

УДК 547.414.3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЛЬВАТА 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРО-2,4,6,8,10,12-ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАН С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ**С.М. Алдошин, З.Г. Алиев, Т.К. Гончаров***Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

E-mail: aliev@icp.ac.ru

*Статья поступила 20 марта 2013 г.**С доработки — 8 июня 2013 г.*

Получена и исследована кристаллическая структура кристалла сольвата CL-20 с ϵ -капролактамом в соотношении 1:6.

Ключевые слова: 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазизовюрцитан, полициклический нитроамин, ϵ -капролактамы, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая и молекулярная структура.

2,4,6,8,10,12-Гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазототетрацикло[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]додекан (ГНИВ, HNIW, CL-20), самое плотное взрывчатое вещество из соединений, состоящих из С, Н, N, О — предмет неослабевающего внимания исследователей с надеждой его использования в качестве энергоемкого компонента в смесевом твердом ракетном топливе (ТРТ). При нормальных условиях обнаружено три стабильных конформационных полиморфа CL-20 — β , γ и ϵ , отличающихся ориентацией неподеленной пары аминных атомов азота [1] (рис. 1).

Наибольший интерес представляет ϵ -конформер как имеющий наибольшую плотность. Однако широкому применению CL-20 препятствует высокая степень растворения в полярных соединениях (нитроэфиры, ацетаты, нитросоединения и др.). Некоторые из перечисленных растворителей являются пластификаторами при изготовлении смесевых ТРТ. После завершения технологического цикла изготовления изделия и возвращения температуры изделия к 20 °С растворенная часть CL-20 может рекристаллизоваться. От природы растворителя, по всей видимости, будет зависеть строение вновь кристаллизующейся фазы CL-20. Работы по кристаллизации растворенной части CL-20 в пластификаторе практически отсутствуют. В литературе описана кристаллическая структура сольвата CL-20 с диметилформамидом в соотношении 1:2 [3]. Нами при исследовании растворимости CL-20 в триацетате глицерина получены кристаллы сольвата в соотношении 1:1, где молекула CL-20 находится в новой ξ -конформации (см. рис. 1) [4].

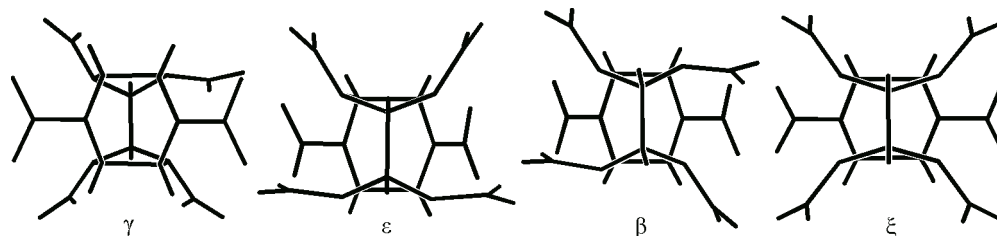


Рис. 1. Конформеры CL-20 в проекции на плоскость атомов углерода шестичленного цикла

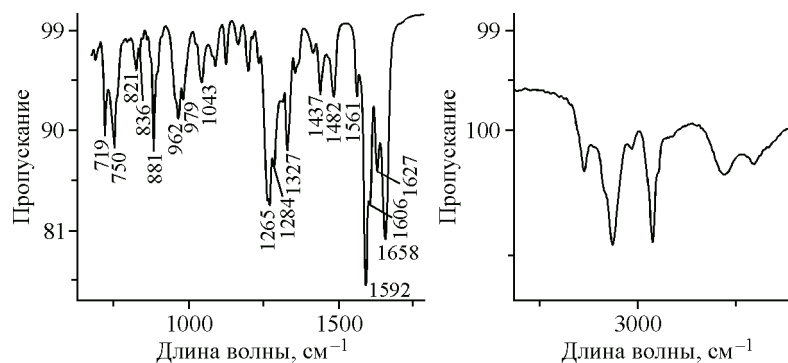


Рис. 2. ИК спектр сольвата CL-20 с ϵ -капролактамом

В данной работе представлены результаты исследований образования комплексов CL-20 с трудно летучим и высоко кипящим веществом — ϵ -капролактамом, получение монокристаллов и исследование их строения.

