

УДК 542.91;547.235.5;548.737

Плотность кристаллов полинитраминов — 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана — потенциального лиганда

Н. И. Головина, А. В. Раевский, Н. В. Чуканов, Б. Л. Корсунский,
Г. В. Шилов, Л. О. Атовмян, С. М. Алдошин

НИНА ИВАНОВНА ГОЛОВИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: кристаллохимия полинитросоединений, динамика кристаллохимических превращений, кинетика фазовых переходов.

АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ РАЕВСКИЙ — руководитель группы ИПХФ РАН. Область научных интересов: твердое тело, структура, кинетика.

НИКИТА ВЛАДИМИРОВИЧ ЧУКАНОВ — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: микроструктура твердой фазы, ИК- и УФ-спектроскопия.

БОРИС ЛЬВОВИЧ КОРСУНСКИЙ — доктор химических наук, заведующий лабораторией ИПХФ РАН. Область научных интересов: кинетика термического разложения энергоемких соединений (гетероциклы, нитрамины).

ГЕННАДИЙ ВИКТОРОВИЧ ШИЛОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИПХФ РАН. Область научных интересов: рентгеноструктурный эксперимент, решение структурных задач.

ЛЕВ ОГАНОВИЧ АТОВМЯН — советник ИПХФ РАН. Область научных интересов: кристаллохимия, связь структуры со свойствами.

СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ АЛДОШИН — академик, доктор химических наук, директор ИПХФ РАН, член Президиума РАН, Координационных советов РАН по интеллектуальной собственности и по инновационной деятельности, имеет правительственные награды. Область научных интересов: кристалло- и бионеорганическая химия, связь структуры со свойствами, реакции в твердой фазе.

142432 Черноголовка, Московская область, ИПХФ РАН, факс (096)515-35-88, E-mail niv@icp.ac.ru

Введение

В обычных органических кристаллах в большинстве случаев соблюдается принцип плотной упаковки молекул, поскольку основная энергия кристаллической структуры — это дисперсионная энергия или энергия Ван-дер-Ваальса (чем плотнее уложены молекулы, тем больше энергия Ван-дер-Ваальса), другое дело — кристаллы полинитраминов, где определяющим фактором в построении кристаллической структуры является электростатическая энергия, которая может составлять до 40% [1, 2]. В таких кристаллах нарушается принцип плотной упаковки: из-за большого вклада диполь-дипольных взаимодействий упаковка молекул может быть рыхлой, т.е. недостаточной для достижения высокой плотности кристаллов. Характерная особенность нитраминов — наличие неподеленной электронной пары на аминном атоме азота, что позволяет предложить их в качестве лиганда, прежде всего для синтеза комплексов *d*-металлов. В результате рентгеноструктурных исследований и квантовохимических расчетов соединений ряда первичных и вторичных нитраминов мы установили высокую электронную подвижность нитраминной группы: неподеленная электронная пара может переходить с переносом заряда на вакантные орбитали нитрогруппы, либо

центральной части молекулы [3]. В зависимости от структуры молекулы нитраминный фрагмент выступает то в качестве «солевого», то «молекулярного». Другим важным моментом у молекул полинитраминов является возможность орбитального взаимодействия между неподеленными электронными парами разных аминных атомов азота [1, 3, 4]. Это взаимодействие может быть притягивающим, если положения неподеленных электронных пар совпадают по симметрии и энергии и имеется вакантная орбиталь подходящей симметрии, куда может передаваться электронная плотность с антисвязывающей орбитали неподеленных электронных пар; в этом случае притягивающее взаимодействие дополнительно стабилизирует конформацию молекулы и препятствует распределению электронной плотности по нитрогруппам. Многообразие взаимодействий неподеленных электронных пар в молекулах-конформерах соответствует многообразию полиморфных циклических и каркасных нитраминов. Последнее утверждение мы продемонстрировали на примере полиморфных α - и β -октогенов [1] и попытаемся доказать это в представленной работе на примере полиморфных форм 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана. В соответствии с электронным строением нитраминных фрагментов в структурах наблюдается распределение межмолекулярных контактов типа

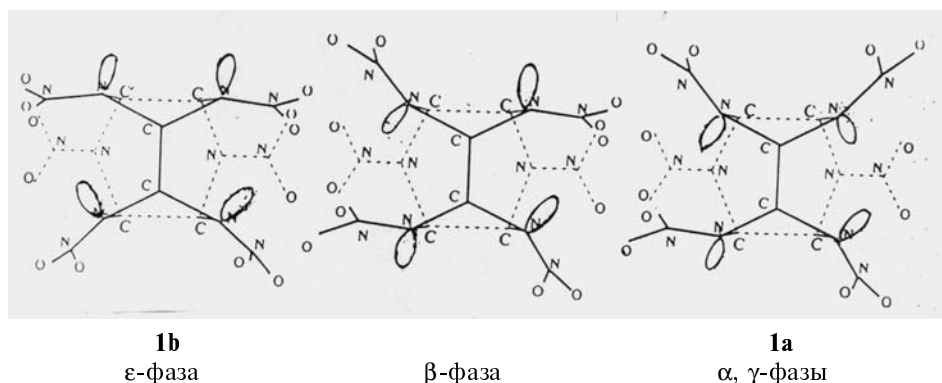


Рис. 1. Конформации молекул 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана в ϵ -, β -, α -, γ -фазах

«атом кислорода—атом кислорода»; в случае сильно заряженных «солевых» нитраминных фрагментов максимум распределения контактов сдвинут в область длинных контактов.

Важны также, на наш взгляд, различия в плотности кристаллов ϵ -фазы — самой плотной для кристаллов соединения, полученных разными способами и разными исследователями.

