

УДК 547.495.4+548.737

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ
И ЕЕ СОЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ© 2009 С.Г. Ильясов^{1*}, А.А. Лобанова², И.Ю. Багрянская³, Т.В. Рыбалова³,
Ю.В. Гатиллов^{3**}¹Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск²Федеральный научно-производственный центр "Алтай", Бийск³Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова

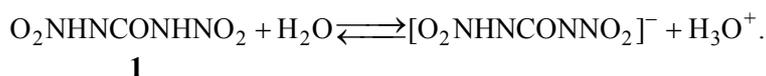
Статья поступила 26 ноября 2008 г.

Методами ИК и УФ спектроскопии исследованы свойства и поведение динитромочевины и ее калиевой и дикалиевой солей в различных растворителях. Показано, что в зависимости от среды динитромочевина может находиться в нескольких таутомерных формах. Проведено рентгеноструктурное исследование калиевой и дикалиевой солей динитромочевины, выявившее тенденцию к выравниванию длин связей фрагмента C—N—NO₂ по сравнению с C—NH—NO₂, что согласуется с квантово-химическими расчетами.

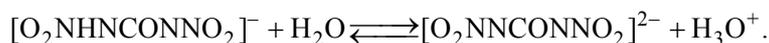
Ключевые слова: динитромочевина, таутомерные формы, калиевые соли, ИК, УФ, РСА, квантово-химические расчеты.

N,N'-динитромочевина (ДНМ, **1**) вызывает интерес как соединение из семейства высокоэнергетических материалов и как удобный предшественник для синтеза других соединений [2].

Ранее нами сообщалось о синтезе ДНМ, ее превращениях и применении [3—6]. Симметричная ДНМ — достаточно сильная двухосновная кислота. Ее водные растворы вследствие ионизации имеют кислую реакцию.



Величина pK_{a1} этого равновесия равна $-0,13$ [3]. Вторая степень ее ионизации характеризуется pK_{a2} 4,87.



Большая разница в pK_a между первой и второй ступенью свидетельствует о различной подвижности протонов нитраминных групп, имеющих, возможно, разное строение. В связи с тем, что молекула ДНМ в своей структуре имеет несколько функциональных групп, нами было высказано предположение о существовании ДНМ в различных таутомерных формах. Цель данной работы — исследование структуры и свойств ДНМ и ее калиевых солей.

* E-mail: ilysov@ipcet.ru, gatilov@nioch.nsc.ru

** Предварительное сообщение см. [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДНМ, калиевую (**2**) и дикалиевую (**3**) соли ДНМ получали по методикам [3]. ИК спектры веществ записаны на приборе Specord M-80, УФ спектры — на спектрофотометре Specord M-40.

Рентгеноструктурное исследование солей 2 и 3. Экспериментальные данные для соединений **2** и **3** получили на дифрактометре Bruker P4 по стандартной методике при комнатной температуре (MoK α -излучение с графитовым монохроматором, максимальный угол $2\theta = 60^\circ$). В интенсивности измеренных отражений ввели поправки на поглощение методом интегрирования с учетом реальной огранки кристаллов. Структуры расшифровали прямым методом по комплексу программ SHELX-97. Положение атома водорода в соли **2** нашли из разностного синтеза. Уточнение структуры провели методом наименьших квадратов в анизотропном приближении, используя все отражения.

Кристаллографические данные соединения **2**: моноклинная сингония, пространственная группа Cs , $a = 13,839(1)$, $b = 6,0882(4)$, $c = 9,7264(8)$ Å, $\beta = 134,144(4)^\circ$, $V = 588,06(8)$ Å³, $[\text{CHN}_4\text{O}_5]^- \text{K}^+$, $M = 188,16$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,125$ г·см⁻³, $\mu = 0,886$ мм⁻¹, размер образца $0,18 \times 0,56 \times 0,80$ мм, трансмиссия $0,64$ — $0,85$, 888 независимых отражений, $wR_2 = 0,0630$ и $S = 1,092$ для всех отражений, $R = 0,0238$ для 883 отражений с $I > 2\sigma$.

