

УДК 536.34:662.61:661.525:536.764:662.61

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КАРБОНИЛЬНОЙ И ИМИННОЙ ГРУПП В КРИСТАЛЛАХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ**© 2008 **Н.И. Головина***, Г.Н. Нечипоренко, И.Н. Зюзин, Д.Б. Лемперт, Г.Г. Немцев,
Г.В. Шилов, А.Н. Утенышев, К.В. Боженко*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.**Статья поступила 31 июля 2007 г.**С доработки — 28 февраля 2008 г.*

Работа посвящена рентгеноструктурному исследованию трех соединений-модификаторов, стабилизирующих фазовое состояние нитрата аммония в широком температурном интервале. Исследованы структуры соединений: дигидрат 1,3,5-тригидроксиизоциануровой кислоты (**1**), 4-аминоурацил (**2**) и моногидрат 4-аминоурацила (**3**). В структурах **2** и **3** обнаружено сильное межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие. Для исследованных молекул квантово-химическими методами посчитаны электронные параметры и определены возможности дополнительных межмолекулярных взаимодействий.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, межмолекулярные взаимодействия, квантово-химические расчеты, дигидрат 1,3,5-тригидроксиизоциануровой кислоты, 4-аминоурацил, моногидрат 4-аминоурацила.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые состояния и фазовые превращения кристаллических веществ, а также стабилизация фазовых состояний в определенном температурном интервале является одной из актуальнейших проблем в современной кристаллохимии. Исследования последних лет показали, что явление полиморфизма не ограничивается различием в способах упаковки молекул или ионов в кристаллической решетке. В результате превращений возможны изменения геометрии молекул, электронного строения, в отдельных случаях даже конформации [1]. Получены новые сведения о влиянии некоторых веществ, которые при введении в структуру кристаллов оказывают сильное воздействие на фазовые состояния и превращения. Сам факт воздействия на фазовые состояния введением в решетку специально подобранных веществ-модификаторов известен и используется давно. Типичный пример — фазовая стабилизация нитрата аммония в фазе III частичным замещением в решетке ионов аммония ионами калия, это явление было известно давно.

В наших работах [2, 3] было показано, что для необратимой фазовой стабилизации нитрата аммония при нижнем температурном пределе его эксплуатации $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ необходимо вводить не 8 % нитрата калия. Такой продукт может быть фазово стабилизированным в диапазоне температур от -50 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, в этом температурном интервале стабилизирована фаза III нитрата аммония (нумерация фаз дана по работе [4]). Стабилизация фазового состояния (фаза IV) в широком температурном интервале значительно расширяет область использования этого окислителя в самогорящих составах разного назначения, в том числе в новом поколении газогенерирующих составов для автомобильных мешков безопасности. Гораздо более интересным

* E-mail: niv@icp.ac.ru

представляется факт влияния на фазовые состояния незначительных примесей или специально вводимых веществ. Например, показано, что в лишенной влаги атмосфере обезвоженные монокристаллы нитрата аммония подвергаются фазовому переходу IV→II, минуя фазу III [5, 6]. Аналогичные результаты были получены нами при введении в решетку нитрата аммония малых добавок некоторых производных пуриновых и пиримидиновых оснований [7]. Произвольно выбранные добавки в большинстве случаев при сокристаллизации или при сплавлении попадают в межблочное пространство кристаллитов нитрата аммония и не влияют на фазовое состояние. В результате наших рентгеноструктурных, рентгенографических, термографических исследований, а также исследований УФ и ИК спектров исходных и модифицированных структур выработаны следующие принципы для подбора модификаторов, оказывающих стабилизирующее влияние на фазовое состояние нитрата аммония.

1. Структура модификатора должна быть близка нитрату аммония по кристаллохимическим параметрам — расстояния между атомными плоскостями модификатора должны возможно полно совпадать с такими же расстояниями в самом нитрате аммония. В эксперименте это должно проявиться почти полным совпадением рентгенограмм сплава-композиата и исходного нитрата аммония, в то время как модификатор не должен проявляться на рентгенограмме.