Экспериментальная часть

В литературе [5] описаны пять синтезированных полиморфных 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитанов **1**, причем разные исследователи по-разному оценивают термодинамическую устойчивость полиморфных форм и их взаимные превращения. На рис. 1 схематически представлены известные конформации молекулы **1** являющиеся строительными единицами исследованных модификаций. Отметим, что различия в конформациях заключаются в разной ориентации нитраминного фрагмента: вершина пирамиды с неподеленной электронной парой может быть ориентирована двумя способами. С учетом только пятичленных циклов теоретически возможны 9 разных комбинаций, с учетом и шестичленных циклов — 27 конформеров. Однако экспериментально обнаружены только три разных конформера, стабилизированные вторичными взаимодействиями, создающими различное электронное строение в молекулах, в том числе и на концевых нитраминных группах. Наше мнение, отличное от изложенного в работе [6], заключается в

том, что каждая молекула-конформер имеет свое электронное строение, которое определяется орбитальными взаимодействиями между неподеленными электронными парами аминных атомов азота, а оптимальная архитектура структуры выстраивается в результате минимизации суммарной энергии — Ван-дер-Ваальса и электростатической.

Рентгеноструктурное исследование

Были исследованы кристаллы двух модификаций: α -фазы **1a** и ϵ -фазы **1b**. Кристаллы α -фазы оказались кристаллогидратом с переменным содержанием воды в зависимости от условий синтеза (синтез проведен в ИОХ РАН). Кристаллы α -фазы были получены в различных синтетических лабораториях стран Европы и России; различия в измеряемых параметрах элементарной ячейки оказались столь существенными, что для объяснения этих различий потребовались дополнительные исследования физическими методами (ИК-спектры, оптический поляризационный микроскоп).

Структура 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (**1a**) исследована при комнатной температуре. Интенсивности рефлексов измерены в области $0,02 \leq \sin \theta/\lambda \leq 0,64$ на четырехкружном дифрактометре КМ-4 («KUMA-Difraction», Польша) методом $\omega/2\theta$ -сканирования, общее число отражений для структуры **1a** оказалось равным 3047. Кристаллы **1a** ромбические: $M = 438,23$, $a = 9,603(3) \text{ \AA}$, $b = 13,304(3) \text{ \AA}$, $c = 23,653(4) \text{ \AA}$, $V = 3021,79(9) \text{ \AA}^3$, $d = 1,925 \text{ г/см}^3$ (без H_2O) и $d = 1,965(7) \text{ г/см}^3$ (с учетом уточненных заселенностей позиций молекул H_2O), $\lambda K = 1,5418 \text{ \AA}$, пространственная группа $P bca$, $Z = 8$, $\mu = 0,83 \text{ мм}^{-1}$.

Кристаллографические данные всех исследованных кристаллов **1b** сведены в табл. 1, где представлены и литературные данные [5]. В статье приведено полное структурное исследование кристаллов **1b-I** и **1b-V** (как самого плотного).

Таблица 1

Кристаллографические данные кристаллов I—V ϵ -фазы **1b**

Параметр электронной ячейки	I	II	III	IV	V	[5]
a , \AA	8,855(1)	8,857(1)	8,855(3)	102,610(60)	8,837(2)	8,852(2)
b , \AA	12,579(2)	12,587(2)	12,584(3)	12,581(3)	12,554(5)	12,556(3)
c , \AA	13,387(5)	13,395(4)	13,386(7)	8,860(5)	13,289(5)	13,386(3)
β , град	106,87(3)	106,88(3)	106,91(4)	92,37(4)	106,87(4)	106,82(2)
V , \AA^3	1427,05(9)	1428,98(9)	1427,29(9)	11427,78(90)	1410,92(8)	1423,81(7)
$d_{\text{выч}}$, г/см^3	2,039(3)	2,036(3)	2,038(3)	2,016(10)	2,062(4)	2,044(4)
Простр. гр.	$P 2(1)/n$	$P 2(1)/n$	$P 2(1)/n$	$P 2(1)$	$P 2(1)$	$P 2(1)/n$
Z	4	4	4	32	4	4
λ , \AA	1,5486	1,5486	1,5486	1,5486	0,710	1,5486
μ , мм^{-1}	1,754	1,754	1,754	0,834	0,198	1,754
M	438,23	438,23	438,23	438,23	438,23	438,23
Ч. рефл. $> 4\sigma$	1847	1647	1057	12950	2438	2075
R-фактор	0,037	0,063	0,042	—	0,053	0,036

Таблица 2

Координаты атомов ($\times 10^4$) и параметры изотропных эквивалентных отклонений ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре 1a, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ (U_{eq} определены как 1/3 диагонального следа ортогонализованного U_{ij} -тензора)

