

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОКРИСТАЛЛОВ БЕНЗОТРИФУРОКСАНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ

Н. М. Барабошкин<sup>1</sup>, Д. В. Хакимов<sup>2</sup>, В. П. Зеленов<sup>3</sup>, А. С. Смирнов<sup>4</sup>, Т. С. Пивина<sup>5</sup>

**Аннотация:** На основе методов квантовой химии и атом-атомных потенциалов выполнен структурный поиск оптимальных кристаллических упаковок сокристаллов бензотрифуроксана (БТФ) с нитробензолом (НБ) при различном соотношении компонентов в статистически наиболее распространенных пространственных группах симметрии. Определены возможности их сокристаллизации и выявлены основные взаимодействия, формирующие сокристаллы. Рассчитаны физико-химические, в том числе детонационные, характеристики, и оценены перспективы использования сокристаллических форм в качестве энергоемких композиций. Теоретические предсказания сокристаллизации БТФ с НБ частично подтверждены экспериментальным получением сокристалла состава 1:1.

**Ключевые слова:** метод атом-атомных потенциалов; DFT метод; B3LYP/6-31G(d,p) функционал; предсказание кристаллического строения; энтальпия образования; молекулярно-кристаллическая плотность; скорость детонации; давление детонации

DOI: 10.30826/CE21140411

## Литература

1. Bolton O., Matzger A. J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal // *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2011. Vol. 50. No. 38. P. 8960–8963. doi: 10.1002/anie.201104164.
2. 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. Vol. 12. No. 9. P. 4311–4314. doi: 10.1021/cg3010882.
3. Zhang J., Shreeve J. M. Time for pairing: Cocrystals as advanced energetic materials // *CrystEngComm*, 2016. Vol. 18. No. 33. P. 6124–6133. doi: 10.1039/c6ce01239f.
4. Foroughi L. M., Wiscons R. A., Bois D. R. Du, Matzger A. J. Improving stability of the metal-free primary energetic cyanuric triazide (CTA) through cocrystallization // *Chem. Commun.*, 2020. Vol. 56. No. 14. P. 2111–2114. doi: 10.1039/c9cc09465b.
5. Bailey A. S., Case J. R. 4:6-Dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: A new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons // *Tetrahedron*, 1958. Vol. 3. No. 2. P. 113–131. doi: 10.1016/0040-4020(58)80003-4.
6. Yang Z., Li H., Zhou X., Zhang C., Huang H., Li J., Nie F. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF // *Cryst. Growth Des.*, 2012. Vol. 12. No. 11. P. 5155–5158. doi: 10.1021/cg300955q.
7. Zelenov V. P., Baraboshkin N. M., Khakimov D. V., Muravyev N. V., Meerov D. B., Troyan I. A., Pivina T. S., Dzyabchenko A. V., and Fedyanin I. V. Time for quartet: The stable 3:1 cocrystal formulation of FTDO and BTF — a high-energy-density material // *CrystEngComm*, 2020. Vol. 22. No. 29. P. 4823–4832. doi: 10.1039/d0ce00639d.
8. Дзябченко А. В., Хакимов Д. В., Пивина Т. С. Моделирование кристаллического строения и плотности молекулярных кристаллов аммониевой соли азидотетразолфуроксана // *Горение и взрыв*, 2016. Т. 9. Вып. 2. С. 128–135.
9. Дзябченко А. В., Хакимов Д. В., Пивина Т. С. Электростатическая модель структуры кристалла бензолного сольвата тетразинотетразин-тетраоксида // *Горение и взрыв*, 2017. Т. 10. Вып. 3. С. 104–108.
10. Khakimov D. V., Dzyabchenko A. V., Pivina T. S. Crystal structure prediction of bifurazano[3,4-b:3',4'-f][3'',4''-d](BFFO) in the experimentally known monohydrated and proposed anhydrous forms // *Propell. Explos. Pyrot.*, 2019. Vol. 44. No. 12. P. 1528–1534. doi: 10.1002/prop.201900252.
11. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr, Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M.,

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, nikitabaraboshkin@gmail.com

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 7933765@mail.ru

<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, zelenov@ioc.ac.ru

<sup>4</sup>ГосНИИмаш им. В. В. Бахирева (АО «ГосНИИмаш»), smirnoffas@mail.ru

<sup>5</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, tsp@ioc.ac.ru

- Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J.* Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2013.
12. *Foresman J. B., Frisch A.* Exploring chemistry with electronic structure methods. — Pittsburgh, PA, USA: Gaussian Inc., 1996.
  13. *Pertsin A. J., Kitaigorodsky A. I.* The atom-atom potential method // The atom-atom potential method. — Springer ser. in chemical physics. — Berlin, Heidelberg: Springer, 1987. Vol. 43. P. 69–148. doi: 10.1007/978-3-642-82712-9\_3.
  14. *Coombes D. S.* Deriving intermolecular potentials for predicting the crystal structures of polar molecules // *Philos. Mag. B*, 1996. Vol. 73. No. 1. P. 117–125. doi: 10.1080/13642819608239117.
  15. *Дзябченко А. В.* Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул // *Ж. физ. химии*, 2008. Т. 82. № 5. С. 875–884.
  16. *Дзябченко А. В.* От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов // *Ж. физ. химии*, 2008. Т. 82. № 10. С. 1861–1870. doi: 10.1134/S0036024408100075.
  17. *Belsky V. K., Zorkaya O. N., Zorky P. M.* Structural classes and space groups of organic homomolecular crystals: New statistical data // *Acta Crystallogr. A*, 1995. Vol. 51. No. 4. P. 473–481. doi: 10.1107/S0108767394013140.
  18. *Cruz Cabeza A. J., Pidcock E., Day G. M., Motherwell W. D. S., Jones W.* Space group selection for crystal structure prediction of solvates // *CrystEngComm*, 2007. Vol. 9. No. 7. P. 556. doi: 10.1039/b702073b.
  19. *Baraboshkin N. M., Zelenov V. P., Minyaev M. E., Pivina T. S.* Quest: Structure and properties of BTF-nitrobenzene cocrystals with different ratios of components // *CrystEngComm*, 2022. Vol. 24. Iss. 2. P. 235–250. doi: <https://doi.org/10.1039/D1CE00977J>.
  20. *Zhang H., Guo C., Wang X., Xu J., He X., Liu Y., Liu X., Huang H., Sun J.* Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and  $\pi$ -stacking interactions // *Cryst. Growth Des.*, 2013. Vol. 13. No. 2. P. 679–687. doi: 10.1021/cg301353f.
  21. *Смирнов А. С., Смирнов С. П., Пивина Т. С., Лемперт Д. Б., Маслова Л. К.* Комплексная оценка физико-химических свойств новых энергоемких материалов // *Известия Акад. наук. Сер. химическая*, 2016. № 10. С. 2315–2332.
  22. *Smirnov A., Voronko O., Korsunsky B., Pivina T.* Impact and friction sensitivity of energetic materials: Methodical evaluation of technological safety features // *Huozhayao Xuebao [Chinese J. Explos. Propellants]*, 2015. Vol. 38. No. 3. P. 1–8. doi: 10.14077/j.issn.1007-7812.2015.03.001.
  23. *Smirnov A., Zeman S., Pivina T.* Impact sensitivity investigations of individual explosives: Comparison of the different experimental evaluations // *19th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials Proceedings*. — Pardubice, Czech Republic, 2016. P. 964–974.
  24. *Китайгородский А. И.* Смешанные кристаллы. — М.: Наука, 1983. 280 с.

Поступила в редакцию 15.11.2021