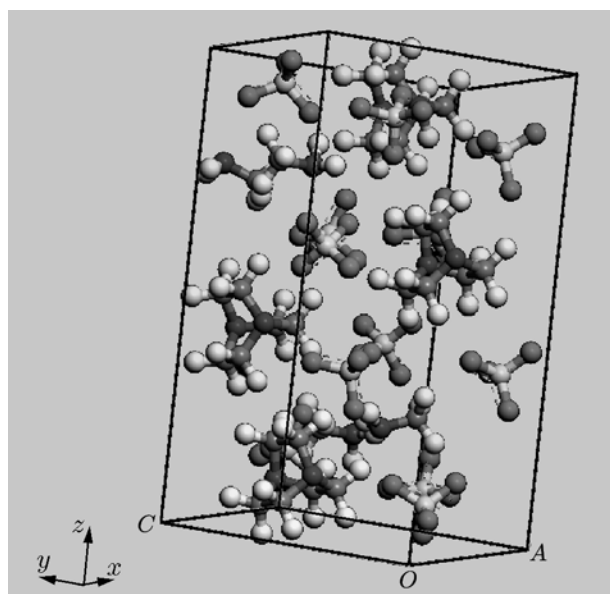


Рис. 1. Молекулярная ячейка МТ

Таблица 2
 Расстояния и углы
 межмолекулярных взаимодействий в МТ

Донор—Н...Акцептор	D—H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D—H...A, град
N(1)—H(1A)...O(3)	1.051	1.776	2.622	134.4
N(1)—H(1A)...O(8)	1.051	1.941	2.597	117.3
N(1)—H(1A)...O(18)	1.051	2.258	2.809	110.8
N(2)—H(2A)...O(2)	1.049	1.99	2.613	114.9
N(2)—H(2A)...O(7)	1.049	1.95	2.64	120.3
N(2)—H(2A)...O(20)	1.049	2.127	2.767	117

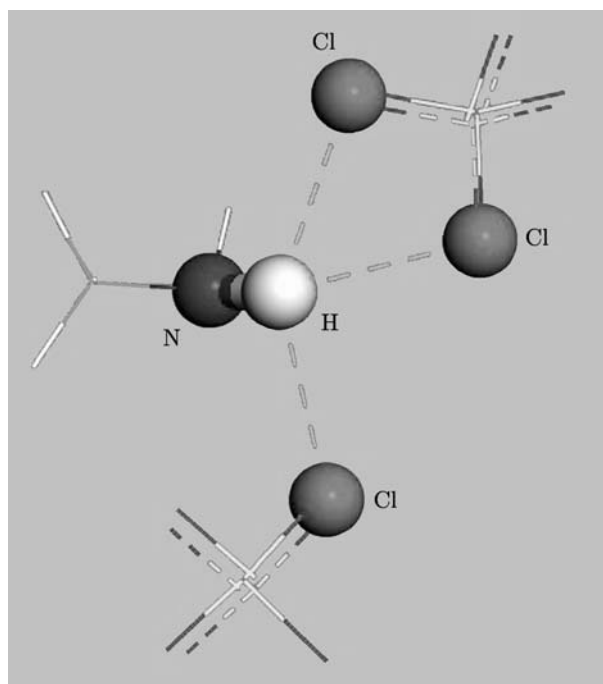


Рис. 2. Водородная связь троичного типа

в значительной степени стабилизировать кристаллическую решетку.

Расчеты выполнены с использованием кода CASTEP, реализованного в среде Materials Studio 4.4 [29]. Квантово-механический код построен на основе теории функционала плотности. Оптимизация геометрии проводилась с использованием метода Бройдена — Флетчера — Голдфраба — Шанно (BFGS) [30]. Наша предыдущая работа показала, что стандартные методы теории функционала плотности (DFT) такие, как обобщенное градиентное приближение (GGA) и латентное размещение Дирихле (LDA), подходят для такого ро-

Таблица 3
Сравнение параметров решетки в кристалле МТ

Метод	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
LDA	8.346	15.964	11.386	1 519.32
GGA	9.025	17.772	11.037	1 770.15
Эксперимент	8.975	17.836	10.455	1 673.19

да сокристаллов. Для того чтобы проверить точность методов LDA и GGA, мы сравнили результаты вычислений параметров решетки и объема ячейки с экспериментальными данными (табл. 3). Объем, полученный по методу LDA, меньше на 9 %, тогда как по методу GGA больше на 6 % экспериментальных данных. Кроме того, параметры решетки, рассчитанные методом GGA, оказались наиболее близкими к экспериментальным. В целом стандартный метод GGA хорошо воспроизводит структуру основного состояния и может быть использован для вычисления других свойств. OTF*-генерирование псевдопотенциалов выполнено в пакете CASTEP с граничной энергией плоской волны 650 эВ, что обеспечивало сходимость обоих параметров решетки и полных энергий (менее 5 мэВ в элементарной ячейке). Выбор зоны Бриллюэна был выполнен по схеме Монхоста — Пака с K -точечной сеткой $2 \times 3 \times 1$. Исходные координаты атомов взяты из заключительного рентгеновского цикла уточнения. Структуры оптимизированы (методом BFGS), что позволяет одновременно оптимизировать атомные координаты и векторы элементарной ячейки в рамках пространственной группы симметрии (критерии сходимости: максимальное изменение энергии системы $2 \cdot 10^{-5}$ эВ, максимальная среднеквадратическая сила 0.025 эВ/Å, максимальное среднеквадратическое напряжение 0.01 ГПа, максимальное среднеквадратическое смещение 0.002 Å).

