

**В. Л. Королев, Т. В. Петухова^а, Т. С. Пивина, А. Б. Шереметев,
Е. А. Мирошниченко^б, В. П. Ившин^а**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НИТРО- И НИТРОЗОПИПЕРАЗИНОВ МЕТОДАМИ
КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

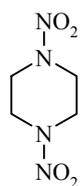
В приближениях MNDO, PM3 и методом функционала плотности (6-31G^{*}) проведено квантово-химическое исследование строения и некоторых физико-химических свойств N-нитро- и N-нитрозопроизводных пиперазина, фуразано[3,4-*b*]пиперазина, бисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина. Проанализированы структурные, электронные, термодинамические характеристики, энтальпии образования соединений в газовой и твердой фазах. Выявлена корреляция прочности связи N–N с ее длиной, пирамидальностью атома азота пиперазинового цикла и размером энергетической щели между граничными орбиталями. На основе расчетов методом функционала плотности выполнен сравнительный анализ термодинамической устойчивости соединений в гомолитических реакциях.

Ключевые слова: бисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазины, N-нитро- и N-нитрозопиперазины, фуразано[3,4-*b*]пиперазины, квантово-химические расчеты, термодинамические характеристики.

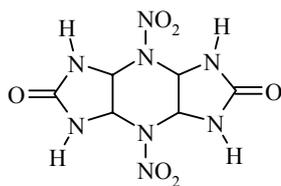
Нитраминаы (N-нитросоединения) занимают центральное место среди компонентов энергетических составов [1–5]. Большое внимание в области создания энергоемких веществ, в целом, и нитраминоов, в частности, уделяется разработке методов теоретического анализа их строения и предсказания свойств этих соединений до стадии синтеза [2, 4, 6, 7].

Довольно широко в качестве базовой структуры при конструировании энергоемких веществ используется пиперазиновый цикл. Так, N-нитро- и N-нитрозопиперазины и их полиазотистые аннелированные производные предлагались в качестве компонентов взрывчатых составов, порохов и ракетных топлив [8–12]. Соединения этой группы в перспективе могут рассматриваться как компоненты газогенерирующих составов.

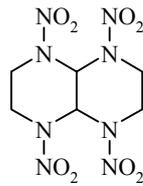
"Родоначальник" этого ряда – N,N'-динитропиперазин – является термически весьма стойким веществом с температурой разложения 190–200 °С [5]. Стабильность же его аналогов, содержащих при атомах углерода заместители или аннелированные гетероциклы, различна и определяется природой их структурных различий. Ниже представлены некоторые известные нитропиперазины и температуры их разложения:



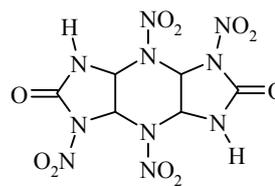
190–200 °C [5]



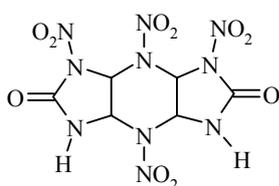
302 °C [10]



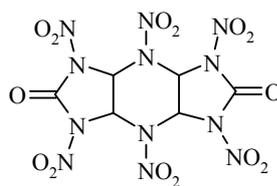
236 °C [13]



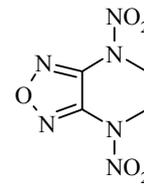
238 °C [10]



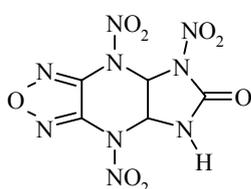
220 °C [10]



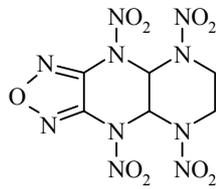
210 °C [10]



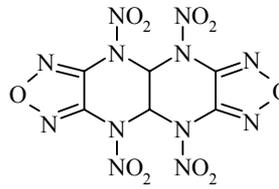
134 °C [12]



206 °C [8]



148 °C [9]

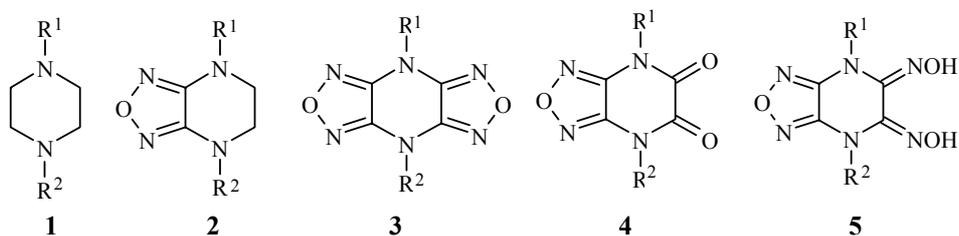


99 °C [9]

Термический распад большинства вторичных N-нитраминон начинается с гомолитического разрыва связи N–NO₂ [14, 15]. Предполагается, что и в N-нитрозосоединениях распад также начинается с гомолитического разрыва связи N–N [16]. При этом, если атом азота, с которым связана нитрогруппа, вовлечен в процессы сопряжения или невалентные орбитальные взаимодействия с функциональной группой при соседнем атоме углерода, наблюдается уменьшение прочности связи N–N, что облегчает либо ее разрыв по радикальному механизму, либо 1,3-сигма-тропный сдвиг нитрогруппы. В результате, происходит снижение термической устойчивости таких соединений [17]. Не являются исключением в этом смысле и производные пиперазина, поэтому анализ взаимосвязей структурных вариаций и свойств производных нитрозо- и нитропиперазина представляет несомненный интерес. В развитие наших исследований энергоемких производных фуразана [18–20], для которых характерна высокая термическая стойкость [15, 21], представлялось интересным оценить характеристики нитро-, нитрозопроизводных и некоторых других полициклических соединений, включающих как фуразановый, так и пиперазиновый циклы. Различные аспекты химии фуразано-пиперазинов обсуждались в недавнем обзоре [22].

Цель настоящей работы – исследование геометрического и электронного строения и энтальпий образования нитро- и нитрозопроизводных пиперазина **1**, фуразано[3,4-*b*]пиперазина **2**, бисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина **3**, 5,6-диоксофуразано[3,4-*b*]пиперазина **4** и 5,6-дигидрооксиминофуразано[3,4-*b*]пиперазина **5**. Оценка относительной прочности

связей N–N, а также энтальпий реакций гомолитического распада соединений этих серий является неотъемлемой частью исследования:



Для расчетов использовались программные комплексы MOPAC [23] и WINMOPAC [24]. Геометрические параметры, равно как и зарядовые распределения, оценивались в рамках метода MNDO [23] – наиболее приемлемого при расчетах этих характеристик для N,O-содержащих молекул. Дипольные моменты, потенциалы ионизации и энергии граничных молекулярных орбиталей рассчитывались методами MNDO и PM3 [23], энтальпии образования соединений в газовой фазе оценивались на основе метода PM3, а в твердой фазе – с привлечением аддитивных схем [25–27]. В тех случаях, когда для молекулы возможно существование нескольких конформеров, оценивались характеристики только термодинамически наиболее устойчивого.

Расчет геометрических параметров молекул

Согласно результатам выполненного исследования по оценке геометрических характеристик соединений (табл. 1 и 2) как для нитро-, так и для нитропроизводных при переходе от моно- и далее к дифуразаноаннелированным соединениям длина связи N–N увеличивается, что свидетельствует о ее ослаблении в этом ряду. Так, в нитропроизводных **1b,d,e** ее длина составляет 1.34 Å, увеличиваясь в соединениях **2b,d,e** до 1.36 Å, в соответствующих производных серий **3** и **4** – до 1.38 Å. Аналогичные изменения были зафиксированы методом РСА, так длина связи N–N в N,N'-динитропиперазине (**1d**) [28] равна 1.34 Å, а в N,N'-динитрофуразано[3.4-*b*]пиперазине (**2d**) [29] возрастает до 1.36 Å. В нитропроизводных **1**, по данным расчетов, связь N–NO₂ равна 1.40 (**1c**), 1.42 (**1e**) и 1.41–1.42 Å (**1f**), увеличиваясь в соответствующих моно- и далее дифуразаноаннелированных производных до 1.44 (**2c**), 1.43 (**2e**) и 1.44 Å (**2f**). Данные расчетов подтверждаются результатами рентгеноструктурных исследований: так, в N,N'-динитропиперазине (**1f**) связь N–NO₂ имеет длину 1.37 Å*, а в N,N'-динитрофуразано[3.4-*b*]пиперазине (**2f**) – 1.38 Å [30].