В работе [5] описан способ получения сольвата ГНИВ (CL-20) и ϵ -капролактама (I). Нам не удалось по данной прописи получить сольват. Работа по получению сольвата ξ -CL-20 с триацетатом глицерина дала нам ценный опыт получения сольвата с ϵ -капролактамом. При 60 °С в триацетате глицерина растворяется до 30 % CL-20. При снижении температуры раствора до 15 °С кристаллизация окислителя не начиналась длительное время. Лишь охлаждение раствора до –20 °С и выдержка в течение длительного времени позволили получить монокристаллы. Многочисленные попытки получить монокристаллы CL-20 при плюсовой температуре увенчались успехом только тогда, когда концентрация CL-20 в триацетате достигла 90 % вес. Раствор выдерживали в течение 30 мин при 120 °С и затем помещали в термостат при 18 °С. Процесс кристаллизации начинался через 12 ч и закончился через 36 ч. ИК спектроскопия и РСА показали, что комплексы, полученные при низкой температуре и плюсовой, идентичны.

Обязательным условием является насыщенность раствора по CL. Аналогичная методология была использована нами при кристаллизации CL-20 из капролактама. Сольват I получен из раствора 250 мг CL + 300 мг капролактама + 1 см³ ацетона + 1 см³ толуола. Раствор в течение 1 ч нагревали до 90 °С и выдерживали при этой температуре 30 мин. При 20 °С кристаллизация начиналась через 2 ч. На рис. 2 приведен ИК спектр. По изменению полос поглощения (1437, 1482, 2867, 2937, 3064, 3267 см⁻¹) чистого капролактама был сделан вывод, что мы имеем кристаллы сольвата, а не механическую смесь двух веществ.

Сравнивая ИК спектры рис. 2 и представленные в работе [5], мы пришли к выводу, что кристаллы имеют разную кристаллическую симметрию и относятся к разным конформерам. Спектр на рис. 2 имеет в области 700—1800 см⁻¹ 25 пиков поглощения, а в цитируемой работе 15. Ниже приведены его длины волн в максимумах: 1657,0, 1614,4, 1592,1, 1560,5, 1483,5, 1445,3, 1436,2, 1414,6, 1353,1, 1334,5, 1272,9, 1256,3, 1227, 1200,6, 1161,6, 1123,7, 1101, 1087, 1039,7, 981, 952,4, 939,9, 911, 897, 880, 858, 828, 797, 760,8, 752,4, 717,6, 667 см⁻¹.

В том же растворе, в котором мы получили сольват, но без предварительного нагрева до 90 °С, закрытого крышкой с отверстием 0,5 мм, через сутки началась кристаллизация и были получены крупные кристаллы ϵ -CL конформера. Как и в случае с триацетатом глицерина, меняя условия кристаллизации, можно получить любой конформер индивидуального CL.

Рентгеноструктурным исследованием установлено, что мы имеем дело с комплексом CL-20 и ϵ -капролактама стехиометрического состава 1:6 с $T_{пл}$ 169 °С (I). Попытки получить комплекс CL-20 с капролактамом другого стехиометрического соотношения не дали положительных результатов. При весовом соотношении 1:1 CL-20 и капролактама вначале кристаллизации идет образование комплекса с соотношением 1:6, а затем кристаллизуется CL-20 в ϵ -модификации.