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Тесты на чувствительность и скорость детонации

Чувствительность является ключевой характеристикой энергетических материалов, так как она тесно связана с безопасностью

*On-the-fly.

Таблица 4
Измеренные скорости детонации МТ, ТНТ и октогена

Вещество	ρ , г/см ³	D , м/с
МТ	1.204	6 356
	1.537	7 102
ТНТ	1.620	6 900
Октоген	1.890	9 110

транспортировки и применения. Чувствительность МТ к удару была измерена на копре Каста с падающим грузом массой 10 кг. Были проведены также испытания тэна и ТНТ, использовались навески массой 30 ± 0.05 мг. Получены следующие результаты: для МТ $H_{50} = 8.75$ см, что означает, что на указанной высоте вероятность детонации составляет 50 %, для тэна $H_{50} = 4.43$ см, для ТНТ — $H_{50} = 15.81$ см. Видно, что МТ является гораздо более безопасным материалом, чем тэн, но более чувствительным к удару, чем ТНТ. Таким образом, МТ может быть использован в качестве первичного и вторичного взрывчатого вещества.

Скорости детонации (D) МТ, октогена и ТНТ определялись на интеллектуальном десятизаточном приборе измерения скоростей детонации ZBS-10A100MHz при комнатной температуре (табл. 4). Скорость детонации является критически важным свойством, характеризующим энергетические материалы. На нее существенное влияние оказывает плотность: чем выше плотность энергетических материалов, тем выше скорость. Для измерения скорости детонации МТ использовались цилиндрические образцы (20 ± 0.05 г) диаметром 10.0 ± 0.1 мм. Для образцов МТ низкой плотности ($\rho = 1.204$ г/см³) зарегистрирована самая низкая скорость (6 356 м/с) по сравнению с другими материалами. При более высокой плотности образцов ($\rho = 1.537$ г/см³) скорость детонации МТ (7 102 м/с) оказалась выше, чем у ТНТ (6 900 м/с), но ниже, чем у октогена (9 110 м/с). Это можно объяснить меньшей плотностью сокристаллов МТ по сравнению с октогеном.

2.2. Термический анализ

Термическое разложение МТ исследовалось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), результаты приведены на рис. 3. На

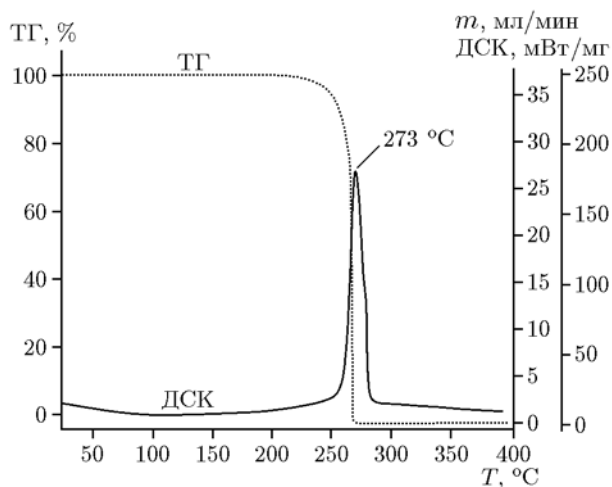


Рис. 3. ДСК- и ТГ-кривые образца МТ

ДСК-кривой МТ присутствует высокий экзотермический пик при $273\text{ }^{\circ}\text{C}$, что намного выше, чем у ТНТ ($210\text{ }^{\circ}\text{C}$) и CL-20 ($245 \div 249\text{ }^{\circ}\text{C}$) [31]. ТГ-кривая МТ показывает только одну стадию уменьшения массы — в интервале температуры $250 \div 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соответствует главным образом интенсивному термическому разложению МТ.

2.3. Зонная структура

Зонная структура играет важную роль в оптоэлектронном материале. Обменно-корреляционный потенциал задавался с использованием метода GGA на основе оптимизации геометрии, электрон-ионное взаимодействие было описано сгенерированным ультра-

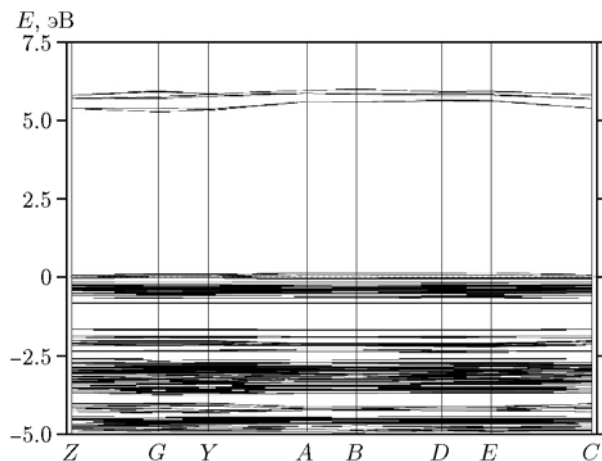


Рис. 4. Структура энергетических уровней МТ

мягким потенциалом. Рассчитанные зонная структура и плотность состояний показаны соответственно на рис. 4 и 5.

