

УДК 544.144.2:544.183:547.495.9

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НИТРИМИНОВ.
I. СТРУКТУРА 2-НИТРОГУАНИДИНА И ЕГО АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ**© 2009 А.М. Астахов^{1*}, К.П. Дюгаев¹, А.А. Кузубов^{1,2}, В.А. Наслузов³, А.Д. Васильев²,
Э.С. Бука¹¹Сибирский государственный технологический университет, Красноярск²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск³Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Статья поступила 16 апреля 2008 г.

С доработки — 18 июня 2008 г.

Молекулярная структура 2-нитрогуанидина и его 1-метил-, 1-этил- и 1,1,3,3-тетраметил-производных изучена расчетными методами квантовой химии. Полученные результаты сравниваются с рентгеноструктурными данными. Показано, что увеличение базиса выше 6-31G, использование поляризационных функций и учет электронной корреляции не улучшает приближения к экспериментальным данным. Главной причиной этого является значительное влияние кристаллического поля на молекулярные геометрические параметры.

Ключевые слова: энергоемкие соединения, нитримины, нитрогуанидин, строение молекул, длины связей, валентные углы, квантово-химические расчеты.

Нитримины — соединения, содержащие эксплозифорную группировку $>C=N-NO_2$, — представляют практический интерес как энергоемкие вещества [1—6]. Нитрогуанидин (I), наиболее известный нитримин, находит применение в качестве компонента порохов, твердых ракетных топлив и взрывчатых составов [1, 4—6].

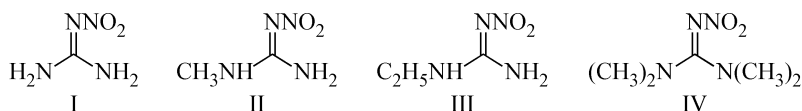
К настоящему времени рентгеноструктурным анализом установлено строение нескольких десятков нитриминов [7—9]. В то же время возможности вычислительных методов квантовой химии для изучения молекулярного и электронного строения этих веществ используются не столь широко, за исключением соединения I, анализ строения которого периодически обсуждается в литературе на протяжении почти пятидесяти лет [10—16].

В предлагаемой серии публикаций представлены результаты теоретического исследования строения нитриминов квантово-химическими расчетными методами. Целью работы является сравнение экспериментальных и вычисленных геометрических параметров, энтальпии образования и колебательных спектров молекул, установление связей между реакционной способностью, термической стабильностью соединений и их электронным строением. Это позволит оценить возможности современных компьютерных методов [17] для предсказания свойств нитриминов, вскрыть количественные закономерности "строение—свойство" и сделать прогноз новых гипотетических энергоемких нитриминных структур с требуемым комплексом характеристик.

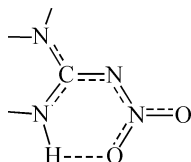
В настоящем сообщении рассматривается расчетная оптимальная геометрия соединения I и некоторых его алкилпроизводных (II—IV).

Для структурной химии производные соединения I интересны из-за так называемой Y-ароматичности [18]. Согласно данным РСА [9] молекулы I—III имеют планарный нитрогуаниль-

* E-mail: alexastachov@mail.ru



ный фрагмент с делокализованной π -электронной плотностью и значениями длин связей, промежуточными между величинами, характерными для типичных одинарных и двойных связей C—N, N—N и N—O:



Другая характерная особенность строения — внутримолекулярная водородная связь, стабилизирующая плоскую геометрию нитрогуанильного фрагмента. Вследствие перераспределения электронной плотности формально двойная связь C=NNO₂ в действительности не является не только двойной, но и даже наиболее короткой связью C—N в производных нитрогуанидина [7—9, 19—24]. В связи с этим традиционные валентные формулы соединения I и его производных не отражают их строения, по крайней мере, в кристаллическом состоянии.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Квантово-химические вычисления проводили неэмпирическими и полуэмпирическими методами с использованием программы GAMESS [25]. В *ab initio* расчетах в приближении самосогласованного поля Хартри—Фока (HF) использовали базисные наборы 3-21G, 6-31G, 6-311G, DZV и TZV с учетом и без учета поляризационных функций *d*- и *p*-типа, а также электронной корреляции по теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка (MP2) и теории функционала плотности (DFT) с обменными корреляционными функционалами BLYP, B3LYP и SVWN [26—28]. Полуэмпирические расчеты выполнены в приближениях MNDO, AM1 и PM3 [27, 29]. В качестве начальных приближений взяты экспериментальные геометрические параметры [9, 16, 19, 21, 23]. Во всех случаях проводили полную оптимизацию геометрии. Достижение минимума проверяли по отсутствию мнимых частот в колебательном спектре. Вычисленные значения геометрических параметров округляли до точности определения экспериментальных величин. Ограниченный объем статьи не позволяет представить результаты вычислений для всех использованных нами методов, поэтому мы ограничились наиболее принципиальными, на наш взгляд, результатами.

Вычисленные и экспериментальные значения длин связей, валентных углов, а также вычисленные расчетные величины полных энергий молекул приведены в табл. 1. Средние отклонения расчетных геометрических параметров от экспериментальных значений $\bar{\Delta} = \left(\sum_{i=1}^N |x_{i, \text{экс}} - x_{i, \text{расч}}| \right) / N$, где x_i — геометрический параметр (длина связи или валентный угол), N — общее число геометрических параметров, использованы в качестве количественного критерия при сравнении результатов, полученных разными методами. Эти значения также приведены в табл. 1. Параметры связей с участием атомов водорода в таблице не приводятся и не используются при расчете средних отклонений, поскольку точность определения положения атомов водорода при РСА на порядок хуже, чем для более тяжелых атомов. Геометрические характеристики внутримолекулярной водородной связи для соединений I—III представлены в табл. 2. На рис. 1 показана молекулярная геометрия нитриминов I—IV и нумерация атомов в молекулах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство используемых расчетных методов показывает близкое к плоскому строение нитрогуанильных фрагментов соединений I—III и отсутствие планарности в соединении IV,

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и вычисленные длины связей (Å) и валентные углы (град.) соединений I–IV