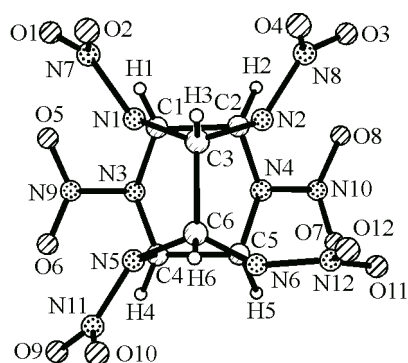


Рис. 3. Структура молекулы CL-20

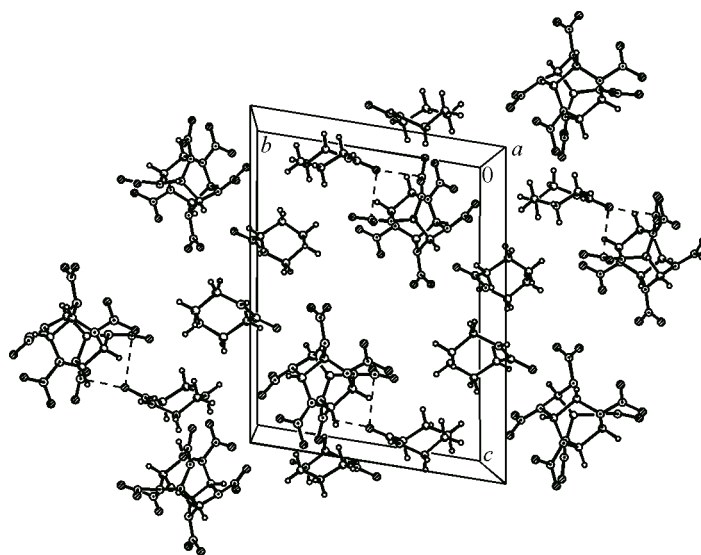
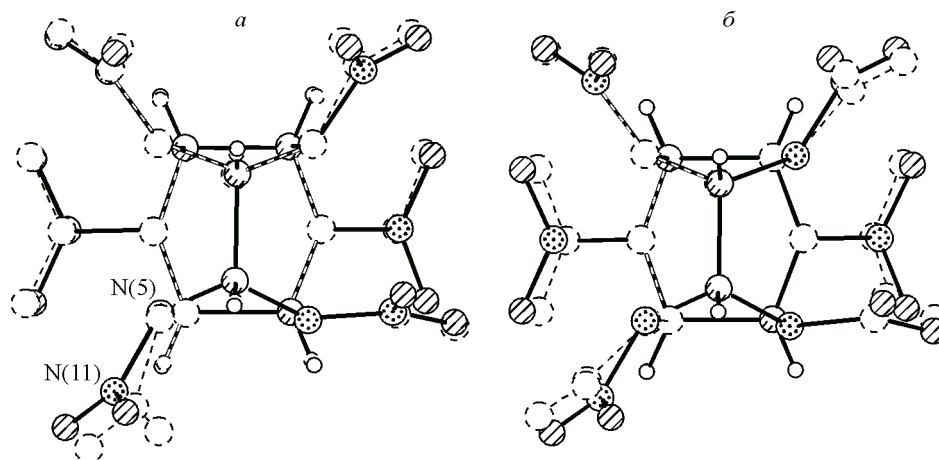


Рис. 4. Слой CL-20·2 (ε-капролактam)

В centrosимметричной триклинной элементарной ячейке все 6 молекул ε-капролактама находятся в кристаллографически независимых позициях, а молекула CL имеет γ-конформацию. На рис. 3 показано строение молекулы CL-20 с обозначениями атомов.

Структура построена из двух чередующихся типов слоев, расположенных вдоль диагонали *ac* в плоскости (101). Один тип слоя составляют молекулы CL-20 и две молекулы ε-капролактама, а второй — четыре оставшиеся кристаллографически независимые молекулы ε-капролактама. На рис. 4 изображен слой первого типа. Следует отметить, что мотив этого слоя практически повторяет с учетом объемов молекул диметилформамида и ε-капролактама строение сольвата CL·DMFA [3].

Конформации молекулы CL-20 характеризуются ориентацией неподеленной пары аминного атома азота. Вместе с тем пирамидальность аминных атомов азота в рамках одного конформера в разных кристаллических структурах варьируется в широком интервале углов. Так, сумма валентных углов, характеризующая пирамидальность атома азота N5 в **I**, равна 341,9°. Аналогичный угол в кристалле индивидуального γ-конформера [2] равен 331,5°, а в сольвате с DMFA 354,2°. Наиболее наглядно видно это на рис. 5, где изображены наложенные на молекулу **I** молекулы [2] (а) и молекулы [3] (б).

