

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

МОНОКЛИННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО  
СОКРИСТАЛЛИЗАТА ЭНЕРГОЕМКОГО ПОЛИНИТРАМИНА CL-20  
С  $\text{H}_2\text{O}_2$  И  $\text{H}_2\text{O}$ : СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

© 2022 г. Н. В. Чуканов<sup>1\*</sup>, Г. В. Шилов<sup>1</sup>, Е. Л. Игнатьева<sup>1</sup>, Д. В. Дашко<sup>2</sup>,  
Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>, А. И. Казаков<sup>1</sup>, С. М. Алдошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021;

после доработки 26.11.2021;

принята в печать 20.12.2021

Синтезирован твердый тримолекулярный комплекс, образованный молекулами 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20),  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (ТМК II), в мольном соотношении 2 : 0.8 : 0.2, и изучена его кристаллическая структура. Параметры моноклинной ячейки ТМК II при температуре 100 К следующие:  $a = 28.4513(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9636(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7811(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.486(9)^\circ$ ,  $V = 2989.5(3) \text{ \AA}^3$ ; расчетная плотность равна  $2.023 \text{ г/см}^3$ . С учетом реального соотношения компонентов ТМК II плотность при 292 К равна  $1.959 \text{ г/см}^3$ . В структуре ТМК II присутствуют молекулы CL-20 в двух конформационных состояниях, в результате чего молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  находятся в разных локальных окружениях. Эти результаты подтверждены данными химического анализа, ИК-спектроскопии и термogrавиметрии.

**Ключевые слова:** энергоемкие соединения, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, нестехиометрические сокристаллизаты, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22090023

## ВВЕДЕНИЕ

Циклические полиазотистые соединения рассматриваются в качестве перспективных компонентов смесевых твердых топлив [1–8]. В области поиска новых высокоэнергетических компонентов широко развивается направление по созданию новых энергетических соединений, представляющих собой бимолекулярные кристаллы (БМК), состоящие из молекул двух соединений, из которых, по крайней мере, одно является энергетическим. Бимолекулярные кристаллы – это сокристаллизаты молекул разных типов, объединенных в единую кристаллическую структуру за счет слабых взаимодействий (диполь-дипольных, вандерваальсовых, водородных связей). Таким способом можно широко изменять эксплуатационные характеристики энергетических соединений, чувствительность к механическим воздействиям [9–13], величину растворимости в пластификаторах связующего [14], плотность и кислородный баланс [15–19].

Особый интерес представляют БМК, в составе которых оба компонента обладают высокими энергетическими характеристиками [20]. В частности, большое внимание уделено созданию и изучению БМК на базе полициклического нитра-

мина 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), который отличается уникальным свойством легкости образования стабильных сокристаллизатов с октогеном (HMX) [21–33], 1,1-диамино-2,2-динитроэтиленом (FOX-7) [34, 35], гексогеном (RDX) [36, 37], тринитротолуолом (TNT) [18, 38–42], 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (DNP) и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG) [43].

Большинство БМК, включая описанные в цитированных выше работах, кристаллизуются в строго эквивалентных молекулярных соотношениях, но возможно также образование нестехиометрических сокристаллизатов. Например, известно много таких БМК на основе CL-20 или октогена с небольшими молекулами (вода, перекись водорода), которые могут присутствовать в БМК в переменных количествах и полностью или частично заселять имеющиеся структурные полости кристалла без изменения размера элементарной ячейки [44–49].

Введение малых молекул в свободный объем кристалла происходит почти без изменения параметров элементарной ячейки и, таким образом, приводит к повышению плотности основного наполнителя, что может дать реальную возможность повышения баллистической эффективности

ракетных топлив за счет повышения плотности топлива. Следовательно, замена энергоемкого компонента топлива на соответствующий нестехиометрический сокристаллизат может позволить повысить развиваемую скорость летательного аппарата за счет увеличения массовой доли топлива в стартовой массе при той же сухой массе и той же емкости топливного бака, даже если топливо на основе БМК имеет немного меньший удельный импульс, чем такой же состав на основе индивидуального октогена или CL-20.

Ранее было показано [50, 51], что при применении БМК на основе октогена или CL-20 с небольшим количеством воды обеспечиваются более высокие баллистические эффективности топлив, чем в случае аналогичных энергоемких композиций с индивидуальными компонентами – октогеном или CL-20. С точки зрения энергетики БМК на основе CL-20 и перекиси водорода могут представлять больший интерес, чем БМК с молекулами воды, так как вода играет достаточно пассивную роль в процессе горения, а перекись водорода является широко известным эффективным окислителем ракетных топлив, применяемым даже в качестве основного окислителя. Синтезированы и исследованы два псевдополиморфных сольвата CL-20 с перекисью водорода в мольном соотношении 2 : 1 с плотностью 1.96 и 2.03 г/см<sup>3</sup> и разными кристаллическими структурами. Для них авторами предсказаны высокие скорости детонации [48].

