

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АКРИЛАМИДА

© 2008 А.А. Удовенко\*, Л.Г. Колзунова

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 10 сентября 2007 г.*

Методом РСА при температуре 133(1) К на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD уточнена кристаллическая структура акриламида:  $a = 8,228(1)$ ,  $b = 5,759(1)$ ,  $c = 9,760(1)$  Å,  $\beta = 120,04(1)^\circ$ ,  $V = 400,3(1)$  Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0,0543$  по 867 отражениям. Молекулы  $C_3H_5NO$  в структуре посредством прочных водородных связей N—H...O образуют бимолекулярные слои, которые связаны между собой молекулярными взаимодействиями типа C...C. Показано, что протекающая твердофазная полимеризация акриламида должна проходить с разрывом двойных связей C(1)=C(2) в мономерах и образованием связей между ближайшими атомами углерода C(1)—C(1) и C(2)—C(2) из разных слоев.

**Ключевые слова:** акриламид, кристаллическая структура, длины связей, валентные углы.

Кристаллическая структура акриламида впервые была описана И.В. Исаковым еще в 1966 г. в работе [1]. Однако точность определения не превышала ~19 %, что было связано с уровнем приборной базы того времени. Необходимость уточнения кристаллической структуры акриламида на современной аппаратуре вызвана тем, что в настоящее время при проведении систематических исследований процессов формирования методом электрохимической полимеризации полимерных покрытий со специальными свойствами (защитные, электроизоляционные, антифрикционные, антисептические, декоративные) и пористых пленок, обладающих характеристиками ультрафильтрационных мембран, нами было обнаружено, что электросинтезируемые пленки являются полислоистыми [2]. При этом установлено, что наиболее плотный слой формируется непосредственно на металлической подложке (электрод). Этот факт может быть обусловлен высокой специфической адсорбцией акриламида на металле. Однако для того чтобы выяснить механизм формирования многослойной объемной структуры полимера и определить толщину наиболее плотного прикатодного слоя, необходимо знать точные параметры кристаллической структуры акриламида и специфическое поведение его молекул (в частности, способность к димеризации).

**Экспериментальная часть.** Для эксперимента из массы кристаллов акриламида (реактив фирмы "Reanal") был выбран монокристалл в форме пластинки размером 0,08×0,16×0,32 мм. Рентгеновский эксперимент выполнен при температуре 133(1) К на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Сбор данных проведен группами по 906 кадров при значениях угла  $\varphi$  0, 90 и 180° при расстоянии кристалл—детектор 45 мм,  $\omega$ -сканирование с шагом 0,2° и экспозицией по 20 с на один кадр.

Кристаллическая структура акриламида (I) определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза и уточнены в изотропном варианте.

---

\* E-mail: udovenko@ich.dvo.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Брутто-формула	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO
Молекулярная масса	71,08
Температура, К	133(2)
Длина волны, Å	MoK <sub>α</sub> (0,71073)
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, P2 <sub>1</sub> /c
a, b, c, Å	8,228(1), 5,759(1), 9,760(1)
β, град.	120,04(1)
V, Å <sup>3</sup> ; Z	400,3(1), 4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,179
μ, мм <sup>-1</sup>	0,090
F(000)	152
Размеры кристалла, мм	0,08 × 0,16 × 0,32
Область сбора данных, θ, град.	4,20—29,01
Интервалы индексов	-9 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7, -13 ≤ l ≤ 13
Измерено отражений	2691
Независимых отражений	1057 (R <sub>int</sub> = 0,029)
Отражений с I > 2σ(I)	867
Метод уточнения	Полноматричный МНК
Переменных уточнения	66
GOOF	1,091
R-факторы по F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )	R1 = 0,0543, wR2 = 0,1263
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0,0664, wR2 = 0,1319
Δρ (min) и Δρ(max), e/Å <sup>3</sup>	-0,199 и 0,343

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å<sup>2</sup>) в структуре I

Атом	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Атом	x	y	z	U <sub>eq</sub>
C(1)	0,3486(3)	-0,1350(3)	0,1250(2)	0,0379(4)	H(1)	0,331(3)	-0,125(4)	0,216(3)	0,041(5)
C(2)	0,2826(2)	0,0219(3)	0,0128(2)	0,0273(4)	H(2)	0,418(3)	-0,265(4)	0,121(3)	0,048(6)
C(3)	0,1751(2)	0,2263(3)	0,0172(2)	0,0215(3)	H(3)	0,301(3)	0,012(4)	-0,077(3)	0,047(6)
N	0,1076(2)	0,3668(2)	-0,1072(2)	0,0271(3)	H(4)	0,037(3)	0,482(4)	-0,112(2)	0,030(5)
O	0,1509(2)	0,2632(2)	0,1313(1)	0,0297(3)	H(5)	0,127(3)	0,338(3)	-0,187(2)	0,029(5)

Т а б л и ц а 3

Длины связей d, Å и валентные углы ω, град. в молекуле C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
C(1)—C(2)	1,309(2)	C(3)—O	1,244(2)	C(2)—C(1)—H(1)	122(1)	O—C(3)—N	122,3(1)
C(1)—H(1)	0,97(2)	C(3)—N	1,328(2)	C(2)—C(1)—H(2)	121(1)	O—C(3)—C(2)	121,7(1)
C(1)—H(2)	0,95(2)	N—H(4)	0,87(2)	H(1)—C(1)—H(2)	117(2)	N—C(3)—C(2)	116,0(1)
C(2)—C(3)	1,486(2)	N—H(5)	0,89(2)	C(1)—C(2)—C(3)	121,8(2)	C(3)—N—H(4)	118(1)
C(2)—H(3)	0,96(2)			C(1)—C(2)—H(3)	122(1)	C(3)—N—H(5)	121(1)
				C(3)—C(2)—H(3)	116(1)	H(4)—N—H(5)	121(2)

