

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:539.2:547.573

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИМИДИНА И ЕГО ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО

Д. В. Корчагин, С. М. Алдошин, А. В. Черняк, С. В. Чапышев

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: korden@icp.ac.ru

Статья поступила 18 апреля 2016 г.

Методом рентгеноструктурного анализа в сочетании с квантово-химическими расчетами и спектроскопией ЯМР ^{15}N исследованы молекулярные и кристаллические структуры энергоемких 2,4,6-триазидопиримидина и 2,4,6-триазидо-5-хлорпиримидина и проанализирована зависимость структурных параметров их азидогрупп от положения в пиримидиновом кольце.

DOI: 10.15372/JSC20170328

Ключевые слова: азиды, пиримидины, РСА, молекулярная и кристаллическая структура, ЯМР ^{15}N , энергоемкие соединения.

Ароматические полиазиды широко используются в различных областях современной науки и техники, в частности, в качестве фоторезистов в микроэлектронике, сшивающих агентов в полимерной химии, фотоаффинных реагентов в молекулярной биологии и исходных соединений в синтетической химии и фотохимии [1–4]. Многие полиазиды являются инициирующими взрывчатыми веществами, чувствительность которых к удару и трению во многом определяется их молекулярной и кристаллической структурой [5, 6]. Одним из наименее изученных классов ароматических полиазидов являются 2,4,6-триазидопиримидины, спектральные, структурные и фотохимические свойства которых стали исследовать лишь недавно [7–9]. Так было установлено, что фотолиз 2,4,6-триазидопиримидина (**1**) и 2,4,6-триазидо-5-хлорпиримидина (**2**) протекает селективно, давая соответствующие триплетные пиримидил-2-нитрены в качестве единственных первичных продуктов [9]. С целью изучения неэквивалентности азидогрупп в 2,4,6-триазидопиримидинах в настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа в сочетании с квантово-химическими расчетами и спектроскопией ЯМР ^{15}N исследованы молекулярные и кристаллические структуры триазидов **1** и **2**.

Экспериментальная часть. Триазиды **1** и **2** синтезировали по описанным в литературе методикам, используя реакции триазидирования соответственно 2,4,6-трихлорпиримидина и 2,4,5,6-тетрахлорпиримидина азидом натрия в водном ацетоне [7]. Кристаллы триазидов **1** и **2** выращивали медленным упариванием их растворов в ацетоне.

РСА триазидов **1** и **2** было выполнено на автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором Eos (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведено с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO [10]. Рентгенодифракционные данные были получены при температуре образцов 100,0(1) К с использованием MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) излучения. Структуры были решены прямыми методами.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структуры триазидов **1** и **2**

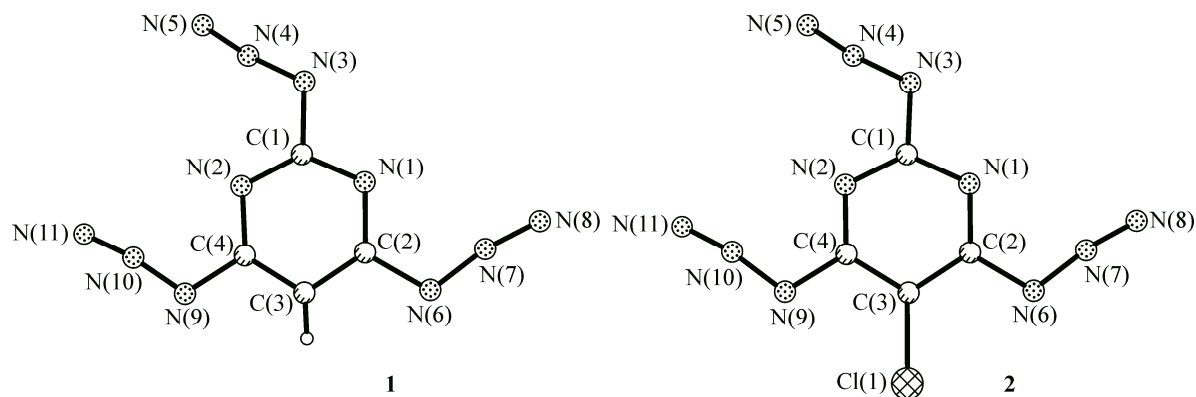
	1	2
Триазид		
Брутто-формула	C ₄ N ₁₁ H	C ₄ N ₁₁ Cl
Молекулярная масса	203,16	237,60
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	3,5952(3), 20,341(3), 11,0416(9)	9,9215(10), 15,2640(9), 6,3199(4)
β, град.	90,959(8)	103,924(6)
<i>V</i> , Å ³	807,4(2)	929,0(1)
<i>Z</i> ; <i>d</i> _{выч.} , г/см ³	4; 1,671	4; 1,699
μ, мм ⁻¹	0,130	0,405
Размер, мм	0,5×0,2×0,1	0,45×0,2×0,15
Область сканирования по θ, град.	3,53—29,07	3,41—26,32
Завершенность по θ, %	99,8	99,8
Измер. [<i>R</i> (int)] / независ. отражений	3850 [0,0396] / 2140	3718 [0,0146] / 1874
Количество отражений [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1573	1688
Число уточняемых параметров	140	145
<i>R</i> 1(<i>wR</i> 2) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] / <i>R</i> 1(<i>wR</i> 2)	0,0665(0,1514) / 0,0913(0,1670)	0,0914(0,3452) / 0,0956(0,3471)
GOOF (<i>F</i> ²)	1,097	1,367
CCDC	1473445	1473446

Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выполнено в анизотропном приближении. Ключевые кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры триазидов **1** и **2** представлены в табл. 1. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [11].

Данные по структурам соединений **1** и **2** депонированы в Cambridge Crystallographic Data Center, под CCDC номерами 1473445 и 1473446 соответственно. Эти данные могут быть свободно получены по ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, по электронной почте data_request@ccdc.cam.ac.uk или по запросу в The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: +44 1223 336033.

Квантово-химические расчеты выполнены методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-311+G(*d,p*) по программе Gaussian 09 [12].

Результаты и их обсуждение. Молекулярные структуры 2,4,6-триазидопиримидинов **1** и **2** представлены на рис. 1. Подобно ранее описанному 2,4,6-триазидо-5-метилпиримидину **3** [7],

Рис. 1. Молекулярные структуры триазидов **1** и **2**

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å), валентные и торсионные углы (град.) в азидогруппах триазидо-пиримидинов **1** и **2** по данным РСА и квантово-химических расчетов (DFT)

Положение	Параметр	Н(1)		Сl(2)	
		РСА	DFT	РСА	DFT
2	N(3)—N(4)	1,254(3)	1,243	1,250(9)	1,243
	N(4)—N(5)	1,125(3)	1,126	1,118(10)	1,126
	C(1)—N(3)	1,415(3)	1,403	1,401(9)	1,402
	C(1)N(3)N(4)	114,6(2)	116,2	113,5(6)	116,3
	N(3)N(4)N(5)	171,5(2)	171,8	173,3(8)	171,8
	N(2)C(1)N(3)N(4)	0,8(3)	0,0	0,9(9)	0,0
4	N(6)—N(7)	1,264(3)	1,245	1,264(9)	1,245
	N(7)—N(8)	1,119(3)	1,125	1,113(10)	1,124
	C(2)—N(6)	1,400(3)	1,400	1,396(9)	1,393
	C(2)N(6)N(7)	114,6(2)	116,2	112,6(6)	116,0
	N(6)N(7)N(8)	171,4(2)	171,9	172,2(8)	171,9
	N(1)C(2)N(6)N(7)	3,7(3)	0,0	4,3(9)	0,0
6	N(9)—N(10)	1,255(3)	1,244	1,266(9)	1,244
	N(10)—N(11)	1,128(3)	1,125	1,117(9)	1,125
	C(4)—N(9)	1,400(3)	1,400	1,395(9)	1,394
	C(4)N(9)N(10)	115,3(2)	116,4	113,3(6)	116,2
	N(9)N(10)N(11)	170,9(2)	172,0	171,5(7)	171,9
	N(2)C(4)N(9)N(10)	0,1(3)	0,0	1,2(9)	0,0