Кристаллографические данные соединения **3**: моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 6,8308(4)$, $b = 7,3295(7)$, $c = 13,5064(9)$ Å, $\beta = 99,079(8)^\circ$, $V = 667,74(9)$ Å³, $[\text{CN}_4\text{O}_5]^{2-} 2[\text{K}^+]$, $M = 226,25$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,251$ г·см⁻³, $\mu = 1,409$ мм⁻¹, размер образца $0,15 \times 0,4 \times 0,6$ мм, трансмиссия $0,61$ — $0,81$, 1946 независимых отражений, $wR_2 = 0,0696$ и $S = 1,126$ для всех отражений, $R = 0,0254$ для 1843 отражений с $I > 2\sigma$.

Полученные координаты атомов для соединений **2** и **3** депонированы в CCDC под номерами 709635 и 709636, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При съемке ИК спектров образца **1** в малополярных органических растворителях (хлористый метилен, 1,2-дихлорэтан) наблюдаются ассоциированные валентные колебания группы N—H 3300 см⁻¹ (ср. [7]) и смещение пика C=O с 1780 [1] до 1760 см⁻¹ (табл. 1, образец 1), свидетельствующее о взаимодействии карбонильной группы с протоном, возможно, как соседней молекулы, так и при внутримолекулярной водородной связи.

ИК спектры **1**, снятые в KBr (см. табл. 1, образец 2), характеризуются низкочастотным валентным колебанием связи N—H, участвующей в образовании водородной связи с нитрогруппой и карбонилем (отмечается понижение частот колебаний у карбонила на ~ 30 см⁻¹, а у нитрогруппы — на 10 см⁻¹). Характеристические частоты в области 3200 — 3100 см⁻¹ относят к ассоциированным формам групп NH и OH [7]. Валентные колебания для нитрогруппы в ДНМ проявляются в области 1620 — 1600 см⁻¹ [1]. Кроме того, в спектре имеются колебания

Т а б л и ц а 1

Характеристические полосы ИК спектра образцов динитромочевины в области 3600 – 1380 см⁻¹

№	N—H	C=O	N—NO ₂ , δ N—H	N=N—O
1	3300 ср.	1780 пл.; 1760 с.	1630 ср.; 1610 с.	
2	3220 ш.с.; 3200 ш.с.	1750 с.; 1690 ср.	1605 с.	1480 с.
3	3180 ш.с.	1730 с.	1600 с.	1470 с.
4	3220 ш.с.; 3180 ш.с.	1700 с.	1610 с.; 1600 с.	1420 с.
5		1630 с.		1380 с.

Примечание. 1 — ДНМ в ДХЭ, 2 — ДНМ в KBr, 3 — ДНМ между стеклами, 4 — К соль ДНМ в KBr, 5 — ДК соль ДНМ в KBr; ш. — широкая, с. — сильная, ср. — средняя интенсивность, пл. — плечо.

Т а б л и ц а 2

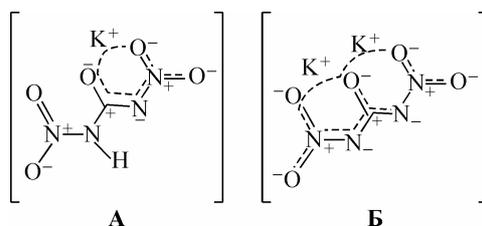
УФ спектры динитромочевины и ее солей в водном растворе

Соединение	УФ спектр			
	λ_1 , нм	ϵ_1 , л/моль·см	λ_2 , нм	ϵ_2 , л/моль·см
ДНМ	214	9600	273-274 [3]	13000
Калиевая соль ДНМ (2)	214	9962	275	12800
Дикалиевая соль ДНМ (3)	214	10760	275	12600

сильной интенсивности на $1480\text{--}1470\text{ см}^{-1}$, соответствующие табличным значениям для колебаний группы $\text{—N=N}^+\text{—O}^-$. Можно предположить, что одна из нитрогрупп имеет строение аци-формы $\text{N=N}\rightarrow\text{O}(\text{OH})$, но требуются дополнительные исследования по подтверждению высказанного предположения.