Связь*	Эксп.	AM1	PM3	HF				MP2		BLYP	B3LYP	SVWN	
				3-21G	6-31G	6-311G	6-311G**	6-31G**	6-311G**	6-311G**			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
I													
N(1)–N(2)	1	1,334(2)	1,372	1,400	1,377	1,348	1,349	1,355	1,394	1,401	1,416	1,386	1,360
	3		1,354	1,375	1,356	1,331	1,333	1,335			1,386	1,360	1,339
	5		1,342	1,353	1,333	1,314	1,316	1,321			1,367	1,345	1,331
C(1)–N(2)	1	1,372(2)	1,369	1,351	1,325	1,329	1,331	1,308	1,322	1,314	1,335	1,324	1,326
	3		1,392	1,387	1,350	1,351	1,353	1,334			1,360	1,349	1,348
	5		1,405	1,386	1,363	1,363	1,366	1,347			1,376	1,363	1,358
C(1)–N(3)	1	1,321(2)	1,386	1,403	1,328	1,334	1,335	1,333	1,351	1,356	1,360	1,347	1,333
	3		1,375	1,391	1,320	1,325	1,325	1,321			1,349	1,335	1,325
	5		1,367	1,397	1,311	1,315	1,315	1,311			1,338	1,327	1,323
C(1)–N(4)	1	1,322(2)	1,404	1,397	1,343	1,343	1,344	1,355	1,375	1,379	1,385	1,370	1,353
	3		1,380	1,370	1,328	1,332	1,333	1,332			1,359	1,344	1,334
	5		1,376	1,363	1,329	1,330	1,331	1,330			1,355	1,343	1,334
N(1)–O(1)	1	1,247(2)	1,218	1,231	1,288	1,259	1,260	1,209	1,254	1,241	1,270	1,249	1,251
	3		1,217	1,229	1,274	1,248	1,250	1,203			1,265	1,245	1,248
	5		1,224	1,231	1,286	1,257	1,258	1,210			1,273	1,251	1,253
N(1)–O(2)	1	1,238(2)	1,202	1,202	1,227	1,214	1,215	1,178	1,235	1,222	1,233	1,215	1,213
	3		1,213	1,215	1,249	1,232	1,233	1,194			1,251	1,232	1,229
	5		1,214	1,222	1,258	1,238	1,239	1,198			1,257	1,237	1,236
$\bar{\Delta}$	1		0,042	0,049	0,028	0,021	0,021	0,038	0,034	0,040	0,041	0,033	0,024
	3		0,034	0,036	0,015	0,008	0,007	0,023			0,027	0,015	0,009
	5		0,031	0,030	0,014	0,009	0,009	0,022			0,022	0,008	0,007
N(1)–N(2)–C(1)	1	118,9(1)	123,7	123,6	119,2	121,0	120,6	119,9	118,0	117,6	118,6	119,1	118,9
	3		123,5	122,5	119,7	121,3	120,9	120,2			119,8	120,2	120,0
	5		123,0	127,2	120,1	121,8	121,4	120,2			119,4	119,7	119,8
N(2)–C(1)–N(3)	1	127,9(2)	127,1	125,3	128,2	128,8	129,0	130,1	130,2	130,4	129,3	129,3	127,6
	3		126,7	124,7	127,0	127,8	128,0	128,9			127,7	127,4	126,2
	5		125,6	126,6	128,2	128,0	128,1	128,8			128,1	128,2	128,1
N(2)–C(1)–N(4)	1	112,8(2)	115,2	114,0	113,7	113,3	113,2	113,8	114,4	114,9	114,0	113,9	113,6
	3		114,6	114,8	114,5	113,6	113,5	113,6			114,0	113,9	114,2
	5		115,0	112,5	113,4	113,1	113,0	113,2			113,3	113,4	113,4
N(3)–C(1)–N(4)	1	119,3(2)	117,7	120,7	118,2	118,0	117,9	116,1	115,4	114,8	116,7	116,8	118,7
	3		118,7	119,9	118,5	118,6	118,6	117,6			118,3	118,7	119,5
	5		119,3	120,2	118,4	118,9	118,9	118,0			118,5	118,4	118,5
O(1)–N(1)–N(2)	1	124,6(1)	122,9	118,1	122,1	121,6	121,7	121,6	122,1	121,3	122,1	121,9	121,7
	3		124,5	120,3	123,0	122,9	123,0	122,9			123,2	123,1	122,7
	5		124,2	124,0	123,1	123,2	123,2	122,8			123,0	122,9	122,8
O(2)–N(1)–N(2)	1	115,2(1)	116,0	117,5	115,4	116,2	116,2	115,1	114,3	114,4	114,6	114,9	115,7
	3		115,5	116,4	115,8	115,7	115,7	115,0			114,7	114,8	116,1
	5		116,5	115,6	116,4	116,7	116,7	115,9			116,0	116,0	116,1
O(1)–N(1)–O(2)	1	120,1(1)	121,1	124,4	122,5	122,2	122,1	123,3	123,6	124,3	123,3	123,2	122,6
	3		120,0	123,2	121,2	121,4	121,3	122,2			122,1	122,1	121,2
	5		119,3	120,5	120,4	120,2	120,1	121,3			121,0	121,0	121,2
$\bar{\Delta}$	1		2,1	3,6	1,4	1,8	1,8	2,2	2,5	2,9	1,9	1,9	1,3
	3		1,5	2,8	1,3	1,3	1,2	1,5			1,3	1,3	1,5
	5		1,9	2,0	1,1	1,2	1,1	1,4			1,0	1,1	1,2
$-E_{\text{tot}}$, ат. ед.	1		60,5624	51,9387	405,2607	407,3742	407,4876	407,6969	408,7618	408,9537	409,9206	409,7840	406,8717
II													
N(1)–N(2)		1,325(1)	1,371	1,397	1,372	1,343	1,344	1,346	1,383	1,389	1,404	1,374	1,352
C(1)–N(2)		1,377(1)	1,371	1,354	1,329	1,335	1,337	1,319	1,332	1,325	1,345	1,334	1,333
C(1)–N(3)		1,321(1)	1,383	1,400	1,327	1,333	1,334	1,330	1,350	1,354	1,358	1,343	1,332
C(1)–N(4)		1,330(1)	1,409	1,401	1,341	1,341	1,342	1,341	1,361	1,365	1,372	1,356	1,345
N(4)–C(2)		1,451(1)	1,433	1,473	1,458	1,451	1,449	1,449	1,450	1,454	1,465	1,449	1,428
N(1)–O(1)		1,265(1)	1,219	1,232	1,290	1,261	1,262	1,212	1,258	1,246	1,275	1,253	1,258
N(1)–O(2)		1,246(1)	1,202	1,202	1,229	1,216	1,217	1,180	1,237	1,224	1,235	1,218	1,215
$\bar{\Delta}$			0,043	0,049	0,023	0,017	0,017	0,032	0,026	0,033	0,032	0,026	0,023

