

УДК 547.235:547.235.5:548.737

СТРУКТУРА БИМОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРО-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА И МЕТОКСИ-*NNO*-АЗОКСИМЕТАНА**И.Н. Зюзин, З.Г. Алиев, Т.К. Гончаров, Е.Л. Игнатьева, С.М. Алдошин***Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: zuzin@icp.ac.ru

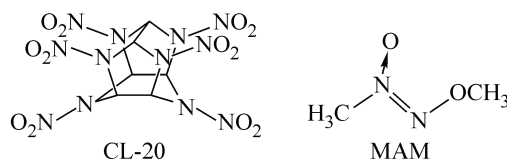
Статья поступила 15 марта 2016 г.

Исследована кристаллическая структура бимолекулярного кристалла 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазизовюрцитана (CL-20) и метокси-*NNO*-азоксиметана (МAM) (1:2). Молекулы CL-20 имеет ζ -конформацию. Структура кристалла образована слоями молекул CL-20 и МAM, между которыми образуются укороченные контакты $\text{NO}^{\delta-} \cdots \text{N}^{\delta+}\text{O}$ соседних молекул CL-20 и МAM.

DOI: 10.15372/JSC20170117

Ключевые слова: алкокси-*NNO*-азоксисоединения, метокси-*NNO*-азоксиметан, *Z*-2-метокси-1-метилдiazен 1-оксид, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазизовюрцитан, CL-20, бимолекулярные кристаллы, кристаллическая структура.

2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (CL-20, ГНИВ) — одно из наиболее мощных энергетических соединений. Характерная особенность этого каркасного нитрамина — склонность к образованию бимолекулярных кристаллов (БМК) как с молекулами растворителя (сольваты) [1–6], так и с другими ковалентными соединениями [7–15]. Наибольший интерес представляют БМК CL-20 с энергетическими соединениями [8–15], поскольку комбинация разнотипных молекул в одной кристаллической решетке может дать вещества с улучшенными характеристиками (чувствительность, плотность, стабильность и т.д.) или с компромиссным сочетанием характеристик. К моменту написания статьи известны кристаллические структуры БМК CL-20 с семью энергетическими молекулами: тринитротолуолом [8–10], октогеном [11], бензотрифуроксаном [12], *трис*-фуразаноазепином [13], 2,4-динитро-2,4-дизаапентаном [14], 2,4-динитро-2,4-дизаагептаном [14] и 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дизатетрациклододеканом [15]. Из семи перечисленных БМК в четырех компаньонах CL-20 выступают нитраминами. В то же время менее известные алкокси-*NNO*-азоксисоединения имеют более высокую энтальпию образования [16] при одинаковом с нитраминами элементном составе и поэтому могут быть предложены в качестве перспективных компонентов энергетических материалов. Кроме того, алкокси-*NNO*-азоксисоединения, как правило, более термостабильны [17] и химически инертны [18–23]. Метокси-*NNO*-азоксиметан (МAM, *Z*-2-метокси-1-метилдiazен 1-оксид) [24] — первый член ряда алкокси-



NNO-азоксисоединений. В данной работе изучено строение БМК, содержащего в кристаллической решетке молекулы CL-20 и МАМ в соотношении 1:2 (далее БМК-1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре ALPHA (BRUKER) с приставкой НПВО, спектр ЯМР ^1H — на спектрометре AVANCE III 500 МГц Bruker, внутренний стандарт — ТМС. Термограмму снимали на синхронном термическом анализаторе STA 409C Luxx NETZSCH STA 409 PC/PG, скорость нагрева 5 град./мин. МАМ получали по известной методике [24], ИК спектр, ν , см^{-1} : 3584, 3519, 3024, 2990, 2949, 2910, 2832, 1509, 1425, 1320, 1198, 1101, 1050, 1003, 932, 628, 473.