*Здесь и далее для соединения **1f** данные R. Gillardi (частное сообщение) отмечены звездочкой.

Рассчитанные (MNDO-метод) характеристики пространственного строения
и индексы изменения прочности [36, 37]
связи N–N соединений 1–5*

Соединение**	l_{N-N} , Å	i_{N-N} , %	Δ , град.
1a	–	–	26.63/27.24
1b	1.34	7.2	25.02/0.85
1c	1.40	0	24.64/10.36
1d	1.34	18.3/18.2	0.23/0.36
1e	1.34/1.42	17.5/ 6.3	0.15/11.87
1f	1.42/1.41	9.7/7.9	6.58/10.73
2a	–	–	18.50/18.54
2b	1.36	4.9	18.91/0.41
2c	1.44	0.1	17.55/8.10
2d	1.36	4.2/4.3	0.44/0.49
2e	1.37/1.43	3.4/11.5	0.34/10.18
2f	1.44	–2.5/–0.1	7.94/10.21
3a	–	–	16.77/17.32
3b	1.38	–5.9	16.90/0.02
3c	1.46	–18.1	14.18/15.03
3d	1.38	–6.7/–6.8	0/0.01
3e	1.38/1.46	–7.4/–15.1	0.08/4.94
3f	1.46	–18.6/–18.1	14.26/15.38
4a	–	–	–0.01/0
4b	1.38	–3.3	0.01/0
4c	1.44	–5.7	0.06/1.80
4d	1.38	–5.0/–4.1	0/0.02
4e	1.38/1.44	–4.9/–6.9	0.04/1.70
4f	1.44	–3.4/–2.9	2.77/4.33
5a	–	–	0.11/0.17
5b	1.37	–1.8	0.45/0
5c	1.44	–11.5	15.73/15.73
5d	1.37	–3.3/–3.2	0.63/0.86
5e	1.38/1.44	–3.0/–16.2	0.01/18.50
5f	1.45	–9.0/–9.6	15.02/15.03

* l_{N-N} – длина связи N–N; i_{N-N} – индекс изменения прочности связи N–N; Δ – пирамидальность атомов азота (т. е. разность между 360° и суммой углов при атоме N пиперазинового цикла).

** 1–5 a–c $R^1 = H$, d,e $R^1 = NO$, f $R^1 = NO_2$; a $R^2 = H$, b,d $R^2 = NO$, c,e,f $R^2 = NO_2$.

Расчеты, представленные в табл. 1, позволяют заключить, что и для нитро-, и для нитрозопроизводных введение к атому углерода пиперазинового цикла любой функциональной группы, вовлекающей атом азота этого цикла в процессы сопряжения или невалентные орбитальные взаимодействия, сопровождается удлинением связи N–N и уменьшением ее прочности. Замена каждого фрагмента CH₂–CH₂ пиперазинового цикла на фуразановый цикл также приводит к удлинению связи N–N, в среднем, на 0.02 Å для нитрозопроизводных и на 0.04–0.06 Å для нитропроизводных. Полученные данные и выявленные тенденции согласуются с результатами экспериментальных исследований (**1d** [28], **1f***, **2d** [29], **2f** [30], **3a** [31]). Сравнение квантово-химических расчетов геометрических параметров молекул в газовой фазе с результатами РСА кристаллов указывает на удлинение (на 1.3–3.6%) связей N–N в газовой фазе по сравнению с твердой.

Рассмотрим такую характеристику пространственного строения соединений как пирамидальность (Δ) (т. е. разность между 360° и суммой валентных углов при атоме N) атома азота пиперазинового цикла. Известно, что в пиперазине и его N-алкильных производных атом азота имеет пирамидальную конфигурацию [32]. В противоположность этому нитрозопиперазины (табл. 1) практически плоские (0–0.9°). Для нитропиперазинов пирамидальность атома азота цикла имеет достаточно отчетливый характер и зависит от структурных вариаций базовой молекулы. Так, угол отклонения связи N–NO₂ нитрогруппы от плоскости C–N–C пиперазинового цикла, который и характеризует пирамидальность атома азота, покрывает интервал от 1.7 (**4e**) до 18.5° (**5e**).

При конденсации фуразанового цикла с пиперазиновым пирамидальность атомов азота, связанных с нитрогруппой, увеличивается (исключение составляют соединения **4**) и сопровождается удлинением связи N–NO₂. Следствием этого является уменьшение прочности связи N–N, что соответствует экспериментальным данным по термической стабильности вторичных нитраминнов [33–35].

Рассмотрим конформации пиперазинового цикла исследованных серий соединений на примере динитропроизводных. Результаты расчетов геометрии молекул **1** свидетельствуют о том, что пиперазиновый цикл в них имеет конформацию *кресла* (рис. 1). Это согласуется с данными РСА N,N'-динитрозопиперазина (**1d**) [28] и N,N'-динитропиперазина (**1f**).

Для соединений **2d,f** наблюдается уплощение пиперазинового цикла и его переход в конформацию *полукресла* **2d** и **2f** (рис. 2).

Результаты РСА соединений **2d** [29] и **2f** [30] также указывают на то, что в кристаллическом состоянии пиперазиновый цикл в этих соединениях имеет форму *полукресла*.

Расчетные характеристики электронного строения и энтальпии образования соединений 1–5 в газовой и твердой фазах*

Соединение	μ , D		Потенциал ионизации, эВ		Δ , эВ		ΔH_f^0 , ккал/моль	
	MNDO	PM3	MNDO	PM3	MNDO	PM3	PM3 (МОРАС) (газовая фаза)	Адд. схема (твердая фаза)
1	3	4	5	6	7	8	9	10
1a	2.02	2.04	9.908	9.224	-9.908/2.873 (12.781)	-9.224/2.562 (11.786)	-11.7	-10.9 (-10.9)**
1b	2.40	2.56	10.048	9.629	-10.048/0.512 (10.560)	-9.629/0.313 (9.942)	22.0	5.0
1c	3.97	3.24	10.585	9.854	-10.585/-0.233 (10.352)	-9.854/-0.012 (9.842)	5.8	-7.0
1d	0.02	0.00	10.417	9.956	-10.417/0.278 (10.695)	-9.956/0.042 (9.914)	26.6	22.2
1e	1.73	1.52	10.876	10.210	-10.876/-0.535 (10.341)	-10.210/-0.222 (9.988)	-3.9	8.0
1f	1.59	1.54	11.408	10.912	-11.408/-0.715 (10.693)	-10.912/-0.378 (10.534)	-33.5	-13.2 (-12.7)***
2a	5.01	5.19	9.819	9.502	-9.819/-0.259 (9.560)	-9.502/-0.510 (8.992)	55.0	38.0
2b	4.98	5.01	10.099	9.898	-10.099/-0.685 (9.414)	-9.898/-0.868 (8.982)	82.1	70.0
2c	5.65	5.18	10.570	10.087	-10.570/-1.223 (9.347)	-10.087/-1.082 (9.005)	52.3	59.0

2d	3.92	3.59	10.371	10.307	-10.307/-0.949 (9.422)	-10.307/-1.225 (9.082)	110.7	105.0
2e	7.15	6.50	10.423	10.030	-10.423/-1.205 (9.218)	-10.030/-1.206 (8.824)	79.3	91.0
2f	4.24	4.00	11.286	10.799	-11.286/-1.675 (9.611)	-10.799/-1.479 (9.320)	84.0	84.0
3a	1.79	0.99	10.184	9.801	-10.184/-1.261 (8.923)	-9.801/-1.528 (8.273)	130.5	93.4
3b	1.41	1.53	10.335	10.063	-10.335/-1.370 (8.965)	-10.063/-1.640 (8.423)	162.1	135.0
3c	2.99	1.52	10.794	10.128	-10.794/-1.987 (8.807)	-10.128/-1.849 (8.279)	130.3	124.0
3d	0.07	0.06	9.919	9.718	-9.919/-1.042 (8.877)	-9.718/-1.350 (8.368)	194.3	187.0
3e	1.97	0.29	10.933	10.391	-10.933/-2.090 (8.843)	-10.391/-1.988 (8.403)	168.0	173.0
3f	0.39	0.39	11.396	10.490	-11.396/-2.366 (9.030)	-10.490/-1.997 (8.493)	141.3	184.9
4a	0.07	0.41	10.402	10.130	-10.402/-1.305 (9.097)	-10.130/-1.564 (8.566)	-27.2	-51.3
4b	1.43	1.33	10.707	10.423	-10.707/-1.458 (9.249)	-10.423/-1.640 (8.783)	5.8	-35.2
4c	2.92	1.16	10.976	10.428	-10.976/-1.768 (9.208)	-10.428/-1.829 (8.599)	28.9	-21.1
4d	0.35	0.09	11.016	10.815	-11.016/-1.563 (9.453)	-10.815/-1.628 (9.187)	39.3	-19.0