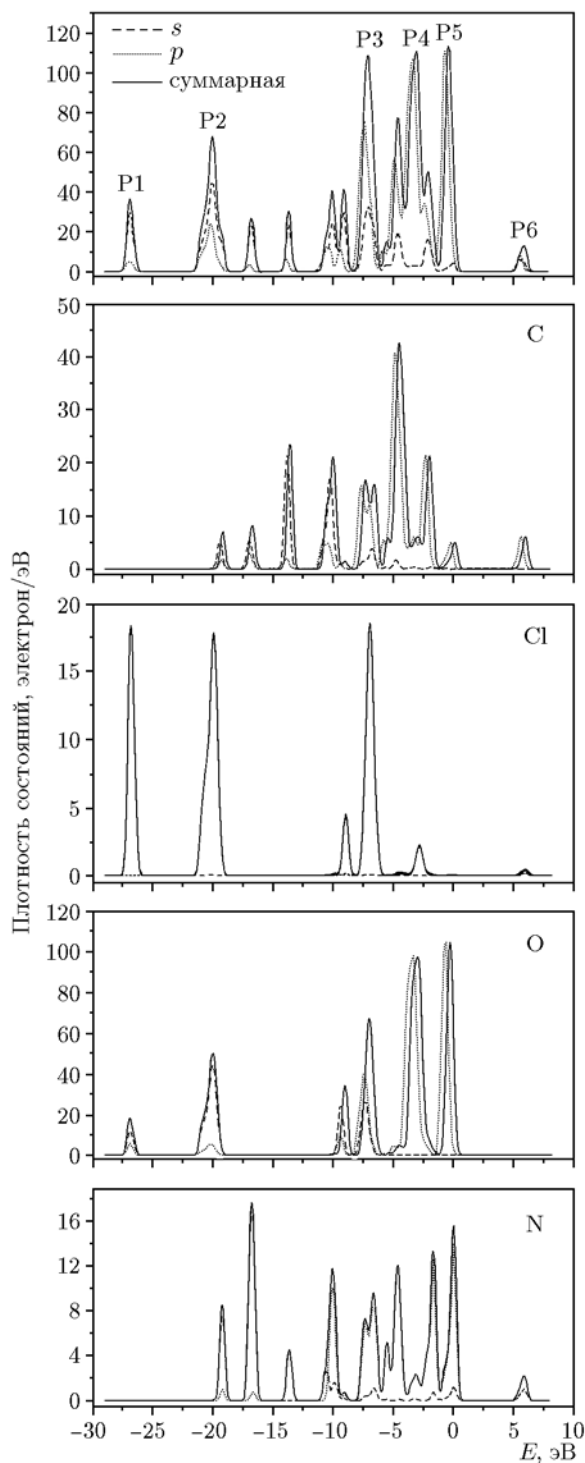


Рис. 5. Полная и частичная плотность состояний в МТ

В ряде работ [32–36] было показано, что электронная структура энергетических соединений оказывает существенное влияние на их строение и свойства. В работе [37] авторы пишут о взаимосвязи между шириной запрещенной зоны и чувствительностью: чем меньше ширина, тем проще перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости и, следовательно, тем легче внешнее воздействие разрушает энергетический материал, приводя к взрыву. Ширина запрещенной зоны МТ между валентной зоной и зоной проводимости составляет 1.6 эВ, т. е. можно говорить, что МТ является диэлектриком и характеризуется низкой чувствительностью. Из рис. 4 видно, что зонная структура проста и, по-видимому, отличается от зонной структуры сокристалла SY из нашей предыдущей работы [26] только шириной энергетической зоны. На кривых суммарной плотности состояний, приведенных на рис. 5, присутствует пять основных пиков: P1, P2 и P3 в валентной зоне, а также P4 и P5, образующие зоны проводимости. Кривые частичной плотности состояний МТ показывают, что орбитали *C-sp*, *Cl-sp*, *N-sp* и *O-sp* перекрываются в интервале энергий от –30 до 10 эВ, что свидетельствует о ковалентных взаимодействиях между ними в результате сильной гибридизации. Из рис. 5 видно, что самые низко лежащие зоны возникают из *2s*-, *2p*-состояний Cl и N, в то время как, в отличие от SY [27], зоны в валентной области чуть ниже энергии Ферми возникают в основном из *2p*-уровней C, Cl, N и O. Установлено, что вершина валентной зоны имеет большую дисперсию, тогда как нижняя часть зоны проводимости имеет довольно малую дисперсию, как и в случае с SY [26]. Самая низкая энергия зон проводимости (1.62 эВ) и самая высокая энергия (0 эВ) из валентных зон локализованы в точке *G*. Валентные зоны между –20.0 и –15.0 эВ образуются из *2s*-уровней N, O и Cl, смешиваясь с низкими *2p*-уровнями C и Cl, а между –15.0 и 0 эВ валентные зоны образуются в основном из *2p*-уровней N, O и Cl. Зоны проводимости между 0 и 10.0 эВ почти полностью составлены O-*2p*- и C-*2p*-уровнями, гибридованными с небольшой примесью уровней N-*2s*, N-*2p* и Cl-*2s*, Cl-*2p*.