Атом	X	Y	Z	U_{eq}	Атом	X	Y	Z	U_{eq}
O(1)	1532(4)	6034(2)	1616(2)	54(1)	N(8)	-3462(4)	2937(4)	1289(2)	48(1)
O(2)	3172(4)	5103(3)	1285(2)	53(1)	N(9)	1210(4)	2918(2)	806(1)	30(1)
O(3)	-1951(4)	4230(2)	2486(1)	43(1)	N(10)	2168(4)	2916(3)	362(1)	38(1)
O(4)	-859(4)	2874(3)	2749(1)	52(1)	N(11)	-25(4)	2116(2)	1604(1)	33(1)
O(5)	-948(7)	3920(4)	-281(2)	83(3)	N(12)	-258(5)	1273(3)	1949(2)	47(1)
O(6)	-2039(11)	5042(5)	208(3)	125(3)	C(1)	-296(4)	4495(3)	1599(2)	29(1)
O(7)	-4191(4)	3661(4)	1235(2)	74(1)	C(2)	1573(4)	3445(3)	1316(1)	28(1)
O(8)	-3789(4)	2067(3)	1300(2)	60(1)	C(3)	813(4)	2928(3)	1823(1)	29(1)
O(9)	1783(5)	2582(4)	-89(2)	64(1)	C(4)	-1493(4)	4109(3)	1185(2)	34(1)
O(10)	3330(4)	3217(4)	470(1)	55(1)	C(5)	-253(4)	2864(3)	665(2)	33(1)
O(11)	572(5)	1131(3)	2326(2)	60(1)	C(6)	-1033(4)	2365(3)	1176(2)	32(1)
O(12)	-1236(7)	746(3)	1820(3)	79(2)	H(1)	-440(70)	5040(50)	1740(30)	38(17)
N(1)	1023(4)	4481(2)	1297(1)	31(1)	H(2)	2620(50)	3450(40)	1405(19)	22(10)
N(2)	1987(4)	5260(3)	1423(1)	37(1)	H(3)	1340(50)	2720(30)	2080(20)	19(9)
N(3)	-3(3)	3781(2)	2051(1)	29(1)	H(4)	-2230(60)	4490(40)	1100(20)	42(14)
N(4)	-1004(4)	3615(3)	2451(1)	33(1)	H(5)	-280(60)	2470(40)	290(20)	34(13)
N(5)	-897(5)	3864(3)	640(2)	46(1)	H(6)	-1410(50)	1820(30)	1109(19)	25(10)
N(6)	-1283(8)	4293(4)	154(3)	67(1)	H ₂ O(1)(0,57)	-89(8)	562(5)	428(3)	87(2)
N(7)	-2002(4)	3137(3)	1390(1)	34(1)	H ₂ O(2)(0,50)	0000	0000	0000	

Таблица 3

Координаты атомов ($\times 10^4$) и параметры изотропных эквивалентных отклонений ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для структуры 1b-I, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ (U_{eq} определены как 1/3 диагонального следа ортогонализованного U_{ij} -тензора)

Атом	X	Y	Z	u_{eq}	Атом	X	Y	Z	u_{eq}
O(1)	-3487(2)	2397(2)	1492(2)	42(1)	N(7)	1976(2)	4032(1)	2165(1)	25(1)
O(2)	-2893(3)	3007(2)	130(2)	45(1)	N(8)	3478(3)	3941(2)	1980(2)	33(1)
O(3)	955(2)	6599(1)	2711(1)	35(1)	N(9)	-676(2)	2874(2)	3206(1)	25(1)
O(4)	765(2)	6119(1)	1116(1)	38(1)	N(10)	-1457(3)	2019(2)	3527(2)	34(1)
O(5)	963(3)	885(1)	1780(2)	42(1)	N(11)	1112(2)	4449(2)	3632(1)	28(1)
O(6)	971(3)	1811(1)	416(2)	47(1)	N(12)	1884(3)	4876(2)	4607(2)	32(1)
O(7)	4615(2)	3845(1)	2746(2)	43(1)	C(1)	-856(3)	4382(2)	1257(2)	24(1)
O(8)	3478(3)	4036(2)	1082(2)	55(1)	C(2)	-1582(3)	3808(2)	2777(2)	24(1)
O(9)	-2597(3)	2248(2)	3809(2)	44(1)	C(3)	-449(3)	4804(2)	3075(2)	24(1)
O(10)	-888(3)	1146(2)	3520(2)	59(1)	C(4)	622(3)	3629(2)	1340(2)	22(1)
O(11)	1256(2)	5620(2)	4904(1)	41(1)	C(5)	687(3)	2653(2)	2860(2)	23(1)
O(12)	3083(3)	4450(2)	5085(2)	59(1)	C(6)	1833(3)	3635(2)	3167(2)	24(1)
N(1)	-2063(2)	3866(1)	1630(1)	24(1)	H(1)	-1370(40)	4640(20)	520(20)	35(8)
N(2)	-2868(2)	3025(2)	1047(1)	31(1)	H(2)	-2440(30)	3840(20)	3050(20)	27(7)
N(3)	-514(2)	5220(1)	2036(1)	23(1)	H(3)	-840(30)	5340(20)	3470(20)	16(6)
N(4)	478(2)	6028(1)	1953(2)	27(1)	H(4)	840(30)	3610(20)	730(20)	18(6)
N(5)	278(2)	2600(1)	1713(1)	23(1)	H(5)	1190(40)	2050(30)	3180(20)	36(8)
N(6)	808(2)	1696(1)	1273(2)	31(1)	H(6)	2860(40)	3460(20)	3630(20)	29(7)

Таблица 4

Координаты атомов ($\times 10^4$) и параметры изотропных эквивалентных отклонений ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для структуры 1b-V, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ (U_{eq} определены как 1/3 диагонального следа ортогонализованного U_{ij} -тензора)

Атом	X	Y	Z	U_{eq}	Атом	X	Y	Z	U_{eq}
O(1)	1563(7)	3025(5)	4811(5)	29(1)	N(16)	3315(8)	4746(6)	-1230(7)	29(2)
O(2)	1734(8)	2566(6)	6419(5)	43(2)	N(17)	1981(6)	1235(5)	-441(5)	25(1)
O(3)	5395(7)	-558(6)	7369(5)	43(2)	N(18)	2886(8)	409(6)	-564(6)	30(1)
O(4)	5972(7)	-1168(6)	6020(5)	39(1)	N(19)	420(7)	2581(5)	-890(5)	30(1)
O(5)	-969(7)	493(7)	6446(5)	48(2)	N(20)	-393(7)	3413(7)	-1457(6)	33(2)
O(6)	-2085(6)	298(6)	4764(5)	40(2)	N(21)	3630(7)	2000(6)	1140(5)	32(2)
O(7)	1540(8)	-2694(5)	5732(5)	39(1)	N(22)	4386(7)	1602(6)	2092(5)	27(1)