В работе [49] описано получение тримолекулярного сокристаллизата (ТМК I) CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды в мольном соотношении CL-20 : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.26 : 0.14. Взаимное расположение молекул CL-20 в кристалле этого сокристаллизата и их конформационное состояние такие же, как в α-полиморфе CL-20, но вхождение молекул H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в структурные полости кристалла без существенного изменения параметров элементарной ячейки приводит к заметному повышению плотности ТМК I на 4.1% относительно плотности индивидуального α-полиморфа CL-20. По этой причине повысилась и баллистическая эффективность составов на основе ТМК I по сравнению с аналогичными составами на основе α-CL-20. Однако ТМК I, имеющий вычисленную плотность  $\rho \approx 2.00$  г/см<sup>3</sup>, уступает в баллистической эффективности высокоплотному ε-полиморфу CL-20 с  $\rho = 2.04$  г/см<sup>3</sup>. К БМК с малоразмерными молекулами можно отнести синтезированный сольват CL-20 · 0.25N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [15], который имеет высокую плотность (1.98 г/см<sup>3</sup>) и прогнозируемую скорость детонации, но его чувствительность к удару выше, чем у ε-CL-20.

В настоящей работе продолжены исследования сокристаллизатов CL-20 с перекисью водорода. Проведен синтез тримолекулярного комплекса

CL-20 + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ТМК II) в условиях, отличных от описанных в работах [48, 49], и изучены характеристики его ИК-спектра и кристаллическая структура. Результаты этих исследований показали, что ТМК II имеет уникальную моноклинную структуру, включающую новый конформер CL-20, и относительно высокую плотность, что позволяет рассматривать этот сокристаллизат как перспективный компонент энергоемких композиций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы ТМК II получали путем совместной кристаллизации CL-20 с 85%-ной перекисью водорода в среде ацетонитрила. К раствору 3.15 г CL-20 в 30 мл сухого ацетонитрила прикапывали 30 мл 85%-ной водной перекиси водорода при температуре 20–25°C. После дозировки половины количества перекиси началось помутнение, и к концу дозировки образовались кристаллы ТМК. Затем содержимое колбы осторожно перемешивали в течение 20 мин, после чего кристаллы были выделены фильтрованием и промыты 5 мл холодного ацетонитрила. Полученные кристаллы высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Выход составил 2.1 г, что соответствует ~62%.

Термическое превращение ТМК II в неизотермическом режиме изучалось методами термогравиметрии (ТГ) с использованием синхронного термического анализатора STA 449F5 производства компании Netzsch (Germany) в диапазоне температур 30–430°C при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин и скорости нагрева 5°C/мин.

Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент проводили на CCD-дифрактометре XCalibur производства компании Agilent Technologies (USA) с детектором EOS при температуре образца 100 К. Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием программы CrysAlis PRO [52]. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездника”. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [53].

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer 2400 (USA). Найдено (мас.%): С – 15.94, Н – 1.51, N – 36.86. Вычислено (в мас.%) для 2CL-20 · 0.8H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 0.2H<sub>2</sub>O (брутто-формула C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>24</sub>O<sub>25.8</sub>): С – 15.89, Н – 1.56, N – 37.06.

Для определения содержания перекиси водорода в полученном продукте использовали метод, основанный на восстановлении перекиси водо-

рода иодидом с обратным титрованием иода раствором тиосульфата натрия. Для этого 40 мг ТМК II растворяли в 1.5 мл ацетона марки ЧДА, добавляли 15 мл дистиллированной воды, 5 мл 4 н серной кислоты, 5 мл 10%-ного иодида калия и 5–7 капель раствора молибдата аммония, после чего титровали 0.05 н раствором тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с использованием крахмала в качестве индикатора, предварительно убедившись, что раствор CL-20 в ацетоне не реагирует с раствором иода. В результате было найдено, что содержание перекиси водорода в образце ТМК II составляет 2.9 мас.%, а следовательно, мольное соотношение CL-20 :  $\text{H}_2\text{O}_2$  в этом сокристаллизате составляет 2 : 0.8.

ИК-спектры кристаллических образцов регистрировали на фурье-спектрометре ALPHA фирмы “Bruker” (USA) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 360  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ . Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Образцы для съемки готовили по стандартной методике таблетирования с KBr. В качестве образца сравнения использовали таблетку из чистого KBr.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Инфракрасная спектроскопия*

На рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры образцов ТМК I и II (спектр ТМК I относится к повторно синтезированному образцу этого сокристаллизата и полностью идентичен спектру ранее синтезированного ТМК I [49]). В диапазоне волновых чисел 600–1800  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1) ИК-спектр ТМК I почти совпадает со спектром гидрата  $\alpha$ -модификации CL-20 [49] вследствие того, что в структурах этих сокристаллизатов молекулы CL-20 находятся в одном и том же конформационном состоянии и имеют одно и то же взаимное расположение, различаясь лишь заполнением структурных полостей (соответственно  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  и только  $\text{H}_2\text{O}$ ). В то же время ИК-спектры ТМК I и ТМК II существенно различаются, особенно в областях симметричных (1200–1400  $\text{см}^{-1}$ ) и антисимметричных (1500–1650  $\text{см}^{-1}$ ) валентных колебаний нитрогрупп, что, как будет показано ниже, связано со значительными различиями между кристаллическими структурами ТМК I и ТМК II.

