

УДК 536.45

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ И СВОЙСТВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА — ПРОДУКТА СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И АМИНОВ

П. Ма, Л. Чжан, Ш.-Г. Чжу, Х.-Х. Чень

Школа химической инженерии, Нанкинский научно-технологический университет, 210094 Нанкин, Китай  
mapengcn@yahoo.com

Молекулярная и кристаллическая структура энергетического материала — тетраперхлората этилендиамин-триэтилендиамина, получаемого методом сокристаллизации, охарактеризована с помощью дифракционного рентгеновского анализа. Кристаллическая структура соединения относится к группе  $Cmc21$  ромбической сингонии с размерами элементарной ячейки  $a = 8.1030 \pm 0.0016 \text{ \AA}$ ,  $b = 24.725 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.195 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Механизм термического разложения исследованного соединения изучен методами Киссинджера и Озавы. Тест на чувствительность показал, что исследованное соединение является взрывчатым.

Ключевые слова: сокристаллические материалы, кристаллическая структура, перхлорат амина.

## ВВЕДЕНИЕ

Технология получения новых материалов при совместной кристаллизации (сокристаллизации) индивидуальных веществ — развивающееся в настоящее время направление исследований, находящее приложение, в частности, при разработке лекарственных препаратов. Эта новая технология позволяет изменить природу и физико-химические свойства молекулярных соединений без разрыва имеющихся или образования новых ковалентных связей. В большей части опубликованных работ по синтезу сокристаллических систем использованы схемы образования водородных связей и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия [1–5]. В процессе сокристаллизации происходит избирательное связывание между молекулами за счет нековалентных взаимодействий (так называемое молекулярное распознавание). Это позволяет вести разработку энергетических материалов, состоящих из различных химических соединений. Например, трипероксид триацетона обладает большой мощностью, но очень чувствителен к удару. Сокристаллизация является лучшим способом достичь хорошей стабильности и меньшей чувствительности этого материала.

В данной статье мы рассматриваем новый вид энергетического материала — этиленди-

амина, простейшего из полиаминов, являющегося бидентатным лигандом, который может образовывать две координационные связи с атомами металлов через неподеленные электронные пары обоих атомов азота [6]. В силу сильной координационной способности этилендиамина, созданы новые энергетические материалы с ним в качестве лиганда [7–9]. Термический анализ такого рода материалов выполнен в работах [10–13]. Триэтилендиамин используется в супрамолекулярной химии, интерес к которой проявляют во всем мире [14–16].

В работе [17] отмечалось, что некоторые органические соединения хлорной кислоты, такие как перхлорат тропилия (перхлорат циклогептатриенилия), перхлорат дипиридина серебра (I), перхлорат ферроцена, обладают потенциальными энергетическими ресурсами. Для того чтобы исследовать новый класс перхлоратов аминных солей, которые могут использоваться в качестве энергетических материалов, мы синтезировали новое вещество, содержащее этилендиамин и триэтилендиамин. Была изучена кристаллическая структура нового энергетического материала, а также его термическое разложение и чувствительность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемое соединение является энергетическим материалом и склонно к взрыву при определенных условиях. Следует предпринять соответствующие меры предосторожно-

сти при работе с ним, такие как защитные очки, маска, спецодежда и наушники.

Все использованные соединения и растворители имели квалификацию ч.д.а. Термический анализ проводился на дифференциальном сканирующем калориметре Pyris-1 в потоке чистого азота со скоростью 20 мл/мин. Исследуемые образцы массой около 0.5 мг запечатывались в алюминиевые чашечки для проведения анализа.