Атом	X	Y	Z	U_{eq}	Атом	X	Y	Z	U_{eq}
O(8)	1542(8)	-1738(6)	7105(5)	40(1)	N(16)	3315(8)	4746(6)	-1230(7)	29(2)
O(9)	1243(7)	2069(5)	2578(5)	36(1)	N(18)	2886(8)	409(6)	-564(6)	30(1)
O(10)	-571(9)	901(6)	2438(5)	54(2)	N(19)	420(7)	2581(5)	-890(5)	30(1)
O(11)	3395(8)	-2407(6)	3963(6)	46(2)	N(20)	-393(7)	3413(7)	-1457(6)	33(2)
O(12)	5118(6)	-1296(6)	3686(5)	36(1)	N(21)	3630(7)	2000(6)	1140(5)	32(2)
O(13)	7138(7)	2608(7)	255(6)	43(2)	N(22)	4386(7)	1602(6)	2092(5)	27(1)
O(14)	5999(8)	2391(9)	-1371(6)	64(2)	N(23)	1829(8)	3596(6)	678(6)	34(2)
O(15)	3489(7)	5532(6)	-698(5)	40(1)	N(24)	1072(9)	4426(7)	1025(6)	35(2)
O(16)	3517(9)	4639(7)	-2049(6)	49(2)	C(1)	3353(8)	838(6)	6227(6)	27(2)
O(17)	3267(7)	321(5)	-1349(5)	33(1)	C(2)	2966(8)	1257(8)	4435(7)	23(2)
O(18)	3459(7)	-190(6)	240(6)	39(1)	C(3)	4070(8)	246(7)	4702(6)	26(1)
O(19)	-410(9)	3418(6)	-2370(5)	48(2)	C(4)	1901(7)	80(6)	6175(6)	16(1)
O(20)	-1003(8)	4042(6)	-1005(6)	46(2)	C(5)	701(7)	106(7)	4314(6)	25(1)
O(21)	3744(8)	810(7)	2380(5)	41(2)	C(6)	1821(8)	-904(8)	4621(7)	30(2)
O(22)	5614(8)	1996(8)	2598(6)	59(2)	C(7)	3148(11)	2820(7)	-1144(8)	31(2)
O(23)	1608(9)	5303(7)	974(8)	72(3)	C(8)	4372(8)	2821(6)	647(6)	22(1)
O(24)	-80(8)	4213(7)	1311(6)	49(2)	C(9)	3197(8)	3793(6)	346(6)	20(1)
N(1)	3020(7)	1677(6)	5478(5)	24(1)	C(10)	1646(8)	2068(6)	-1261(6)	22(1)
N(2)	2028(7)	2484(6)	5537(5)	23(1)	C(11)	2064(8)	1646(7)	580(6)	25(1)
N(3)	4550(5)	314(6)	5858(4)	22(1)	C(12)	899(7)	2619(6)	263(6)	22(1)
N(4)	5338(7)	-541(6)	6450(5)	29(1)	H(1)	3680(60)	1120(40)	6980(40)	0(11)
N(5)	523(6)	492(6)	5320(5)	25(1)	H(2)	3390(100)	1390(90)	4330(80)	40(30)
N(6)	-987(8)	394(7)	5499(7)	39(2)	H(3)	4940(80)	100(60)	4250(50)	17(17)
N(7)	2231(8)	-946(5)	5764(5)	25(1)	H(4)	1560(100)	10(80)	6940(70)	30(20)
N(8)	1685(8)	-1870(6)	6217(6)	28(1)	H(5)	-230(80)	20(60)	3670(60)	25(18)
N(9)	1413(7)	911(5)	3866(5)	24(1)	H(6)	1170(120)	-1780(90)	4310(90)	50(40)
N(10)	639(9)	1347(6)	2869(5)	32(1)	H(7)	3250(70)	2750(50)	-1790(50)	0(13)
N(11)	3178(6)	-657(5)	4276(5)	20(1)	H(8)	5310(70)	3200(50)	1060(50)	0(15)
N(12)	4004(8)	-1526(6)	3972(6)	30(1)	H(9)	3550(60)	4350(50)	630(50)	0(12)
N(13)	4476(6)	2429(5)	-342(5)	26(1)	H(10)	860(100)	2010(70)	-2080(70)	40(20)
N(14)	5980(7)	2507(5)	-537(6)	25(1)	H(11)	1710(60)	1010(40)	1010(40)	0(11)
N(15)	2777(6)	3853(5)	-805(5)	23(1)	H(12)	-100(60)	2530(40)	430(40)	0(11)

Структуры были решены прямым методом с использованием комплекса программ SHELX-97 на персональном компьютере. Координаты неводородных атомов (табл. 2–4) в структурах **1a**, **1b-I** и **1b-V** уточнялись в полноматричном анизотропном приближе-

нии. Атомы водорода определены из геометрической модели. Для 2481 отражений, имеющих $F_o > 4\sigma(F_o)$ в структуре **1a**, $R = 0,079$. Структуры кристаллов **1b**, представленных в табл. 1, расшифрованы независимо, за исключением эксперимента IV, для которого мы не

смогли определить структуру. В табл. 3 и 4 приведены координаты атомов для кристаллов **1b-I** и **1b-V**. Кристаллы **1b-V** исследовали также при 383 К. Обращает на себя внимание тот факт, что параметры элементарной ячейки в структуре **1a** не совпадают с литературными данными [5], что легко объяснить при анализе проекции (*bc*) структуры **1a** (рис. 2). Молекулы воды занимают две позиции (центр инверсии и позиция вблизи центра, на рис. 2 — темные кружки), которые не могут быть заняты одновременно по стерическим соображениям, поэтому заселенность обеих позиций неполная. В зависимости от условий синтеза в структуру может входить различное число молекул воды, чем и объясня-