2. Между встроенными атомными плоскостями модификатора и атомными плоскостями нитрата аммония должны возникнуть дополнительные взаимодействия типа орбитальных и(или) электростатических, либо дополнительные водородные связи помимо тех, что имеются в исходных продуктах. Возможно также образование комплекса с переносом заряда в твердой фазе [7].

Целью настоящей работы является исследование природы и механизма влияния на фазовое состояние нитрата аммония веществ-модификаторов, общим свойством которых является наличие расположенных рядом карбонильной и аминной (или иминной) групп в гетероцикле. Исследование взаимно влияющих молекул веществ-модификаторов необходимо для понимания механизма воздействия этих веществ на фазовые состояния и фазовые превращения нитрата аммония. Такой подход оправдан тем обстоятельством, что так же, как нитрат-ион, выбранные молекулы-модификаторы одновременно являются донорами и акцепторами электронов, поэтому межмолекулярные взаимодействия между только молекулами модификатора моделируют аналогичные взаимодействия в композите между нитрат-ионом и вводимой молекулой. Энергия таких межмолекулярных взаимодействий существенно изменяет общую энергию решетки исходного кристалла нитрата аммония, и вследствие этого изменяется ход фазовых превращений в кристалле. Возможные межмолекулярные взаимодействия, возникающие в композите, контролируются затем в УФ и ИК спектрах.

В связи с этим было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов трех соединений среди тех, которые в результате наших исследований показали стабилизирующее влияние на нитрат аммония: дигидрата 1,3,5-тригидроксиизоциануровой кислоты (**1**), 4-аминоурацила (**2**) и моногидрата 4-аминоурацила (**3**). Исследовано их электронное строение. Для этих молекул методом *ab initio* с использованием результатов рентгеноструктурного исследования были посчитаны электронные параметры и определены возможности дополнительных межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов, в том числе акцепторные способности исследованных молекул. Представленные в работе соединения-модификаторы стабилизируют фазовое состояние нитрата аммония (фаза IV) в интервале температур $-50 \leftrightarrow +50$ °C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1** [8,9] и **2** [10] синтезированы по известным методикам, монокристаллы гидрата **3** были получены в форме тонких игл при медленном охлаждении ~0,1 % водного раствора исходного продукта **2** от 30 до 4 °C. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на дифрактометре КМ-4 ("KUMA-Difraction", графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, 293 К, $\omega/2\theta$ -сканирование). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения для соединений **1—3** представлены в табл. 1. Учет поглощения не проводили. Позиции и тем-

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента
для соединений **1**, **2**, **3**

Параметр	Вещество		
	1	2	3
Формула	$C_3H_3N_3O_6 \cdot 2H_2O$	$C_4H_5N_3O_2$	$C_4H_5N_3O_2 \cdot H_2O$
Молекулярная масса	213,11	127,1	145,12
Пространственная группа	$P2(1)/c$	$P2/n$	$P2(1)/n$
a , Å	8,248(2)	14,527(3)	11,040(3)
b , Å	12,035(2)	10,568(2)	3,8550(10)
c , Å	7,630(2)	14,548(3)	14,284(4)
α , град.	90,00	90,00	90,00
β , град.	98,65(3)	104,14(3)	93,27(3)
γ , град.	90,00	90,00	90,00
V , Å ³	748,8(3)	2165,8(8)	606,9(2)
Z	4	16	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1,889(6)	1,559(7)	1,588(5)
μ , см ⁻¹	0,191	0,128	0,136
Область сканирования по θ , град.	25,00	25,00	25,04
Количество измеренных отражений (R_{int})	1247	3240	1077
Количество отражений с $I > 2\sigma(I)$	1056	2037	715
Число уточняемых параметров	156	406	124
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,037	0,079	0,055
wR_2	0,12	0,28	0,20

пературные параметры атомов С, N, O уточнены в изотропном, а затем анизотропном приближении полноматричным МНК. Положения атомов водорода определяли в разностном синтезе Фурье и далее уточняли в изотропном приближении. Расчеты выполнены с помощью комплекса программ SHELX-97 [11, 12].