### Синтез

Образец вещества был изготовлен по следующей методике: 5.0 г этилендиамина и 9.4 г триэтиленамина помещались в стеклянный реактор, содержащий 50 мл дистиллированной воды, и перемешивались мешалкой. В реакционную смесь по каплям добавлялось 48 г хлорной кислоты, добавка сопровождалась экзотермической реакцией. При этом первоначально мутный раствор становился прозрачным и его температура быстро увеличивалась. Температуру раствора следует поддерживать не выше 70 °С, в противном случае он окрасится в желтый цвет и качество получаемого продукта ухудшится. Раствор перемешивался в течение 30 мин после завершения прибавления хлорной кислоты. Затем раствору давали остыть до комнатной температуры при непрерывном перемешивании в течение 1 ч. При этом происходило образование белого осадка — тетраперхлората этилендиамина-триэтилендиамина (SY). Кристаллический осадок трижды промывали этанолом (3 × 50 мл) и высушивали при 60 °С. Выход вещества составлял 94 % в первой операции. Оставшийся маточный раствор собирали для последующего синтеза: 50 мл маточного раствора помещали в стеклянный реактор вместо дистиллированной воды и дальнейшие операции проводили так же, как описано выше.

### Рентгеноструктурный анализ

На рис. 1 показана эллиптическая модель исследуемого соединения (в скобках — номера ее элементов), на рис. 2 — проекция элементарной ячейки кристаллической упаковки. Спектр рентгеновской дифракции образца соединения размером 0.30 × 0.20 × 0.20 мм был измерен при 293 ± 2 К с помощью 4-кружного CAD-4/PC дифрактометра (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å,

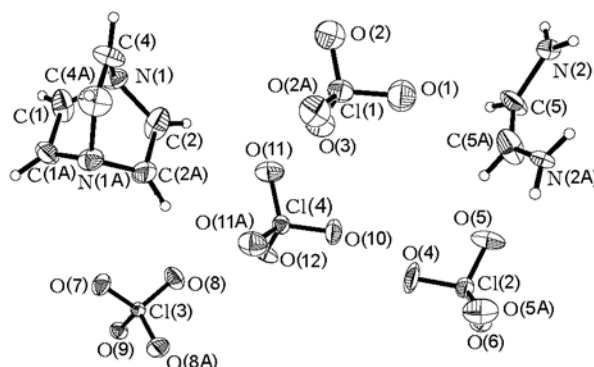


Рис. 1. Элементарная кристаллическая ячейка SY

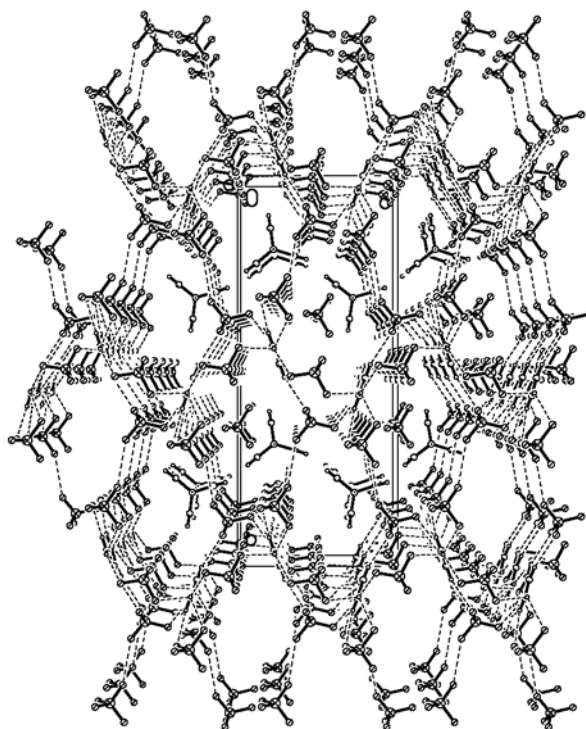


Рис. 2. Проекция кристаллической упаковки исследуемого соединения

графитовый монохроматор), результаты представлены в табл. 1. Данные получены в режиме  $\omega/2\theta$ -сканирования с регистрацией через каждые 120 мин трех стандартных рефлексов. Обработка данных проводилась с помощью программы XCAD-4. Эмпирическая поправка на поглощение учитывалась методом PSI-сканирования. Структура исследуемого соединения установлена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов полной матрицы по  $F^2$  с анизотропными термически-