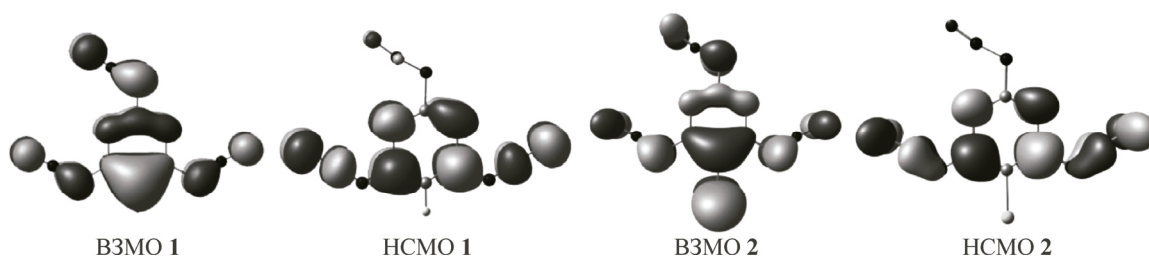
триазиды **1** и **2** кристаллизуются в виде наиболее стабильных конформеров с *анти*-ориентацией азидогрупп по отношению к заместителям в положении 5. В табл. 2 приведены структурные параметры азидогрупп в молекулах триазидов **1** и **2**. Анализ данных параметров показывает, что азидогруппы в положении 2 имеют удлиненную связь C—N_α и укороченную связь N_α—N_β, а также слегка увеличенный валентный угол N_αN_βN_γ. Особенно заметное увеличение угла N_αN_βN_γ наблюдается для азидогруппы в положении 2 триазида **2**, содержащего электроакцепторный атом хлора в пиримидиновом кольце. Благодаря электроакцепторному влиянию атома хлора в данном триазида связи C—N_α для всех трех азидогрупп укорочены по сравнению с аналогичными связями в триазида **1**, что указывает на более сильное сопряжение азидогрупп с пиримидиновым кольцом в триазида **2**. Наиболее сильное различие в степени сопряжения азидогрупп с пиримидиновым кольцом наблюдается для триазида **1**, в котором длины связей C—N_α азидогрупп в положениях 2 и 4/6 различаются на 0,015(3) Å. В полном соответствии с литературными данными [8], в спектре ЯМР ¹⁵N сигнал атома N_α в наименее сопряженной и наименее электродефицитной азидогруппе в положении 2 триазида **1** в наименьшей степени экранирован и проявляется при –262,7 м.д. (табл. 3). При этом существенное различие в химиче-

Т а б л и ц а 3

Химические сдвиги (м.д.) в спектрах ЯМР ¹⁵N триазидов **1** и **2**

Азид	N ₃	Атом				Азид	N ₃	Атом			
		N _α	N _β	N _γ	N _{Ring}			N _α	N _β	N _γ	N _{Ring}
1 *	2-N ₃	–262,7	–140,0	–135,1	–145,6	2	2-N ₃	–263,3	–140,3	–132,2	–144,0
	4,6-N ₃	–264,8	–141,0	–134,5			4,6-N ₃	–263,7	–141,7	–134,6	

* Данные ЯМР ¹⁵N триазида **1** взяты из работы [8].

Рис. 2. ВЗМО и НСМО триазидов **1** и **2**

ских сдвигах (2,1 м.д.) атомов N_α в менее и более сопряженных азидогруппах триазида **1** указывает, что более электронодефицитные азидогруппы данного триазида в положениях 4 и 6 способны селективно восстанавливаться до аминов и фосфорилироваться соединениями трехвалентного фосфора [8, 13]. Несколько иная картина наблюдается для триазида **2**, в котором длины связей $C-N_\alpha$ азидогрупп в положениях 2 и 4/6 практически одинаковы (см. табл. 2). В спектре ЯМР ^{15}N данного триазида сигналы атомов N_α его азидогрупп почти совпадают и проявляются при $-263,3$ и $-263,7$ м.д. (см. табл. 3). Можно предположить, что реакции фосфорилирования и восстановления с участием данного триазида будут приводить к образованию смеси изомеров, содержащих аминогруппы и аминифосфорилированные заместители как в положении 4, так и в положении 2 пиримидинового кольца.