Квантово-химические расчеты соединений **1**, **3**, **3#3¹** и триоксипурина [7, 13, 15] (в расчетах использованы результаты рентгеноструктурных исследований) выполнены с полной оптимизацией геометрии по программе GAUSSIAN-03 [14] в рамках теории функционала плотности (приближение B3LYP/LANL2DZ). (**3#3¹** — пара молекул: молекула 4-аминоурацила и та же молекула после преобразования $0,5-x$, $0,5+y$, $0,5-z$ в пространственной группе $P2(1)/n$).

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

В структуре кристаллов дигидрата 1,3,5-тригидроксиизоциануровой кислоты **1** рассматривается межмолекулярное взаимодействие карбонильных групп с гидроксильными в сравнении со структурами, рассмотренными ниже, где наблюдается прямое взаимодействие карбонильных групп с аминными группами. Молекула **1** (рис. 1) плоская (кроме атомов водорода), с возможным притягивающим взаимодействием неподеленных электронных пар атомов азота в цикле, что хорошо просматривается при сравнении валентных углов внутри цикла при атомах углерода и азота (табл. 2) (валентные углы при атомах углерода на $\sim 12^\circ$ меньше углов при атомах азота).

Межмолекулярное взаимодействие в структуре **1** (рис. 2) типа $O-H \cdots O=C$ скорее слабое, судя по расстояниям $O \cdots O$: $O(3) \cdots O(2)$ 3,121, $O(1) \cdots O(6)$ 3,297, $O(5) \cdots O(6)$ 3,104 Å; расстояния $N \cdots O$ в контактах типа $N-OH \cdots O=C$, которые могли бы свидетельствовать о возможных межмолекулярных орбитальных взаимодействиях типа $n(N) \rightarrow \pi^*(C=O)$, также велики: $N(3) \cdots O(4)$

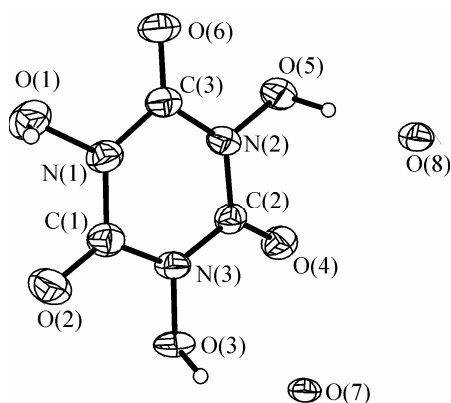


Рис. 1. Строение молекулы дигидрата 1,3,5-тригидроксиизоциануровой кислоты по данным РСА