2.4. Структура при высоком давлении

В момент взрыва энергетического материала давление возрастает до 30 ГПа. Таким об-

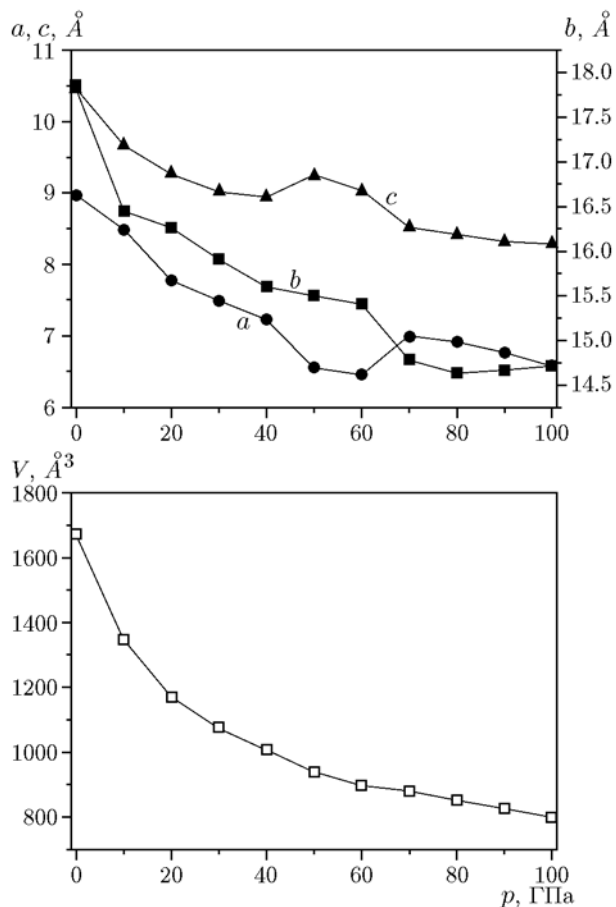


Рис. 6. Параметры решетки при различных высоких давлениях

разом, необходимо исследовать ширину запрещенной зоны МТ при различных давлениях. Равновесные постоянные кристаллической решетки МТ при различных гидростатических давлениях (0 ÷ 100 ГПа) показаны на рис. 6. Как видно, параметры решетки (a , b , c) и объем V уменьшаются с повышением давления p до 40 ГПа. Стоит отметить, что b и c аномально увеличиваются в интервале $p = 40 \div 80$ ГПа. Кроме того, величина V незначительно увеличивается при $p = 70$ ГПа. Можно сделать вывод, что в этих областях давления могут происходить структурные превращения. Видно, что параметры решетки резко уменьшаются при $p \leq 40$ ГПа, т. е. элементарная ячейка может быть легко сжата в этом диапазоне давления. В области $p = 0 \div 40$ ГПа компрессия a , b , c и V составляет 19.45, 12.54, 14.50 и 39.86 % соответственно, что намного больше, чем значения 2.1, 5.09, 10.53 и 14.80 % в области $p = 50 \div 100$ ГПа. В области низкого давления рас-

стояние между молекулами большое, так что межмолекулярное отталкивание мало. Таким образом, кристалл легко сжимается по сравнению с химической связью. Но в области высокого давления межмолекулярное отталкивание гораздо больше и кристалл трудно сжать. Как видно, сжимаемость вдоль трех направлений различна, т. е. сжимаемость кристалла является анизотропной.

По мере увеличения давления расстояние между атомами сокращается, что может влиять на длину водородных связей в МТ. Зависимость длины водородной связи (C11—O4...H5D) от давления показана на рис. 7,а. Видно, что длина этой связи уменьшается с ростом давления: до $p = 60$ ГПа это происходит резко, а в интервале $p = 60 \div 100$ ГПа — более плавно. Таким образом, прочность водородных связей увеличивается за счет уменьшения длины связи. Следовательно, кристалл становится более стабильным. Однако с увеличением давления возрастает плотность (рис. 7,б), а чем больше плотность, тем больше энергии выделяется при взрыве, поэтому увеличение плотности, вызванное повышением давления, способствует детонации МТ.