Установленные структурные и спектральные характеристики азидогрупп триазида **1** довольно близки аналогичным характеристикам азидогрупп 2,4,6-триазидопиридина. Так, ранее было показано, что наименее сопряженные и наименее электронодефицитные α -азидогруппы 2,4,6-триазидопиридина имеют длины связей $C-N_\alpha$, $N_\alpha-N_\beta$ и $N_\beta-N_\gamma$ (1,417, 1,254 и 1,119 Å соответственно), которые почти совпадают с длинами аналогичных связей в 2-азидогруппе триазида **1** [14]. В спектре ЯМР ^{15}N 2,4,6-триазидопиридина сигналы атомов N_α менее электронодефицитных α -азидогрупп, как и в случае триазида **1**, менее экранированы по сравнению с аналогичными сигналами более электронодефицитных γ -азидогрупп [8]. При этом фотолиз 2,4,6-триазидопиридина селективно протекает по его менее сопряженным α -азидогруппам [15–17], аналогично фотолизу триазида **1** [9]. Близкое сходство между 2,4,6-триазидопиридинами и триазидом **1** наблюдается и в характере распределения орбитальной плотности на граничных орбиталях их молекул. В обоих случаях наименее сопряженные с ароматическим кольцом азидогруппы имеют высокую орбитальную плотность на высшей занятой молекулярной орбитале (ВЗМО) и низкую либо нулевую орбитальную плотность на низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) (рис. 2 и [14]). Единственным выявленным исключением из этого правила является молекула триазида **2**, ВЗМО которой характеризуется примерно одинаковым распределением орбитальной плотности на всех трех азидогруппах (см. рис. 2). Можно предположить, что реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения данного триазида к электронодефицитным диполярофилам будут протекать неселективно и приводить к образованию смеси изомерных циклоаддуктов по положениям 2 и 4 пиримидинового кольца.

Триазад **1** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Проекция фрагментов его кристаллической структуры на кристаллографические плоскости bc и ac представлены на рис. 3. В кристалле молекулы за счет слабых ван-дер-ваальсовых контактов образуют двумерные гофрированные слои, как показано на рис. 3. Между собой данные слои связаны за счет π – π -стэкинг-взаимодействий [18, 19] пиримидиновых циклов из соседних слоев (межплоскостное расстояние составляет $\sim 3,22$ Å). С другой стороны, можно рассматривать, что молекулы 2,4,6-триазидопиридина упакованы в трансляционные стопки (см. рис. 3, б). В целом, кристаллическая структура триазида **1** имеет схожий характер упаковки, наблюдаемый для большинства ди- и триазидогетероциклов с незначительно отклоняющимися из плоскости азидогруппами [20–23]. Четкая локализация азидогрупп в слоях свидетельствует о наличии в кристаллах заметно разделенных зон с большим отрицательным (азидогруппы) и большим поло-