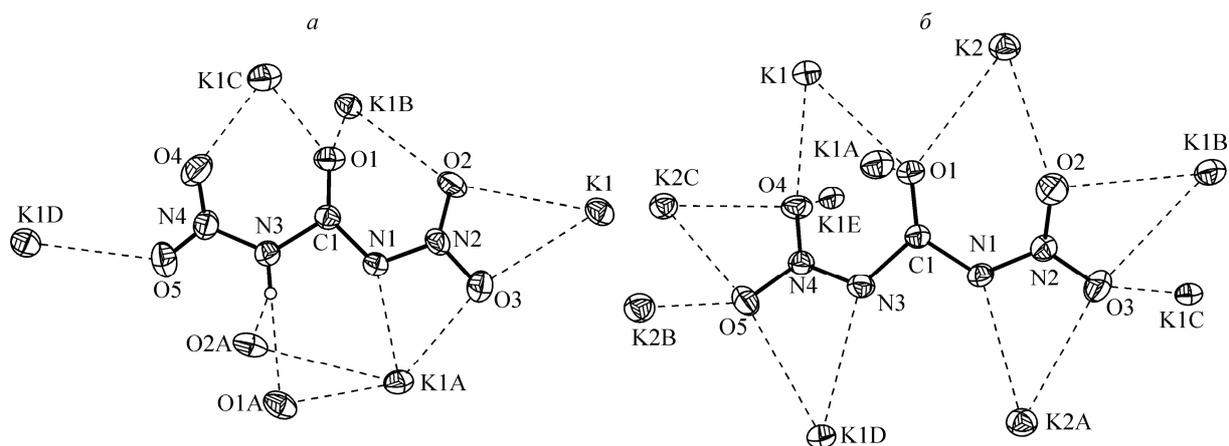
В водном растворе ДНМ находится в виде ионов, что подтверждено УФ спектрами как ее самой, так и ее калиевой и дикалиевой солей. В табл. 2 приведены максимумы длин волн поглощения и коэффициенты экстинкции для ДНМ и ее солей. Согласно УФ спектрам ДНМ и ее соли в водном растворе анион поглощает на 273-274 и 275 нм соответственно.

ДНМ легко реагирует с одним и двумя эквивалентами щелочи с образованием калиевой и дикалиевой солей ДНМ [3, 5]. ИК спектр кристаллической калиевой соли ДНМ (образец 4 в табл. 1) указывает, что нитраминная группа, не участвующая в солеобразовании, имеет истинное строение нитрамина (дублет: $1610, 1600\text{ см}^{-1}$), а протон участвует в образовании либо межмолекулярной, либо внутримолекулярной водородной связи с атомами кислорода нитро- и карбонильной групп (3180 и 3220 см^{-1}). Наблюдается исчезновение сильной частоты колебания (1480 см^{-1}), отнесенной нами к группировке $\text{N=N}\rightarrow\text{O}(\text{OH})$ для ДНМ и появлению сильной полосы (дублета) на $1418, 1422\text{ см}^{-1}$, известной в литературе как $\text{N=N}\rightarrow\text{O}(\text{OK})$ для первичных нитраминах [8]. Понижение частоты колебаний группы C=O с $1760\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ до 1700 см^{-1} явно связано с взаимодействием кислорода карбонила как с протоном, так и с калием соседней молекулы (А).