О к о н ч а н и е т а б л. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
N(1)–N(2)–C(1)	119,6(1)	123,7	123,8	119,4	121,2	120,8	120,2	118,4	118,5	118,8	119,3	118,7
N(2)–C(1)–N(3)	126,7(1)	126,8	124,9	127,8	128,3	128,5	129,2	129,3	129,3	128,3	128,4	127,3
N(2)–C(1)–N(4)	112,2(1)	114,4	112,7	113,3	112,9	112,7	113,0	113,4	113,7	113,4	113,4	114,0
N(3)–C(1)–N(4)	121,0(1)	118,8	122,4	118,9	118,8	118,8	117,8	117,3	116,9	118,3	118,3	118,8
C(1)–N(4)–C(2)	123,1(1)	123,7	120,6	125,1	126,0	126,0	126,1	123,0	122,1	124,7	125,7	123,7
O(1)–N(1)–N(2)	124,5(1)	123,0	118,2	122,2	121,7	121,8	121,8	122,6	122,3	122,4	122,2	121,9
O(2)–N(1)–N(2)	115,4(1)	116,1	117,5	115,5	116,3	116,3	115,3	114,5	114,3	114,9	115,2	116,0
O(1)–N(1)–O(2)	120,1(1)	121,0	124,3	122,3	121,9	121,9	122,9	123,0	123,4	122,7	122,6	122,1
Δ		1,8	2,9	1,4	1,8	1,8	2,0	1,8	2,1	1,7	1,7	1,4
$-E_{\text{tot}}$, ат. ед.		66,2737	57,4267	444,0742	446,3837	446,5034	446,7320	447,9348	448,1389	449,2113	449,0720	445,8189
III												
N(1)–N(2)	1,328(2)	1,371	1,397	1,372	1,343	1,344	1,346	1,386	1,397	1,404	1,376	1,353
C(1)–N(2)	1,372(2)	1,370	1,354	1,330	1,336	1,338	1,319	1,330	1,320	1,346	1,334	1,334
C(1)–N(3)	1,316(2)	1,382	1,398	1,328	1,334	1,334	1,330	1,351	1,356	1,359	1,345	1,332
C(1)–N(4)	1,319(2)	1,415	1,401	1,342	1,342	1,343	1,343	1,366	1,375	1,373	1,359	1,347
N(4)–C(2)	1,453(2)	1,443	1,482	1,463	1,458	1,457	1,451	1,459	1,465	1,471	1,457	1,436
C(2)–C(3)	1,502(2)	1,520	1,516	1,539	1,529	1,527	1,528	1,524	1,527	1,544	1,533	1,516
N(1)–O(1)	1,255(2)	1,219	1,232	1,290	1,261	1,262	1,212	1,258	1,243	1,275	1,253	1,259
N(1)–O(2)	1,230(2)	1,202	1,202	1,229	1,216	1,217	1,180	1,236	1,223	1,235	1,217	1,214
Δ		0,037	0,043	0,025	0,018	0,017	0,028	0,027	0,034	0,035	0,026	0,019
N(1)–N(2)–C(1)	119,7(1)	123,9	123,6	119,5	121,3	120,9	120,3	118,5	118,0	119,0	119,5	118,9
N(2)–C(1)–N(3)	126,4(1)	126,6	124,8	127,4	128,0	128,1	128,8	129,1	129,6	127,7	127,8	126,5
N(2)–C(1)–N(4)	112,3(1)	114,4	113,2	113,1	112,6	112,5	112,7	113,4	114,1	113,1	113,1	113,6
N(3)–C(1)–N(4)	121,3(1)	119,1	122,0	119,5	119,4	119,4	118,5	117,6	116,3	119,2	119,0	119,8
C(1)–N(4)–C(2)	125,6(1)	121,1	120,8	126,1	127,3	127,2	127,4	123,4	120,6	126,1	126,3	124,1
N(4)–C(2)–C(3)	113,6(1)	116,6	113,8	112,5	113,5	113,8	114,2	113,9	113,4	114,5	114,3	113,5
O(1)–N(1)–N(2)	123,6(1)	123,0	118,2	122,3	121,8	121,9	121,9	122,6	121,7	122,5	122,3	122,0
O(2)–N(1)–N(2)	116,0(1)	116,1	117,6	115,5	116,3	116,3	115,3	114,4	114,4	114,8	115,1	116,0
O(1)–N(1)–O(2)	120,4(1)	121,0	124,2	122,2	121,9	121,8	122,8	123,0	123,9	122,7	122,6	122,0
Δ		2,0	2,6	1,0	1,2	1,2	1,5	1,8	2,6	1,2	1,2	1,0
$-E_{\text{tot}}$, ат. ед.		72,0001	62,9241	482,896	485,4043	485,5307	485,7781	487,1202	487,3390	488,5123	488,3700	484,7749
IV												
N(1)–N(2)	1,350(2)	1,379	1,407	1,395	1,357	1,355	1,363	1,401	1,404	1,434	1,398	1,379
C(1)–N(2)	1,349(2)	1,355	1,336	1,316	1,327	1,329	1,301	1,321	1,316	1,331	1,319	1,318
C(1)–N(3)	1,340(2)	1,453	1,466	1,366	1,358	1,359	1,361	1,376	1,376	1,386	1,373	1,361
C(1)–N(4)	1,336(2)	1,392	1,380	1,341	1,345	1,345	1,349	1,364	1,367	1,382	1,368	1,354
N(3)–C(2)	1,450(2)	1,445	1,480	1,470	1,462	1,461	1,453	1,455	1,455	1,471	1,459	1,436
N(3)–C(3)	1,456(2)	1,447	1,483	1,475	1,463	1,462	1,455	1,458	1,458	1,474	1,461	1,436
N(4)–C(4)	1,462(3)	1,442	1,480	1,468	1,461	1,460	1,454	1,456	1,457	1,473	1,460	1,435
N(4)–C(5)	1,462(3)	1,443	1,480	1,469	1,463	1,462	1,455	1,455	1,456	1,473	1,460	1,435
N(1)–O(1)	1,229(2)	1,214	1,219	1,270	1,248	1,250	1,199	1,248	1,235	1,254	1,235	1,236
N(1)–O(2)	1,230(2)	1,202	1,206	1,232	1,220	1,222	1,183	1,239	1,227	1,231	1,220	1,217
Δ		0,030	0,036	0,020	0,010	0,010	0,019	0,018	0,018	0,028	0,017	0,021
N(1)–N(2)–C(1)	115,5(1)	123,4	128,8	115,9	118,3	118,1	117,1	113,6	113,5	115,7	116,1	114,9
N(2)–C(1)–N(3)	123,9(1)	127,4	130,6	126,1	125,2	125,4	126,5	126,8	127,1	126,4	126,1	125,2
N(2)–C(1)–N(4)	116,4(1)	116,9	113,6	116,5	116,0	116,0	116,4	117,1	117,2	116,9	116,9	117,8
N(3)–C(1)–N(4)	119,3(1)	115,6	115,7	117,1	118,6	118,4	116,9	116,0	115,6	116,5	116,8	116,8
C(1)–N(3)–C(2)	122,0(1)	115,6	115,5	120,6	121,3	121,3	121,4	120,0	120,2	120,7	120,8	120,1
C(1)–N(3)–C(3)	122,2(2)	113,4	113,6	119,3	121,5	121,4	120,3	119,2	119,1	121,0	120,9	120,1
C(2)–N(3)–C(3)	113,9(2)	114,6	114,0	114,0	114,7	114,7	114,5	114,2	114,3	114,7	114,7	114,7
C(1)–N(4)–C(4)	120,4(2)	120,4	122,0	122,8	123,0	122,9	122,2	121,6	120,9	122,5	122,1	122,2
C(1)–N(4)–C(5)	123,0(2)	120,0	121,9	120,5	120,3	120,3	119,6	118,9	118,5	119,4	119,6	119,8
C(4)–N(4)–C(5)	115,7(2)	118,0	116,0	115,4	115,3	115,3	114,7	115,4	114,9	115,0	115,1	116,1
O(1)–N(1)–N(2)	121,9(2)	122,0	119,4	119,3	120,1	120,1	119,2	119,0	118,5	119,3	119,3	119,1
O(2)–N(1)–N(2)	116,9(2)	116,5	116,0	116,3	116,9	117,0	116,4	115,9	116,0	115,5	115,9	116,1
O(1)–N(1)–O(2)	121,0(2)	121,4	124,6	124,2	122,9	122,8	124,3	124,9	125,3	125,1	124,7	124,7
Δ		2,8	3,9	1,6	0,9	0,9	1,4	1,8	2,0	1,4	1,3	1,3
$-E_{\text{tot}}$, ат. ед.		83,3857	73,8809	560,4911	563,3869	563,5260	563,8187	565,4521	565,6975	567,0693	566,9200	562,6445