Таблица 1  
Структура кристалла и свойства соединения SY

Эмпирическая формула	$C_8H_{14}O_{16}N_4Cl_4$
Молекулярная масса	564.03
Температура, К	$293 \pm 2$
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	$Cmc21$
$a$ , Å	$8.1030 \pm 0.0016$
$b$ , Å	$24.725 \pm 0.005$
$c$ , Å	$10.195 \pm 0.002$
$\alpha$ , град	90.00
$\beta$ , град	90.00
$\gamma$ , град	90.00
Объем, Å <sup>3</sup>	$2\,042.5 \pm 0.7$
$z$	4
Размер образца, мм	$0.30 \times 0.20 \times 0.20$
Плотность (расчетная), г/см <sup>3</sup>	1.834
$F(0\ 0\ 0)$	1144
Коэффициент поглощения	0.668
Угловой диапазон измерений, град	$2.52 \div 25.26$
Критерий согласия по $F^2$	1.067
Индекс $R$ (для всех данных)	0.0662

ми показателями для всех неводородных атомов с помощью программ SHELXS97 [18] и SHELXL97 [19]. Расположение атомов водорода найдено из разностной матрицы Фурье и уточнено из условий изотропности. Детальная информация относительно получения кристаллографических данных и уточнения структуры приведена в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Описание структуры

Элементарная ячейка SY показана на рис. 1. Длина выделенных связей и валентные углы приведены в табл. 2, длина водородных связей и валентные углы — в табл. 3. Элементарная ячейка SY содержит один катион этилендиамина, один катион триэтилендиамина и

Таблица 2  
Длины связей и валентные углы в соединении SY

Длина связи, Å	
N(1)—C(1)	$1.460 \pm 0.008$
N(1)—C(2)	$1.489 \pm 0.010$
N(1)—C(4)	$1.513 \pm 0.009$
C(5)—C(5A)	$1.345 \pm 0.014$
Cl(1)—O(1)	$1.438 \pm 0.008$
Cl(1)—O(2A)	$1.385 \pm 0.006$
Cl(2)—O(4)	$1.352 \pm 0.006$
Cl(2)—O(5)	$1.343 \pm 0.005$
Cl(3)—O(7)	$1.414 \pm 0.006$
Cl(3)—O(8)	$1.435 \pm 0.004$
Cl(4)—O(10)	$1.379 \pm 0.006$
Cl(4)—O(11)	$1.412 \pm 0.005$
N(2)—C(5)	$1.472 \pm 0.007$
C(1)—C(1A)	$1.506 \pm 0.014$
C(2)—C(2A)	$1.544 \pm 0.016$
C(4)—C(4A)	$1.411 \pm 0.015$
Cl(1)—O(2)	$1.385 \pm 0.006$
Cl(1)—O(3)	$1.363 \pm 0.005$
Cl(2)—O(5A)	$1.343 \pm 0.005$
Cl(2)—O(6)	$1.460 \pm 0.006$
Cl(3)—O(8A)	$1.435 \pm 0.004$
Cl(3)—O(9)	$1.432 \pm 0.005$
Cl(4)—O(11A)	$1.412 \pm 0.005$
Cl(4)—O(12)	$1.463 \pm 0.005$
Валентные углы, град	
C(1)—N(1)—C(2)	$105.1 \pm 0.6$
C(1)—N(1)—C(4)	$108.0 \pm 0.6$
N(2)—C(5)—C(5A)	$131.4 \pm 0.3$

четыре аниона перхлората.