Рис. 5. Наложенные на молекулу **I** молекулы [2] (а) и молекулы [3] (б)

Наблюдается и четкая связь между длиной связи N—N и пирамидальностью аминного атома азота. В **I** длина связи N5—N11 равна 1,410, в [2] 1,443, а в [3] 1,376 Å. Таким образом, чем больше нитраминный фрагмент, тем короче связь N—N, что, безусловно, связано со степенью вовлечения неподеленной пары электронов аминного атома азота в общую электронную систему нитраминного фрагмента.

В работе [6] мы отметили характерную черту строения кристаллов нитраминных соединений, заключающуюся в межмолекулярных контактах типа O—N—O···NO₂ длиной 2,8—2,9 Å. В **I** такие контакты отсутствуют в силу большой "разбавленности" молекулы CL-20 в сольвенте. Однако в слое CL-20 с ε-капролактамом имеются контакты такого же порядка между атомом кислорода капролактама и атомами азота нитрогрупп N7 и N8 одной молекулы. Расстояние N7···O13 равно 2,894 Å, а N8···O13 — 2,728 Å. Связи N1—N7 (1,416 Å) и N1—N8 (1,433 Å) самые длинные в молекуле, можно полагать, что взаимодействие неподеленной пары атома O с *p*-орбиталью нитрогруппы приводит к удлинению связи N—N и чем короче межмолекулярный контакт, тем длиннее связь N—N.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы C₆H₆N₁₂O₁₂·6(C₆H₁₁NO) принадлежат к триклинной сингонии: $a = 11,749(2)$, $b = 13,562(3)$, $c = 17,623(4)$ Å, $\alpha = 99,15(2)$, $\beta = 90,38(2)$, $\gamma = 92,53(2)^\circ$, $V = 2769,3(10)$ Å³, $M = 1117,18$, $d_{\text{выч.}} = 1,340$ г/см³, $Z = 2$, пространственная группа *P*-1. Набор экспериментальных отражений получен в автоматическом четырехкружном дифрактометре KM-4 (KUMA DIFFRACTION) с χ -геометрией методом $\omega/2\theta$ -сканирования на монохроматизированном MoK α -излучении в интервале углов $2,06 \leq \theta \leq 24,99^\circ$. Всего измерено 8138 отражений, из которых 6602 независимых [$R(\text{int}) = 0,057$]. Поправки на поглощение не вводили ($\mu = 0,106$ мм⁻¹). Структура определена прямым методом по программе SIR92 [7] с последующей серией расчетов карт электронной плотности. Атомы водорода заданы геометрически. Полноматричное анизотропное (неводородных атомов) уточнение МНК по программе SHELXL-97 [8] завершено при $R_1 = 0,0658$, $wR2 = 0,1758$ по 3064 отражениям с $I \geq 2\sigma(I)$ и $R_1 = 0,1616$, $wR2 = 0,2400$ по всем 6602 отражениям. GOOF 0,968. Максимальный пик на разностном синтезе электронной плотности равен 0,325 Å⁻³. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под № 886594, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L., Moore D.W., Nadler M.P., Nissan R.A., Vanderah D.J., Gilardi R.D., George C.F., Flippen-Anderson J.L. // *Tetrahedron*. – 1998. – **54**. – P. 11793.
2. Bolotina N.B., Hardie M.J., Speer R.L., Pinkerton A.A. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2004. – **37**. – P. 808.
3. Yu-Xiang Ou, Hui-Ping Jia, Bo-Ren Chen, Yong-Jiang Xu, Jiang-Tao Chen, Rui-Xing Xu, Youji Huaxue (Chin.) // *Chin. J. Org. Chem.* – 1999. – **19**. – P. 500.
4. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Корчагин Д.В., Милехин Ю.М., Шишов Н.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2011. – № 7. – P. 1372.
5. Лапина Ю.Т., Савицкая А.С., Мотина Е.В., Бычин Н.В., Лобанова А.А., Головина Н.И. // *Журн. прикл. химии.* – 2009. – **82**. – P. 1669.
6. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Милехин Ю.М., Плишкин Н.А., Шишов Н.И. // *Изв. РАН, Сер. хим.* – 2013. – № 6. – С. 1354.
7. Altomare A., Cascarno G., Giacovazzo C., Gualardi A. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1993. – **26**. – P. 343.
8. Sheldrick G.M. SHELX-97. Programs for Crystal Structure Analysis. University of Gottingen, Germany, 1998.