Окончание таблицы 2

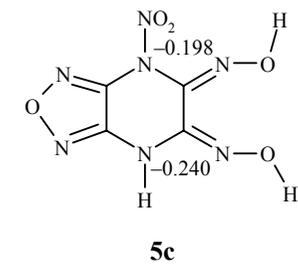
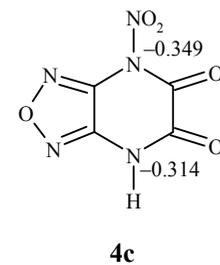
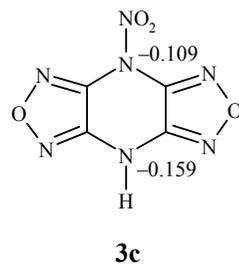
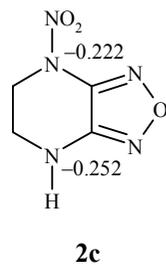
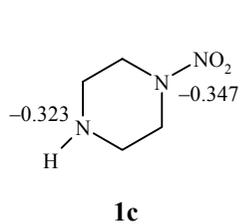
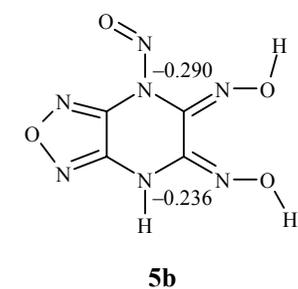
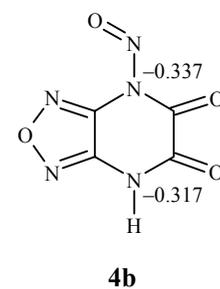
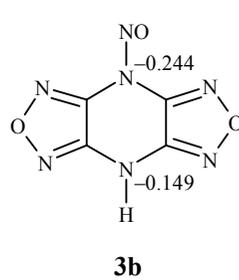
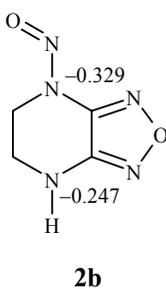
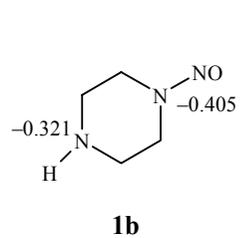
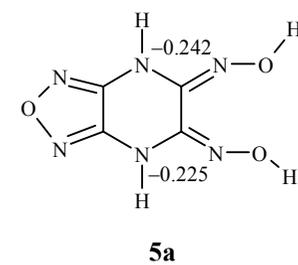
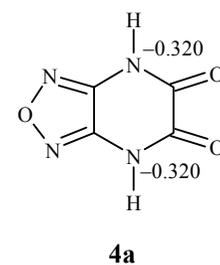
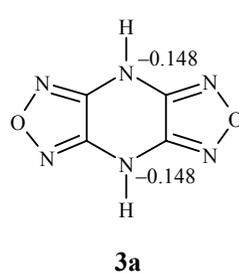
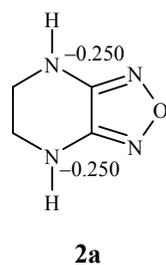
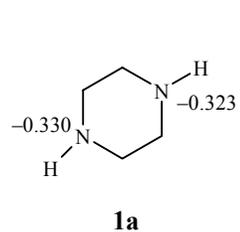
1	3	4	5	6	7	8	9	10
4e	1.76	0.28	11.315	10.851	-11.315/-1.945 (9.370)	-10.851/-1.956 (8.895)	8.2	-34.7
4f	0.28	0.17	11.618	10.886	-11.618/-2.374 (9.244)	-10.886/-2.097 (8.807)	-21.6	-50.4
5a	4.27	3.79	9.771	9.554	-9.771/-0.783 (8.988)	-9.554/-1.118 (8.436)	70.5	82.2
5b	4.99	4.60	10.052	9.831	-10.052/-0.861 (9.191)	-9.831/-1.168 (8.665)	100.2	98.3
5c	5.47	4.33	10.278	9.839	-10.278/-1.449 (8.829)	-9.839/-1.422 (8.417)	70.6	82.6
5d	4.95	4.52	10.374	10.264	-10.374/-1.028 (9.346)	-10.274/-1.259 (9.015)	131.4	114.5
5e	4.79	4.25	10.661	10.362	-10.661/-1.554 (9.107)	-10.362/-1.572 (8.790)	101.3	98.8
5f	4.06	3.92	11.143	10.460	-11.143/-1.801 (9.342)	-10.460/-1.646 (8.814)	76.5	83.1

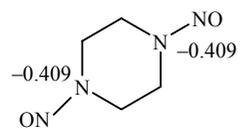
* μ – дипольный момент; Δ – энергии ВЗМО/НВМО; ΔH_f^0 – энтальпия образования; заряды на атомах (MINDO) приведены на с. 1822, 1823.

** В скобках представлено экспериментальное значение ΔH_f^0 в твердой фазе [26, 40].

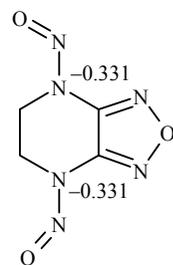
*** Значение ΔH_f^0 в твердой фазе [41].

Заряды на атомах в соединениях 1–5

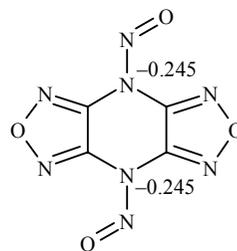




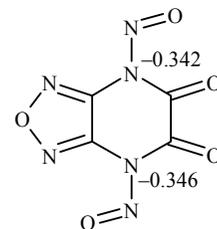
1d



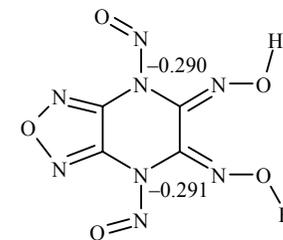
2d



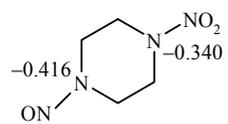
3d



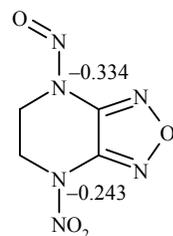
4d



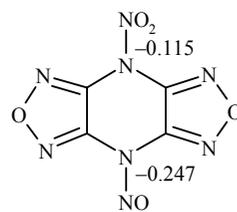
5d



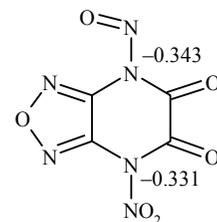
1e



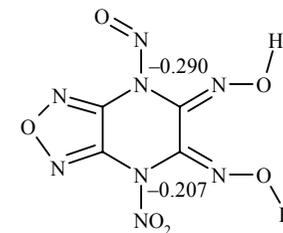
2e



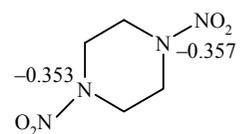
3e



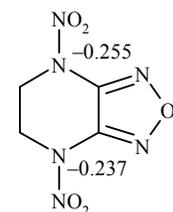
4e



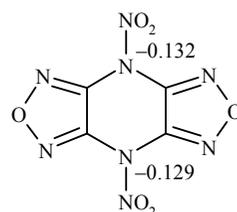
5e



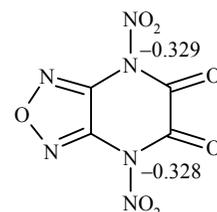
1f



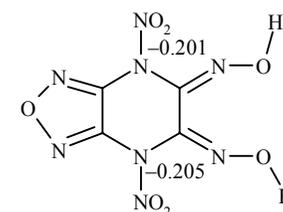
2f



3f



4f



5f

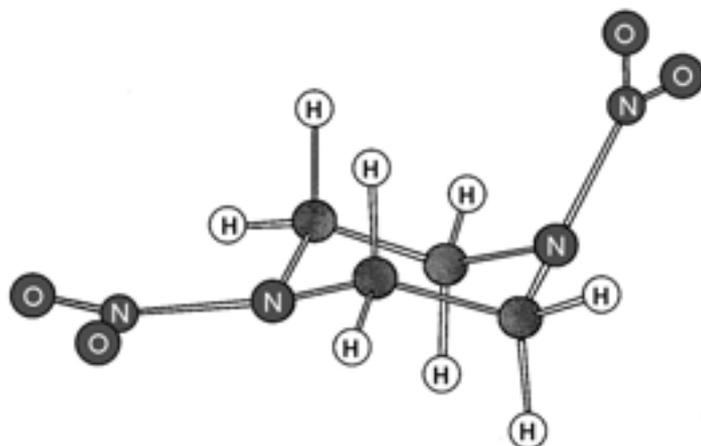


Рис. 1. Пространственное строение молекулы N,N'-динитропиперазина **1f**

При введении второго фуразанового цикла в соединениях серии **3** пиперазиновый цикл имеет конформацию *ванны* (**3a,c,f**) или *полукресла* (**3b,e**) (рис. 3). Отметим, что из соединений этой серии известны рентгеноструктурные данные лишь для бисфурано[3.4-*b*;3'4'-*e*]пиперазина (**3a**) [31], в кристаллическом состоянии вся трициклическая система плоская. Выполненные нами расчеты геометрии молекулы **3d** указывают на то, что в этом соединении трициклическая система плоская (рис. 3*b*).