SY кристаллизуется с катионом этилендиамина, катионом триэтилендиамина и анионом перхлората. Прямых доказательств образования ковалентных связей между анионом перхлората и катионами этилендиамина и триэтилендиамина не обнаружено, однако некоторые имеющиеся данные могут указывать на образование межмолекулярных водородных свя-

Таблица 3  
Межмолекулярные расстояния и углы в соединении SY

Донор—Н... акцептор	Д—Н, Å	Н... А, Å	Д... А, Å	Д—Н... А, град
N(1)—H(1A) ... O(3)	1.047	2.268	3.159	141.8
N(1)—H(1B) ... O(4)	1.047	2.260	3.150	141.7
N(1)—H(1B) ... O(3)	1.047	2.268	3.159	141.7
N(1)—H(1B) ... O(4)	1.047	2.260	3.150	141.8
N(2)—H(2C) ... O(2)	1.047	2.494	2.985	121.2
N(2)—H(2C) ... O(8)	1.047	2.187	3.072	141.3
N(2)—H(2C) ... O(12)	1.047	2.306	2.985	121.2
N(2)—H(2D) ... O(11)	1.042	2.425	2.988	112.8

зей (N—H...O) (см. табл. 3). Водородная связь образуется между катионом этилендиамина, катионом триэтилендиамина и анионом перхлората.

При разработке технологии сокристаллизации обычно используют образование водородных связей, поскольку они имеют сильную и направленную природу. В структуре SY катион этилендиамина, катион триэтилендиамина и анион перхлората являются хорошими донорами и акцепторами, поэтому возникновение водородных связей играет важную роль при образовании SY. Исходя из общих правил образования водородных связей [14] сильные доноры должны стремиться к взаимодействию с сильными акцепторами. Поэтому в кристаллической структуре SY наиболее вероятно образование водородной связи между донором N—H и акцептором O.

### Термическое разложение

Для изучения термического разложения вещества SY были применены методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). На рис. 3 и в табл. 4 приведены данные ДСК и ТГА для исследуемого соединения при скорости нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин в потоке N<sub>2</sub>. Кривая ДСК показывает, что разложение исследуемого соединения имеет три экзотермические стадии в диапазоне температур 320 ÷ 415 °С. Экзотермический процесс начинается при температуре 325 ÷ 375 °С и достигает максимума при 350 ÷ 390 °С. Кинетические параметры первой экзотермической стадии определяли методом Киссинджера и Оза-

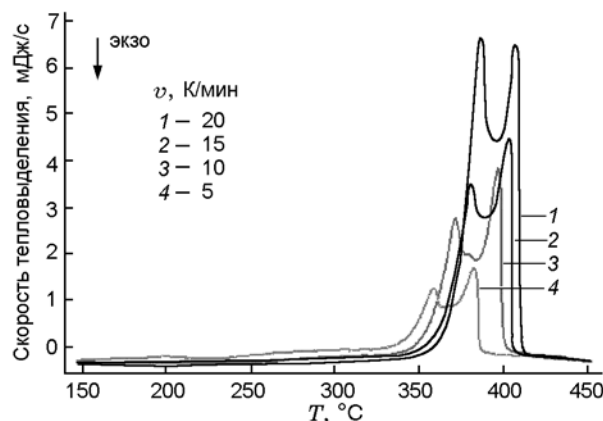


Рис. 3. Данные ДСК исследуемого соединения, полученные при различных скоростях нагрева  $v$

Таблица 4  
Температура пика первой экзотермической стадии при различных скоростях нагрева образца SY

$v$ , К/мин	$T$ , К
5	657.8
10	671.6
15	677.4
20	662.3

вы. Рассматривались кривые ДСК, полученные в статических условиях (без потока газа) при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин. Уравнения Киссинджера и Оза-

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \ln \frac{RA}{E} - \frac{E}{RT_{\max}},$$