Как было сказано, элементарная ячейка и геометрия кристалла подвержены влиянию гидростатического давления. Таким образом, длина связи может быть изменена внешним давлением. На рис. 7,в показано изменение длины отдельных связей (C1—C2, C2—N1, C11—O2 и C13—N5) с изменением давления. Длины связей C1—C2 и C11—O2 уменьшаются постепенно и монотонно, в то время как C13—N5 удлиняется при $p = 20$ ГПа и резко сокращается при $p = 70$ ГПа. Связь C2—N1 изменяется незначительно, что указывает на то, что группа триэтилендиамина не может быть сжата. Изменение длин связей показывает, что в зоне низкого давления ($0 \div 10$ ГПа) связь C11—O2 может быть сжата легче, чем другие связи, в то время как в диапазоне $p = 20 \div 60$ ГПа все связи постепенно сокращаются, за исключением C13—N5, которая немного удлиняется. В зоне высокого давления связь C13—N5 резко укорачивается с 1.47 до 1.23 Å. Это указывает на то, что метиламин легче сжимается.

2.5. Электронная структура

Рассчитанная ширина d запрещенных зон МТ в зависимости от давления представлена

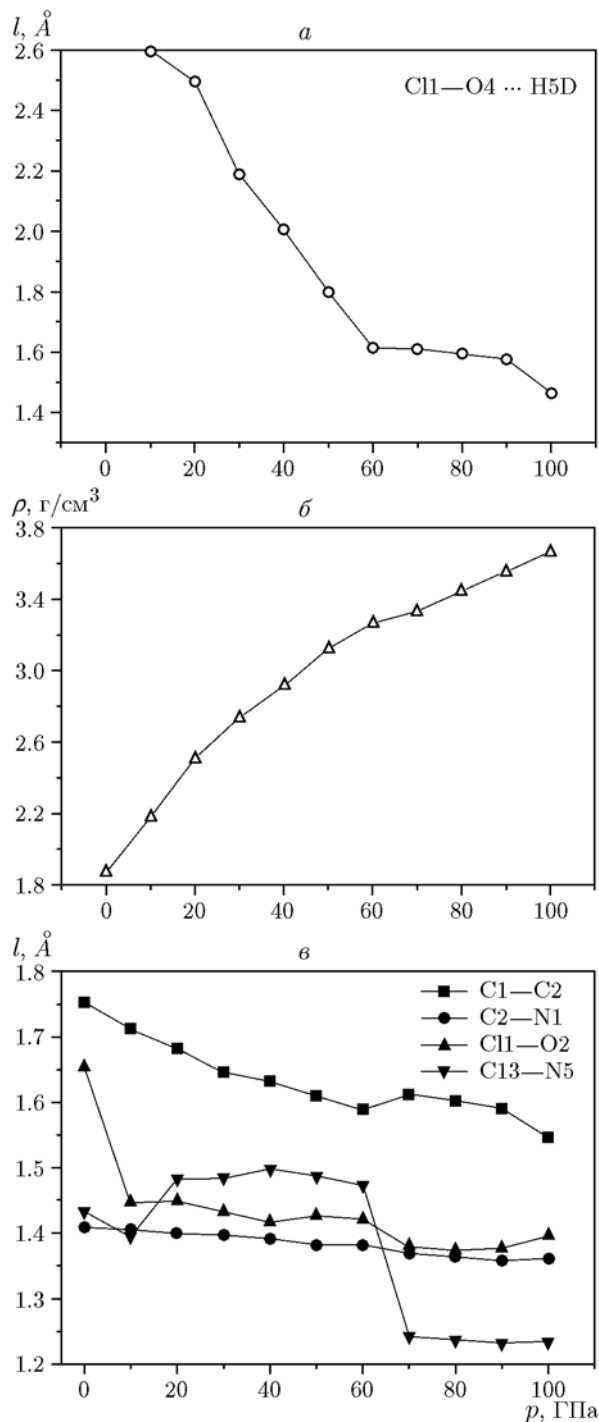


Рис. 7. Зависимости длины водородных связей и плотности оптимизированной элементарной ячейки от давления

на рис. 8,а. В целом ширина запрещенной зоны сокращается с увеличением давления. В области $p = 0 \div 60$ ГПа она постепенно уменьшается с 1.62 до 1.506 эВ. Это происходит из-