В диапазоне волновых чисел 2800–3800  $\text{см}^{-1}$  ИК-спектры ТМК I и ТМК II кардинально различаются. Наблюдающиеся различия проявляются как в области валентных C–H-колебаний (3010–3060  $\text{см}^{-1}$ ), так, и особенно, в областях валентных O–H-колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3500–3600  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$  (3650–3700  $\text{см}^{-1}$ ). Полоса валентных O–H-колебаний  $\text{H}_2\text{O}_2$  расщеплена на две компоненты (при 3593  $\text{см}^{-1}$  и около 3510  $\text{см}^{-1}$ ), что говорит о неэквивалентности связей O–H в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Первая из этих полос относится к мо-

лекулам  $\text{H}_2\text{O}_2$ , не образующим водородных связей [54]. Полоса около 3510  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая молекулам  $\text{H}_2\text{O}_2$ , образующим слабые водородные связи, в свою очередь, расщеплена на две близко расположенные компоненты с максимумами при 3504 и 3513  $\text{см}^{-1}$ . Присутствие в ИК-спектре более двух полос валентных O–H-колебаний  $\text{H}_2\text{O}_2$  однозначно указывает на то, что молекулы перекиси водорода в ТМК II локально неэквивалентны. Этот вывод хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (см. ниже). Отношения интегральных интенсивностей полос валентных O–H-колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в ТМК I и ТМК II близки к 2 : 1 и 4 : 1 соответственно, что косвенно подтверждает приведенные выше аналитические данные.

Слабые полосы при 3552 и 3696  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре ТМК II могут относиться к небольшой (около 3%) примеси ТМК I. Полосы при 2856 и 2862  $\text{см}^{-1}$  относятся к комбинационным модам, связанным с одновременным возбуждением симметричных и антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп.

### *Кристаллическая структура*

Кристаллическая структура ТМК II совпадает со структурой, моноклинного сокристаллизата, описанного в работе [48]. Параметры моноклинной ячейки следующие:  $a = 28.4513(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9636(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7811(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.486(9)^\circ$ ,  $V = 2989.5(3) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа –  $C2/c$ . Элементарная ячейка содержит восемь молекул CL-20. Расчетная плотность равна 2.023  $\text{г/см}^3$  при температуре 100 К и 1.965  $\text{г/см}^3$  при 292 К. С учетом реального соотношения компонентов ТМК II (CL-20 :  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{H}_2\text{O} = 2 : 0.8 : 0.2$ ) фактическая величина плотности при температуре 100 К равна 2.017  $\text{г/см}^3$ . При 292 К объем элементарной ячейки возрастает до 3077.2  $\text{ \AA}^3$ , чему соответствует плотность, равная 1.959  $\text{г/см}^3$ .

Следует отметить, что в работе [48] для расчетной плотности моноклинного полиморфа бимолекулярного комплекса  $2\text{CL-20} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  при 85 К приведено ошибочное значение: 2.041  $\text{г/см}^3$ . Приведенный в этой работе объем элементарной ячейки (2989.5  $\text{ \AA}^3$ ) практически такой же, как у ТМК II, и соответствует расчетной плотности при 85 К, равной 2.023  $\text{г/см}^3$ . Это важно иметь в виду, поскольку уменьшение плотности компонента смесового твердого ракетного топлива на 0.018  $\text{г/см}^3$  может заметно понизить баллистическую эффективность композиции.

В молекуле CL-20 одна из групп  $\text{NO}_2$  разупорядочена по двум позициям, заселенность каждой из которых найдена равной 0.476(4). Суммарная заселенность этих позиций нитрогруппы