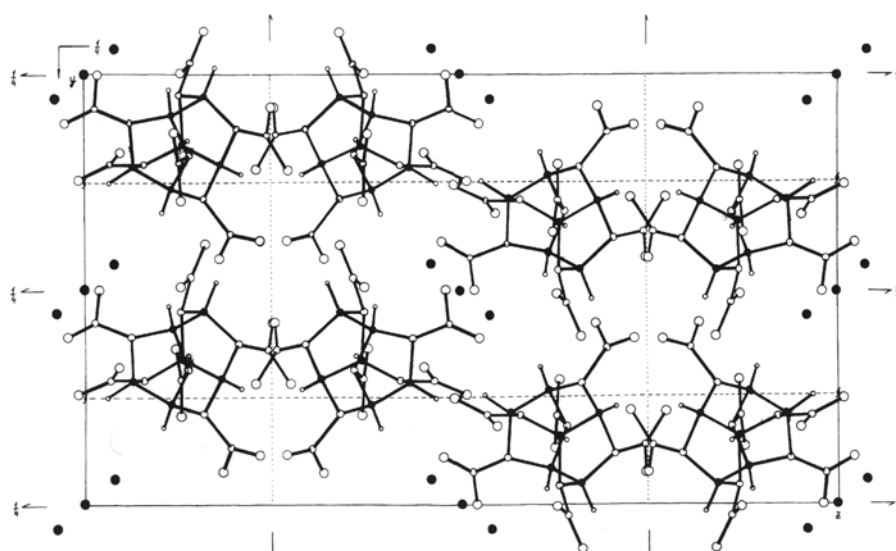


Рис. 2. Проекция (*bc*) структуры **1a**:

● — H₂O; ○ — O; • — C; ○ — N; ◦ — H

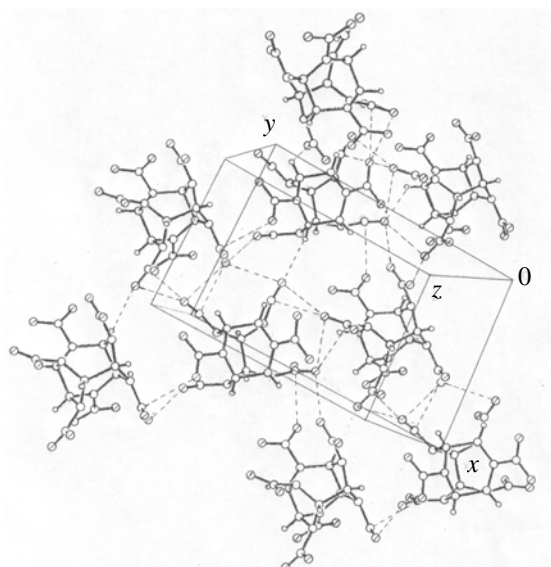


Рис. 3. Вид структуры **1b-I** с элементарной ячейкой

○ — O; ◦ — N; ◌ — H

ется разброс в параметрах элементарной ячейки для кристаллов, полученных в разных условиях. Вид структуры **1b-I** (рис. 3) свидетельствует о том, что кристаллографических позиций, предположительно занятых молекулами воды, нет. Однако разброс (превышающий точность измерений) параметров элементарной ячейки (см. табл. 1) для кристаллов, полученных в разных синтетических лабораториях, но измеренных на одном приборе, позволяет заключить, что на самом деле в реальном кристалле возможны нарушения, искажающие картину идеально мозаичного кристалла.

Кристаллы **1b-IV**, относимые к так называемой промышленной партии, имеют объем элементарной ячейки, кратный объему ячейки обычно принятой для ϵ -фазы, симметрия кристаллов понижена, плотность кристаллов самая низкая среди **1b**. Мы полагаем, что нарушения в решетке этих кристаллов максимальны.

Кристаллы **1b-V** имеют симметрию, отличную от [5]: в элементарной ячейке две независимых молекулы, и эти кристаллы показывают самую высокую плотность. Конформации молекул **1a** и **1b-I** (рис. 4) отличаются взаимным расположением нитраминных фрагментов: неподеленные электронные пары на аминных атомах азота расположены по-разному, вследствие чего различны притягивающие взаимодействия (в одних случаях они расположены в фазе, в других в противофазе).

Анализ длин связей в нитраминных группах (средняя длина N—N-связи в ϵ -фазе больше на 0,01 Å, а средняя длина N—O-связи короче на 0,01 Å в сравнении с α -фазой) свидетельствует, что в ϵ -фазе нитраминные группы ближе к «молекулярным» в сравнении с α -фазой, где нитраминные группы ближе к «солевым». Притягивающее взаимодействие деформирует пятичленные циклы в молекулах: так, в молекуле **1b-I** расстояние N(1)---N(3) = 2,152(8) Å, что короче, чем в молекуле **1a** — 2,232(9) Å, а валентный угол N(3)C(1)N(1) = 95,6(2)° в молекуле **1b-I** существенно