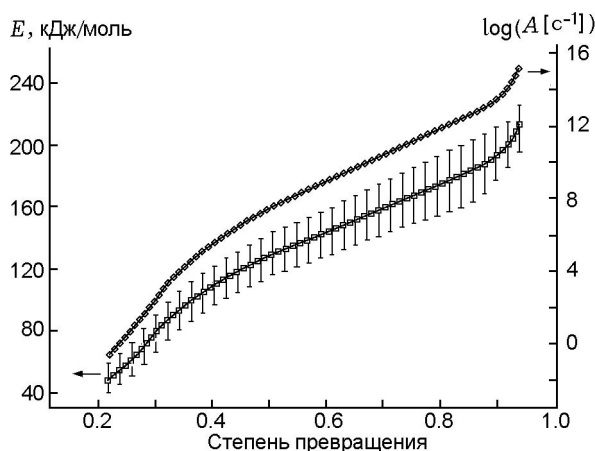


Рис. 4. Энергия активации и предэкспонент константы скорости для первой стадии реакции, определенные по методу Озавы

$$\ln \beta_i = \ln \frac{AE}{RG(\alpha)} - 5.3308 - 1.0516 \frac{E}{RT},$$

где  $\beta$  — скорость линейного нагрева, К/мин;  $R$  — универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль · К);  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\alpha$  — степень превращения;  $G(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(u)$ ,  $P(u) = \int_{\infty}^u \frac{e^{-u}}{u^2} du$ . Энергия активации и предэкспоненциальный множитель, определенные по методу Озавы, представлены на рис. 4, энергия активации, вычисленная по методу Киссинджера, составила: для первой стадии — 168.64 кДж/моль, для второй — 198.8 кДж/моль.

#### Тест на чувствительность

Чувствительность к удару была определена на копре Каста. Навеску SY массой 30 мг помещали в стальную чашечку и производили удар падающим грузом массой 10 кг. При падении груза с высоты 9.5 см вероятность воспламенения SY составляла 50 %. Таким образом, в одинаковых условиях чувствительность к удару исследуемого соединения (9.5 см) ниже, чем для пентаэритритолтетранитрата (4.4 см).

Чувствительность к трению определяли с помощью маятникового копра. Навеску SY массой 20 мг помещали между двумя стальными полированными поверхностями и сжимали до 1.05 МПа. При горизонтальном ударе груза массой 1.5 кг, отклоненного на 60° от вер-

тикальной оси, вероятность зажигания составляла 56 %. Чувствительность к пламени была измерена по методу, описанному в [19]. Навеска SY массой 20 мг уплотнялась в медной чашечке до 20 МПа и поджигалась пашкой из черного пороха, расположенной над образцом. При высоте 7.33 см вероятность воспламенения составляет 50 %.

#### ВЫВОДЫ

Был синтезирован и изучен новый тип сокристаллических солей перхлората амина. Его кристаллическая структура относится к пространственной группе  $Cmc21$  орторомбической сингонии. В результате исследования соединения методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружено, что имеют место две экзотермические стадии разложения в диапазоне температур 300 ÷ 420 °С. Испытания на чувствительность показали, что исследуемое соединение является перспективным видом взрывчатого вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bensemman I., Gdaniec M., Lakomecka K., Milewska M. J., Polonski T. Creation of hydrogen bonded 1D networks by co-crystallization of N,N'-bis(2-pyridyl)aryldiamines with dicarboxylic acids // *Org. Biomol. Chem.* — 2003. — V. 1. — P. 1425–1434.
2. Jetti R. K. R., Griesser U. J., Krivovichev S., Kahlenberg V., Blaser D., Boese R. Supramolecular synthesis of caffeine solvates and cocrystals // *Acta Crystallogr.* — 2005. — V. A61. — P. 286.
3. Zaman M. B., Tomura M., Yamashita Y. Linear hydrogen-bonded molecular tapes in the co-crystals of squaric acid with 4,4'-dipyridylacetylene or 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene // *Acta Crystallogr.* — 2001. — V. C57. — P. 621.
4. Desiraju G. R. Supramolecular synthons in crystal engineering — a new organic synthesis // *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.* — 1995. — V. 34. — P. 2311–2327.
5. Etter M. C. Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry // *J. Phys. Chem.* — 1991. — V. 95. — P. 4601–4610.
6. Oms M. T., Forteza R., Cerda V., Borrull F. Thermometric study of metal-nitrogenated-ligand complexes. i. ethylenediamine complexes with Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II) and Co(II) // *Thermochim. Acta.* — 1989. — V. 138. — P. 1–12.
7. Li Yang, Jin Zhang, Tonglai Zhang, Jianguo Zhang, Yan Cui. Crystal structures,