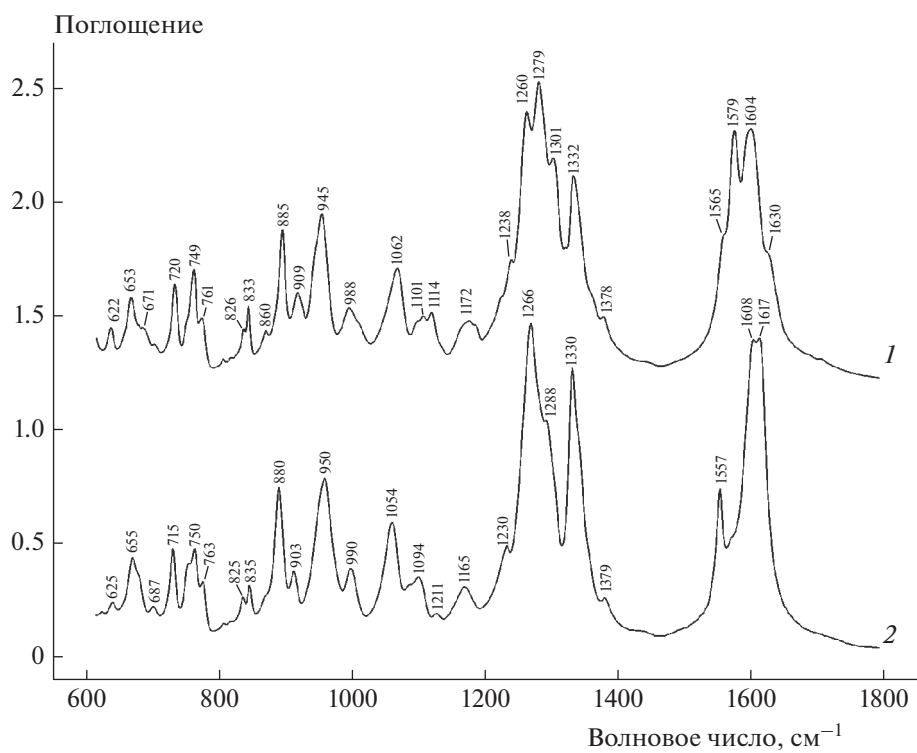


Рис. 1. ИК-спектры ТМК II и I (кривые 1 и 2 соответственно) в диапазоне волновых чисел 600–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

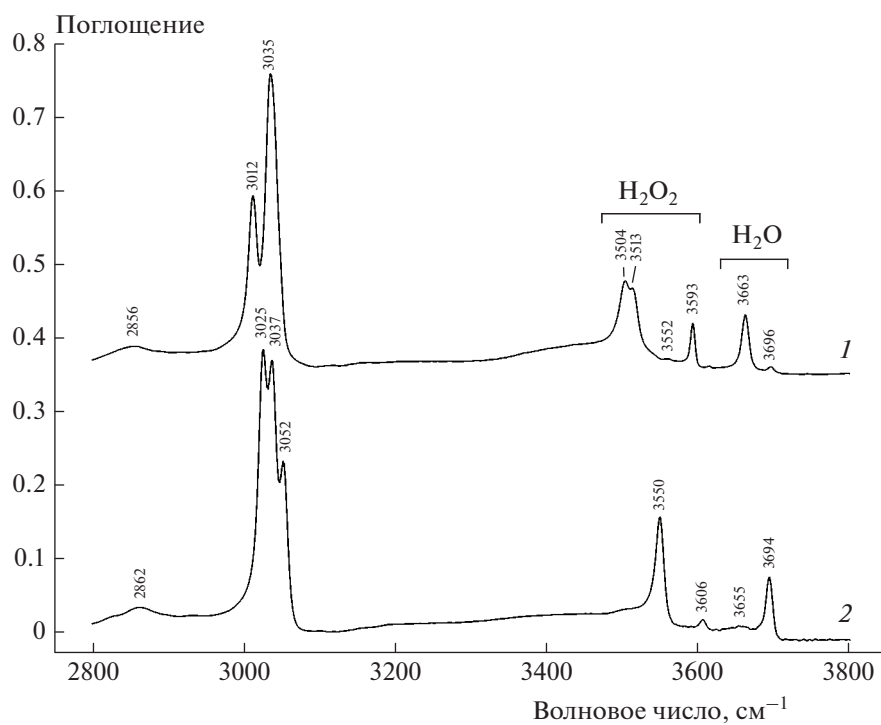


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но в диапазоне 2800–3800  $\text{cm}^{-1}$ .

меньше единицы. Гипотетическое объяснение этого факта дано ниже. На рис. 3а и б показаны эти две ориентации нитрогруппы, которые соответствуют конформационным состояниям молекулы CL-20 в  $\beta$ - и  $\epsilon$ -полиморфах соответственно (ниже для краткости будем называть их  $\beta$ - и  $\epsilon$ -конформациями).

Молекулы CL-20, имеющие разные конформации, чередуются в структуре ТМК II статистически. Из-за отсутствия упорядоченности в расположении двух конформеров рентгеноструктурный анализ дает усредненную картину. Однако тот факт, что молекулы, имеющие разные конформации, находятся в структуре рядом, накладывает ограничения на их расположение. На рис. 4 представлен фрагмент кристаллической структуры ТМК II, включающий две молекулы, имеющие  $\beta$ -конформацию. Как видно из этого рисунка, такая локальная ситуация реализоваться не может, так как в этом случае возникают короткие контакты между атомами кислорода нитрогрупп ( $d_{O_{11}\dots O_{12}} = 1.586\text{--}1.588 \text{ \AA}$ ).

Непротиворечивым является вариант, когда две соседние молекулы CL-20 находятся в разных конформационных состояниях. На рис. 5 представлен этот вариант взаимного расположения пары молекул CL-20 и показаны короткие контакты. Именно эта особенность кристаллического строения приводит к формальному разупорядочению группы  $\text{NO}_2$  в молекуле CL-20.