Бимолекулярные кристаллы CL-20 — метокси-*NNO*-азоксиметан (1:2) (БМК-1) получали медленным испарением раствора 0,78 г (1,8 ммоль) CL-20 и 0,18 г (2 ммоль) МАМ в 3 мл этилацетата в течение суток, бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали этилацетатом и промокали фильтровальной бумагой. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3068, 3054, 3048, 3037, 2949, 2837, 1608, 1591, 1510, 1459, 1449, 1422, 1400, 1344, 1324, 1276, 1255, 1102, 1048, 1006, 953, 874, 749, 711, 682, 623. Спектр ЯМР ^1H (12 % в CD_3CN), δ , м.д.: 3,806 с (1,73×3H, MeO, МАМ), 3,966 с (1,73×3H, MeN, МАМ), 7,824 с (2H, $\text{H}^{1,7}$, CL-20), 7,917 с (4H, $\text{H}^{3,5,9,11}$, CL-20).

Бесцветные хорошо ограненные кристаллы БМК-1 принадлежат к ромбической сингонии. Основные кристаллографические данные соединения при 200(2) К: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_{16}\text{O}_{16}$, пр. группа *Pbcn*, $a = 24,5420(10)$, $b = 8,0842(3)$, $c = 24,0540(8)$ Å, $V = 4772,4(3)$ Å³, $M = 618,40$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,721$ г/см³. 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 [25] на молибденовом излучении при 200(2) К в интервале углов 3,01—26,07. Всего измерено 12380 отражений, из которых 4707 независимых ($R(\text{int}) = 0,0206$). Структура решена прямым методом по программе с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода молекулы CL-20 заданы геометрически и уточнены по принципу наездника. Атомы водорода молекул МАМ объективно локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [26] завершено при $R_1 = 0,0370$, $wR_2 = 0,0837$ по 3641 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0,0542$, $wR_2 = 0,0918$ по всем 4707 отражениям. GOOF = 1,031. Число уточняемых параметров 427. Максимальная электронная плотность в разностном синтезе электронной плотности равна 0,241 е/Å³. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 1056223, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичным критерием образования БМК-1 служили ИК спектры, на которых полосы поглощения CL-20 [2] и МАМ [24] наблюдались с заметными сдвигами. Следует отметить, что несмотря на почти эквимольную смесь CL-20 и МАМ в исходном растворе, в кристаллах БМК-1, выделившихся при испарении этилацетата, молярное соотношение CL-20 и МАМ оказалось равным 1:2. Рентгенодифракционный эксперимент проводили сразу после извлечения кристалла БМК из маточного раствора, поскольку БМК-1 при хранении на открытом воздухе довольно быстро разлагается даже при комнатной температуре, полностью превращаясь в β -модификацию CL-20 (по ИК спектру) в течение трех суток. При попытке определить температуру плавления БМК-1 в открытом капилляре (скорость нагрева ~1 град./мин) при ~80 °С наблюдался распад БМК-1 с выделением жидкой фазы (вероятно, раствор CL-20 в МАМ) и мелкокристаллического CL-20. Более наглядно этот процесс виден на кривых ДСК-ТГ (рис. 1).

На кривой ДСК отчетливо видны три пика. Эндотермический пик (99,4 °С), по-видимому, соответствует разложению БМК-1 на CL-20 и жидкую фазу (раствор CL-20 в МАМ). В откры-