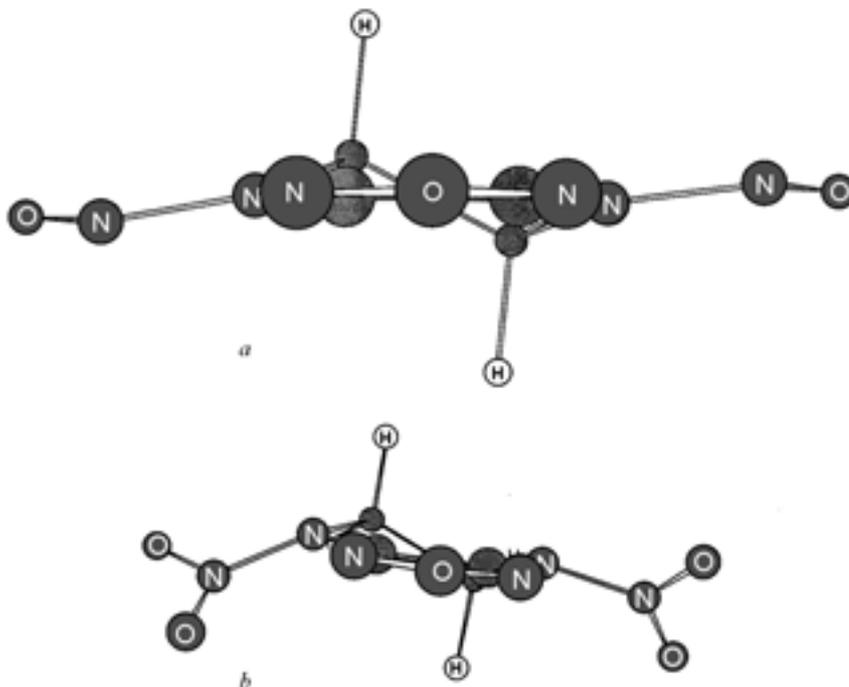


Рис. 2. Пространственное строение молекул: *a* – N,N'-динитрозофурано[3,4-*b*]-пиперазина **2d**; *b* – N,N'-динитрофурано[3,4-*b*]пиперазина **2f**

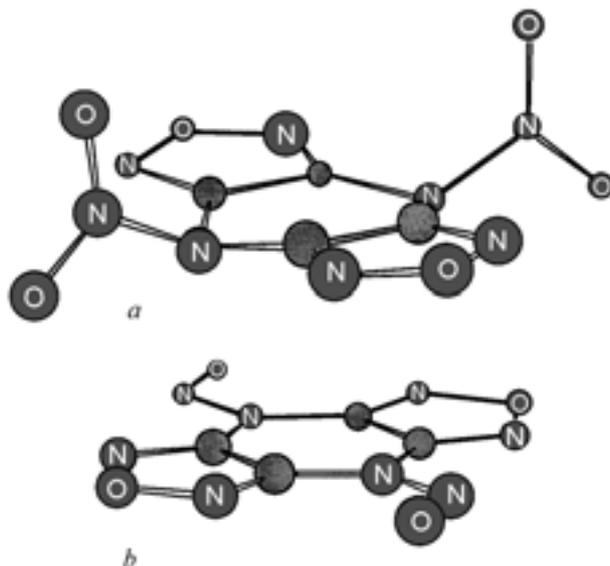


Рис. 3. Пространственное строение молекул: *a* – N,N'-динитробисфуранано-[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина **3f**; *b* – N,N'-динитрозобисфуранано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина **3d**

В соединениях серии **4a,b** фуразановый и пиперазиновый циклы, а также оба карбонильных атома кислорода находятся в одной плоскости. Наличие нитро- и нитрозогрупп в молекулах **4c–f** (рис. 4) приводит к незначительному искажению *твист*-конформации пиперазинового фрагмента. При этом двугранные углы O=C–C=O последовательно увеличиваются в ряду: **4c** (4.8°) < **4d** (5.1°) < **4e** (15.2°) < **4f** (23.6°).

Замена карбонильных атомов кислорода (серия **4**) гидроксиминными группами (серия **5**) приводит к значительному искажению геометрии молекул. Так, в серии **5** плоской оказалась только структура **5a**, не содержащая заместителей при обоих атомах азота пиперазинового цикла. Все нитро- и нитрозопроизводные этой серии имеют *твист*-конформацию пиперазинового цикла. Гидроксиминные группировки *скошены* по отношению к друг другу на 9.5 (**5b**), 41.5 (**5c**), 57.4 (**5d**), 33.0 (**5e**), 60.1° (**5f**, рис. 5).

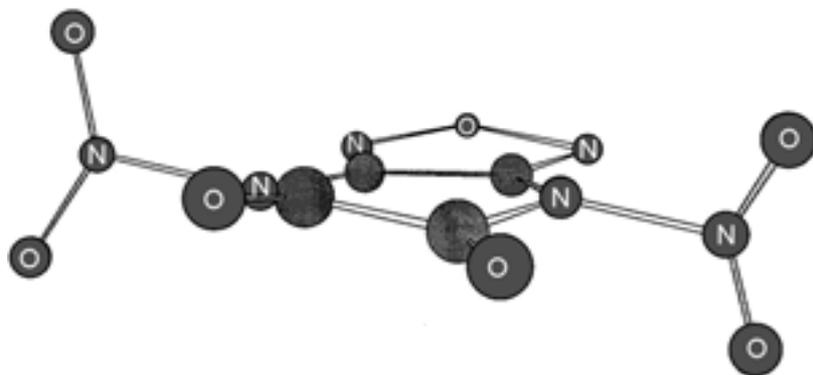


Рис. 4. Пространственное строение молекулы N,N'-динитро-5,6-диоксофуранано[3,4-*b*]пиперазина **4f**

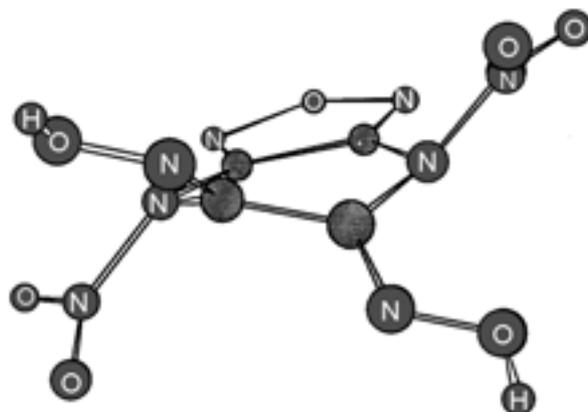


Рис. 5. Пространственное строение молекулы N,N'-динитро-5,6-дигидроксиминофуразано[3,4-*b*]пиперазина **5f**

Валентный угол O–N–N нитрозогруппы исследованных нитрозопроизводных находится в пределах 117.9–119.0°. Валентный угол O–N–O нитропроизводных **1c,e,f** меняется от 119.4 до 122.2°, в **2c,e,f** – от 127.7 до 121.8°, в **3c,e,f** – от 125.1 до 127.5°, в **4c,e,f** – от 123.7 до 125.0°, а в **5c,e,f** – от 123.3 до 124.1°. Эти данные могут быть использованы при квантово-химических расчетах пространственного строения и оценке некоторых физико-химических свойств однотипных соединений без выполнения процедуры полной оптимизации геометрических параметров, что существенно сокращает затраты на выполнение расчетов. Отметим, что варьирование заместителей (H, NO, NO₂) у атомов азота пиперазинового цикла не влияет на длины связей и валентные углы гетероциклических каркасов молекул (рис. 6).