* 1, 3, 5 — число молекул соединения I в рассчитываемом кластере.

Геометрические характеристики внутримолекулярных водородных связей в соединениях I—III
(длины связей d , Å, углы ω , град.)

№	Связь или угол	Эксп.	AM1	PM3	HF				MP2		BLYP	B3LYP	SVWN	
					3-21G	6-31G	6-311G	6-311G**	6-31G**	6-311G**				
I	$d(\text{N-H})^*$ 1	0,92(2)	0,999	1,008	1,003	0,994	0,991	0,993	1,010	1,011	1,025	1,015	1,042	
	3		0,996	1,006	1,000	0,991	0,988	0,991			1,021	1,012	1,037	
	5		1,000	1,008	1,001	1,005	0,991	0,993			1,019	1,011	1,030	
	$d(\text{H...O})$ 1	1,91(2)	2,123	1,898	1,806	1,925	1,925	1,925	1,875	1,890	1,854	1,855	1,699	
	3		2,124	1,885	1,819	1,946	1,946	1,933			1,884	1,867	1,723	
	5		2,250	2,354	1,947	2,028	2,029	2,035			1,989	1,983	1,895	
	$\omega(\text{NHO})$ 1	129(1)	119,9	127,1	127,9	121,9	121,8	120,4	125,2	124,5	127,8	125,7	130,9	
	3		119,9	127,8	128,4	122,0	121,9	120,7			126,7	126,5	131,4	
	5		114,6	112,0	120,4	117,6	117,6	115,3			120,3	118,9	120,5	
	$d(\text{N...O})$ 1	2,594(2)	2,761	2,632	2,549	2,592	2,588	2,574	2,592	2,601	2,611	2,582	2,508	
	3		2,760	2,624	2,562	2,610	2,607	2,583			2,625	2,599	2,531	
	5		2,817	2,887	2,600	2,641	2,636	2,618			2,653	2,626	2,576	
	II	$d(\text{N-H})$	0,86(2)	0,99	1,009	1,004	0,995	0,991	0,993	1,01	1,01	1,026	1,015	1,045
		$d(\text{H...O})$	2,00(2)	2,122	1,892	1,797	1,914	1,914	1,904	1,83	1,84	1,827	1,828	1,670
		$\omega(\text{NHO})$	125(1)	120,0	127,4	128,8	122,7	122,7	121,3	126,5	127,1	129,2	126,6	131,7
$d(\text{N...O})$		2,590(1)	2,760	2,630	2,548	2,591	2,587	2,565	2,581	2,584	2,600	2,567	2,491	
III		$d(\text{N-H})$	0,85(2)	0,998	1,007	1,004	0,995	0,991	0,994	1,012	1,013	1,027	1,016	1,048
	$d(\text{H...O})$	1,89(2)	2,122	1,901	1,789	1,908	1,907	1,898	1,839	1,863	1,808	1,816	1,644	
	$\omega(\text{NHO})$	136(1)	120,0	126,1	129,3	123,2	123,1	121,9	127,6	126,3	130,5	127,9	133,8	
	$d(\text{N...O})$	2,565(2)	2,760	2,624	2,547	2,590	2,586	2,566	2,583	2,595	2,596	2,569	2,487	

* 1, 3, 5 — число молекул соединения I в рассчитываемом кластере.

что, в общем, согласуется с экспериментальными данными. Однако для соединений I—III в *ab initio* расчетах с использованием поляризационных функций, а также в полуэмпирических расчетах атомы водорода, связанные с аминными атомами азота, сумма валентных углов у которых составляет 337—356°, выходят из плоскостей нитрогуанильных фрагментов.