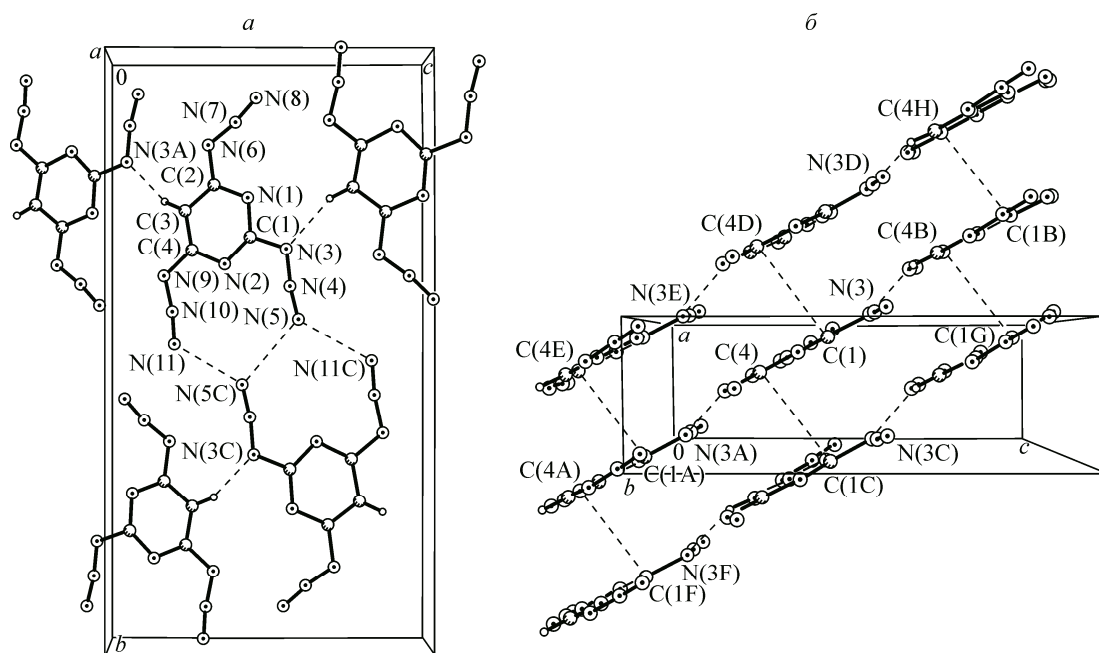


Рис. 3. Проекция фрагментов кристаллической структуры соединения **1** на кристаллографические плоскости bc (а) и ac (б). Штриховой линией показаны сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты

жительным (π -система) электростатическим зарядом, что свидетельствует о повышенной чувствительности данных кристаллов к удару, трению и электростатическому разряду [6]. Действительно, кристаллы триазида **1** очень чувствительны к удару и трению [4,7].

Триазад **2** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Проекция фрагментов его кристаллической структуры на кристаллографические плоскости ab и ac представлены на рис. 4. Молекулы упакованы в трансляционные стопки вдоль кристаллографической оси c (см. рис. 4, б) с π — π -стэкинг-взаимодействием между пиридиновыми циклами (межплоскостное расстояние 3,17 Å). Между молекулами из соседних стопок наблюдаются сокра-

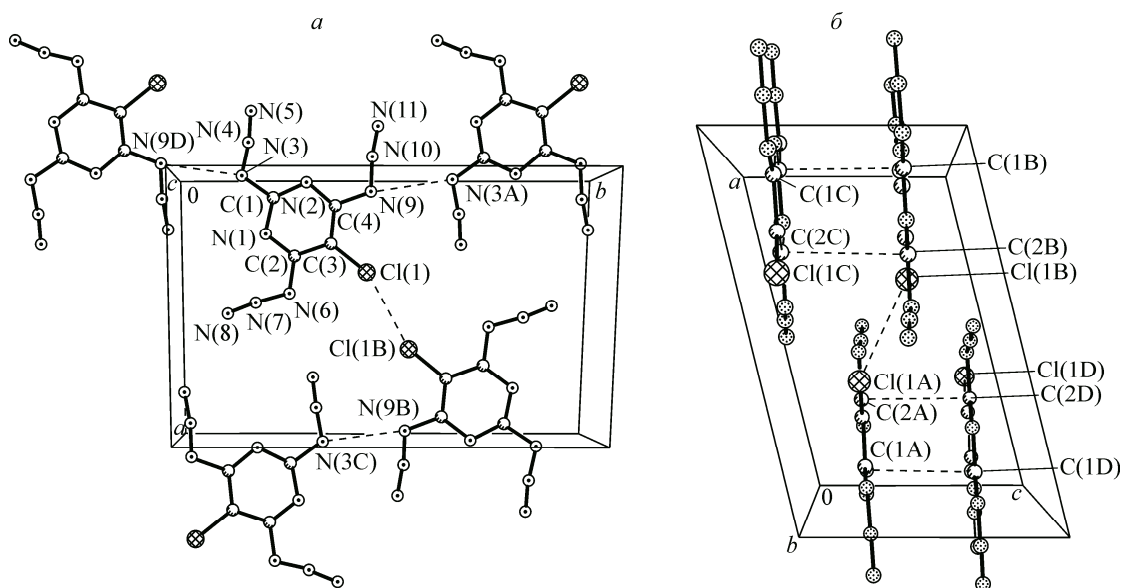


Рис. 4. Проекция фрагментов кристаллической структуры соединения **2** на кристаллографические плоскости ab (а) и ac (б). Штриховой линией показаны сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты

щенные межмолекулярные контакты с участием атомов хлора и атомов азота азидогрупп, как показано на рис. 4, а. В отличие от кристаллического триазида **1**, в кристаллах триазида **2** локализация азидогрупп по зонам выражена в меньшей степени, что свидетельствует о меньшей чувствительности данного триазида к удару и трению.