ИК спектр дикалиевой соли ДНМ (см. табл. 1, образец 5) отличается как от ИК спектра ДНМ, так и от монокалиевой соли ДНМ, во-первых, отсутствием каких-либо полос в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (N—H группа и ион гидроксония) и в области $1530\div 1620\text{ см}^{-1}$ (асимметричные частоты колебаний нитрогруппы), во-вторых, наблюдаемыми частотами колебаний для обеих нитрогрупп в аци-форме $\text{N=N}\rightarrow\text{O}(\text{OK})$ (1380 см^{-1}). Кроме того, замещение протона у атома азота амина на калий понижает частоту колебаний группы C=O с 1700 до 1630 см^{-1} , что свидетельствует о взаимодействии атома кислорода карбонильной группы с ионами калия (Б).

Согласно проведенному нами рентгеноструктурному исследованию ближайшее окружение (расстояния менее 3 \AA) аниона в кристалле 2 представлено на рисунке, а. Как видно, окружение аниона ДНМ состоит из пяти атомов калия с минимальным расстоянием $\text{K}(1\text{C})\dots\text{O}(1)$ $2,793(2)$ и расстоянием $\text{K}(1\text{A})\dots\text{N}(1)$ $2,859(2)\text{ \AA}$, а в окружение атома калия попадает 8 атомов О или N. По данным Кембриджской базы структурных данных [9], например, в калиевых солях 3,5-динитроамино-1,2,4-триазола [10] и 4-нитроамино-1,2,4-триазола [11] наблюдаются близкие минимальные расстояния $\text{K}\dots\text{O}$, равные $2,692$ и $2,789\text{ \AA}$ соответственно. Рассматривая строение



Фрагмент окружения (расстояния К—N(O) менее 3,0 Å) аниона ДНМ в кристалле **2** — *a*, в кристалле **3** — *б*

аниона ДНМ, следует отметить его непланарность при планарном строении фрагментов NC(O)N и NNO₂. Так, нитрогруппа N(4)O₂ вывернута из приблизительно плоской ($\pm 0,209$ Å) остальной части, торсионный угол O(4)N(4)N(3)C(1) равен $-22,3^\circ(3)$ (табл. 3). Длины связей нитраминного фрагмента N(3)HN(4)O₂ близки к средним величинам для выборки из Кем-

Т а б л и ц а 3

Избранные геометрические данные (Å, град.) для солей **2**, **3** и литературные данные

Параметр	2	3	Выборка*	ДНМ [2]	Анион ДНМ [2]
C(1)—O(1)	1,212(2)	1,224(2)	1,192(8)	1,207(3)	1,214(2)
C(1)—N(1)	1,364(2)	1,390(2)	—	1,388(2)	1,385(2)
N(1)—N(2)	1,340(2)	1,330(2)	—	1,394(2)	1,321(2)
N(2)—O(2)	1,238(2)	1,235(2)	—	1,214(2)	1,241(2)
N(2)—O(3)	1,254(2)	1,257(2)	—	1,220(2)	1,273(2)
C(1)—N(3)	1,418(2)	1,406(2)	1,414(15)	1,388(2)	1,406(2)
N(3)—N(4)	1,371(2)	1,307(2)	1,398(22)	1,394(2)	1,366(2)
N(4)—O(4)	1,208(3)	1,256(1)	1,207(9)	1,214(2)	1,227(2)
N(4)—O(5)	1,224(2)	1,263(1)	1,213(6)	1,220(2)	1,226(2)
O(1)C(1)N(1)	132,2(2)	128,9(1)	—	125,4(1)	131,5(1)
O(1)C(1)N(3)	123,1(2)	125,3(1)	127,1(14)	125,4(1)	124,4(1)
C(1)N(1)N(2)	116,8(2)	118,0(1)	—	121,9(1)	116,8(1)
N(1)N(2)O(2)	125,0(2)	125,3(1)	—	119,4(1)	126,2(1)
N(1)N(2)O(3)	114,1(2)	114,8(1)	—	114,3(1)	114,3(1)
C(1)N(3)N(4)	124,2(2)	117,0(1)	121,7(30)	121,9(1)	126,3(1)
N(3)N(4)O(4)	120,0(2)	124,1(1)	117,7(10)	119,4(1)	119,9(1)
N(3)N(4)O(5)	114,8(2)	116,5(1)	115,2(7)	114,3(1)	114,9(1)
O(1)C(1)N(1)N(2)	$-8,7(3)$	16,3(2)	—	$-15,9(1)$	6,7(3)
C(1)N(1)N(2)O(2)	$-9,3(3)$	2,4(2)	—	$-11,2(2)$	8,9(2)
O(1)C(1)N(3)N(4)	5,8(3)	34,3(2)	—	$-15,9(1)$	0,6(3)
C(1)N(3)N(4)O(4)	$-22,2(3)$	21,5(2)	—	$-11,2(2)$	$-2,0(2)$