Среди рассматриваемых полуэмпирических методов наиболее близкие к экспериментальным данным геометрические параметры показывает приближение AM1, что ранее наблюдали при расчете других нитросоединений [30], в том числе и некоторых нитриминов [31, 32]. В целом полуэмпирические методы дают значительно большие средние и максимальные отклонения Δ , чем *ab initio* расчеты, даже при использовании минимального в данной работе ба-

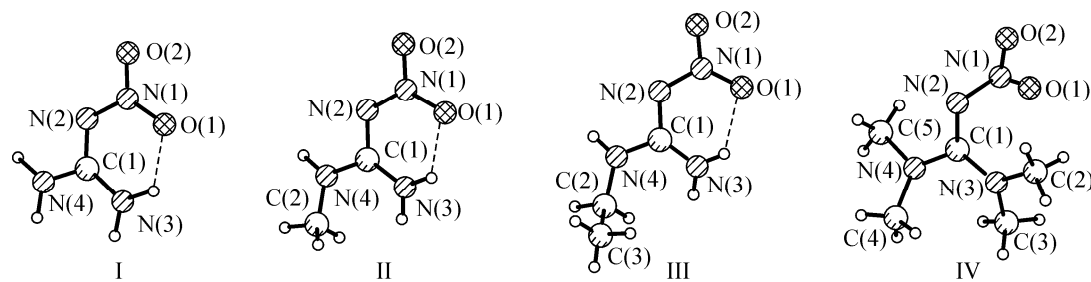


Рис. 1. Молекулярное строение соединений I—IV.
Штриховыми линиями показаны внутримолекулярные водородные связи

зисного набора 3-21G. В то же время увеличение размера базиса выше 6-31G не приводит к существенному возрастанию степени приближения вычисленных геометрических параметров к экспериментальным. Геометрические параметры молекул и, соответственно, отклонения длин связей в базисах 6-311G и TZV практически совпадают с вычисленными в базисе 6-31G. Использование поляризационных функций и учет электронной корреляции (MP2) не только не уменьшают расхождение, а наоборот приводят к худшему результату. Применение DFT методов также дает большую ошибку в длинах связи, но величины валентных углов лучше соответствуют эксперименту (см. табл. 1). Такой результат противоречит ожидаемой общей тенденции лучшего согласования теории и эксперимента при увеличении размеров базиса и дополнительном учете электронной корреляции [26].

В принципе, расхождения расчетных и экспериментальных данных могут быть вызваны различными причинами [33]. Хотя физический смысл геометрических параметров, получаемых при расчете и в методе РСА, различен [34], это не может оказывать существенного влияния на величину $\bar{\Delta}$. Другая, несомненно, более значимая причина связана с тем, что данные РСА относятся к кристаллическому веществу, тогда как расчет производится для изолированной молекулы, без учета межмолекулярного взаимодействия в кристаллической решетке. Поэтому следовало бы сравнивать расчетные значения не с параметрами, полученными из РСА, а с данными методов, позволяющих определять строение молекул в газовой фазе (газовая электронография, микроволновая спектроскопия) [34]. В отличие от рентгеноструктурных данных [9, 35], данные по строению молекул энергоемких соединений в газовой фазе представлены не столь обширно [36]. Для нитриминов такие данные на сегодняшний день вообще отсутствуют, что связано с рядом их физико-химических свойств (низкая упругость паров, значительная скорость термического разложения как в газовой фазе, так и в конденсированной фазе при температуре испарения или сублимации), препятствующих применению вышеназванных методов исследования строения веществ в газовой фазе.

В работе [37] и обзоре [36] проводится сопоставление геометрических параметров для некоторых нитраминнов в газовой фазе и кристаллическом состоянии. Так, молекула гексогена в газовой фазе имеет большее значение длин всех связей. Для связей С—N и N—O это увеличение незначительно и не превышает трех стандартных отклонений определения самой длины связи. В то же время разница в длинах связей N—N более заметна (0,033 Å, при погрешности 0,005 Å).

Из данных табл. 1 видно, что учет поляризационных функций и электронной корреляции приводит к увеличению длин большинства связей в соединениях I—IV, и это должно лучше описывать строение молекулы именно в газовой фазе, для которой, к сожалению, отсутствуют экспериментальные данные. В такой ситуации наилучшие результаты показывают наиболее простые HF расчеты, дающие меньшие значения длин связей и занижающие пирамидальность аминных атомов азота по сравнению с газовой фазой, но именно из-за этого наиболее успешно сопоставимые с данными РСА. Известно, что при использовании базисов, не содержащих поляризационных и диффузных функций, пирамидальность аминного атома азота недооценивается (например, расчетная оптимальная геометрия молекулы NH₃ планарна [27]). Для преодоления этого недостатка как раз и используются поляризационные функции [27] (расчетная геометрия молекулы аммиака с учетом поляризационных функций пирамидальна, что соответствует экспериментальным данным). Необходимо отметить, что результаты расчета соединений I—III чувствительны к первоначально задаваемой молекулярной геометрии. При использовании в качестве начального приближения данных РСА (с планарной конформацией аминных атомов азота) расчет с использованием поляризационных функций в некоторых случаях не приводит к появлению пирамидальности аминных атомов азота в оптимизированных структурах. Однако анализ гессиана показывает, что такие структуры не отвечают минимуму энергии. При изначально заданной пирамидальности аминных атомов в ходе расчета их пирамидальность сохраняется и оптимизированные структуры соответствуют локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. При этом различие в геометрических параметрах обоих типов струк-

Некоторые характеристики и свойства нитриминов I—IV, связанные с прочностью их кристаллических решеток [1, 40]

Параметр	I	II	III	IV
$\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/моль	$139,7 \pm 2,3$	$113,0 \pm 3,5$	93*	46*
кДж/г	1,340	0,96	0,7	0,3
$T_{\text{пл}}$, град.	220—257 с разл.	161	148	84
Растворимость	Вода	Вода Метанол	Вода Метанол Этанол	Вода Метанол Этанол Этилацетат Ацетон

* Приближенные значения, полученные из соотношения $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$ и формулы Вальдена $\Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} = 54 \pm 13$ Дж/(моль·К) [38, 39]. $\Delta H_{\text{исп}} = 70,5 \pm 3,3$ и $26,8 \pm 1,1$ кДж/моль для соединений III и IV соответственно [40].