Возможен еще один вариант, при котором обе соседние молекулы CL-20 находятся в  $\epsilon$ -конформации (рис. 6). В этом случае разупорядочение группы  $\text{NO}_2$  отсутствовало бы. Возможно, эта конфигурация присутствует в кристалле в виде незначительной примеси. Косвенно это находит некоторое подтверждение в том, что заселенности разупорядоченных нитрогрупп составляют 0.476(4) вместо 0.50.

На рис. 7 показан общий вид кристаллической структуры ТМК II. Как видно из этого рисунка, молекулы перекиси водорода находятся в структурных каналах. Между атомами молекулы перекиси ( $\text{H}_{13}\text{--O}_{13}\text{--O}_{13}\text{--H}_{13}$ ) и молекулами CL-20 существуют только слабые контакты с расстояниями  $d_{O_5\dots H_{13}} = 2.317 \text{ \AA}$ ,  $d_{N_7\dots O_{13}} = 3.070 \text{ \AA}$ ,  $d_{C_8\dots O_{13}} = 3.181 \text{ \AA}$ ,  $d_{O_8\dots H_{13}} = 2.558 \text{ \AA}$  и  $d_{O_{11}\dots H_{13}} = 2.306 \text{ \AA}$  при 100 К и  $d_{O_5\dots H_{13}} = 2.347 \text{ \AA}$ ,  $d_{O_8\dots H_{13}} = 2.612 \text{ \AA}$ ,  $d_{O_{11}\dots H_{13}} = 2.382 \text{ \AA}$  при 292 К. Как видно из этих данных, с ростом температуры заметно увеличались расстояния в контактах  $\text{O}\cdots\text{H}$ . Среднеквадратичные смещения молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  при 292 К приблизительно в три раза превышают эти же величины при 100 К.

Сравнение результатов рентгеноструктурного анализа с данными по ИК-спектрам и химическому составу ТМК II показывает, что позиция  $\text{O}_{13}$  принадлежит кислороду молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  лишь частично (на 80%), тогда как остальная

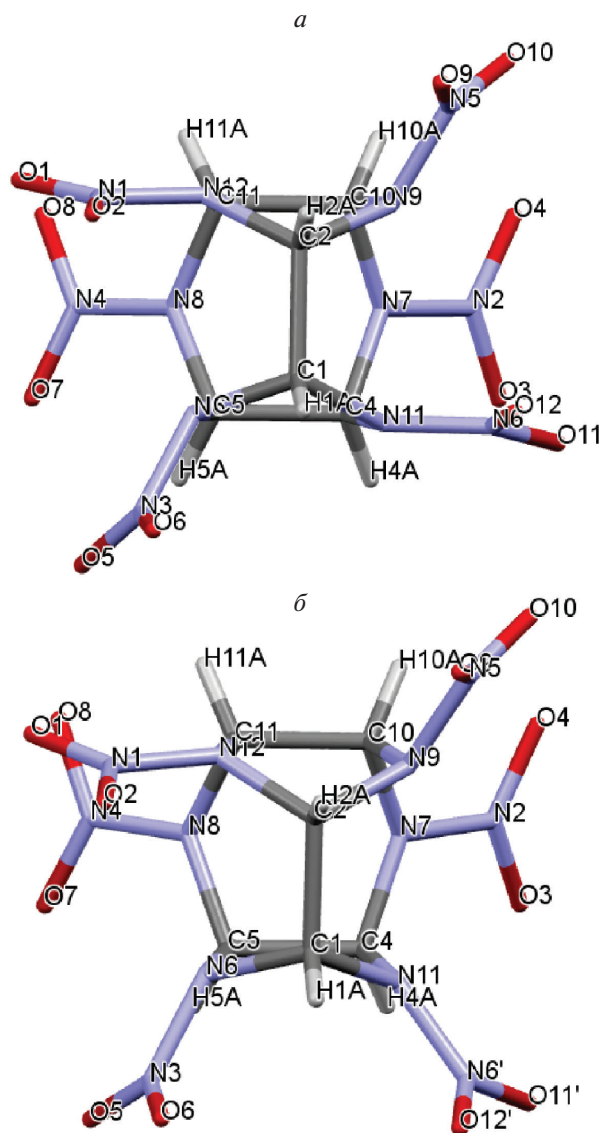
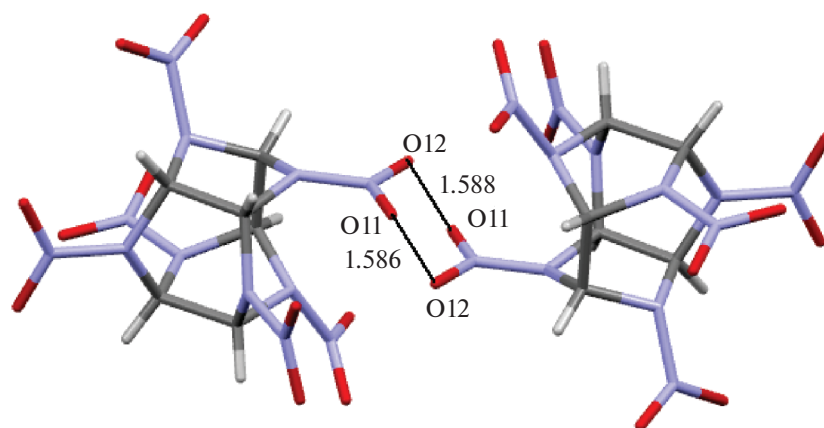