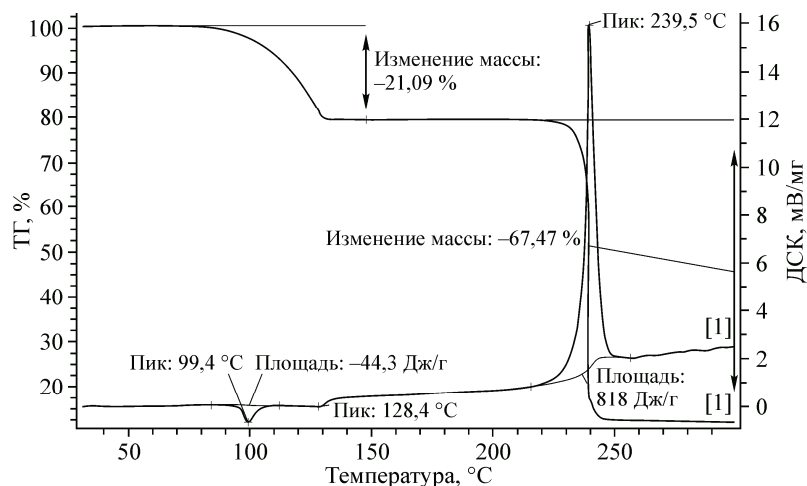


Рис. 1. Термограмма бимолекулярных кристаллов CL-20—МММ (1:2)

том капилляре этот процесс наблюдался при более низкой температуре ($\sim 80^\circ\text{C}$), что можно объяснить впятеро меньшей скоростью нагрева. Широкий несимметричный эндотермический пик с максимумом при $128,4^\circ\text{C}$ отражает процесс испарения МММ из раствора. Более низкая температура испарения по сравнению с температурой кипения МММ (178°C при 760 мм рт. ст., давление пара 1,2 мм рт. ст. при 20°C [24]) связана с уносом паров МММ потоком инертного газа и определяется конструкцией тигля. Экзотермический пик ($239,5^\circ\text{C}$) соответствует разложению CL-20. Динамика испарения МММ хорошо видна на кривой ТГ. Потеря массы 21% в интервале температур $80\text{—}130^\circ\text{C}$ соответствует 1,30 моль МММ на 1 моль CL-20. Вероятно, образец БМК-1 для ДСК-ТГ анализа успел потерять 0,7 моль МММ при хранении в негерметичной таре. Другой образец БМК-1 хранился в других условиях и по данным ЯМР ^1H потерял 0,27 моль МММ.

На рис. 2 показано строение составляющих БМК-1 молекул (представлена одна из двух кристаллографически независимых молекул МММ).

В кристалле молекула CL-20 имеет ζ -конформацию. Фазовый переход γ - ζ был обнаружен при давлении выше 1,44 ГПа [27], а структура ζ -конформера была исследована комбинацией порошковой и монокристаллической дифрактометрии [28]. В дальнейшем аналогичную конформацию молекул CL-20 удалось обнаружить в БМК с триацетатом глицерина [2].