* Выборка из Кембриджской базы структурных данных, 11 нейтральных соединений с $R < 0,05$, содержащих фрагмент C(=O)N(—R)NO₂.

бриджской базы структурных данных (см. табл. 3). В остальной части аниона проявляется сокращение связей C(1)—N(1), N(1)—N(2) и удлинение связей C(1)—O(1), N(2)—O(2), N(2)—O(3). В целом, геометрия аниона близка к таковой аниона соли триазолий ДНМ [2]. Амидный атом водорода образует вилочковую водородную связь типа N—H...O (параметры связи N(3)—H 0,87(4), H...O(1) 2,30(3), H...O(2) 2,26(4) Å, N—H...O(1) 151(3), N—H...O(2) 138(3)°).

Ближайшее окружение дианиона **3** состоит из 10 атомов калия (см. рисунок, б). Координационные числа (контакты короче 3 Å) атомов K(1) и K(2) равны 8 и 7 соответственно. Увеличение заряда на ДНМ в **3** приводит к некоторому сокращению, по сравнению с **2**, расстояний K...O. Так, минимальное расстояние K(1)...O(4) равно 2,675(1) Å, а K(2B)...O(5) — 2,730 Å. В дианионе **3** наблюдается дальнейшее по сравнению с анионом перераспределение связей, связи N—N сокращаются до 1,307(2) Å, а связи N—O и C—O удлиняются до 1,263(1) и 1,224(2) Å соответственно (см. табл. 3). Для сравнения укажем, что короткие связи N—N и длинные связи N—O наблюдаются в следующих дианионах с фрагментом CNNO₂: динатриевая соль этан-1,2-биснитроамина [12] соответственно 1,27 и 1,30 Å, рубидиевая соль 5-нитроаминотетразолдида [13] 1,294 и 1,288 Å, комплекс тетра-аква-(N,N'-этилендинитроаминато-N,N')-никель(II) [14] 1,286 и 1,277 Å. В целом, дианион менее плоский по сравнению с анионом, так торсионный угол O(1)C(1)N(3)N(4) достигает 34,3(2)° (см. табл. 3), однако фрагменты NC(O)N и NNO₂ остаются плоскими. Отметим, что в кристалле моногидрата дикалий N,N'-динитродикарбонимидо-диамида [15] торсионный угол O=C—N—N достигает 31,0(3)°.