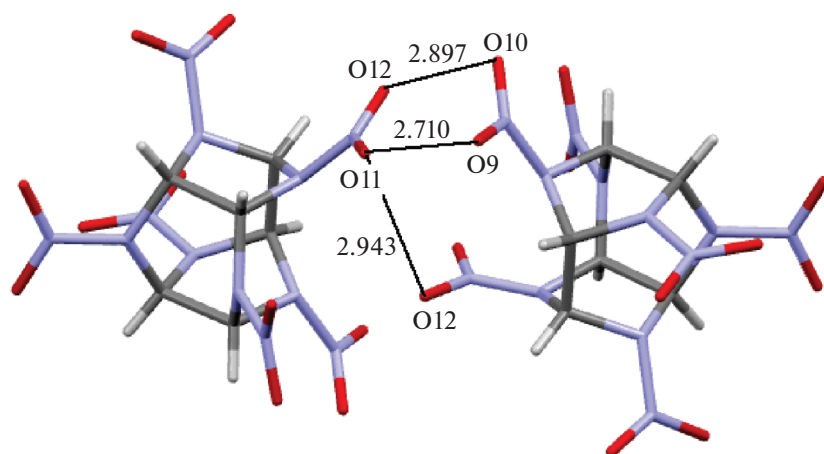
Рис. 3. Структуры молекул CL-20, имеющих  $\epsilon$ -конформацию (а) и  $\beta$ -конформацию (б), в структуре ТМК II.

часть кислорода в этой позиции относится к молекулам воды. Разупорядочение группы  $\text{NO}_2$  в данном структурном типе обнаружено впервые. Очевидно, именно этот факт является причиной присутствия в ТМК II неэквивалентных молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , выявленного методом ИК-спектроскопии.

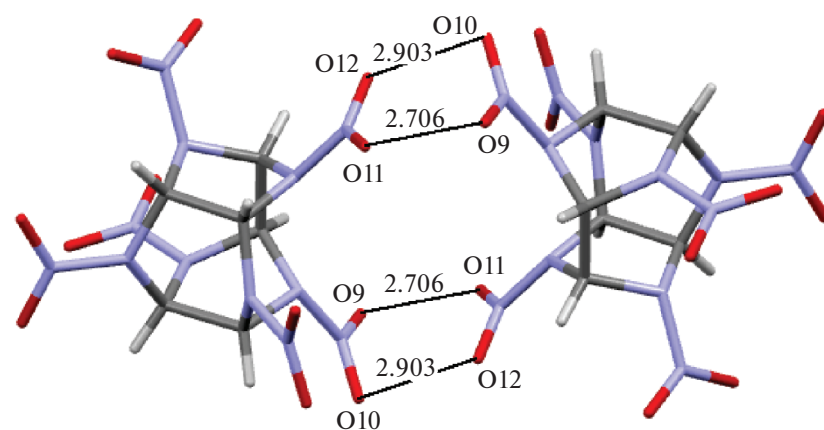
Расстояния  $\text{O}\cdots\text{H}_{13}$ , равные 2.317, 2.306 и 2.558  $\text{ \AA}$  при 100 К (2.347, 2.382 и 2.612  $\text{ \AA}$  при 292 К), соответствуют полосам валентных  $\text{O}\text{--H}$ -колебаний перекиси водорода, наблюдающимся в ИК-спектре при 3504, 3513 и 3593  $\text{ см}^{-1}$ . Полосы при 3504 и 3513  $\text{ см}^{-1}$  относятся к гидроксильным группам, образующим очень слабые водородные связи, тогда как полоса при 3593  $\text{ см}^{-1}$  соответствует свободным  $\text{OH}$ -группам.



**Рис. 4.** Фрагмент кристаллической структуры ТМК II, включающий две молекулы CL-20, имеющие  $\beta$ -конформацию. Тонкими линиями показаны короткие межатомные контакты; числа рядом с этими линиями (здесь и ниже на рис. 5, 6) – межатомные расстояния в Å.



**Рис. 5.** Взаимное расположение двух молекул CL-20, находящихся в  $\beta$ - и  $\epsilon$ -конформациях. Тонкими линиями показаны короткие межатомные контакты.



**Рис. 6.** Взаимное расположение двух молекул CL-20, имеющих  $\epsilon$ -конформацию. Тонкими линиями показаны короткие межмолекулярные контакты.