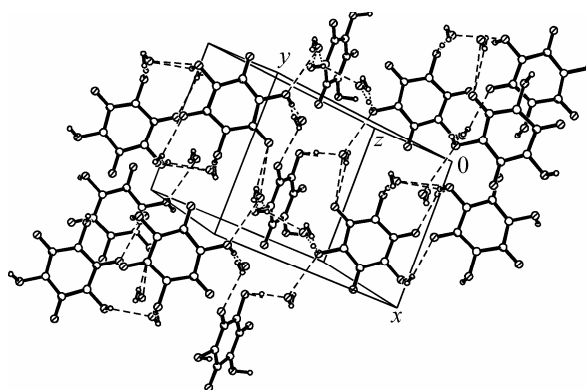


Рис. 2. Фрагмент упаковки молекул **1** в кристалле

3,042 и $N(1) \cdots O(6)$ 3,231 Å. Ослабление взаимодействия между карбонильными и гидроксильными группами объясняется тем обстоятельством, что карбонильные группы в структуре кристаллов закрыты молекулами воды; расстояния между атомами кислорода воды и атомами кислорода карбонильных групп следующие: $O(7) \cdots O(4)$ 2,844, $O(8) \cdots O(2)$ 2,783 и $O(8) \cdots O(6)$ 2,927 Å.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов 4-аминоурацила **2** проводили после синтеза без дополнительной перекристаллизации. Качество кристаллов оказалось невысоким; перекристаллизация соединения **2** из водных растворов привела к образованию моногидрата 4-аминоурацила **3** (см. табл. 1). В независимой части ячейки структуры **2** располагаются 4 молекулы, определено положение 36 неводородных атомов и 20 атомов водорода (рис. 3). Молекулы плоские (за исключением групп $-\text{CH}_2$ либо $-\text{NH}_2$, на рис. 5 это атомы C(2) или N(3)), детали строения исследованных молекул не рассматриваются из-за невысокой точности определения геометрических параметров; более точно эти же параметры определены в структуре моногидрата. На рис. 4 просматриваются два основных направления, вдоль которых уложены молекулы 4-аминоурацила, это направления OX и OZ . Каждая молекула контактирует с двумя соседними по типу $N-H \cdots O=C$, т.е. одна и та же молекула одновременно выступает в качестве донора протона и неподеленной электронной пары иминного атома азота, а также в качестве акцептора

Т а б л и ц а 2

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структуре **1**

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
N(1)—C(1)	1,381(4)	O(6)—C(3)	1,205(4)	O(5)—N(2)	1,383(3)	C(2)—N(3)	1,389(4)
N(1)—O(1)	1,380(3)	O(1)—H(7)	0,83(5)	O(5)—H(6)	0,94(5)	N(3)—C(1)	1,376(4)
N(1)—C(3)	1,380(4)	O(3)—N(3)	1,382(3)	N(2)—C(3)	1,381(4)	O(8)—H(1)	0,79(5)
O(2)—C(1)	1,208(4)	O(7)—H(3)	0,80(8)	N(2)—C(2)	1,386(4)	O(8)—H(2)	0,91(10)
O(4)—C(2)	1,202(4)	O(7)—H(4)	0,78(5)				
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(1)N(1)O(1)	117,0(2)	N(2)O(5)H(6)	101(3)	N(2)C(2)N(3)	112,8(2)	N(1)C(1)N(3)	113,1(3)
C(1)N(1)C(3)	127,5(2)	C(3)N(2)C(2)	127,4(2)	C(1)N(3)C(2)	126,8(3)	O(6)C(3)N(2)	124,0(3)
O(1)N(1)C(3)	115,0(2)	C(3)N(2)O(5)	116,5(2)	C(1)N(3)O(3)	116,5(2)	O(6)C(3)N(1)	123,8(3)
N(1)O(1)H(7)	105(4)	C(2)N(2)O(5)	116,0(2)	C(2)N(3)O(3)	116,3(2)	N(2)C(3)N(1)	112,1(2)
N(3)O(3)H(5)	106(3)	O(4)C(2)N(2)	123,4(3)	O(2)C(1)N(1)	122,7(3)	H(1)O(8)H(2)	99(7)
H(3)O(7)H(4)	117(7)	O(4)C(2)N(3)	123,8(3)	O(2)C(1)N(3)	124,2(3)		