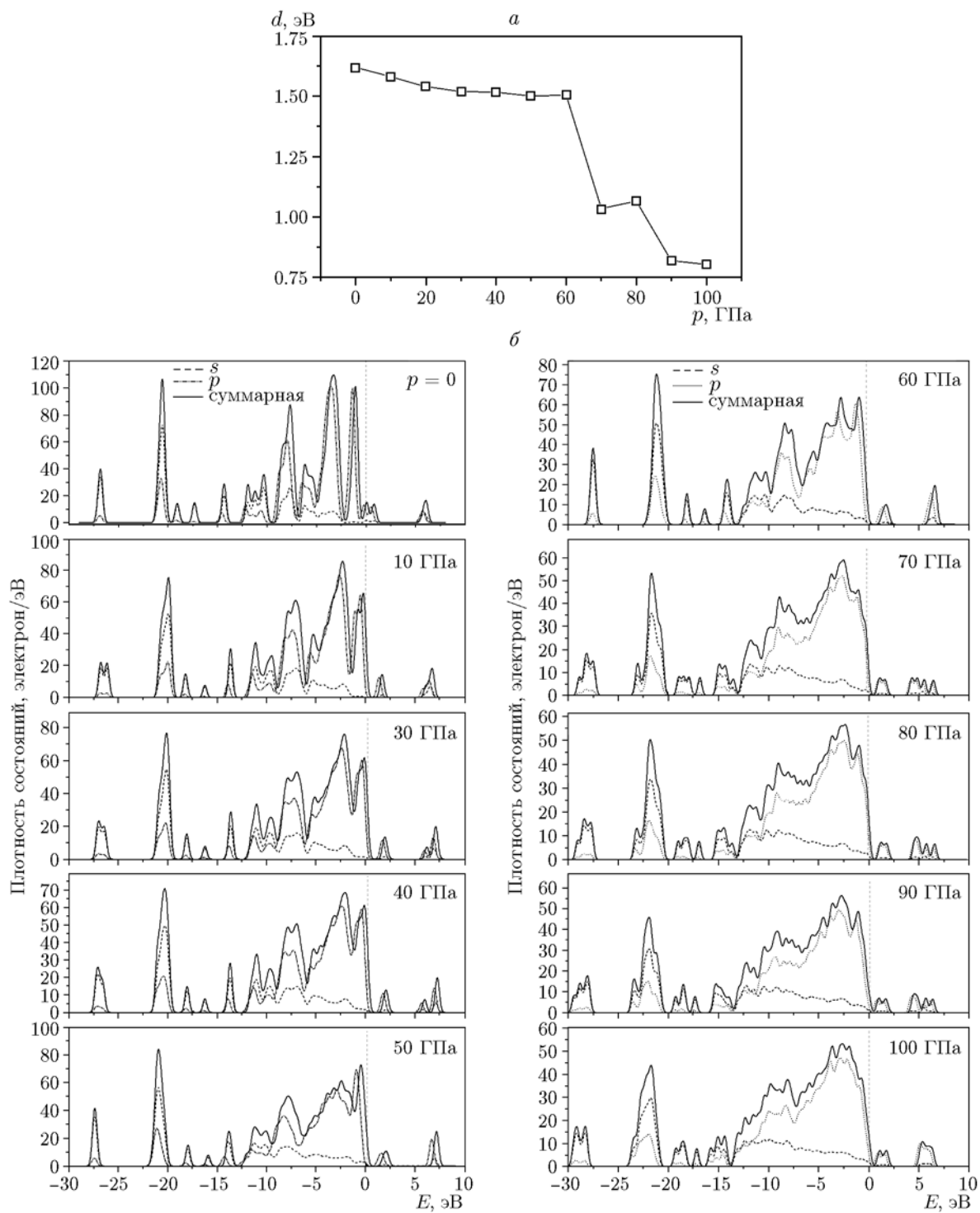


Рис. 8. Ширина запрещенной зоны (а) и плотность состояний в кристалле МТ (б) при различных давлениях

за сжатия элементарной ячейки, которое приводит к увеличению зарядового перекрытия. В интервале $p = 70 \div 100$ ГПа ширина запрещенной зоны существенно уменьшается, аналогично ведет себя длина связи C13—N5 (см. рис. 7, в). Чем меньше ширина запрещенной зоны, тем легче электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости. Это означает, что МТ проявляет большую чувствительность при высоком давлении.

Метод плотности состояний является эффективным методом анализа изменений электронной структуры с увеличением давления. Рассчитанная плотность состояний МТ приведена на рис. 8, б, уровень Ферми показан штриховой линией. Из рис. 8 можно сделать ряд выводов. Во-первых, с увеличением давления пиков становится меньше. При $p = 0$ имеется пять основных пиков, а при $p = 80 \div 100$ ГПа их остается только три. Это происходит потому, что при высоком давлении орбитали больше гибридизуются. Во-вторых, верхняя часть валентной зоны и нижняя часть зоны проводимости в основном составлены из p -орбиталей, что указывает на то, что они играют важную роль в химической реакции. Кроме того, зона проводимости сдвигается вниз по энергии с увеличением давления.

2.6. Анализ порядка связей

Порядок связи является мерой общей прочности связи между двумя атомами, т. е. чем больше порядок связи, тем больше связывающее перекрытие, что приводит к более прочной и устойчивой к разрыву связи. Рассчитанный порядок связей МТ приведен в табл. 5. Порядки связей Cl—O (таких, как C11—O1, C12—O7 и C13—O10 и др.) значительно ниже, чем у других связей. Это свидетельствует о том, что связь Cl—O гораздо слабее остальных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе использован одноканальный метод синтеза метиламин-триэтилендиамин триперхлората — сокристаллического энергетического материала нового типа. Показано, что чувствительность МТ значительно ниже, чем у тэна, но немного выше, чем у ТНТ; скорость детонации МТ намного выше, чем скорость детонации ТНТ. Исследования кристаллической структуры показали, что в системе существуют водородные связи троичного типа: атом Н