Сопоставив результаты оптимизации геометрического строения исследуемых соединений, можем заключить, что конформация *кресла* является наиболее выгодной для пиперазинового фрагмента. При аннелировании с фуразановым пиперазиновый цикл уплощается.

На рис. 6 представлены средние рассчитанные значения внутримолекулярных параметров базовых каркасов молекул серий **1–5**.

Электронное строение соединений

Нами выполнены квантово-химические расчеты параметров электронного строения соединений: зарядов на атомах азота цикла, дипольных моментов молекул, потенциалов ионизации, энергий граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) и энергетической щели между ними (Δ), а также энтальпий образования соединений в газовой и твердой фазах (табл. 2).

Из полученных результатов следует, что введение в молекулы исследованных соединений нитрозогрупп увеличивает электронную плотность на атоме N пиперазинового цикла. В среднем для соединений рассмотренных серий "прирост" электронной плотности на атоме N цикла по сравнению с электронной плотностью соответствующего атома в

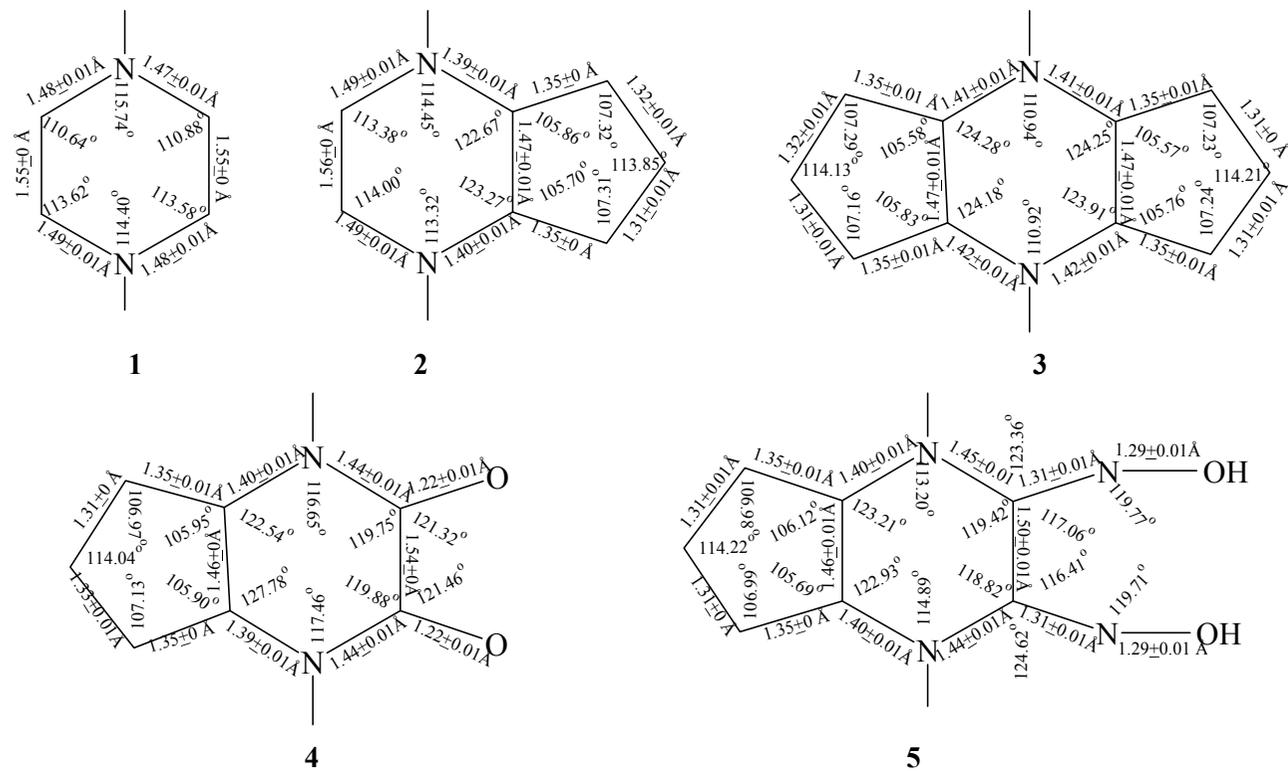


Рис. 6. Средние значения длин связей и валентных углов молекул в соединениях 1–5

пиперазине (**1a**) составляет в **1** – 0.080, для серии **2** – 0.082, для **3** – 0.097, для **4** – 0.023, а в соединениях серии **5** – 0.048. Введение нитрогрупп приводит к увеличению отрицательного заряда на связанном с ней атоме азота в соединениях **1** на 0.026 и в **4** – на 0.013. Для соединений остальных серий, напротив, наблюдается понижение заряда на этом атоме – в серии **2** на 0.013, в **3** на 0.027, а в соединениях **5** на 0.035.

Аннелирование с акцепторным фуразановым циклом моно- и динитрозопроизводных пиперазина **2c,e,f** приводит к делокализации отрицательного заряда на атоме азота пиперазинового цикла и уменьшению его, в среднем, на 0.077. Для моонитропроизводных это уменьшение составляет 0.125, а в динитропроизводных – 0.110. Переход к бисфуразано-пиперазинам **3** уменьшает отрицательный заряд на атоме азота пиперазинового цикла в нитрозосоединениях еще на 0.086 по сравнению с соответствующими соединениями серии **2** и на 0.114 в нитропроизводных.

Введение карбонильных групп в пиперазиновый цикл пиперазинофуразанов **2** повышает электронную плотность на атоме азота пиперазинового цикла как для моно-, так и для динитрозопроизводных на 0.010, тогда как для моно- и динитропроизводных (серия **4**) прирост составляет 0.096.

Электронная плотность на пиперазиновом атоме азота в дигидроксииминах **5** ниже, чем в соединениях группы **2**, для нитропроизводных на 0.034, а для нитрозопроизводных на 0.041.

Рассмотрим вычисленные значения μ как интегральной характеристики полярности молекул. Введение одной группы NO или NO₂ увеличивает дипольный момент молекул (табл. 2), исключение составляют соединения **2b** и **3b** (расчеты MNDO). Введение двух одинаковых (либо нитро-, либо нитрозогрупп) заместителей понижает μ молекул (за исключением соединений **4d,f** и **5d**).

Согласно полученным результатам, дикетоны **4** менее полярны, чем пиперазины **1**, диоксимины **5** менее полярны, чем моноаннелированные соединения **2**, но более полярны, чем дианнелированные **3**.

Результаты расчетов потенциалов ионизации, граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) и энергетической щели (Δ) между МО (табл. 2) свидетельствуют о том, что конденсация пиперазинового цикла к фуразановому не влияет на потенциал ионизации, но уменьшает Δ между граничными орбиталями в нитрозопроизводных на 1.210, по данным расчетов методами MNDO, и 0.896 эВ – PM3. В нитро-производных Δ равна, соответственно, 1.044 и 1.026 эВ. Введение второго фуразанового цикла дополнительно усиливает этот эффект, в среднем, на 0.542 (MNDO) и 0.706 эВ (PM3).

Для диоксопроизводных **4** Δ между ВЗМО и НСМО меньше Δ в фуразано[3,4-*b*]пиперазинах **2**, в среднем, на 1.287 (MNDO) и 1.214 (PM3), а для дигидроксииминов **5** – на 1.398 (MNDO) и 1.330 эВ (PM3). Эти данные могут быть полезны для анализа реакционной способности изученных соединений в зарядово- и орбитально-контролируемых реакциях.

Термохимические характеристики производных пиперазина и их взаимосвязь со строением соединений

Прочность химических связей. Для оценки термохимических характеристик производных пиперазина были рассчитаны энтальпии образования, а также индексы прочности [36, 37] связи N–N, отражающие изменения относительной термодинамической устойчивости соединений при структурных изменениях в молекулах.

Термический распад большинства N-нитро- [13–15] и N-нитрозоаминов [15, 16] начинается с гомолитического разрыва связи N–N, поэтому рассматривалась именно эта связь. Индексы изменения прочности связи N–N в нитро- и нитрозопроизводных **1–5**, рассчитывались по формуле:

$$i_{N-N} = \frac{E_{N-N} - E_{N-N}(\text{эталон})}{E_{N-N}(\text{эталон})} \times 100\%,$$

где E_{N-N} – двухцентровая компонента полной энергии [23] химической связи. В качестве "эталона" (0%) выбрана прочность связи N–N в N-нитропиперазине (**1c**).