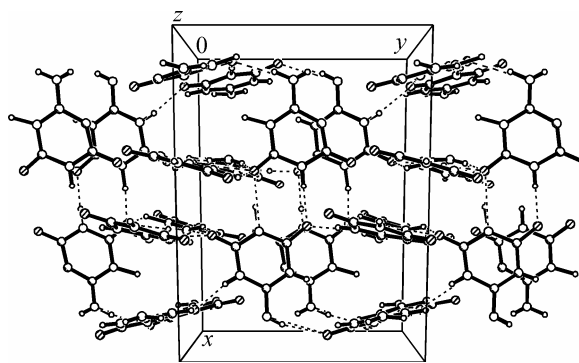
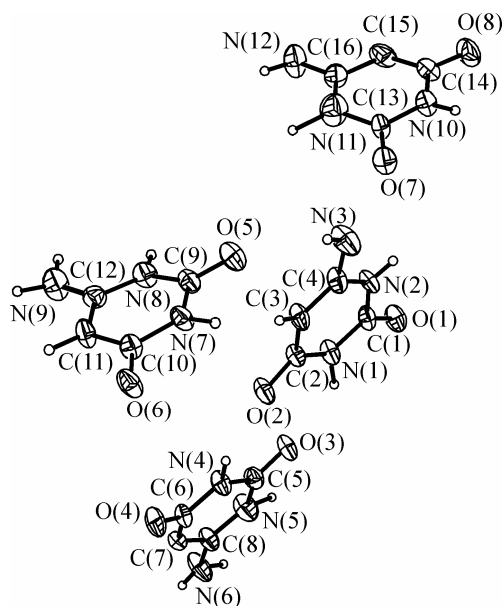


Рис. 3 (слева). Структура четырех независимых молекул 4-аминоурацила **2** по данным РСА

Рис. 4 (справа). Упаковка молекул **2** в кристалле

электронов, так как имеет низколежащую вакантную орбиталь карбонильной группы. Все молекулы структуры объединены трехмерной сеткой таких взаимодействий, самые короткие контакты показаны в табл. 4. Соединение **2** можно условно назвать "полимером", в котором молекулы объединены трехмерной сеткой межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий типа водородных связей и орбитальных взаимодействий.

Наиболее точным оказалось решение структуры кристаллов моногидрата 4-аминоурацила. Исследованная молекула представляет собой результат наложения двух форм таутомеров — аминной и иминной. В результате исследования обнаружено, что связь (C(3)—N(3) 1,326(6) Å)

Т а б л и ц а 3

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. в структуре **3**

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
N(1)—C(1)	1,353(5)	C(2)—C(1)	1,365(5)	O(3)—H(5)	0,97(9)	N(2)—H(4)	1,14(4)
N(1)—C(4)	1,386(5)	C(2)—C(3)	1,385(5)	O(3)—H(6)	0,82(8)	N(3)—C(3)	1,326(6)
N(1)—H(1)	0,93(6)	C(2)—H(2)	1,01(8)	N(2)—C(3)	1,364(6)	N(3)—H(3)	1,10(6)
O(2)—C(4)	1,234(5)	O(1)—C(1)	1,237(5)	N(2)—C(4)	1,409(6)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(1)N(1)C(4)	124,6(3)	C(3)C(2)H(2)	110(6)	C(3)N(2)C(4)	120,7(4)	O(2)C(4)N(2)	126,3(4)
C(1)N(1)H(1)	114(3)	H(5)O(3)H(6)	108(6)	C(3)N(2)H(4)	118,6(19)	N(1)C(4)N(2)	116,3(3)
C(4)N(1)H(1)	121(3)	O(1)C(1)N(1)	122,3(4)	C(4)N(2)H(4)	120,5(19)	N(3)C(3)N(2)	125,3(4)
C(1)C(2)C(3)	122,6(3)	O(1)C(1)C(2)	121,1(4)	C(3)N(3)H(3)	101(3)	N(3)C(3)C(2)	115,7(4)
C(1)C(2)H(2)	127(6)	N(1)C(1)C(2)	116,6(4)	O(2)C(4)N(1)	117,4(4)	N(2)C(3)C(2)	119,0(4)

Т а б л и ц а 4

Геометрические параметры межмолекулярных взаимодействий типа N—H \cdots O=C в структуре **2**