Мы провели квантово-химические расчеты в газовой фазе методом функционала плотности (PBE/3z, программа PRIRODA [16]) молекул ДНМ, аниона ДНМ и дианиона ДНМ. Расчет показал, что плоские *анти,анти*- и *син,анти*-структуры ДНМ (*син,анти* обозначают *син,анти-пери*-планарные конформации вокруг двух связей NN—CO и OC—NN) не являются локальными минимумами. В отличие от конформации *син,син*, наблюдаемой в кристалле ДНМ [2], наиболее стабильной оказалась *син,анти*-конформация молекулы ДНМ. Ее особенностью является наличие прочной внутримолекулярной водородной связи N—H...O, замыкающей 6-членный цикл, с расстоянием H...O 1,868 Å. Подобная внутримолекулярная водородная связь в аналогичном фрагменте найдена в кристалле бис(аминогуанидиний) N,N'-динитродикарбонимидо-диамида [15]. Конформеры *анти,анти* и *син,син* менее стабильны на 2,8 и 6,6 ккал/моль соответственно. Барьеры конформационных переходов *син,анти*→*анти,анти* и *син,анти*→*син,син* невысоки (9,3 и 8,1 ккал/моль). В случае аниона ДНМ наиболее стабильна конформация *син,анти* (относительно связей NN(H)—CO и OC—NN) с водородной связью N—H...O и расстоянием H...O 1,652 Å. Наблюдаемая в кристалле форма *син,син* находится по энергии выше на 3,4 ккал/моль, конформеры *анти,син* и *анти,анти* еще менее стабильны на 5,4 и 6,8 ккал/моль. Для дианиона ДНМ *син,син* конформация (в кристалле) стабильнее *анти,анти* на 5,8 ккал/моль, а *син,анти* при оптимизации перешла в *син,син*. В целом имеется согласие между расчетом и экспериментом в распределении длин связей для аниона и дианиона ДНМ, но есть и заметные конформационные расхождения. Расхождения вызваны, видимо, межмолекулярными взаимодействиями в кристалле, приводящими к более плоским структурам аниона и дианиона ДНМ.

Итак, с помощью физико-химических методов было установлено, что ДНМ в зависимости от среды действительно существует в нескольких формах. Методом ИК спектроскопии показано, что функциональные группы (N—H, C=O, N—O) ассоциированы. УФ спектрами подтверждено, что в водном растворе ДНМ находится в виде ионов. Рентгеноструктурное исследование солей ДНМ выявило тенденцию к выравниванию длин связей фрагмента C(=O)—N—NO₂, что согласуется с квантово-химическими расчетами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-08045 офи_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ilyasov S.G., Lobanova A.A., Popov N.I., Gatilov Yu.V.* Internat. Ann. Conf. of ICT, 37th (Energetic Materials), 181/1-181/10 (English) 2006 Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie.
2. *Ye C., Gao H., Twamley B., Shreeve J.M.* // New J. Chem. – 2008. – **32**, N 2. – P. 317.
3. *Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г.* // Журн. орган. химии. – 2000. – **36**, вып. 2. – С. 188.
4. *Лобанова А.А., Ильясов С.Г., Попов Н.И., Сатаев Р.Р.* // Там же. – 2002. – **38**, вып. 1. – С. 11.
5. *Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р.* // Там же. – Вып. 12. – С. 1793.
6. *Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р.* // Там же. – С. 1800.
7. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965.
8. *Авакян В.Г., Гостеева Г.Н., Чекрыгин В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1968. – № 2. – С. 432.
9. *Cambridge Structural Database. Version 5.29.* University of Cambridge, UK.
10. *Fu Zhuji, Chen Zhiwei, Pan Kezhen et. al.* // Jiegou Huaxue (Chin.) (Chinese J. Struct. Chem.). – 1985. – **4**. – P. 206.
11. *Vasiliev A.D., Astachov A.M., Kruglyakova L.A., Stepanov R.S.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online. – 2003. – **59**. – P. m67.
12. *Allentoff N., Wright G.F.* // Acta Crystallogr. – 1953. – **6**. – P. 1.
13. *Tappan B.C., Incarvito C.D., Rheingold A.L., Brill T.B.* // Thermochim. Acta. – 2002. – **384**. – P. 113.
14. *Palopoli S.F., Geib S.J., Rheingold A.L., Brill T.B.* // Inorg. Chem. – 1988. – **27**. – P. 2963.
15. *Geith J., Weigand J.J., Klapotke T.M., Polborn K.* // Private Communication – 2005, refcodes RATJAY, RATKAZ.
16. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**. – P. 151.