Термическим превращениям ТМК II будет посвящена отдельная публикация. Здесь же отметим лишь тот факт, что стехиометрия ТМК II

подтверждается также данными термогравиметрии. На кривой ТГ, полученной для ТМК II в атмосфере аргона при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,



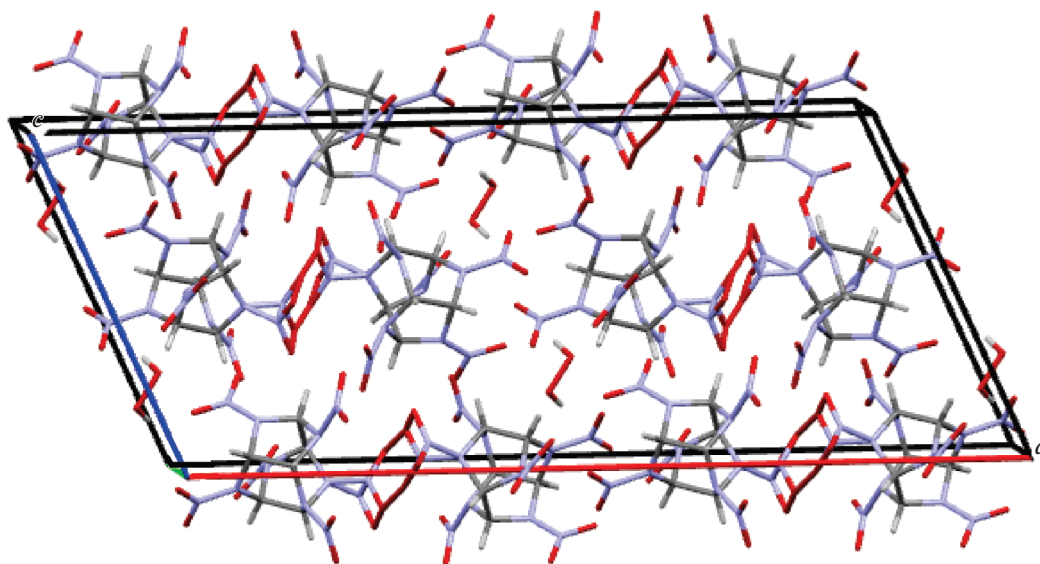


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры на плоскость  $ac$ . Показана элементарная ячейка.

наблюдается ступенька в температурном интервале 150–190 °С, соответствующая потере массы на 3.1%. Общая потеря массы при достижении температуры 200 °С составляет 3.6%. С учетом погрешности эксперимента и приборного дрейфа эти данные близки к теоретическому общему содержанию летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) в ТМК состава  $2\text{CL-20} \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ , равному 3.4%.

### ВЫВОДЫ

Полученные в настоящей работе результаты, включая данные химического анализа и ИК-спектроскопии, показывают, что в данных условиях синтеза чистый бимолекулярный комплекс на основе CL-20 и перекиси водорода не может быть получен, и молекулы воды статистически занимают часть позиций в полостях кристаллической структуры. Применение ИК-спектроскопии в сочетании с монокристалльным рентгеноструктурным анализом позволило доказать, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  занимают локально неэквивалентные позиции в ТМК II, что связано с присутствием в структуре молекул CL-20 в разных конформационных состояниях вследствие разупорядочения одной из нитрогрупп.

В структуре ТМК II чередуются молекулы CL-20, находящиеся в двух разных конформационных состояниях, включая новый, ранее неизвестный конформер. Относительно высокая плотность (около 1.96 г/см<sup>3</sup>) позволяет рассматривать ТМК II в качестве перспективного компонента энергоемких композиций.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9).

Рентгеноструктурный анализ выполнен в соответствии с темой госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119092390076-7).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наур У.Р., Сибавалан Р., Гор Г.М. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 2. С. 3.
2. Xue Z.H., Huang B., Li H., Yan Q.L. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 12. P. 8124; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01122>
3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
4. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>
5. Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 1. С. 37; <https://doi.org/10.15372/FGV20190104>
6. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: de Gruyter GmbH, 2015; ISBN-10: 3110439328.
7. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001179>
8. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
9. Hao L., Wang J., Zhai D. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 24. P. 14767; <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01643>
10. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N. // Def. Technol. 2020. V. 16. № 1. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.05.018>
11. Sinditskii V.P., Chernyi A.N., Egorshv V.Y. et al. // Combust and Flame. 2019. V. 207. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.05.039>