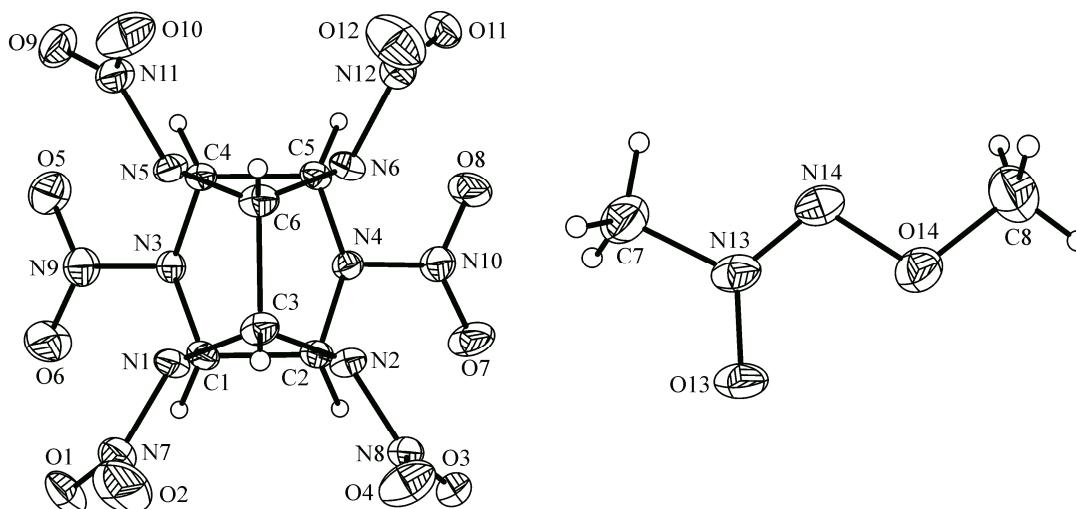


Рис. 2. Строение молекул CL-20 и МММ, составляющих БМК-1

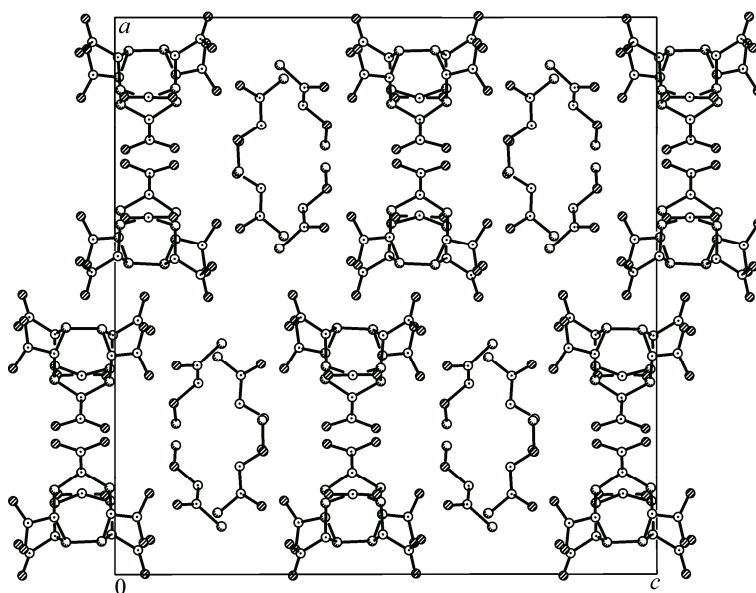
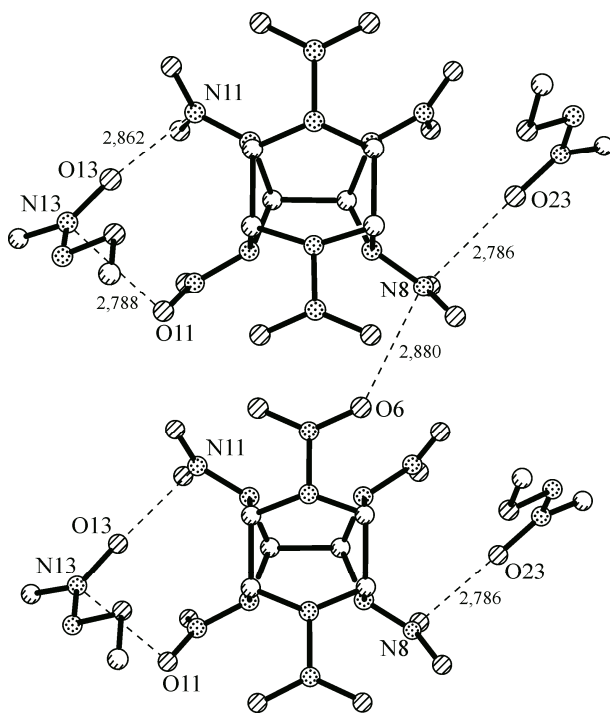


Рис. 3. Проекция структуры вдоль оси *b* кристалла БМК-1

Кристалл БМК-1 имеет слоистое строение, характерное для бимолекулярных кристаллов с CL-20 [8—10, 13, 14]. Слои молекул CL-20 и МАМ чередуются в направлении оси *c* ячейки (рис. 3).

Ранее на примере структур БМК CL-20 с тринитротолуолом [9] и 2,4-динитро-2,4-диазапентаном [14] было отмечено, что наряду с ван-дер-ваальсовыми силами существенную роль в структурообразовании кристаллов полинитраминных соединений играют полярные взаимодействия между атомами кислорода и азота нитрогрупп $\text{ONO}^{\delta-} \cdots \text{N}^{\delta+}\text{O}_2$ соседних молекул. Аналогичные укороченные контакты наблюдаются и в структуре БМК-1, причем как между молекулами CL-20, так и между разнотипными молекулами МАМ и CL-20. Расстояние между атомами O(6) и N(8) соседних молекул CL-20 (2,880 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Молекулы CL-20 по этим контактам образуют бесконечную цепочку в направлении *b* ячейки (рис. 4).