тур несущественно, более того, структуры с планарными атомами аминного азота имеют даже несколько меньшие отклонения геометрических параметров от данных РСА.

Автор работы [16] связывает значительные расхождения между длинами связей в расчете (HF/6-31G*) и эксперименте (РСА) для соединения I с влиянием сил межмолекулярного взаимодействия, в частности, водородных связей.

Действительно, для соединений I—III характерно наличие развитой сети межмолекулярных водородных связей O...N и N...N. Сравнение кристаллических упаковок соединений I—IV [9, 16, 19, 21, 23] показывает, что введение в молекулу соединения I метильного заместителя препятствует образованию межмолекулярных водородных связей и тем самым ослабляет кристаллическую решетку. Увеличение объема алкильного заместителя в соединении II, естественно, должно приводить к дальнейшему уменьшению энергии кристаллической решетки. Замещение всех атомов водорода в соединении I на метильные группы делает вовсе невозможным образование водородных связей, вследствие чего соединение IV должно иметь наименее прочную кристаллическую решетку.

Оценить силы межмолекулярного взаимодействия (энергию кристаллической решетки) можно по значению теплоты сублимации [38, 39]. В табл. 3 приведены значения теплоты сублимации соединений I—IV [40], а также некоторые свойства соединений [1], связанные с прочностью их кристаллических решеток. Следует отметить, что с учетом сравнительно небольшой молекулярной массы соединения I значение $\Delta H_{\text{субл}} = 1,34$ кДж/г является рекордной величиной для нитросоединений. Например, теплота сублимации для таких взрывчатых веществ как октоген, гексоген, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол составляет только 0,55, 0,60 и 0,65 кДж/г соответственно [38, 39].

Тенденция уменьшения температуры плавления и возрастания растворимости в ряду соединений I—IV (см. табл. 3) также закономерно связана с последовательным ослаблением сил межмолекулярного взаимодействия. Из-за отсутствия межмолекулярных водородных связей соединение IV имеет наименьшую энергию кристаллической решетки, что, кроме низкой температуры плавления, приводит к его хорошей растворимости во многих органических растворителях.

Таким образом, если расхождение расчетных и экспериментальных рентгеноструктурных геометрических параметров действительно связано с влиянием межмолекулярных сил, то можно ожидать, что величина $\bar{\Delta}$ будет последовательно уменьшаться при переходе от соединения I к соединению IV, в соответствии с ослаблением действия межмолекулярных сил.

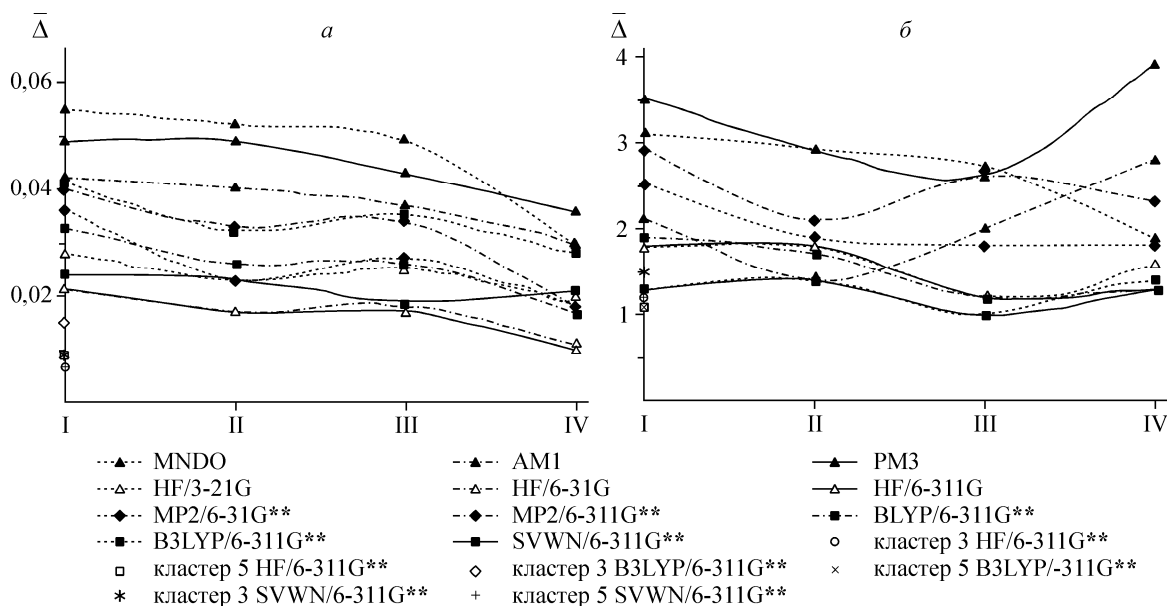


Рис. 2. Изменение средних отклонений $\bar{\Delta}$ расчетных геометрических параметров от экспериментальных значений в соединениях I—IV при различных уровнях расчета: а — длины связей (Å), б — валентные углы (град.)

Сопоставление значений $\bar{\Delta}$ (см. табл. 1) показывает тенденцию к уменьшению отклонений при переходе от соединения I к соединению IV, но эта тенденция неярко выражена и выполняется не для всех уровней расчета (рис. 2).

Другой использованный нами путь выявления влияния межмолекулярного взаимодействия на величину $\bar{\Delta}$ и молекулярные геометрические параметры состоял в одновременном расчете нескольких молекул, связанных между собой водородными связями так же, как в кристаллической решетке. Подобный подход ранее был использован для моделирования кристаллической структуры 2-цианоганидина [14]. На рис. 3 показано взаимное расположение в кристаллической структуре пяти молекул нитрогуанидина, связанных между собой водородными связями [9, 16]. Расчет был выполнен для молекулярных ассоциатов соединения I, состоящих из трех (A, B, C на рис. 3) и пяти молекул. В качестве начального приближения при расчете использованы экспериментальные рентгеноструктурные геометрические параметры. Оптимизация молекулярной геометрии не приводила к заметным отклонениям во взаимном расположении молекул. Геометрические параметры центральной молекулы A приведены в табл. 1.

