СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ

Д.С. Ильясов, С.Г. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск.

Исследовано взаимодействие комплексной соли хлорида никеля (II) с диаминомочевинной в присутствии глиоксала. Получены различные комплексные соли катионного типа на основе никеля (II) с диаминомочевинной и на их основе были синтезированы соответствующие макроциклические соединения. Полученные комплексы и макроциклы исследованы физико-химическими методами анализа.

Ключевые слова: диаминомочевина, глиоксаль, комплексы никеля (II), макроцикл.

ВВЕДЕНИЕ

Азотосодержащие соединения играют важную роль в создании высокоэнергетических топливных и взрывчатых композиций. Вещества богатые азотом являются горючими элементами, создающими легкие газообразные вещества, улучшающими энтальпию системы на единицу массы со снижением средней молекулярной массы газов. Такие вещества как гидразин и его производные, например гептил, признаны наиболее энергоёмкими компонентами для создания высокоэффективных топлив. Диаминомочевина (ДАМ), или по-другому карбогидразид – это производное от гидразина, которое может являться перспективным компонентом высокоэнергетических топливных и взрывчатых

композиций в аспекте использования «зеленой» энергетики.

В литературе описаны моно- и бис- соли ДАМ, в том числе высокоэнергетические, такие как DCBNT [1-5]. Кроме того, диаминомочевина известна как лиганд в синтезе комплексных соединений [6-8]. ДАМ легко вступает в реакцию с альдегидами и кетонами, образуя соответствующие гидразоны. С глиоксалем получены циклические и трициклические соединения, в том числе макроциклические [9], которые активно рассматриваются как N-гетероциклические краун-эфир, а также в виде лиганда комплексных солей (Co^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Zn^{II} и Cd^{II}) с Cl^- или $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ [10]. Схема синтеза приведена на рис. 1.

Рис. 1. Схема синтеза макроциклов (2) и (2_1)

В работе [9] предложен метод синтеза свободного циклического димера моногидразона 1,2,4,5,8,9,11,12-октааза-3,10-диона (2) через использование дикалиевой и динатриевой солей бис-(нитросемикарбазон)глиоксала в реакции

взаимодействия с бисгидразон-глиоксалем. Показано, что селективность реакции определяется кислотностью среды, в частности высвобождением катионов щелочных агентов в ходе реакции, что смещает кислотность среды к необходимым

значениям $pH=7\div 10$. Исследование свойств полученного вещества показало, что оно нерастворимо в органических растворителях, слаборастворимо в горячей воде и ДМСО. В связи с этим идентификация соединения физико-химическими методами анализа напрямую затруднена. Строение соединения **2** подтверждается результатами элементного анализа и спектральных исследований [9].

Соединение **2**, относящееся к гетероциклическим макроциклам и краун-эфирам, способно захватывать во внутреннюю часть различные органические и неорганические соединения, образуя сольваты, в первую очередь с водой [11], очень хорошо поглощает катионы переходных металлов и совместно с этим удерживает анионы, образуя при этом двойной комплекс [10].

Соединение **2**, наделенное широким спектром свойств «host-guest», представляет интерес в плане строительного каркаса для построения разнообразных структур супрамолекулярной химии.

В этом аспекте, композиция на основе диаминомочевины в сочетании с глиоксалем и катионами металлов имеет успех на перспективность создания новых звеньев в супрамолекулярной химии и химии высокоэнергетических материалов. В связи с этим целью работы является разработка способа получения новых энергонасыщенных макроциклических соединений.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ДАМ (**1**) как органическое основание взаимодействует с хлоридом никеля (II) с образованием соответствующих комплексных соединений катионного типа **3** и **4** (рис. 2).

Рис. 2. Схема синтеза комплексов на основе ДАМ

Водные растворы комплекса **4** являются устойчивыми при хранении, не наблюдается разложения целевых продуктов. В случае добавления к водному раствору **4** водного глиоксала первоначально происходит изменение цвета с темно-фиолетового до желто-коричневого, затем наблюдается выпадение осадка. Ожидалось, что глиоксаль будет взаимодействовать с ДАМ с образованием моноцикла **2**, при этом должно было наблюдаться и взаимодействие катиона Ni^{2+} как с моноциклом **2**, так и с кислотным остатком Cl^- . Так, при смешивании водных растворов комплекса **4** и глиоксала в мольном соотношении 1:1 образуется

жёлтый осадок. Первоначально ожидалось получение соединения **5_1** (рис. 3), но расчётный состав по результатам найденного элементного анализа С, Н, N и найденного содержания Ni^{2+} , ближе соответствует составу соединения **5** (рис. 3).