Таблица 5
Рассчитанный порядок связей в кристалле МТ

Связь	Порядок связи
C11—O1	0.44
C12—O7	0.45
C13—O10	0.44
C14—O15	0.46
C15—O20	0.43
C16—O21	0.42
N1—C2	0.73
N2—C5	0.74
N3—C9	0.72
N4—C7	0.74
N5—C13	0.6
N6—C14	0.61

из амина может образовывать три водородные связи с атомами кислорода из трех различных перхлоратных групп. Прочные межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи стабилизируют сокристалл. Анализ зонной структуры МТ показал, что вершина валентной зоны имеет большую дисперсию, в то время как дисперсия нижней части зоны проводимости довольно мала. Показано, что изменение давления влияет на параметры решетки и объем элементарной ячейки. При повышении давления водородные связи становятся короче, а плотность увеличивается, что приводит к росту скорости детонации. Как следует из анализа плотности состояний МТ при различных давлениях, p -орбитали играют важную роль в химической реакции. Анализ порядка связей показал, что связь Cl—O гораздо слабее, чем другие связи*.

Работа выполнена при поддержке Научного фонда Китая (грант № 2014M551579), а также Приоритетной академической программы развития вузов Цзянсу (грант № 1401104С).

*CCDC1435060 содержит дополнительные кристаллографические данные для МТ. Эти данные могут быть получены бесплатно через веб-сайт <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, из Кембриджской базы кристаллографических данных (12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Великобритания; факс: +44 1223 336 033) или по электронной почте deposit@ccdc.cam.ac.uk.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Badgujar D., Talawar M., Asthana S., Mahulikar P.** Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 151, N 2. — P. 289–305.
2. **Rice B. M., Hare J. J., Byrd E. F. C.** Accurate predictions of crystal densities using quantum mechanical molecular volumes // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 42. — P. 10874–10879.
3. **Dippold A. A., Izsak D., Klapotke T. M.** A study of 5-(1,2,4-triazol-*c*-yl)tetrazol-1-ols: combining the benefits of different heterocycles for the design of energetic materials // *Chem.-Eur. J.* — 2013. — V. 19, N 36. — P. 12042–12051.
4. **Xue H., Gao Y., Twamley B., Shreeve J. M.** Energetic azolium azolate salts // *Inorg. Chem.* — 2005. — V. 44, N 14. — P. 5068–5072.
5. **Yin P., Parrish D. A., Shreeve J. M.** Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2015. — V. 137, N 14. — P. 4778–4786.
6. **Ghule V. D.** Computational screening of nitrogen-rich energetic salts based on substituted triazine // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, N 33. — P. 16840–16849.
7. **Zhang J., Shreeve J. M.** 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and its derivatives: an assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2014. — V. 136, N 11. — P. 4437–4445.
8. **van der Heijden A. E., Bouma R. H., van der Steen A. C.** Physicochemical parameters of nitramines influencing shock sensitivity // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2004. — V. 29, N 5. — P. 304–313.
9. **Sikder A. K., Sikder N.** A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications // *J. Hazard. Mater.* — 2004. — V. 112, N 2. — P. 1–15.
10. **Lin H., Zhu S. G., Zhang L., Peng X. H., Chen P. Y., Li H. Z.** Intermolecular interactions, thermodynamic properties, crystal structure, and detonation performance of HMX/NTO cocrystal explosive // *Intern. J. Quantum Chem.* — 2013. — V. 113, N 10. — P. 1591–1599.
11. **Guo C., Zhang H., Wang X., Xu J., Liu Y., Liu X., Huang H., Sun J.** Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal // *J. Mol. Struct.* — 2013. — V. 1048, N 24. — P. 267–273.
12. **Shen J. P., Duan X. H., Luo Q. P., Zhou Y., Bao Q., Ma Y. J., Pei C. H.** Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive // *Cryst. Growth Des.* — 2011. — V. 11, N 5. — P. 1759–1765.
13. **Remenar J. F., Morissette S. L., Peterson M. L., Moulton B., MacPhee J. M., Guzman H. R., Almarsson O.** Crystal engineering of novel cocrystals of a triazole drug with 1,4-dicarboxylic acids // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2003. — V. 125, N 28. — P. 8456–8457.
14. **Weyna D. R., Shattock T., Vishweshwar P., Zaworotko M. J.** Synthesis and structural characterization of cocrystals and pharmaceutical cocrystals: mechanochemistry vs slow evaporation from solution // *Cryst. Growth Des.* — 2009. — V. 9, N 2. — P. 1106–1123.
15. **Zhang C. Y., Yang Z. W., Zhou X. Q., Zhang C. H., Ma Y., Xu J. J., Qi Z., Nie F. D., Li H. Z.** Evident hydrogen bonded chains building CL-20-based cocrystals // *Cryst. Growth Des.* — 2014. — V. 14, N 8. — P. 3923–3928.
16. **Millar D., Maynard-Casely H., Allan D., Cumming A., Lennie A., Mackay A., Oswald I., Tang C., Pulhama C.** Crystal engineering of energetic materials: co-crystals of CL-20 // *Crystengcomm.* — 2012. — V. 14, N 10. — P. 3742–3749.
17. **Landenberger K. B., Matzger A. J.** Cocrystal engineering of a prototype energetic material: supramolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene // *Cryst. Growth Des.* — 2010. — V. 10, N 12. — P. 5341–5347.
18. **Bolton O., Matzger A. J.** Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal // *Angew. Chem. Intern. Edit.* — 2011. — V. 50, N 38. — P. 8960–8963.
19. **Landenberger K. B., Matzger A. J.** Cocrystals of 13,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX) // *Cryst. Growth Des.* — 2012. — V. 12, N 7. — P. 3603–3609.
20. **Bolton O., Simke L. R., Pagoria P. F., Matzger A. J.** High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20: HMX // *Cryst. Growth Des.* — 2012. — V. 12, N 9. — P. 4311–4314.
21. **Lin H., Zhu Sh.-G., Zhang L.** Theoretical investigation of a novel high density cage compound 4,8,11,14,15-pentanitro-2,6,9,13-tetraoxa-4,8,11,14,15-pentaazaheptacyclo[5.5.1.1.3,11.15,9]pentadecane // *J. Mol. Model.* — 2013. — V. 19, N 3. — P. 1019–1026.
22. **Lin H., Zhu Sh.-G., Li H.-Zh.** Synthesis, characterization, AIM and NBO analysis of HMX/DMI cocrystal explosive // *J. Mol. Struct.* — 2013. — V. 1048, N 24. — P. 339–348.
23. **Lin H., Chen P.-Y., Zhu Sh.** Computational study of pyrazine-based derivatives and their N-oxides as high energy materials // *J. Phys. Org. Chem.* — 2013. — V. 16, N 6. — P. 484–491.
24. **Lin H., Chen P.-Y., Zhu Sh.-G., Zhang L., Peng X.-H., Li K., Li H.-Zh.** Theoretical