Учет межмолекулярных водородных связей в кластерах приводит к существенному уменьшению величины $\bar{\Delta}$ (см. табл. 1, рис. 2) по сравнению с расчетом изолированных молекул соединения I. При этом разница между значениями $\bar{\Delta}$ в кластерах из трех и пяти молекул относительно невелика (для кластера из пяти молекул в ряде случаев наблюдается даже несколько большее значение $\bar{\Delta}$ для длин связей). Как и при расчете изолированных молекул, одно из лучших приближений к экспериментальным данным РСА наблюдается в базисах 6-31G, 6-311G ($\bar{\Delta} = 0,007—0,009$ Å для длин

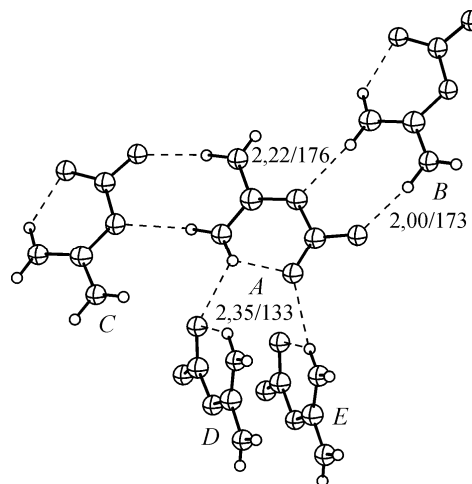


Рис. 3. Связь молекулы A с соседними молекулами через водородные связи в кристаллической структуре соединения I. Указаны экспериментальные геометрические параметры водородных связей, длина связи N...O(N) в Å, угол N—H...O(N) в град.

связей и $1,1$ — $1,3^\circ$ для валентных углов, см. табл. 1). Однако и расчеты существенно более высокого уровня SVWN/6-311G** и B3LYP/6-311G** позволяют достигнуть столь же малых значений $\bar{\Delta}$ для кластера из пяти молекул (длины связей $0,007$ — $0,008$ Å и валентные углы $1,1$ — $1,2^\circ$). Следует отметить, что расчеты методом функционала плотности проводились при начально заданной пирамидальности аминных атомов азота. В ходе оптимизации геометрии конформация этих атомов становилась планарной. В расчетах с учетом поляризационных функций, но без учета электронной корреляции этого не происходит.

Таким образом, расчеты кластеров показывают существенное влияние на параметры молекулярной геометрии межмолекулярных водородных связей. Водородные связи являются и причиной изменения конформации аминных атомов азота с пирамидальной на планарную.

Полученные при расчетах кластеров значения $\bar{\Delta}$, по-видимому, являются предельными минимальными значениями, достижимыми в расчетах [33]. Утроенная экспериментальная погрешность определения геометрических параметров лишь в $1,2$ — 2 раза меньше указанных величин, а $\bar{\Delta}$ между рентгеноструктурными [16] и нейтронографическими [41] данными для соединения I составляет $0,013$ Å для длин связей и $1,2^\circ$ для валентных углов. Минимальные значения $\bar{\Delta}$ для соединения IV (длины связей $0,010$ — $0,011$ Å и валентные углы $1,3^\circ$ в базисах 6-31G, 6-311G, см. табл. 1), имеющего наименее прочную кристаллическую решетку, — величины того же порядка.

Наблюдаемые тенденции в изменении величины $\bar{\Delta}$ позволяют говорить о существенном влиянии межмолекулярного взаимодействия на длины валентных связей в молекулах нитриминнов в кристаллическом состоянии. Вовлечение иминного атома азота и атомов кислорода нитрогруппы в образование межмолекулярных водородных связей в соединениях I—III приводит к значительному перераспределению электронной плотности во всем сопряженном нитрогуанильном фрагменте. Так, при переходе от изолированной молекулы соединения I к кластерам из трех и пяти молекул наблюдается последовательное увеличение длин связей N(1)—O(2) и C(1)—N(2). Одновременно сокращаются длины связей C(1)—N(3), C(1)—N(4) и N(1)—N(2) (см. табл. 1). Длина связи N(1)—O(1) в кластере из трех молекул меньше, чем при расчете одной молекулы, однако участие атома O(1) в образовании межмолекулярной водородной связи в кластере из пяти молекул вновь приводит к увеличению этой длины.

Что же касается величин максимальных отклонений расчетных значений геометрических параметров от экспериментальных, то в базисах 6-31G, 6-311G для изолированных молекул они составляют $0,020$ — $0,043$ Å для длин связей и $1,9$ — $3,0^\circ$ для валентных углов (см. табл. 1). Наибольшее отклонение во всех соединениях наблюдается для формально двойной связи C(1)—N(2), максимальные значения ($0,041$ — $0,043$ Å) соответствуют соединению I, минимальные ($0,020$ — $0,022$ Å) — соединению IV. В кластере из трех молекул соединения I Δ связи C(1)—N(2) уменьшается до $0,019$ — $0,021$ Å, а в кластере из пяти молекул даже до $0,006$ — $0,009$ Å — на уровне значений Δ для других связей или даже меньше (см. табл. 1).

Среди полуэмпирических приближений метод PM3 дает наилучшее соответствие всех параметров внутримолекулярной водородной связи экспериментальным данным (длины H...O и N...O, угол N—H...O (см. табл. 2). Расчеты в базисах 6-31G и 6-311G, показавшие наилучшие результаты для длин валентных связей, для водородной связи также показывают лучшие результаты для длин H...O и N...O, но по значению угла N—H...O результаты получаются заниженными, худшими среди используемых в настоящей работе *ab initio* методов. Учет электронной корреляции и поляризационных функций (MP2/6-31G** и MP2/6-311G**) увеличивает угол N—H...O и существенно не изменяет значения длин связей H...O и N...O. В DFT методах во всех случаях длина внутримолекулярной водородной связи H...O систематически занижена, угол N—H...O и связь N...O имеют как большие, так и меньшие, чем в эксперименте, значения в зависимости от используемого функционала. Худшие результаты показывает расчет с функционалом SVWN (см. табл. 2).

Хотя отклонения $\bar{\Delta}$ в расчетах молекул I—IV примерно на порядок превышают погрешность экспериментальных данных [34], но в случае, если они будут наблюдаться и при расчете

других нитриминов, могут быть признаны вполне удовлетворительными для предварительной оценки новых гипотетических молекул. Так, например, в работе [42] говорится о хорошем соответствии расчетных и рентгеноструктурных значений геометрических параметров 5-амино-3-нитро-1,2,4-триазола при средних отклонениях в 0,041 Å для длин связи и 2,4° для валентных углов.