12. Синдицкий В.П., Чёрный А.Н., Юрова С.Ю. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 3. С.110; <https://doi.org/10.30826/CE18110314>
13. Chang-gui Song, Xiao-dong Li, Yue Yang et al. // Def. Technol. 2021; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.12.005>
14. Herrmannsdörfer D., Stierstorfer J., Klapötke T.M. // Energ. Mater. Front. 2021. V. 2. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.004>
15. Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A. et al. // Chem. Plus Chem. 2020. V. 85. P. 1994; <https://doi.org/10.1002/cplu.202000534>
16. Liu G., Li H., Gou R., Zhang C. // Cryst. Growth Des. 2018. V.18. № 11. P. 7065; <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.8B01228>
17. Landenberger K.B., Matzger A.J. // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. № 7. P. 3603; <https://doi.org/10.1021/cg3004245>
18. Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2011. V. 50. P. 8960; <https://doi.org/10.1021/cg300424510.1002/anie.201104164>
19. Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J. // Crys. Growth Des. 2012. V. 12. № 9. P.4311; <https://doi.org/10.1021/cg3010882>
20. Xue Z.H., Huang B., Li H., Yan Q.L. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 12. P. 8124; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01122>
21. Qiu H., Patel R.B., Damavarapu R.S., Stepanov V. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. № 22. P. 4080.
22. Gui-yun Hang, Wen-li Yu, Tao Wang, Jin-tao Wang, Zhen Li // J. Molec. Model. 2017. V. 23. Article number: 30; <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3193-8>
23. Gang Han, Qi-Fa Li, Rui-Jun Gou et al. // Ibid. № 12. Article number: 360; <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3525-3>
24. An C., Li H., Ye B., Wang J. // J. Nanomater. 2017. V. 5. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2017/3791320>
25. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Gonnade R.G. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 7. P. 3781; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00015>
26. Sun S., Zhang H., Liu Y. et al. // Ibid. № 1. P. 77; <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00775>
27. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T. // J. Mol. Model. 2019. V. 25. № 1; Article number: 10; <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3887-1>
28. Herrmannsdörfer D., Gerber P., Heintz T., Herrmann M.J., Klapötke T.M. // Propel. Explos. Pyrotech. 2019. V. 44. № 6. P. 668; <https://doi.org/10.1002/prep.201800332>
29. Menghua Zhang, Yingxin Tan, Xu Zhao et al. // Cryst. Eng. Comm. 2020. V. 22. № 1. P. 61; <https://doi.org/10.1039/C9CE01447K>
30. Herrmannsdörfer D., Klapötke T.M. // Cryst Growth Des. 2021. V. 21. № 3. P. 1708; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. Zhao S., Song X., Wang Y., Liu S. et al. // J. Solid Rocket. Tech. 2018. V. 41. № 4. P. 479; <https://doi.org/10.7673/j.issn.1006-2793.2018.04.014>
32. Herrmannsdörfer D., Stierstorfer J., Klapötke T.M. // Energ. Mater. Front. 2021. V. 2. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.004>
33. Ren X., Lu Y., Lu Z. et al. // Chin. J. Energ. Mater. 2020. V. 28. P. 137.
34. Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N. // Def. Technol. 2020. V. 16. № 1. P. 188; <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.05.018>
35. Feng R., Zhang S., Ren F., Gou R., Gao L. // J. Mol. Model. 2016. V. 22. Article number 123; <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2998-9>
36. Xiaolan Song, Yi Wang, Shanshan Zhao, Fengsheng Lic // RSC Adv. 2018. V. 8. № 59. P. 34126; <https://doi.org/10.1039/c8ra04122a>
37. Gui-yun Hang, Wen-li Yu, Tao Wang, Jin-tao Wang // J. Molec. Struct. 2017. V. 1141 P. 577; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.126>
38. Yang Z., Li H., Huang H. et al. // Propel. Explos. Pyrot. 2013. V. 38. P. 495.
39. Li H., Shu Y., Gao S. et al. // J. Mol. Model. 2013. V. 19. № 11. P. 4909; <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1988-4>
40. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T., Li Z. // Ibid. 2017. V. 23. № 10. P. 281; <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3455-0>
41. Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T. // Ibid. 2018. V. 24. № 7. P. 158; <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3697-5>
42. Zhang X.Q., Yuan J.N., Selvaraj G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 25. P.17253; <https://doi.org/10.1039/c8cp01841c>
43. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 366.
44. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 1. С. 41.
45. Main P., Cobbedick R.E., Small R.W.H. // Acta Cryst. 1985. V. C41. P. 1351.
46. Чуканов Н.В., Дубовицкий В.А., Захаров В.В. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 99.
47. Чуканов Н.В., Возчикова С.А., Корсунский Б.Л. // Матер. 5 конф. по горению и взрыву. М.: Торус Пресс, 2012. Вып. 5. Ч. 3. С. 275; ISBN: 978-5-94588-109.9. 2012
48. Bennion J.C., Chowdhury N.C., Kampf J.W., Matzger A.J. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 2016. V. 55. P. 13 118; <https://doi.org/10.1002/anie.201607130>
49. Игнатьева Е.Л., Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В., Шулов Г.В., Алдошин С.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 7.
50. Lempert D.B., Chukanov N.V. // Central Eur. J. Energ. Mater. 2014. V. 11. № 2. P. 285; ISSN: 1733-7178
51. Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 43.
52. CrysAlis PRO. Program for Agilent X-Ray Diffractometers. Yarnton, Oxfordshire, England: Agilent Technologies UK Ltd, 2011.
53. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 2. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
54. Pehkonen S. Spectroscopy and photochemistry of hydrogen peroxide and its complexes in solid rare gases. Academic dissertation. Helsinki: Univ. of Helsinki, 2008. P. 49.