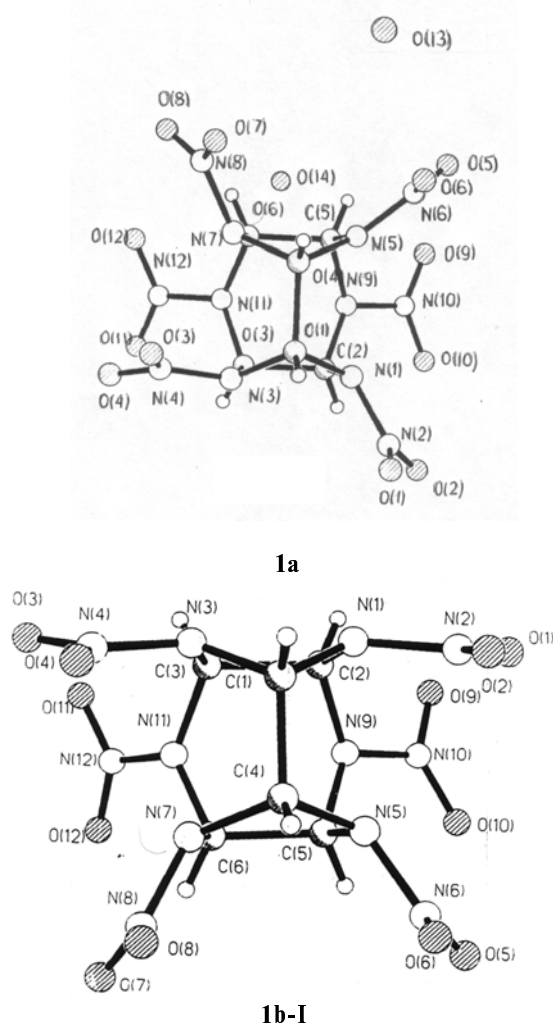
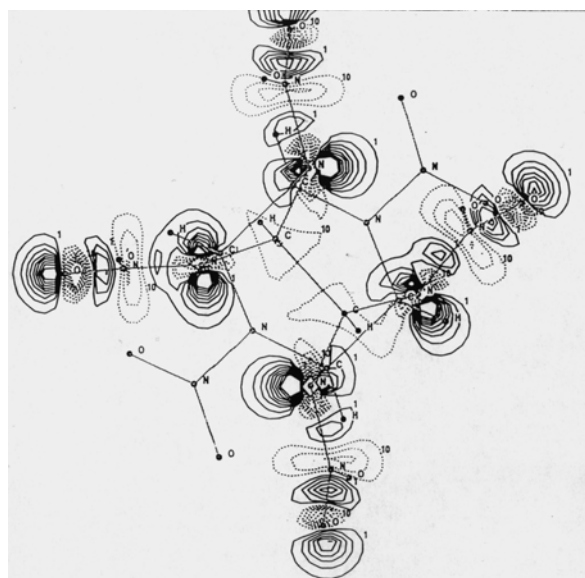


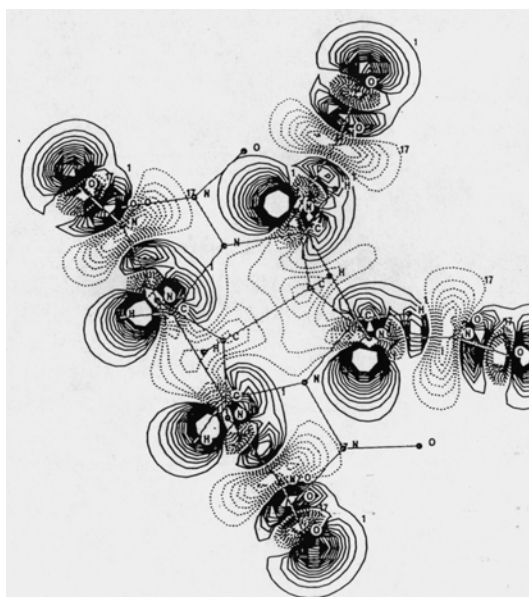
Рис. 4. Конформации молекул **1a** и **1b-I**

меньше, чем такой же угол (100,6(3)°) в молекуле **1a**. Длина связи C(2)—C(3) в пятичленных циклах тоже разная: 1,564(5) Å в **1a** и 1,583(3) Å в **1b**, т.е. в ϵ -фазе неподеленные электронные пары формируют при взаимодействии связывающую и антисвязывающую орбитали, и электронная плотность с антисвязывающей орбитали скорее всего переходит на вакантную орбиталь связи C(2)—C(3), это и объясняет притягивающее взаимодействие между неподеленными электронными парами в ϵ -фазе. Распределение электронной плотности в двух конформерах (геометрические параметры молекул взяты из данных рентгено-структурного исследования) было посчитано по программе МОРАС полуэмпирическим методом PM-3 без оптимизации геометрии молекул; результаты расчетов представлены на рис. 5. Разное электронное строение нитраминных фрагментов в молекулах α - и ϵ -фаз подтверждается при анализе распределения межмолекулярных O---O-контактов (рис. 6): в структуре α -фазы с более заряженными нитраминными фрагментами из-за электростатического отталкивания максимум распределения межмолекулярных O---O-контактов сдвинут вправо, в область более длинных контактов в сравнении с ϵ -фазой.

Симметрия кристаллов **1b-V** P 2(1) отличается от общепринятой P 2(1)/n из-за присутствия в дифракционном эксперименте 11 отражений типа (hol) $\rightarrow h+1 \neq 2n$. Струк-



1a



1b-I

Рис. 5. Электронное строение молекул 1a и 1b-I

тура 1b-V представлена двумя независимыми молекулами со слегка различающимися конформациями. Главное отличие молекул в структуре 1b-V от молекул в структурах других исследованных ε-фаз заключается в том, что пирамиды аминных атомов азота N(1) и N(3) в ней выше, т.е. острый угол между связью N—N и плоскостью (но не нормалью) CCN больше. Тот же самый кристалл 1b-V был исследован на том же приборе при 383 К. Кристаллографические данные следующие: $a = 8,861(3) \text{ \AA}$, $b = 12,608(8) \text{ \AA}$, $c = 13,333(8) \text{ \AA}$, $\beta = 106,89(6)^\circ$, $V = 1425,41(9) \text{ \AA}^3$, $d = 2,041(7) \text{ г/см}^3$, $K = 0,710 \text{ \AA}$, пространственная группа $P 2(1)$, $Z = 4$, $\mu = 0,198 \text{ мм}^{-1}$. Отметим, что при повышении температуры до 383 К конформация и длины связей в молекулах почти не изменились, но заметно увеличились высоты пирамид аминных атомов азота N(1) и N(3), т.е. при нагревании молекула как бы приподнялась на «цыпочках».