Результаты расчетов (табл. 1) свидетельствуют, что N-нитрозопроизводные более устойчивы, чем соответствующие N-нитропроизводные. В соединениях **1–5** наиболее прочной является связь N–N в моноциклических пиперазинах (серия **1**). При аннелировании с фуразановым циклом связи N–NO₂ и N–NO становятся менее прочными (серия **2**), что еще более заметно при введении второго фуразанового кольца (серия **3**). Такое изменение прочности связи N–N при введении в систему акцепторных фуразановых фрагментов можно объяснить делокализацией электронов неподеленных электронных пар атомов азота пиперазинового цикла.

Анализ расчетов индексов прочности связи N–N в соединениях групп **4** и **5** указывает на то, что прочность связи группы NO с атомом N цикла выше прочности аналогичной связи группы NO₂. Моно- и динитрозопроизводные серии **4** менее устойчивы, чем соединения серии **5**. Для моно- и динитропроизводных эта зависимость имеет обратный характер.

Энтальпии образования (ΔH_f^0). Как указывалось выше, оценка энтальпий образования соединений в газовой фазе проводилась полуэмпирическим методом РМЗ, а в твердой фазе – с использованием аддитивных схем [25–27].

Сопоставляя результаты расчетов ΔH_f^0 (табл. 2), можем отметить, что при переходе от соединений серии **1** к соединениям серии **2**, т. е. при конденсации с фуразановым циклом, как для мононитрозо-, так и для мононитропроизводных пиперазина наблюдается увеличение ΔH_f^0 примерно на 46–60 (в газовой) и 65–66 ккал/моль (в твердой фазах). Введение в молекулу второго фуразанового фрагмента дополнительно увеличивает ΔH_f^0 на 78–80 (для газа) и 65 ккал/моль (для твердой фазы). Для динитрозопроизводных пиперазина увеличение энтальпии образования при каждом аннелировании с фуразановым циклом составляет 82–84 ккал/моль, как для газа, так и для твердого вещества. Для динитропроизводных

аналогичный прирост еще выше – в твердой фазе до 100 ккал/моль, а в газовой фазе – при введении первого фуразанового цикла ΔH_f^0 повышается на 117 ккал/моль, а при конденсации со вторым фуразановым фрагментом прирост энтальпии образования составляет 57 ккал/моль. Введение карбонильных заместителей в соединения серии **2** понижает энтальпии их образования, как в газообразном, так и в твердом состоянии в широком диапазоне: от 23 до 106 ккал/моль (газ) и от 80 до 134 ккал/моль (твердая фаза). Модификация фуразано[3,4-*b*]пиперазинов **2** в дигидроксимины серии **5** повышает энтальпию образования мононитрозо- и мононитропроизводных на 18 (газ) и 24–28 ккал/моль (твердая фаза). В динитрозопроизводных повышение ΔH_f^0 для твердой фазы составляет ~10 ккал/моль, а для газовой – 20 ккал/моль. Энтальпия образования динитропроизводных в твердой фазе практически не меняется, а в газовой понижается на 7 ккал/моль.

Таким образом, энтальпия образования N-нитропроизводных в сериях **1–5** ниже, чем соответствующих N-нитрозопроизводных. Введение второй группы NO в молекулу мононитропроизводного увеличивает энтальпии образования соединений **1–5**. Эти результаты, в целом, соответствуют некоторым из имеющихся экспериментальных данных [15, 20].

Энтальпии реакций гомолитического распада (ΔH_p). Для сравнительной оценки термодинамической устойчивости соединений рассматривались энтальпии реакций их гомолитического разложения, рассчитанные методом функционала плотности DFT B3LYP в базисе 6–31 G*:

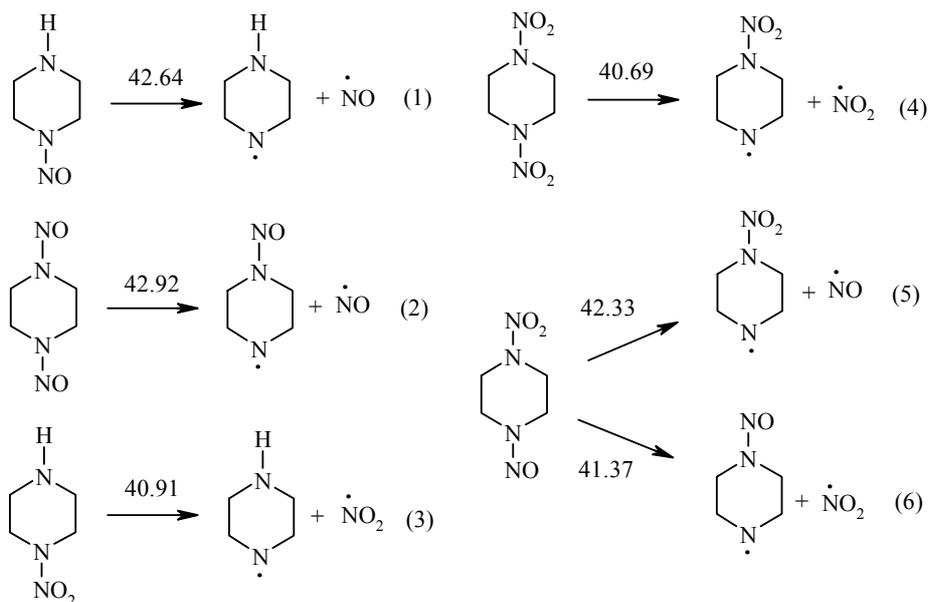
$$\Delta H_p = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх. вещ.}}$$

Для нейтральных молекул расчеты выполнялись на основе ограниченного метода Хартри–Фока (RHF), а для радикалов – с использованием неограниченного метода Хартри–Фока (UHF) [38]. В качестве наиболее вероятного пути распада выбран гомолитический разрыв связи N–N с образованием двух радикалов [15]. Реакции распада и соответствующие им значения (ΔH_p) производных пиперазина **1** представлены на схеме 1.

Для соединения **1f** экспериментальное [39] значение энтальпии реакции разрыва связи N–N составляет 38.2 ккал/моль, что близко к рассчитанному нами значению $\Delta H_p = 40.69$ ккал/моль).

Нитропроизводные пиперазина менее устойчивы (реакции (3), (4), схема 1), чем их нитрозоаналоги (реакции (1), (2)). Различие в энтальпиях реакций гомолиза составляет ~2 ккал/моль. N-Нитропиперазин (**1c**) и соединение **1f** мало различаются по устойчивости, что справедливо и для нитрозопроизводных **1b** и **1d**. Для N-нитрозо-N'-нитропиперазина (**1e**), в принципе, возможны два варианта распада (реакции (5) и (6), схема 1). Представленные на схеме 1 данные показывают, что наиболее вероятен отрыв группы NO₂.