При смешивании водного раствора **4** с раствором глиоксала при мольном соотношении 1:2 идет образование продукта **6**. Структура такому соединению приписана на основе расчёта найденного содержания Ni^{2+} и элементного состава С, Н, N. Образование соединения **6** можно объяснить участием в реакции одновременно двух молекул соединения **4**.

Рис. 3. Схема синтеза соединений 5, 6, 7

При мольном соотношении 1:3 исходных реагентов ожидалось получить соединение 7_1, но проведенный элементный анализ осадка показал, что состав соответствует соединению 7, где на одну единицу никеля приходится пять молекул соединения 2 и по две молекулы воды на каждую структуру моноцикла. Изучение маточного раствора после реакции с помощью УФ-спектроскопии показало содержание около 95 % катиона Ni^{2+} в расчёте на исходный 4. Содержание никеля 4 % в осадке 7 было

установлено с помощью УФ-спектроскопии и на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. ИК-спектр соединения 7 в основном имеет полосы поглощения соединения 2 и отсутствие полос поглощения, соответствующие ДАМ.

В ходе проведения исследований, полученные осадки 5, 6, 7, оказались слабо растворимыми даже в горячей в воде и нерастворимыми во многих органических растворителях.

Табл. 1. Сравнительные основные частоты ИК-спектров 2, 4, 5, 6, 7

Наименование	Функциональные группы									
	C=O	NH ₂	NH			C-N			N-N	
	Частота, см ⁻¹									
4	1640 с.	1607 с.	1524 с.	1424, 1404 ср.	1347 сл.		1205 с. 1157 ср.	1097 ср.		976, 896
5	1695 с., 1643 с.	1620 с.	1520 с.	1446 ср.	1327 ср.	1276 сл.	1217 ср. 1173 сл.	1124 ср.		967, 930, 866, 851
6	1691 с.	1619 с.	1518 с.	отс.	1359 сл., 1324 сл.	1267 ср.	1221 ср.	1119 ср.	1004 сл.	929, 867

7		1692 с.	отс.	1516 с.	отс.	1360 ср., 1305 сл.	1267 ср.	1229 ср.	1118 ср.	1005 сл.	928, 867	733
2		1691 с.	отс.	1514 с.	отс.	1363 ср., 1308 сл.	1265 ср.	1228 ср.	1117 ср.	1004 сл.	930, 863	731
Примечание. Интенсивности полос спектра: с. – сильная; ср. – средняя; сл. – слабая; оч. – очень; отс. – отсутствует. Красный цвет – преобладает полоса поглощения соединения 2.												

В табл. 1 приведены сравнительные частоты ИК-спектров синтезированных соединений **2**, **4**, **5**, **6**, **7**. Анализ ИК-спектров полученных осадков **5**, **6**, **7** показал, что полосы поглощения функциональных групп соответствуют как моноциклу **2**, так и соединению **4**. Из таблицы видно, что в спектре соединения **7**, как и в спектре соединения **2**, отсутствует полоса поглощения на 1610 см^{-1} , которая соответствует функциональной группе NH_2 , что указывает на её отсутствие в структурах полученных продуктов, а значит отсутствие ДАМ.

Многовариантность получаемых при синтезе продуктов **5**, **6**, **7** в зависимости от мольного соотношения, побудила нас рассмотреть возможность получения моноциклов непосредственно из солей хлорида никеля (II), диаминомочевина и глиоксала в режиме one-pot synthesis (синтез в одном реакторе). Ниже приведена схема синтеза соединения **5**.

Рис. 4. Схема one-pot synthesis соединения **5**

Водные растворы хлорида никеля (II) и ДАМ смешивались в реакторе одновременно после отдельного приготовления. Во время смешивания происходит окрашивание раствора в синий цвет. Затем приливался 40 % водный раствор глиоксаль. В течение несколько минут окраска реакционной массы изменяется в желто-коричневый цвет, при этом наблюдается выпадение осадка. Полученный осадок **5** (рис. 4) является идентичным продукту **5** (рис. 3), синтезированный из соединения **4**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы макроциклические соединения взаимодействием комплексной соли катионного типа на основе хлорида никеля (II) и диаминомочевина с глиоксалем. Содержание никеля (II) в макроциклическом соединении зависит от мольного соотношения исходных реагентов. Показана многовариантность получаемых макроциклов в зависимости от мольного соотношения взятых реагентов на реакцию.

Работа выполнена по базовой тематике № 0308-2021-0003 и при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Определение Ni проводили на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAР 6300 DUO. Элементный анализ проводился на анализаторе CHNO FlashEATM 1112. Спектры поглощения УФ-излучения снимали на спектрофотометре Varian Cary 50 UV/Vis.

Диаминомочевина (**1**) была синтезирована по методике [12].