Число укороченных контактов $\text{N} \cdots \text{O}$ между молекулами CL-20 и МАМ больше, и они в среднем более короткие по сравнению с контактами молекул CL-20 между собой: $\text{N}(8) \cdots \text{O}(23)$ 2,786, $\text{N}(13) \cdots \text{O}(11)$ 2,788 и $\text{N}(11) \cdots \text{O}(13)$ 2,862 Å (см. рис. 4). Связано это, вероятно, с большей полярностью группы —N(O)=NO— по сравнению с нитраминной группой [24, 29]. Возможно, именно образование таких контактов выступает одной из движущих сил образования БМК-1.

Длины связей N—N нитраминных фрагментов в молекуле CL-20 неравнозначны и находятся в интервале значений 1,403(2)—1,419(2) Å. В среднем связи N—N в нитра-

Рис. 4. Фрагмент бесконечной цепочки с укороченными межмолекулярными контактами $\text{N} \cdots \text{O}$

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) группы C—N(→O)=NO—C молекул МАМ в БМК-1 по сравнению с литературными данными для чистого МАМ

Параметр	МАМ в БМК-1	МАМ [30]	Параметр	МАМ в БМК-1	МАМ [30]
C—N	1,464(2), 1,474(3)	1,473	C—N→O	118,7(2), 119,1(2)	119,0
N=N	1,268(2), 1,268(2)	1,277	C—N=N	115,2(2), 114,9(2)	114,6
N→O	1,265(2), 1,267(2)	1,261	O←N=N	126,1(2), 125,9(2)	126,4
N—O	1,381(2), 1,376(2)	1,379	N=N—O	108,1(1), 108,4(1)	109,0
O—C	1,439(3), 1,442(3)	1,444	N—O—C	108,2(2), 107,9(2)	107,1
O···O	2,460, 2,462	2,492			

минных группах, находящихся при шестичленном цикле, несколько короче остальных. Так, связи N(3)—N(9) и N(4)—N(10) одинаковы и равны 1,406(2) Å. Возможно, они имеют некоторую долю двосвязанности вследствие более плоской конфигурации атомов N(3) и N(4). Суммы валентных углов, определяющих их пирамидальность, равны 348,7 и 348,1° соответственно. Следует при этом отметить, что нитрогруппы при атомах N(3) и N(4) не имеют никаких укороченных межмолекулярных контактов. Связи N(5)—N(11) и N(6)—N(12) самые длинные и равны 1,416(2) и 1,419(2) Å, а пирамидальность атомов N(5) и N(6) наибольшая (суммы валентных углов 342,6 и 341,5°). Отмеченные выше закономерности наблюдались ранее для ζ-конформера CL-20 в других БМК [2, 28]. В БМК-1 связи N(1)—N(7) и N(2)—N(8) равны 1,410(2) и 1,403(2) Å при сумме валентных углов при атомах N(1) и N(2) 344,0 и 344,6° соответственно. Связь N(2)—N(8) — самая короткая, что не согласуется с взаимозависимостью длины связи N—N и пирамидальности аминного атома азота. Возможно, это обусловлено двумя укороченными межмолекулярными контактами атома N(8) как с молекулой МАМ, N(8)···O(23) 2,786 Å, так и с другой молекулой CL-20, N(8)···O(6) 2,880 Å, причем линии контактов ортогональны плоскости нитрогруппы (см. рис. 4). Однако следует отметить, что аналогичный укороченный межмолекулярный контакт имеет и атом N(11) нитрогруппы с атомом O(13) молекулы МАМ длиной 2,862 Å. Тем не менее связь N(5)—N(11) не только не сокращена, а наоборот является одной из самых длинных. Поэтому вопрос большого разброса величин длин связей в CL-20 остается открытым.