Таким образом, в настоящей работе изучены молекулярные и кристаллические структуры триазидов **1** и **2**, различающихся разной степенью сопряжения азидогрупп с пиримидиновым кольцом. Установлено, что наименее сопряженные с ароматическим кольцом азидогруппы в положении 2 соединений **1** и **2** имеют удлиненную связь C—N_α и укороченную связь N_α—N_β, слегка увеличенный валентный угол N_αN_βN_γ и характеризуются наличием высокой плотности ВЗМО и низкой плотности НСМО. В спектрах ЯМР ¹⁵N сигналы атомов N_α данных азидогрупп наименее экранированы. Данные эффекты в меньшей степени проявляются в триазида **2**, в котором азидогруппы более сильно сопряжены с пиримидиновым кольцом вследствие электроноакцепторного влияния атома хлора.

Кристаллические структуры триазидов **1** и **2** содержат заметно разделенные зоны с большим отрицательным (азидогруппы) и большим положительным (π-система) электростатическим зарядом, что свидетельствует о высокой чувствительности данных соединений к удару, трению и электростатическому разряду.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015, уникальный идентификатор RFMEFI61315X0043.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scriven E.F.V., Turnbull K.* // Chem. Rev. – 1988. – **88**. – P. 297 – 368.
2. *Brase S., Gil C., Knepper K. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 5188 – 5240.
3. *Chapyshev S.V.* // Synlett. – 2009. – P. 1 – 8.
4. *Chapyshev S.V.* // Molecules. – 2015. – **20**. – P. 19141 – 19171.
5. *Matyáš R., Pachman J.* Primary Explosives, Springer Science & Business Media: Berlin, Germany, 2013. – P. 71 – 130.
6. *Klapötke T.M.* Chemistry of High-Energy Materials, Walter de Gruyter. – Berlin, Germany, 2011. – P. 135 – 140.
7. *Ye C., Gao H., Boatz J.A. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. – 2006. – **45**. – P. 7262 – 7265.
8. *Chapyshev S.V., Ushakov E.N., Chernyak A.V.* // Magn. Reson. Chem. – 2013. – **51**. – P. 562 – 568.
9. *Chapyshev S.V., Ushakov E.N., Neuhaus P. et al.* // J. Org. Chem. – 2014. – **79**. – P. 6047 – 6053.
10. CrysAlis PRO version 171.36.20, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v.6.14, Structure Determination Software Suite. – Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
12. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
13. *Nyffeler P.T., Liang C.-H., Koeller K.M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 10773 – 10778.
14. *Корчагин Д.В., Алдошин С.М., Чаньшиев С.В.* // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 6. – С. 1255 – 1263.
15. *Chapyshev S.V., Walton R., Sanborn J.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – **122**. – P. 1580 – 1588.
16. *Chapyshev S.V., Walton R., Lahti P.M.* // Mendeleev Commun. – 2000. – **10**. – P. 187 – 188.
17. *Finke C., Grote D., Seidel R.W. et al.* // J. Phys. Org. Chem. – 2012. – **25**. – P. 486 – 492.
18. *Janiak C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2000. – P. 3885 – 3896.
19. *Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F.* // Angew. Chemie Internat. Ed. – 2003. – **42**. – P. 1210 – 1250.
20. *Алдошин С.М., Корчагин Д.В., Боженко К.В. и др.* // Изв. АН, Сер. физ. – 2008. – **72**. – С. 1254 – 1256.
21. *Keßenich E., Klapötke T.M., Knitzek J. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. – 1998. – P. 2013 – 2016.
22. *Чаньшиев С.В., Корчагин Д.В., Шилов Г.В. и др.* // Химия гетероцикл. соед. – 2011. – № 7. – С. 998 – 1008. [*Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Shilov G.V. et al.* // Chem. Heterocycl. Compd. – 2011. – **47**. – P. 817 – 825.]
23. *Чаньшиев С.В., Лавицкий В.Ф., Акимов А.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 12. – С. 513 – 520. [*Chapyshev S.V., Lavitskii V.F., Akimov A.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2008. – **57**. – P. 524 – 531.]