Взаимодействие **4** с глиоксалем в соотношении **1:1**, синтез соединения **5**

2,0 г (0,005 моль) трис-карбогидразида никель хлорида (**4**) растворили в 150 мл воды и при перемешивании прилили 0,57 мл (0,005 моль) 40 % водного раствора глиоксала. Выдержали 1 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом, эфиром. Сушили при комнатной температуре в вытяжном шкафу. Выход 78 %. ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 3416, 3229, 1695, 1643, 1620, 1520, 1446, 1327, 1276, 1217, 1173, 1124, 967, 930, 866, 851, 732, 629. Найдено (%): C, 16,9; H, 3,8; N, 34,2; Ni, 13,0. Вычислено (%): C, 17,51; H, 3,75; N, 35,03; O, 16,68; Ni, 12,24. Формула: $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_5\text{NiCl}_2$.

Взаимодействие **4** с глиоксалем в соотношении **1:2**, синтез соединения **6**

Аналогично **5**, только используют 1,14 мл (0,01 моль) 40% водного раствора глиоксала. Выход 90 %. ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 3415, 3210, 1691, 1619, 1518, 1359, 1324, 1267, 1221, 1119, 1004, 929, 867, 737. Найдено (%): C, 21,7; H, 3,9; N, 39,0; Ni, 8,5. Вычислено (%): C, 22,17; H, 3,70; N, 39,80; O, 15,92; Ni, 8,34. Формула $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_{20}\text{O}_7\text{NiCl}_2$.

Взаимодействие **4** с глиоксалем в соотношении **1:3**, синтез соединения **7**

Аналогично **5**, только используют 1,71 мл (0,015 моль) 40% водного раствора глиоксала. Выход 94 %. ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 3429, 3198, 1692, 1516, 1360, 1305, 1267, 1229, 1118, 1005, 928, 867, 733. Найдено (%): C, 24,6; H, 4,4; N, 38,2; Ni, 4,0. Вычислено (%): C, 25,18; H, 4,20; N, 39,17; O, 22,38; Ni, 4,11. Формула: $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_{40}\text{O}_{20}\text{NiCl}_2$.

Взаимодействие **7** и **1** с глиоксалем в режиме one-pot synthesis, синтез соединения **5**

1,19 г (0,005 моль) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 50 мл воды, добавили раствор 1,35 г (0,015 моль)

диаминомочевины в 50 мл воды и 1,14 мл (0,01 моль) 40% водного раствора глиоксаля при постоянном перемешивании и температуре 20-23 °С. Выдержали 1 ч, осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом, эфиром. Выход 82 %. ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3416, 3229, 1695, 1643, 1620, 1520, 1446, 1327, 1276, 1217, 1173, 1124, 967, 930, 866, 851, 732, 629. Найдено (%): С, 17,1; Н, 3,8; N, 34,4; Ni, 12,6. Вычислено (%): С, 17,51; Н, 3,75; N, 35,03; O, 16,68; Ni, 12,24. Формула: C₇H₁₈N₁₂O₅NiCl₂.

Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)305937, e-mail: ilysov@ipcet.ru.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Fischer, N., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. "Explosives Based on Diaminourea," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 36, pp. 225-232, 2011.
2. Fischer, D., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. "Potassium 1,1'-Dinitramino-5,5'-bistetrazolate: A Primary Explosive with Fast Detonation and High Initiation Power," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, pp. 8172-8175, 2014.
3. Fischer, N., Fischer, D., Klapötke, T.M., Piercey, D.G., Stierstorfer, J. "Pushing the Limits of Energetic Materials the Synthesis and Characterization of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 20418-20422, 2012.
4. Jianrong Ren, Dong Chen, Guijuan Fan, Ying Xiong, Zhenqi Zhang, Yanwu Yu and Hongzhen Li. "Synthesis, characterization and properties of a novel energetic ionic salt: dicarbohydrazide bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazole)]," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 6422-6428, 2019.
5. Fischer, N., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. "Explosives Based on Diaminourea," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 36, pp. 225-232, 2011.
6. Dutta, R.L., Sarkar, A.K. "A study of metal complexes of carbohydrazide," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 43, no. 10, pp. 2557-2559, 1981.
7. Ivanov, M.G., Kalinichenko, I.I. "Complex compounds of nitrates, sulfates and chlorides of metals with carbohydrazide," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 26(8), pp. 2134-2137, 1981.
8. Ivanov, M.G., Kalinichenko, I.I., Pilipenko, G.I. "Complexes of carbohydrazide with copper (II) salts," *Koordinatsionnaya Khimiya*, vol. 8(7), pp. 928-930, 1982.
9. Glukhacheva, V.S., Ilyasov, S.G., Obraztsov, A.A., Gatilov, Y.V., Eltsov, I.V. "A New Synthetic Route to Heteroanthracenes," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2018, no. 10, pp. 1265-1273, 2018.
10. Mishra, L.K., Madhubala, M., Jha, R.R., Rakeshroshan R., "Template synthesis of macrocyclic complexes of bivalent Co(II), Ni(II), Pd(II), Zn(II) and Cd(II) ions with cyclic glyoxal carbohydrazone (1,2,4,5,8,9,11,12-octaazacyclotetradeca-5,7,12,14-tetraene-3,10-dione)," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 28, no. 4, pp. 1877-1881, 2012.
11. Глухачева, В.С. Синтез сольватов 1,2,4,5,8,9,11,12-октаазаациклотетрадека-5,7,12,14-тетраен-3,10-диона [Текст] / В.С. Глухачева, А.А. Образцов, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2017. – № 4. – С. 140-144.
12. Глухачева, В.С. Синтез 1,3-диаминомочевины из N,N – динитромочевины [Текст] / В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 26-28.