Обе независимые молекулы МАМ практически плоские и имеют Z-конфигурацию. Длины связей и валентные углы в них близки и мало отличаются от параметров молекулы в кристалле чистого МАМ [30] (см. таблицу).

Отклонения некоторых параметров немного выходят за пределы погрешностей (см. таблицу) и, вероятно, вызваны межмолекулярными взаимодействиями с молекулой CL-20 (см. рис. 4). В частности, внутримолекулярные контакты O···O молекулы МАМ в БМК-1 на 0,03 Å короче по сравнению со структурой чистого МАМ.

Плотность монокристалла БМК-1 (1,721 г/см³ при 200 К) оказалась выше по сравнению с расчетной плотностью смеси исходных соединений (ε-CL-20 и жидкий МАМ в мольном соотношении 1:2, 1,654 г/см³ при 293 К). Значения плотностей для расчетов — ε-CL-20 2,044 г/см³ при 293 К [31], жидкий МАМ 1,129 г/см³ при 293 К [30]. В то же время плотность БМК-1 ниже расчетной плотности 1,808 г/см³, полученной с использованием плотности монокристалла МАМ (1,356 г/см³ при 153 К [30]).

Работа частично финансирована Программой президиума РАН "Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности", проект "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности", и Программой №4 ОХНМ РАН "Разработка научных основ получения нового поколения высокоэнергетических материалов", проект "Получение, исследование свойств и энергетических возможностей новых энергоёмких материалов на базе CL-20 и других полиазотистых соединений".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 1. – С. 41.
2. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 7. – С. 1372.
3. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 743.
4. Changyan Guo, Haobin Zhang, Xiaochuan Wang et al. // J. Mol. Struct. – 2013. – **1048**. – P. 267.
5. Millar D.I.A., Maynard-Casely H.E., Allan D.R. et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2012. – **14**, N 10. – P. 3742.
6. Fanfan Shen, Penghao Ju, Chenghui Sun et al. // Molecules. – 2014. – **19**, N 11. – P. 18574.
7. Urbelis J.H., Young V.G., Swift J.A. // Cryst. Eng. Comm. – 2015. – **17**, N 7. – P. 1564.
8. Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – **50**. – P. 8960.
9. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 6. – С. 1354.
10. Zongwei Yang, Hongzhen Li, Hui Huang et al. // Prop., Expl., Pur. – 2013. – **38**, N 4. – P. 495.
11. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F. et al. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**, N 9. – P. 4311.
12. Zongwei Yang, Hongzhen Li, Xioqing Zhou et al. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**, N 11. – P. 5155.
13. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 316.
14. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – № 2. – С. 366.
15. Peng-Yuan Chen, Lin Zhang, Shun-Guan Zhu et al. // Can. J. Chem. – 2015 – **93**, N 6. – P. 632.
16. Курпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В. и др. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 9. – С. 1543.
17. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 7. – С. 1506.
18. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**, № 9. – С. 1473.
19. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Кинетика и катализ. – 2011. – **52**, № 1. – С. 19.
20. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 6. – С. 947.
21. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 11. – С. 1928.
22. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. – 2014. – **84**, № 1. – С. 155.
23. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. – 2014. – **84**, № 5. – С. 738.
24. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – № 4. – С. 831.
25. Agilent. CrysAlis PRO version 171.35.19, Agilent Technologies UK Ltd, Yarton, Oxfordshire, England, 2011.
26. Sheldrich G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
27. Russell T.P., Miller P.J., Piermarini G.J., Block S.J. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**, N 39. – P. 1993.
28. Millar D.I.A., Maynard-Casely H.E., Kleppe A.K. et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – **12**, N 9. – P. 2524.
29. Марченко Г.А., Чертанова Л.Ф., Антипин М.Ю. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **294**, № 5. – С. 1169.
30. Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L. et al. // Tetrahedron. – 1998. – **54**, N 39. – P. 11793.