Схема 1*



Здесь и далее приведенные на схемах над стрелками значения измерены в ккал/моль

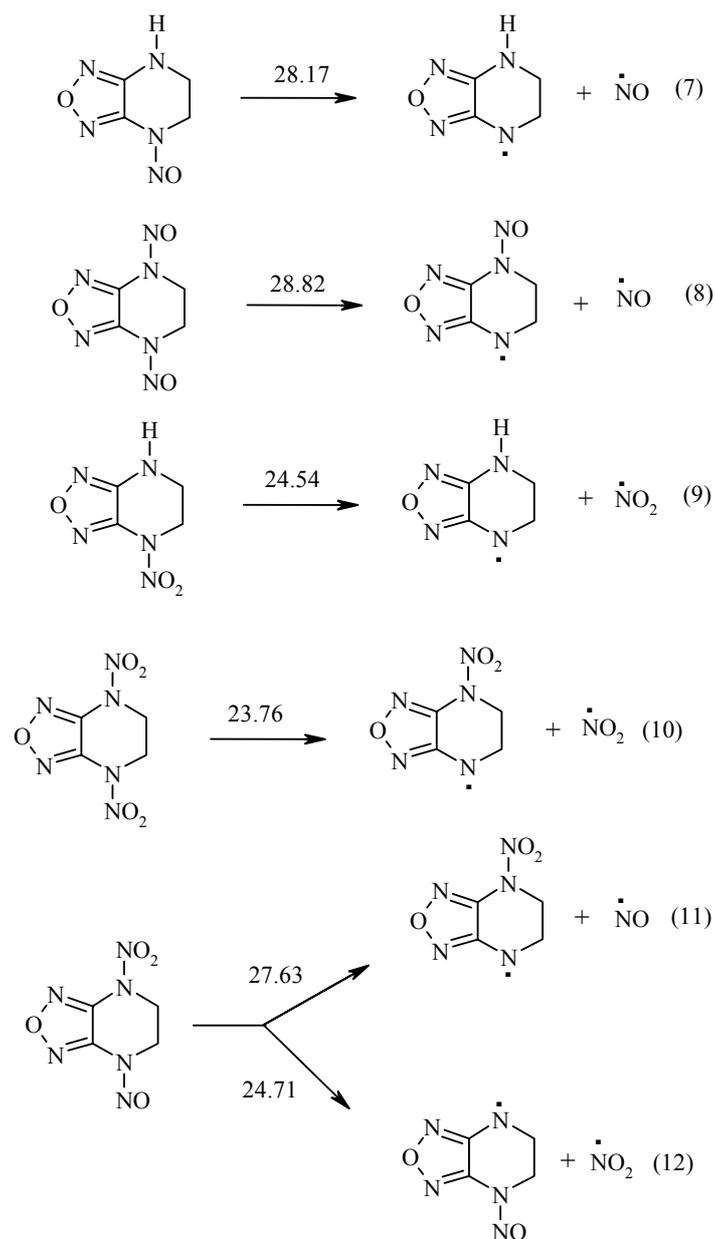
Пути распада производных фуразанопиперазина **2** представлены на схеме 2.

Различие энтальпий реакций распада нитрозо- и нитропроизводных фуразано[3,4-*b*]пиперазина составляет ~4 ккал/моль. Как и для производных пиперазина, нитропроизводные этой серии менее устойчивы, чем нитрозопроизводные. Для N-нитрозо-N'-нитрофуразано[3,4-*b*]пиперазина (**2e**) наиболее выгоден распад с отрывом нитрогруппы (реакции (11) и (12), схема 2). Заметим, что введение фуразанового фрагмента в производные пиперазина понижает устойчивость нитрозопроизводных в 1.5, а нитропроизводных – в 1.7 раза.

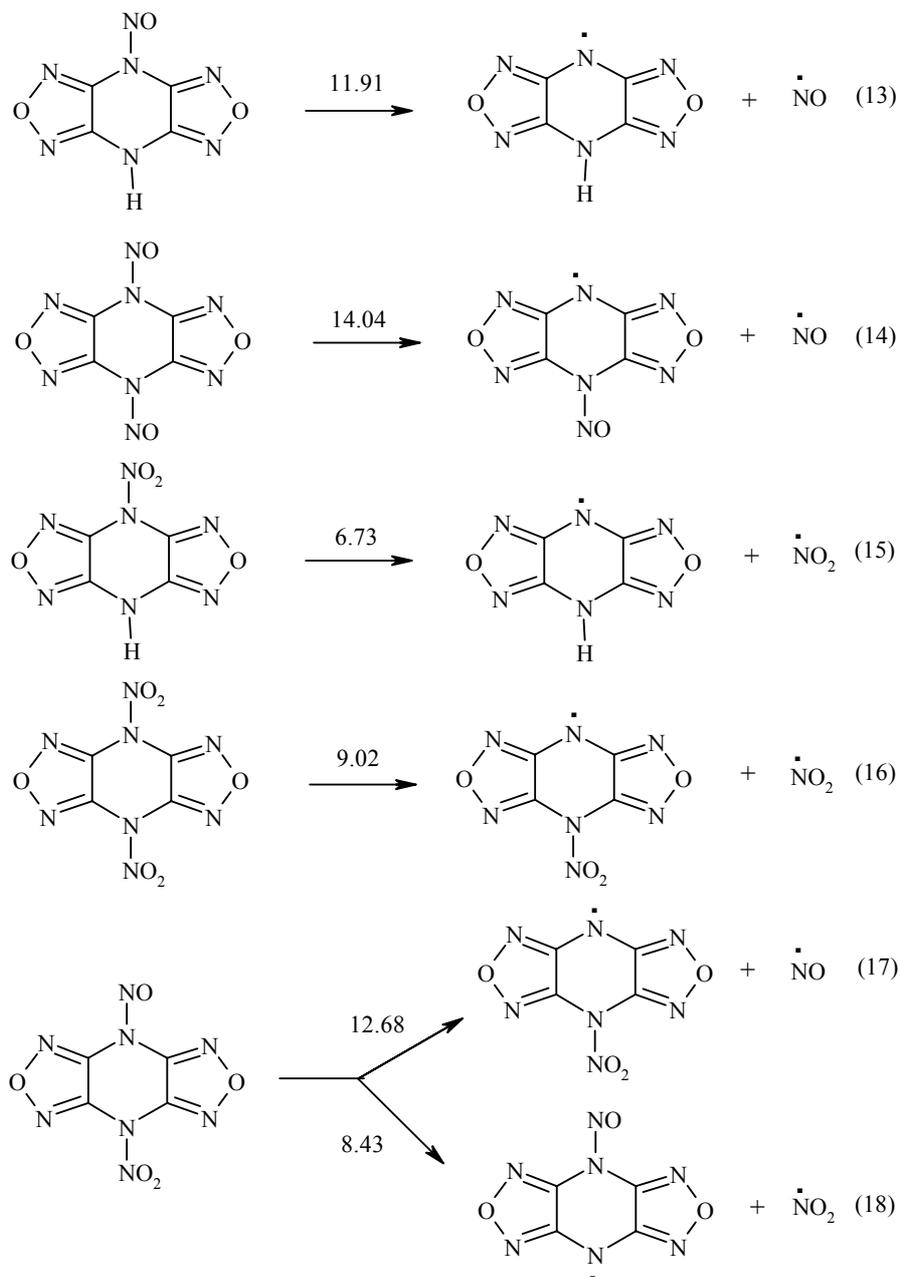
Вероятные первичные реакции распада соединений группы **3** (производные бисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина) и характеризующие их энтальпии представлены на схеме 3.

Для соединений **3** наблюдается заметное различие в термодинамической устойчивости нитро- и нитрозопроизводных, причем последние соединения устойчивее. Разница энтальпий в реакциях распада этих соединений составляет ~5 ккал/моль. Так, N-нитрозобисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазин (**3b**) более устойчив ($\Delta H_p = 11.91$ ккал/моль), чем соответствующее моонитропроизводное **3c** ($\Delta H_p = 6.73$ ккал/моль). N,N'-Динитрозобисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазин (**3d**) ($\Delta H_p = 14.04$ ккал/моль) устойчивее динитропроизводного (**3f**) с $\Delta H_p = 9.02$ ккал/моль. Для N-нитро-N'-нитрозобисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина (**3e**) наиболее вероятен первичный разрыв связи N–NO₂ (реакция (18), схема 3).

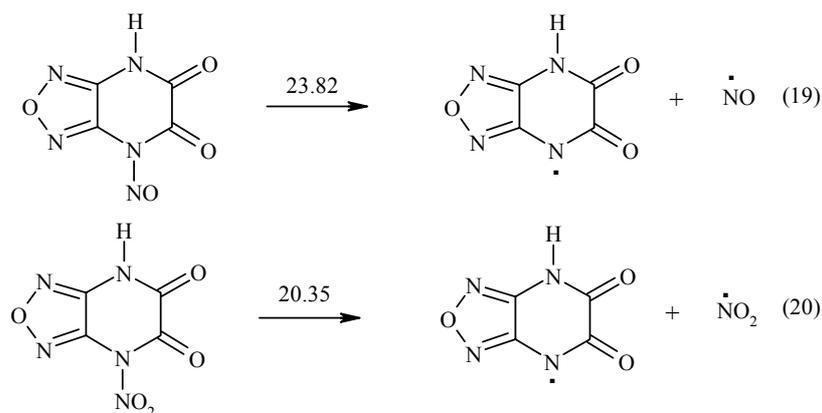
Схема 2



Введение второго фуразанового фрагмента в 2–2.5 раза понижает устойчивость N-нитрозо-, N,N'-динитрозо- и N,N'-динитропроизводных. Энтальпия реакции гомолитического разложения N-нитробисфуразано-[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина **3b** (реакция (15), схема 3) ниже в 3.6 раза энтальпии реакции соответствующего производного N-нитрофуразано[3,4-*b*]-пиперазина **2c** (реакция (9), схема 2).