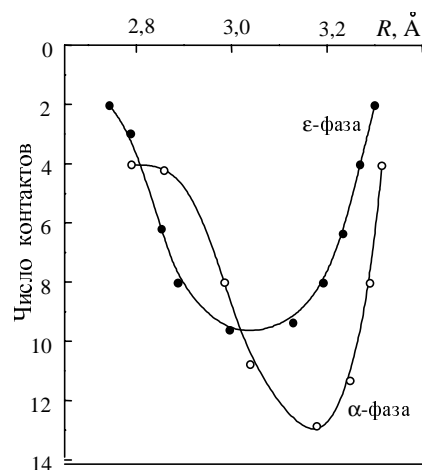


Рис. 6. Распределение межмолекулярных O...O-контактов в структурах 1a и 1b-I в зависимости от их длины R

ИК-Спектры

В ИК-спектрах всех образцов 1a в диапазоне $3650\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ присутствует серия очень узких полос, относящихся к валентным O—H-колебаниям молекул воды, не образующих водородных связей. Соотношение интенсивностей этих полос изменяется от образца к образцу, что говорит о переменном содержании молекул воды и их разнотипности в образцах 1a разного происхождения.

Аналогичные полосы, но гораздо более слабые (в десятки раз слабее) и смещенные, присутствуют и во всех образцах 1b, причем в ε-фазе часть молекул воды образует слабые водородные связи (слабая полоса в интервале $3510\text{--}3550 \text{ см}^{-1}$). В случае ε-фазы нельзя исключить, что часть полос валентных O—H-колебаний связана не с молекулами воды, а с OH-группами (при столь низких содержаниях молекул воды не удастся наблюдать еще более слабые полосы деформационных колебаний, связанных с изменением угла H—O—H).

Микроскопическое исследование температурного поведения кристаллов

Присутствие воды в кристаллах ε-фазы проявляется в ходе дегидратации при повышенной температуре. Наблюдения вели в нагревательном столике оптического микроскопа МКУ-1 (ЛОМО, Россия) в изотермическом режиме при температуре около 150°C . Исходный материал в виде отдельных кристаллов или однородного слоя помещали в каплю иммерсионного силиконового или углеводородного вакуумного масла между покровными стеклами. Во всех случаях оптических наблюдений применяли проходящий обыкновенный и поляризованный свет. Очень низкое качество исходных кристаллов не позволило получить хорошие микрофотографии, поэтому ограничимся описанием визуальных наблюдений.

Исходные кристаллы представляли собой очень дефектные, оптически активные многогранники с размерами $50\text{--}200 \text{ мкм}$, существующие как отдельно, так и организованные в плотные друзы-сростки, достигающие сотни микрометров в поперечнике. Кристаллы в друзах имели двойные контакты или были соединены прослойками произвольно ориентирован-

ного кристаллического материала. В процессе нагревания материал кристаллов очень слабо растворялся в иммерсионном масле, что позволило наблюдать ямки травления, соответствующие выходам дислокаций на поверхность граней кристаллов. Дислокации распределялись в кристалле неравномерно, располагаясь либо отдельно, либо группами с высокой плотностью, достигавшей 10^6 см^{-2} . По характеру ямок травления можно было заключить, что вектор Бюргера у них был весьма большой. При 150°C единственным процессом, происходящим в кристаллах ϵ -фазы после индукционного периода, была дегидратация, переводившая кристалл в мелкопористое (размер пор около $0,5 \text{ мкм}$) состояние, при котором пропадала оптическая активность и наблюдалось газообразование, что давало возможность грубо оценить количество воды, выделившейся в виде пара ($0,1\text{--}0,5\%$ мас.). Процесс дегидратации представлял собой реакционную зону, распространявшуюся по кристаллу со скоростью десятков микрометров в секунду (при 150°C), похожей на волну фазового превращения, но с протяженной размытой границей, что, по-видимому, указывает на дислокационный механизм развития процесса, сопровождающийся частичным распадом вещества и переходом оставшегося твердого продукта в γ -фазу [9]. В пользу дислокационного механизма говорит и губчатое строение кристалла после дегидратации. В отдельно взятом кристалле дегидратация проходила за несколько десятков секунд (при 150°C). После дегидратации и образования пористого кристалла его внешние морфологические характеристики не изменялись. При одновременном наблюдении многих кристаллов основное внимание обращалось на индукционный период и его отличия от одного кристалла к другому, а также на влияние процесса дегидратации в одном кристалле на соседние. Проведенные наблюдения показали следующее.

1. Процесс собственно дегидратации протекает в разных кристаллах и друзьях приблизительно с одной и той же скоростью. Время полной дегидратации отдельного кристалла (десятки секунд) мало по сравнению с индукционным периодом (десятки минут) при 150°C .

2. Процесс дегидратации в одном кристалле не влияет на состояние соседнего кристалла при обычном контакте.

3. Процесс дегидратации в друзьях проходит одновременно во всех кристаллах друзья, что указывает либо на переход процесса через двойниковые границы, либо на то, что все кристаллы друзья имеют один и тот же индукционный период.

4. Индукционные периоды в разных кристаллах сильно отличаются. Так, при 150°C они могли составлять 10, 15, 27, 36, 41, 52, 67, 81, 96 мин. Основными фактами в пользу дислокационного механизма являются следующие:

а) разброс индукционного периода от кристалла к кристаллу;

б) особенности газовыделения, наблюдаемые в иммерсионном масле, и его количество ($0,1\text{--}0,5\%$ мас.);

в) характер протекания процесса дегидратации (сопровождаемый фазовым переходом в γ -фазу) — размытая зона реакции, зона механических напряжений, наблюдаемая в поляризованном свете перед зоной реакции, образование пористого кристалла после завершения процесса (размеры пор $0,5 \text{ мкм}$);

г) несоразмерность индукционного периода (десятки минут) с протяженностью дегидратации.