- thermal decompositions and sensitivity properties of [Cu(ethylenediamine)<sub>2</sub>(nitroformate)<sub>2</sub>] and [Cd(ethylenediamine)<sub>3</sub>(nitroformate)<sub>2</sub>] // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — V. 164. — P. 962.
8. **Sacarescu G., Ardeleanu R., Sacarescu L., Simionescu M.** Synthesis of polysilane-bis(salicyliden)ethylenediamine Ni(II) complex // *J. Organomet. Chem.* — 2003. — V. 685. — P. 202.
  9. **Kocak F. S., Kavakli C., Akyol C., Onal A. M., Ozkar S.** Synthesis and electrochemistry of group 6 tetracarbonyl (N,N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine) metal(0) complexes // *J. Organomet. Chem.* — 2006. — V. 691. — P. 5030.
  10. **Ali S. I., Majid K.** Synthesis, characterization and thermal dissociation of cobalt(II) complexes of the photoproducts of octacyanomolybdate(IV) and -tungstate(IV) with ethylenediamine // *Thermochim. Acta.* — 1998. — V. 317. — P. 141–149.
  11. **Singh G., Felix S. P., Pandey D. K.** Studies on energetic compounds part 37: kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine // *Thermochim. Acta.* — 2004. — V. 411. — P. 61–71.
  12. **Icbudak H., Yazicilar T. K., Yilmaz V. T.** Thermal properties of mixed-ligand bis(hydrazine) and bis(ethylenediamine) complexes of cobalt, nickel and copper saccharinates // *Thermochim. Acta.* — 1999. — V. 335. — P. 93–98.
  13. **Prabhurashi L. S., Khoje J. K.** TGA and DTA studies on en and tmn complexes of Cu(II) chloride, nitrate, sulphate, acetate and oxalate // *Thermochim. Acta.* — 2002. — V. 383. — P. 109.
  14. **Etter M. C.** Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds // *Acc. Chem. Res.* — 1990. — V. 23. — P. 120.
  15. **Yan Wang, Cheng-Ling Pan, Li-Na Xiao, Feng-Qing Wu, Hong Ding, Ya-Bing Liu, Zhong-Min Gao, Da-Fang Zheng, Tie-Gang Wang, Guang-Di Yang, Xiao-Bing Cui, Ji-Qing Xu.** A series of new supramolecular structures constructed from triethylenediamine and different polyoxometalates // *J. Solid State Chem.* — 2010. — V. 183. — P. 2862.
  16. **Yong Wang, Yueming Liu, Xiaohong Li, Haihong Wu, Mingyuan He, Peng Wu.** Intermolecular condensation of ethylenediamine to 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane over TS-1 catalysts // *J. Catalysis.* — 2009. — V. 266. — P. 258.
  17. **Churchill D. G.** Chemical structure and accidental explosion risk in the research laboratory // *J. Chem. Educ.* — 2006. — V. 83. — P. 1798.
  18. **Sheldrick G. M.** 7 SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure. — Univ. of Göttingen, Germany, 1997.
  19. **Liu Z. T., Lao Y. L.** Initiating Explosive Experimental. — Beijing Inst. of Technology, China, 1995.

*Поступила в редакцию 14/VI 2011 г.,  
в окончательном варианте — 6/II 2012 г.*