N \cdots O, Å	H \cdots O, Å	\angle NHO, град.	\angle НОС, град.	N \cdots O, Å	H \cdots O, Å	\angle NHO, град.	\angle НОС, град.
2,845	1,726	166,7	128,6	2,817	1,823	170,2	125,3
2,778	1,945	169,0	121,1	2,793	1,928	168,6	133,7
2,798	1,856	169,5	125,6	2,800	1,966	175,1	125,2

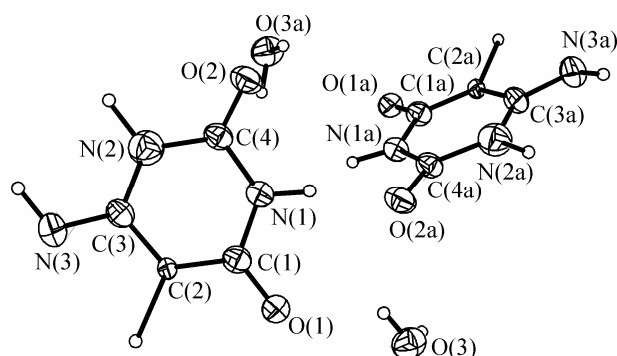


Рис. 5. Строение молекулы моногидрата 4-аминоурацила **3** и той же молекулы после преобразования в пр. гр. $P2(1)/n$

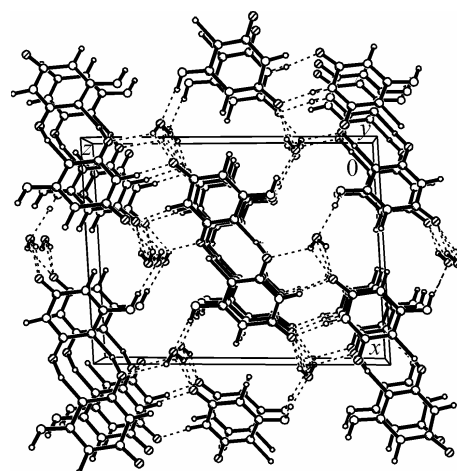


Рис. 6. Упаковка молекул **3** в кристалле

почти двойная, что соответствует иминной форме молекулы, но в то же время внутри циклический валентный угол $C(3)C(2)C(1)$ $122,6(3)^\circ$, что соответствует аминной форме молекулы урацила. В конечном варианте уточнения структуры пришлось одновременно с определенным весом принять обе формы. На рис. 5 представлена молекула **3** и молекула 3^1 (та же молекула после преобразования $0,5-x$, $0,5+y$, $0,5z$ в пространственной группе $P2(1)/n$). Выбор пары молекул $3\#3^1$ обусловлен тем обстоятельством, что каждая из этих молекул обладает одновременно донорными и акцепторными свойствами, а взаимодействие пары молекул в монокристалле моделирует аналогичное взаимодействие в композите между нитрат-ионом и молекулой модификатора (монокристаллы композита получить невозможно). Геометрические параметры молекулы **3** показаны в табл. 3. Межмолекулярные расстояния типа $N-H\cdots O=C$ для этой пары молекул следующие: $N(1)\cdots O(2a)$ $2,877$ и $H(1)\cdots O(2a)$ $1,839$ Å, $\angle N(1)H(1)O(2a)$ $154,8$ и $\angle H(1)O(2a)C(4a)$ $124,0^\circ$. Линии $N(1)-H(1)$ и $O(2a)-C(4a)$ лежат практически в одной плоскости ($\pm 0,0306$ Å). Аналогичное контактирование осуществляется между молекулой 3^1 и следующей молекулой через трансляцию; таким образом, в кристаллической структуре наблюдаются бесконечные цепочки взаимодействующих молекул, организованных вдоль направления $0Y$ со сдвигом ($X=0,25$, $Z=0,25$) и ($X=0,75$, $Z=0,75$) относительно начала координат элементарной ячейки (рис. 6). Так же как и в структуре **2**, геометрия взаимодействующих молекул свидетельствует в пользу того, что каждая молекула одновременно выступает донором протона и неподеленной электронной пары иминного атома азота, а также акцептором электронов из-за присутствия карбонильной группы.