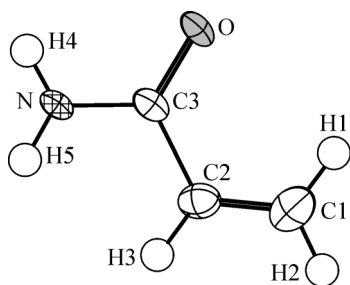
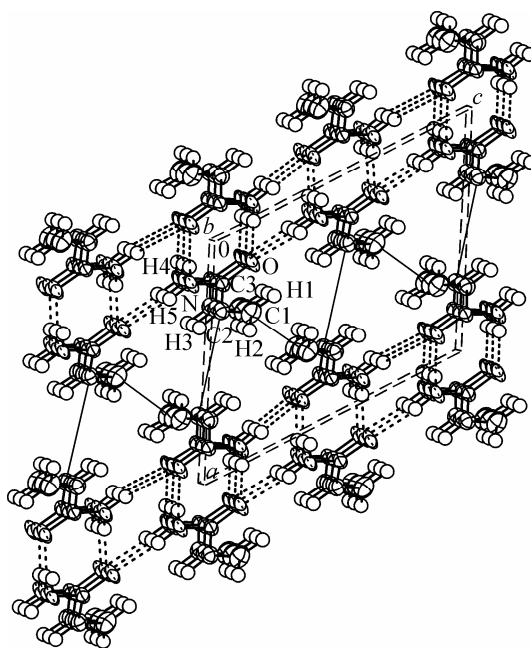


Рис. 1 (слева). Строение молекулы акриламида I

Рис. 2 (справа). Проекция кристаллической структуры I на плоскость (010)



Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [3]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [4]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры — в табл. 2, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

**Результаты и их обсуждение.** В кристаллической структуре акриламида молекулы  $C_3H_5NO$  (рис. 1) имеют плоское строение (максимальный выход атомов из плоскости равен  $0,06 \text{ \AA}$ ), а координация атомов углерода и азота имеет форму треугольника с валентными углами, близкими к  $120^\circ$  (см. табл. 3), что говорит о правильности локализации атомов водорода. В молекуле акриламида валентные связи  $C(1)–C(2)$  и  $C(3)–O$  соответствуют кратным связям (см. табл. 3).

В структуре акриламида (рис. 2) молекулы  $C_3H_5NO$  посредством прочных водородных связей  $N–H(4)…O$  объединены в centrosymmetric димеры, которые, в свою очередь, водородными связями  $N–H(5)…O$  (табл. 4) объединяются в бимолекулярные слои, параллельные плоскости (100). Расстояние между слоями равно  $1,5 \text{ \AA}$ , а толщина слоя порядка  $6 \text{ \AA}$ . Связь между слоями в структуре осуществляется только через слабые молекулярные взаимодействия типа  $C…C$  ( $C1–C1$   $3,790$  и  $C2–C2$   $3,717 \text{ \AA}$ ), так как наружу слоев направлены головы молекул. Из этого следует, что протекающая твердофазная полимеризация акриламида должна проходить с разрывом двойных связей  $C1=C2$  в мономерах и образованием связей между ближайшими атомами углерода  $C1–C1$  и  $C2–C2$  из разных слоев (путь полимеризации показан на рис. 2 сплошной линией).

Т а б л и ц а 4

*Геометрические параметры водородных связей в структуре I*

$N–H…O^*$	$d(N–H), \text{ \AA}$	$d(H…O), \text{ \AA}$	$d(N…O), \text{ \AA}$	$\angle NHO, \text{ град.}$
$N–H(4)…O\#1$	0,87(2)	2,07(2)	2,935(2)	175(1)
$N–H(5)…O\#2$	0,89(2)	1,97(2)	2,848(2)	172(1)

\* Коды операций симметрии эквивалентных атомов: #1  $-x, -y+1, -z$ ; #2  $x, -y+1/2, z-1/2$ .

Из описания кристаллической структуры акриламида следует, что при растворении акриламида в водном растворе его кристаллическая структура за счет разрыва межмолекулярных и водородных связей должна диссоциировать на молекулярные centrosymmetric димеры с двумя водородными связями. А электрохимическое образование тонкой полимерной пленки акриламида из водного раствора на металлической подложке должно протекать по следующему пути: молекулярные димеры, оседая на подложку из раствора, под действием направленных водородных связей типа N—H $\cdots$ O образуют бимолекулярные слои толщиной порядка 6 Å, параллельные плоскости подложки. При образовании двух необходимых для протекания процесса полимеризации бимолекулярных слоев происходит образование полимерной пленки. Толщина полученной молекулярной пленки должна быть кратной толщине бимолекулярного слоя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исаков И.В.* // Журн. структур. химии. – 1966. – 7, № 6. – С. 898 – 900.
2. *Колзунова Л.Г., Карпенко А.А., Карпенко М.А., Удовенко А.А.* // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). – 2005. – XLIX, № 5. – С. 137 – 151.
3. *Bruker* (1998). SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
4. *Sheldrick G.M.* (1998), SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.