- studies on the thermodynamic properties, densities, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of trinitromethyl-substituted aminotetrazole compounds // *J. Mol. Model.* — 2013. — V. 19, N 6. — P. 2413–2422.
25. **Guo D., An Q., Zybin S. V., Goddard III W. A., Huang F., Tang B.** The co-crystal of TNT/CL-20 leads to decreased sensitivity toward thermal decomposition from first principles based reactive molecular dynamics // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 3, N 10. — P. 5409–5419.
26. **Ma P., Zhang L., Zhu Sh., Chen H.** Synthesis, crystal structure and DFT calculation of an energetic perchlorate amine salt // *J. Cryst. Growth.* — 2011. — V. 335, N 1. — P. 70–74.
27. **Ма П., Чжан Л., Чжу Ш.-Г., Чень Х.-Х.** Синтез, структура, термодеструкция и свойства энергетического материала — продукта сокристаллизации хлорной кислоты и аминов // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 4. — С. 123–128.
28. **Sheldrick G. M.** SHELXL-97. Program for the Refining of Crystal Structure. — Univ. of Göttingen, Germany, 1997.
29. **Segall M. D., Lindan P. J. D., Probert M. J.** First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code // *J. Phys.* — 2002. — V. 14, N 11. — P. 2717–2744.
30. **Fischer T. H., Almlöf J.** General methods for geometry and wave function optimization // *J. Phys. Chem.* — 1992. — V. 96, N 24. — P. 9768–9774.
31. **Anniyappan M., Sonawane S. H., Pawar S. J., Sikder A. K.** Thermal decomposition and kinetics of 2,4-dinitroimidazole: An insensitive high explosive // *Thermochim. Acta.* — 2015. — V. 614. — P. 93–99.
32. **Zhu W. H., Xiao J. J., Ji G. F., Zhao F., Xiao H. M.** First-principles study of the four polymorphs of crystalline octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine // *J. Phys. Chem. B.* — 2007. — V. 111, N 44. — P. 12715–12722.
33. **Kuklja M. M., Stefanovich E. V., Kunz A. B.** An excitonic mechanism of detonation initiation in explosives // *J. Chem. Phys.* — 2000. — V. 112, N 7. — P. 3417–3423.
34. **Gilman G. J.** Fast, faster, and fastest cracks // *Phil. Mag. Lett.* — 1998. — V. 77, N 2. — P. 79–82.
35. **Wu Q., Zhu W. H., Xiao H. M.** Pressure-induced hydrogen transfer and polymerization in crystalline furoxan // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4, N 31. — P. 15995–16004.
36. **Wu Q., Zhu W. H., Xiao H. M.** Structural transformations and absorption properties of crystalline 7-amino-6-nitrobenzodifuroxan under high pressures // *J. Phys. Chem. C.* — 2013. — V. 117, N 33. — P. 16830–16839.
37. **Zhu W., Xiao H.** First-principles band gap criterion for impact sensitivity of energetic crystals: a review // *Struct. Chem.* — 2010. — V. 21, N 3. — P. 657–665.

*Поступила в редакцию 5/IV 2016 г.,
в окончательном варианте — 18/VIII 2016 г.*