Ильясов Дмитрий Сергеевич – ведущий инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301636, e-mail: il.dmitriy82@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаврилович – заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения

SYNTHESIS OF MACROCYCLES FROM COMPLEX NICKEL SALTS

D.S. Il'yasov, S.G. Il'yasov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia

The interaction of a complex salt of nickel (II) chloride with diamino urea in the presence of glyoxal was studied. Various complex salts of the cationic type based on nickel (II) with diamino urea were obtained and the corresponding macrocyclic compounds were synthesized on their basis. The resulting complexes and macrocycles were studied by physicochemical methods of analysis.

Index terms: diaminourea, glyoxal, nickel (II) complexes, macrocycle.

REFERENCES

1. Fischer, N., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. "Explosives Based on Diaminourea," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 36, pp. 225-232, 2011.
2. Fischer, D., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. "Potassium 1,1'-Dinitramino-5,5'-bistetrazolate: A Primary Explosive with Fast Detonation and High Initiation Power," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, pp. 8172-8175, 2014.
3. Fischer, N., Fischer, D., Klapötke, T.M., Piercey, D.G., Stierstorfer, J. "Pushing the Limits of Energetic Materials the Synthesis and Characterization of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 20418-20422, 2012.
4. Jianrong Ren, Dong Chen, Guijuan Fan, Ying Xiong, Zhenqi Zhang, Yanwu Yu and Hongzhen Li, "Synthesis, characterization and properties of a novel energetic ionic salt: dicarbohydrazide bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazole)]," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 6422-6428, 2019.
5. Fischer, N., Klapötke, T.M., Stierstorfer, J. "Explosives Based on Diaminourea," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 36, pp. 225-232, 2011.
6. Dutta, R.L., Sarkar, A.K. "A study of metal complexes of carbohydrazide," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 43, no. 10, pp. 2557-2559, 1981.
7. Ivanov, M.G., Kalinichenko, I.I. "Complex compounds of nitrates, sulfates and chlorides of metals with carbohydrazide," *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 26(8), pp. 2134-2137, 1981.
8. Ivanov, M.G., Kalinichenko, I.I., Pilipenko, G.I. "Complexes of carbohydrazide with copper (II) salts," *Koordinatsionnaya Khimiya*, vol. 8(7), pp. 928-930, 1982.
9. Glukhacheva, V.S., Il'yasov, S.G., Obratsov, A.A., Gatilov, Y.V., El'tsov, I.V. "A New Synthetic Route to Heteroanthracenes," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2018, no. 10, pp. 1265-1273, 2018.
10. Mishra, L.K., Madhubala, M., Jha, R.R., Rakeshroshan R., "Template synthesis of macrocyclic complexes of bivalent Co(II), Ni(II), Pd(II), Zn(II) and Cd(II) ions with cyclic glyoxal carbohydrazone (1,2,4,5,8,9,11,12-octaazacyclotetradeca-5,7,12,14-tetraene-3,10-dione)," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 28, no. 4, pp. 1877-1881, 2012.
11. Glukhacheva, V.S. Synthesis of 1,2,4,5,8,9,11,12-octaazacyclotetradeca-5,7,12,14-tetraene-3,10-dione solvates [Text] / V.S. Glukhacheva, A.A. Obratsov, S.G. Il'yasov // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2017. – № 4. – pp. 140-144.
12. Glukhacheva, V.S. Synthesis of 1,3-diaminourea from N,N-dinitrourea [Text] / V.S. Glukhacheva, S.G. Il'yasov // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2013. – № 3, pp. 26-28.

Il'yasov Dmitri Sergeevich – Lead Engineer at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301636, e-mail: il.dmitriy82@mail.ru.

Il'yasov Sergey Gavrilovich – Head of Laboratory, Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)305937, e-mail: ilyasow@ipcet.ru.