Неэмпирические квантово-химические расчеты одной молекулы **3** и пары взаимодействующих молекул $3\#3^1$ дают полные энергии соединений, рассчитанные в приближении B3LYP/LANL2DZ; разность этих энергий — величина Δ — соответствует энергии взаимодействия между двумя молекулами, выделенными из общей цепочки взаимодействующих молекул. Величина Δ , рассчитанная по координатам атомов из рентгеноструктурного анализа без оптимизации, составляет $-18,084$ ккал/моль, а после проведения полной оптимизации геометрии эта величина составляет $-9,997$ ккал/моль.

Для определения акцепторной способности молекул-модификаторов, а также ранее исследованной молекулы триоксипурина (**4**) [7, 13, 15] были выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты трех молекул **1**, **3**, **4** в основном (синглетном) состоянии по программе GAUSSIAN-03. Все системы рассчитаны с полной оптимизацией геометрии в приближении B3LYP/LANL2DZ. Сравнение оптимизированных геометрических параметров изолированных молекул с их соответствующими параметрами из PCA позволяет оценить корректность моделирования данных из твердой фазы такими молекулами. В свою очередь неэмпирические расчеты позволяют достаточно точно определить электронную структуру выбранных молекул и,

Энергии НСМО и ВЗМО молекул **1, 3, 4**, рассчитанные с экспериментальной и оптимизированной геометрией в приближении V3LYP/LANL2DZ

Энергия	1		4		3	
	Геометрия					
	Эксперим.	Оптимиз.	Эксперим.	Оптимиз.	Эксперим.	Оптимиз.
НСМО	-0,05435	-0,05434	-0,05824	-0,06125	—	-0,03297
ВЗМО	-0,31299	-0,31302	-0,23836	-0,23671	—	-0,23845
$\Delta(\text{ВЗМО} - \text{НСМО})$	7,04	7,04	4,90	4,77	—	5,59

Примечание. Энергии НСМО и ВЗМО приведены в атомных единицах (ат. ед.). $\Delta(\text{ВЗМО} - \text{НСМО})$ — разница энергий ВЗМО и НСМО — приведена в эВ.

в частности, энергию и характер их высшей (ВЗМО) и низшей вакантной (НСМО) молекулярных орбиталей. Результаты расчетов приведены в табл. 5. Энергии НСМО и ВЗМО молекул **1** и **4**, рассчитанные с экспериментальной геометрией и геометрией, полученной в результате оптимизации, отличаются не более чем на 0,003 ат. ед. (~0,08 эВ). Сравнение оптимизированных и экспериментальных длин связей молекул **1** и **4** обнаруживает их отличия, не превышающие нескольких сотых долей ангстрема. Это свидетельствует о достаточной корректности моделирования фрагментов исследованных кристаллов изолированными молекулами **1, 3, 4**.

Рассмотрение энергий ВЗМО молекул **1, 3, 4** позволяет считать их слабо связывающими орбиталями π -типа. Анализ энергий и симметрии НСМО тех же молекул показывает, что все МО являются орбиталями π -типа, в которые основной вклад дают карбонильные и кратные связи $\text{C}=\text{N}$. НСМО являются несвязывающими по симметрии, но слабо связывающими по значению орбитальной энергии. Как видно из табл. 5, по глубине энергий ВЗМО и одновременно по разнице энергий $\Delta(\text{ВЗМО} - \text{НСМО})$ для данных молекул они располагаются в следующем ряду: **1** < **3** < **4**. Это свидетельствует о том, что в этой же последовательности должна располагаться и их акцепторная способность по отношению к нитрат-иону.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все три исследованных структуры в значительной мере совпадают по кристаллохимическим параметрам со структурой нитрата аммония — совпадают межплоскостные расстояния в трех-четырёх направлениях, т.е. первое требование для получения сплава, в котором малые добавки модификатора будут как бы "растворены" в исходном продукте, хорошо выполняется. Более подробно это будет рассмотрено в нашей статье в журнале Прикладная химия. Аналогичные структурам **2** и **3** межмолекулярные взаимодействия типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ обнаружены нами в структуре триоксипурина **4** [13, 15], межмолекулярные контакты, подтверждающие донорно-акцепторный характер взаимодействий в структуре, показаны в табл. 6. Нитрат-ион плоский, из квантово-химических расчетов следует, что анион содержит верхние дважды вырожденную связывающая орбиталь π -типа и несвязывающую орбиталь n -типа (лежащую в плоскости аниона), нижняя вакантная орбиталь также π -типа. Из электронного строения аниона следует, что анион нитрата аммония в сочетании с молекулой модификатора может выступать одновременно и в качестве донора электронов, и в качестве акцептора. По-видимому, в сплаве, так же как и в индивидуальном соединении **2**, должны возникнуть сильные межмолекулярные водородные связи с одновременным межмолекулярными орбитальными взаимодействиями.