Как показали наши предварительные наблюдения, кристаллы ϵ -фазы содержат в объеме значительное количество исходных дислокаций большой мощности с вектором Бюргера около 10 \AA или даже больше, что создает условия для образования ядра дислокации значительных размеров (десятки и сотни ангстрем). Как известно, энергия дислокации делится между зоной деформации и ядром дислокации. При этом энергия ядра может достигать $5\text{--}10 \text{ ккал/моль}$, а вся область ядра «поднята» на это значение над энергетическим уровнем идеальных участков кристаллической решетки, являясь «горячей точкой» в кристалле. Для исследуемых кристаллов это может означать, что в ядре дислокации молекулы могут находиться в конформациях, отличных от конформации матричного кристалла. Ядро дислокации является как активным адсорбирующим каналом, так и областью, где наиболее вероятны фазовые превращения и термораспад. Поэтому в зоне исходных дислокаций могут скапливаться пары воды под давлением, создавая вокруг себя зону градиентов механических напряжений, которые по достижении порогового значения будут приводить к размножению и движению дислокаций в виде размытой зоны. Время индукционного периода определяет время накопления паров воды для создания условий размножения дислокаций и их движения по кристаллу, а время дегидратации определяется скоростью движения дислокационного фронта по кристаллу. Разброс исходных дислокаций по концентрации и топографии проявляется в разбросе значений индукционного периода от кристалла к кристаллу, а протекание процесса дегидратации (и фазового превращения) определяется свойствами самой кристаллической решетки и примерно одинаково для всех кристаллов. Таким образом, следует учитывать роль дефектов кристаллической решетки при рассмотрении всех структурных вопросов.

Обсуждение результатов

Для сложных полинитросоединений довольно трудно предсказать плотность кристаллов разных полиморфных форм. Ни одна из аддитивных схем по расчету плотности кристаллов в этом случае не работает. Мы не ставили задачу исправить аддитивную схему, а хотели показать, что локальные объемы нитраминных фрагментов в разных конформерах должны быть разными. Разное электронное строение конформеров 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазовюрцитана формирует различное диполь-дипольное электростатическое взаимодействие, которое в свою очередь определяет упаковку молекул в кристалле и в итоге плотность кристаллов.

Иное положение в самой плотной ϵ -фазе. Здесь плотность определяется искажениями идеальной решетки из-за включений молекул воды в межблочное пространство. Данные РСА относятся к идеализированному кристаллу и, следовательно, не должны отражать реальную картину в кристалле. Для большинства процессов в твердом теле «горячими точками» являются дефекты кристаллической решетки за счет избыточной энергии, в то время как РСА ориентировано на состояние «идеальных» участков кристаллов и не регистрирует характер дефектности изучаемого

кристалла. Поэтому точная корреляция между параметрами наблюдаемых процессов в твердом теле и рентгеновской структурой может отсутствовать. Однако при внимательном рассмотрении оказывается, что дефекты решетки могут влиять на «идеальные» участки кристаллов и косвенно проявляться в результатах РСА. Как известно [7], кристаллы содержат термодинамически равновесные точечные дефекты и неравновесные (метастабильные) линейные дефекты типа дислокаций. Наиболее активными дефектами в отношении твердотельных процессов оказываются дислокации, расположенные в кристаллах (как индивидуально, так и совместно) с образованием трехмерных сеток. Дислокационная сетка, находясь в кристалле, создает градиенты механических напряжений, которые в ряде случаев оказываются весьма однородными и влияют на «идеальные» участки за счет дополнительного силового поля во всем кристалле. Чаще всего подобное происходит в решетках с большой энергией и с большой плотностью дислокаций [8]. Механические напряжения, вызываемые присутствием дислокаций, стимулируют изменение конформационного состояния молекулы. В конечном счете это может проявиться в изменении рентгеновской плотности.

Поскольку концентрация дислокаций и их топография в кристалле сильно различаются от одного кристалла к другому, косвенно зависящая от этого рентгеновская плотность может вести себя также, а разные значения рентгеновской плотности можно рассматривать как реакцию «идеальной» части кристалла на воздействие реальной кристаллической решетки. При нагревании кристаллов происходит отжиг, приводящий к уменьшению напряженного состояния

за счет движения и взаимодействия дислокаций между собой, размещения их по границам зерен (полигонизации); при этом уменьшается общая плотность дислокаций и снижается их влияние на «идеальную» часть кристалла. Качество дифракционных рефлексов в этом случае улучшается. Несмотря на то что количество точечных дефектов увеличивается с ростом температуры, их влияние на состояние «идеальной» части остается слабым, и вся динамика кристаллической решетки определяется дислокационными дефектами. При термическом отжиге качество экспериментальных рефлексов должно улучшаться и сопровождаться некоторым ростом наблюдаемой рентгеновской плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Житомирская Н.Г., Еременко Л.Т., Головина Н.И., Атовмян Л.О.* Изв. АН СССР. Сер. Хим. 3, 1987, с. 576–580.
2. *Brill T.B., Reese C.O.* J. Phys. Chem., 1980, v. 84, № 11, p. 1376–1380.
3. *Атовмян Л.О., Головина Н.И., Золотой А.Б. и др.* Ж. орг. химии, 1988, т. XXIV, с. 9.
4. *Epiotis N.D., Sherry W.R., Shaik S. e. a.* Top. Curr. Chem., 1977, v. 70, p. 3–22.
5. *Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L. e. a.* Tetrahedron, 1998, v. 54, p. 11793–11812.
6. *Sorescu D.C., Rice B.M., Thompson D.L.* J. Phys. Chem. B, 1998, v. 102, p. 948–952.
7. *Dislocations.* Ed. by J. Friedel. Oxford etc.: Pergamon Press, 1964, p. 15.
8. *Фридель Ж.* Дислокации. Ред. А.Л. Ройтбург. М.: «Мир», 1967, с. 15.
9. *Chukanov N.V., Raevskii A.V., Golovina N.I. e. a.* 33-rd Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, June 25–28, 2002, 105/1-105/12.