Таким образом, для оценки геометрических параметров, а также вытекающих из них свойств молекул нитриминов (например, молекулярного объема) вполне успешно могут быть использованы *ab initio* расчеты сравнительно невысокого уровня в базе 6-31G, не требующие значительных затрат и легко доступные для современных персональных компьютеров. Естественно, что дополнительное применение методов моделирования кристаллической упаковки [14, 43] и соответствующих вычислительных мощностей позволит увеличить точность прогноза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McKay A.F. // Chem. Rev. – 1952. – **51**, N 2. – P. 301 – 346.
2. Yongzhong Y., Zhuang S., Baoru D., Fubo C. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1989. – **14**, N 4. – P. 150 – 152.
3. Astachov A.M., Gelemurzhina I.V., Vasiliev A.D. et al. // Energetic Materials – Ignition, Combustion and Detonation. 32nd International ICT Conference, Karlsruhe, FRG, 2001. – P. 139/1 – 10.
4. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия, 1973.
5. Doherty R.M., Simpson R.L. // Energetic Materials – Combustion and Detonation. 28th International ICT Conference, Karlsruhe, FRG, 1997. – P32/1 – 23.
6. Maranda A., Kubecki A., Nowaczewski J. et al. // Proc. VIII Seminar "New Trends in Research of Energetic Materials", Pardubice, Czech Republic, 2005. – P. 665 – 675.
7. Астахов А.М., Васильев А.Д., Молокеев М.С. и др. // Энергетические конденсированные системы. Матер. III Всерос. конф., Черногловка. – М.: Янус-К, 2006. – С. 18 – 19.
8. Астахов А.М., Васильев А.Д., Молокеев М.С., Степанов П.С. // Энергетические конденсированные системы. Матер. II Всерос. конф., Черногловка. – М.: Янус-К, 2004. – С. 19 – 20.
9. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
10. Owen A.J. // Tetrahedron. – 1961. – **14**, N 3-4. – P. 237 – 245.
11. Owen A.J. // Ibid. – 1967. – **23**, N 4. – P. 1857 – 1861.
12. Stals J., Pitt M.G. // Aust. J. Chem. – 1975. – **28**, N 12. – P. 2629 – 2640.
13. Politzer P., Sukumar N., Jayasuriya K., Ranganathan S. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**, N 11. – P. 3425 – 3430.
14. Caminiti R., Pieretti A., Bencivenni L. et al. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 26. – P. 10928 – 10935.
15. Vladimiroff T. // Proc. 34th JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publication 662. – 1997. – **1**. – P. 261.
16. Bracuti A.J. // J. Chem. Cryst. – 1999. – **29**. – P. 671 – 676.
17. Politzer P., Murray J.S., Seminario J.M. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2001. – **573**. – P. 1 – 10.
18. Gund P. // J. Chem. Education. – 1972. – **49**, N 2. – P. 100 – 103.
19. Nordenson S. // Acta Crystallogr. – 1981. – **B37**. – P. 1543 – 1547.
20. Vasiliev A.D., Astachov A.M., Nefedov A.A. et al. // Ibid. – 2001. – **C57**. – P. 625 – 626.
21. Vasiliev A.D., Astachov A.M., Molokeyev M.S. et al. // Ibid. – 2003. – **E59**. – P. o193 – o194.
22. Астахов А.М., Васильев А.Д., Молокеев М.С. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 364 – 368.
23. Astachov A.M., Nefedov A.A., Vasiliev A.D. et al. // Energetic Materials – Structure and Properties. 35th International ICT Conference, Karlsruhe, FRG, 2004. – P. 58/1 – 12.
24. Астахов А.М., Васильев А.Д., Молокеев М.С. и др. // Журн. орган. химии. – 2005. – **41**, Вып. 6. – С. 928 – 933.
25. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comp. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
26. Попл Д.А. // Успехи физ. наук. – 2002. – **172**. – № 3. – С. 349 – 356.
27. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. – Chichester – N. Y.—Weinheim—Brisbane—Singapore—Toronto: John Wiley & Sons, 2001.
28. Кон В. // Успехи физ. наук. – 2002. – **172**, № 3. – С. 336 – 348.
29. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem. – 1989. – **10**. – P. 209 – 264.
30. De Paz J.-L. G., Ciller J. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1993. – **18**, N 1. – P. 33 – 40.
31. Астахов А.М., Степанов П.С., Круглякова Л.А., Неведов А.А. // Журн. орган. химии. – 2001. – **37**, № 4. – С. 611 – 616.

32. Васильев А.Д., Астахов А.М., Гелемурзина И.В., Степанов Р.С. // Докл. АН. – 2001. – **379**, № 6. – С. 781 – 784.
33. Грибов Л.А. // Рос. хим. журн. – 2005. – **49**, № 2. – С. 137 – 142.
34. Симонетта М., Гавезотти А., Кучицу К. и др. Молекулярные структуры: прецизионные методы исследования. – М.: Мир, 1997.
35. Gilardi R.D., Karle J. The Structural Investigation of Energetic Materials / in Chemistry of Energetic Materials (eds. G.A. Olah, D.A. Squire). – N. Y.: Academic Press, 1991. – P. 1 – 26.
36. Schultz G., Hargittai I. Structural Investigation of Molecules of Energetic Materials in the Gas Phase / in Combustion Efficiency and Air Quality (eds. I. Hargittai, T. Vidóczy). – N. Y.: Plenum Press, 1995. – P. 9 – 49.
37. Shishkov I.F., Vilkov L.V., Kolonits M., Rozsondai B. // Struct. Chem. – 1991. – **2**. – P. 57 – 64.
38. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. – М.: Наука, 1981.
39. Арнаутова Е.А., Захарова М.В., Пивина Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1996. – № 12. – С. 2872 – 2881.
40. Астахов А.М., Нефедов А.А., Трубин С.В. и др. // Энергетические конденсированные системы. Матер. II Всерос. конф., Черногловка. – М.: Янус-К, 2004. – С. 91 – 92.
41. Choi C.S. // Acta Crystallogr. – 1981. – **B37**. – P. 1955 – 1957.
42. Sorescu D.C., Bennett C.M., Thompson D.L. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 50. – P. 10348 – 10357.
43. Sorescu D.C., Rice B.M., Thompson D.L. // Ibid. – N 43. – P. 8386 – 8392.