Т а б л и ц а 6

Геометрические параметры межмолекулярных взаимодействий типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ в структуре триоксипурина [6, 12, 14]

$\text{N}\cdots\text{O}$, Å	$\text{H}\cdots\text{O}$, Å	$\angle\text{NHO}$, град.	$\angle\text{HOC}$, град.
2,830	1,936	172,2	121,4
2,806	1,968	154,2	131,4
2,795	1,906	169,2	118,1
2,729	2,042	139,8	137,4

денную связывающая орбиталь π -типа и несвязывающую орбиталь n -типа (лежащую в плоскости аниона), нижняя вакантная орбиталь также π -типа. Из электронного строения аниона следует, что анион нитрата аммония в сочетании с молекулой модификатора может выступать одновременно и в качестве донора электронов, и в качестве акцептора. По-видимому, в сплаве, так же как и в индивидуальном соединении **2**, должны возникнуть сильные межмолекулярные водородные связи с одновременным межмолекулярными орбитальными взаимодействиями.

Структурные данные исследованных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk: дигидрат 1,3,5-тригидроксиизоциануровая кислота CCDC 665249, 4-аминоурацил CCDC 665371, моногидрат 4-аминоурацил CCDC 665372.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. – **XLVIII**, № 1. – С. 41 – 46.
2. Manelis G.B., Golovina N.I., Lempert D.B. et al. // 7th Int. Airbag – 2004. Karlsruhe, Germany, 2004. – P. 43/1 – 43/5.
3. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Golovina N.I. et al. // Ibid. – P. 44/1 – 44/4.
4. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Т. 1. – М.: Мир, 1982.
5. Lucas B.W., Ahtee M., Hewat A.W. // Acta Crystallogr. – 1979. – **B35**. – P. 1038 – 1041.
6. Lucas B.W., Ahtee M., Hewat A.W. // Ibid. – 1980. – **B36**. – P. 2005 – 2008.
7. Головина Н.И., Нечипоренко Г.Н., Немцев Г.Г. и др. // Журн. прикладн. химии. – 2007. – **80**, № 1. – С. 25 – 31.
8. Butula I., Takac M.J. // Croat. Chem. Acta. – 2000. – **73**, N 2. – P. 569.
9. Hirai N., Kagayama T., Tatsukawa Y. et al. // Tetrahedron Lett. – 2004. – **45**. – P. 8277.
10. Хмельницкий Р.А., Клоев Н.А., Кунина Е.А., Кропачева А.А. // Химия гетероцикл. соед. – 1974. – № 5. – С. 697 – 701.
11. Sheldrick G.M., SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
12. Sheldrick G.M., SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
13. Ringertz H. // Acta Crystallogr. – 1966. – N 20. – P. 397 – 399.
14. Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492.
15. Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И., Манелис Г.Б. и др. // Патент РФ 15 июня 2005, № 2005122358. Способ фазовой стабилизации нитрата аммония.