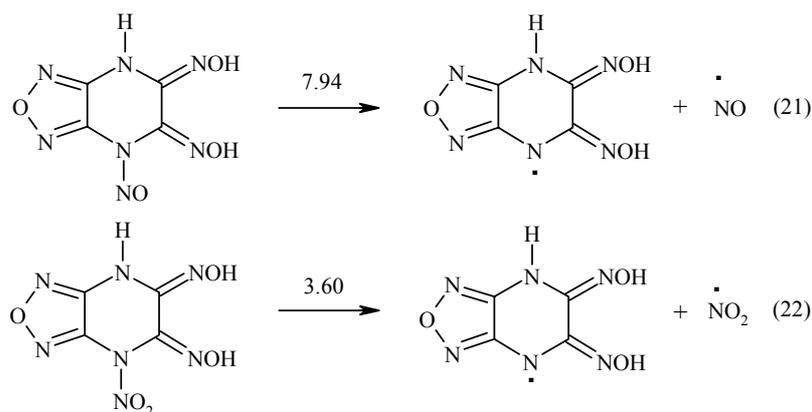


Результаты оценки энтальпий ΔH_p соединений **4** (схема 4) показывают, что N-нитрозо-5,6-диоксофуразано[3,4-*b*]пиперазин (**4b**) устойчивее ($\Delta H_p = 23.82$ ккал/моль) соответствующего N-нитропроизводного (**4c**) с $\Delta H_p = 20.35$ ккал/моль.



Как и в случае соединений серий 1–3, нитропроизводные серии 4 устойчивее нитропроизводных. Заметим, что введение в структуру нитро- и нитропроизводных фуразанопиперазина 2 двух карбонильных атомов кислорода понижает устойчивость соответствующих молекул 4 в реакциях разложения, однако не столь сильно, как введение второго фуразанового кольца (соединения серии 3).

Сравнение результатов расчетов энтальпий реакций гомолитического разложения соединений серий 5 и 3 позволяет заключить, что введение в молекулы нитро- и нитрозофуразанопиперазинов двух групп NOH вместо фуразанового цикла существенно понижает ΔH_p . Так, соединения 5b (схема 5, реакция (21)) и 5c (реакция (22)) менее устойчивы, чем соответствующие производные бисфуразано[3,4-*b*;3',4'-*e*]пиперазина (реакции (13) и (15), схема 3).



На основании анализа первой стадии реакции распада исследуемых соединений можно сделать вывод о том, что введение в систему нитро- и нитрозопроизводных пиперазина **1** фуразанового фрагмента (серия **2**) понижает их термодинамическую устойчивость в реакциях распада. Аннелирование со вторым фуразановым кольцом еще более снижает устойчивость этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Орлова. *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*, Химия, Ленинград, 1980.
2. G. A. Olah, R. Squire, in *Chemistry of Energetic Materials*, G. A. Olah (Ed.), Acad. Press, San Diego, 1991, p. 212.
3. J. Kohler, R. Meyer, *Explosives*. 4 rev. and extended ed., Weinheim: VCH, 1993, 457 p.
4. P. L. Marinkas, in *Organic Energetic Compounds*, P. L. Marinkas (Ed.), Nova Sci. Publ. Inc., New York, 1996, p. 425.
5. *Энергетические конденсированные системы*, под ред. Б. П. Жукова, изд. 2-е, Янус-К, Москва, 2000.
6. A. A. Porollo, D. E. Lushnikov, T. S. Pivina, V. P. Ivshin, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **391**, 117 (1997).
7. M. S. Molchanova, T. S. Pivina, E. A. Arnautova, N. S. Zefirov, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **465**, 11 (1999).
8. R. L. Willer, *Propellants, Explosives, Pyrotech.*, **8**, 65 (1983).
9. Hu Rongzu, Sun Lixia, Fu Xiayun, Liang Yanjun, Wu Shanxiang, Wang Yuan, *Thermochim. Acta*, **171**, 31 (1990).
10. M. Vedachalam, V. T. Ramakrishnan, J. H. Boyer, I. J. Dagley, K. A. Nelson, H. G. Adolph, R. Gilardi, C. George, J. L. Flippen-Anderson, *J. Org. Chem.*, **56**, 3413 (1991).
11. A. T. Nielsen, A. P. Chafin, S. L. Christian, D. W. Moore, M. P. Nadler, R. A. Nissan, D. J. Vanderah, R. D. Gilardi, C. F. George, J. L. Flippen-Anderson, *Tetrahedron*, **54**, 11793 (1998).
12. R. L. Willer, D. W. Moore, *J. Org. Chem.*, **50**, 5123 (1985).
13. J. M. Burov, G. M. Nazin, in *Proceedings of the Theory and Practice of Energetic Materials*, Shenzhen, China, 1997.
14. Ch. K. Lowe-Ma, J. W. Fischer, R. L. Willer, *Acta Crystallogr.*, **C46**, 1853 (1990).
15. Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*, Наука, Москва, 1996.
16. О. Ф. Голованова, Г. В. Ситонина, В. И. Пепекин, Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1012 (1988).
17. В. П. Ившин, А. А. Поролло, Т. С. Пивина, в кн. *Структура и динамика молекулярных систем*, Химия, Москва, 1998, с. 8.
18. Yu. N. Surikova, T. S. Pivina, A. V. Sheremetev, I. L. Yudin, N. Shubina, V. L. Korolev, V. P. Ivshin, in *Proc. 33rd Intern. Ann. Conf. ICT - Energetic Materials: Synthesis, Production, and Application.*, June 25–June 28, Karlsruhe, Germany, 2002, p. 59/1–7.
19. М. Ю. Антипин, А. Б. Шереметев, Б. Б. Аверкиев, в сб. *Энергетические конденсированные системы, Всероссийская конференция*, 28–31 октября 2002, Черноголовка, Янус-К, Москва, 2002, с. 7.
20. А. В. Шереметев, I. L. Yudin, N. S. Aleksandrova, S. M. Aronova, I. A. Kryazhevskikh, in *Proc. 34th Intern. Ann. Conf. ICT – Energetic Materials: Reactions of Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, June 24–June 27, Karlsruhe, Germany, 2003, p. 101/1.
21. T. V. Brill, T. V. Patil, *Thermochim. Acta*, **235**, 225 (1994).
22. А. Б. Шереметев, И. Л. Юдин, *Успехи химии*, **72**, 93 (2003).
23. Т. Кларк, *Компьютерная химия*, Мир, Москва, 1990, 383 с. [T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1985].
24. Р. Щепин, Д. Литвинов, *WinMOPAC 7.21*.
25. Е. А. Мирошниченко, В. П. Лебедев, Ю. Н. Матюшин, А. Б. Воробьев, 1838

- Я. О. Иноземцев, В. Н. Воробьева, *Хим. физ.*, **21**, № 6, 8 (2002).
26. J. V. Pedley, R. D. Naylor, C. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, New York, 1986.
 27. Ю. Н. Матюшин, В. И. Пепекин, Ю. А. Лебедев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1786 (1974).
 28. K. Sekido, K. Okamoto, S. Hirokawa, *Acta Crystallogr.*, **C41**, 741 (1985).
 29. C. K. Lowe-Ma, J. W. Fischer, R. L. Willer, *Acta Crystallogr.*, **C46**, 1853 (1990).
 30. Y. Oyumi, A. L. Rheingold, T. V. Brill, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4686 (1986).
 31. И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев, *ХГС*, 250 (1997).
 32. Р. Гиллеспи, И. Харгитган, *Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул*, Мир, Москва, 1992.
 33. T. V. Brill, Y. Oyumi, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2679 (1986).
 34. Г. М. Назин, В. Г. Прокудин, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 231 (2000).
 35. Ю. Шу, Б. Л. Корсунский, Г. М. Назин, *Усп. химии*, **73**, 320 (2004).
 36. N. D. Chuvylkin, G. M. Zhidomirov, V. V. Kazansky, *J. Catal.*, **38**, 214 (1975).
 37. Л. И. Беленький, Н. Д. Чувылкин, *ХГС*, 1535 (1996).
 38. Программный комплекс "Gaussian-98" Центра компьютерного обеспечения химических исследований РАН.
 39. Ю. М. Буров, Г. Н. Назин, *Кинетика и катализ*, **23**, 12 (1982).
 40. J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Acad. Press, London, 1970.
 41. В. И. Пепекин, М. Н. Махов, Ю. А. Лебедев, *ДАН СССР*, **232**, 852 (1977).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: tsp@ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 29.07.2004

^a *Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола 424000, Россия*

^b *Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН, Москва 117977*