

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ 3,7,10-ТРИОКСО-ГЕКСААЗА[3.3.3]ПРОПЕЛЛАНА И ЕГО N-НИТРО- И N-АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

А.А. Минакова, С.Г. Ильясов

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

Гетероциклические соединения вызывают большой интерес у исследователей как потенциальные соединения в создании биологически активные вещества или веществ с высокой энергией. 3,7,10-Триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан (ТНАР) состоит из трех конденсированных колец, соединенных одинарной связью C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> является новым, малоизученным веществом, синтезированным во втором десятилетии XXI века. Теоретические расчеты энергий нитропроизводных пропелланов с пятью или шестью атомами азота показали перспективность использования в качестве высокоэнергетических веществ. Целью работы было проведение квантово-химических расчетов теплоты образования и сгорания, а также длины пропеллановой связи нитро- и ацетилпроизводных 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана и его восстановленного аналога 2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана (НАР) с различным количеством заместителей. В результате исследовательской работы была выявлена следующая закономерность: последовательное введение нитрогрупп в изучаемую структуру увеличивает теплоты образования получаемых производных, тогда как для ацетильных групп тенденция противоположная. Оказалось, что гексанитропроизводное ТНАР по термодинамической стабильности сравнимо с гексанитробензолом, а восстановленный пропеллан НАР с шестью нитрогруппами сравним с CL-20. Поведение длины пропеллановой связи C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> при последовательном замещении соединения ТНАР нитро- и ацетильными группами. Накопление ацетильных групп вызывает монотонное укорочение этой связи, вплоть до обычной длины C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>). В случае нитрогрупп тенденция более сложная: сначала укорочение, а затем значительное удлинение, до 1.67 Å для шести нитрогрупп в 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексанитро-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллане. Гексаазапропеллан (НАР), несмотря на жесткую структуру, имеет 22 стабильных конформера, тогда как у ТНАР их 2, и более короткие связи, что вероятно в дальнейшем позволит синтезировать его гексанитро производное.

*Ключевые слова:* Пропеллан, азапропеллан, квантово-химические расчеты

## ВВЕДЕНИЕ

Химия гетероциклических соединений, содержащих несколько различных в молекуле, является весьма интересной и разнообразной. В первую очередь эти соединения интересны с точки зрения создания биологически активных веществ, а также высокоэнергетических соединений. К таким соединениям относится класс аза[3.3.3]пропелланов. В литературе представлена информация об их потенциальном использовании в качестве взрывчатых веществ из-за плотной упаковки молекулы, а также наличие пяти или шести атомов азота, которые легко могут образовывать нитро-аминные связи [1-3]. Также нами были проведены первые исследования на наличие антибактериальной и противовирусной активности у алкилпроизводных 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана [4]. В качестве фундаментальных исследований впервые была изучена реакционная способность 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана в реакции N-ацетилирования, в результате чего за две стадии был получен 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексаацетил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан [5]. В виду того,

что химия азапропелланов малоизучена, в частности 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана, мы провели тестовые квантово-химические расчеты теплоты образования и сгорания, а также длины мостиковой C-C связи, характерной для всех пропелланов, в зависимости от количества и характера заместителей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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)

Стандартную теплоту образования соединения C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>N<sub>n</sub>O<sub>o</sub> рассчитывали по формуле 1

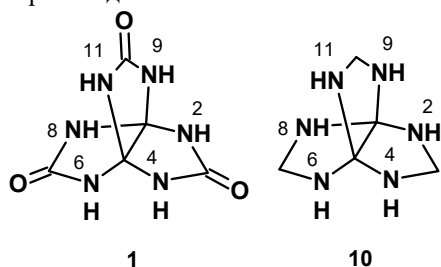
$$\Delta H_f^0 = (E + 38.0843685585c + 0.5872542349h + 54.7271355293n + 75.1115133857o) \times 627.51 \text{ (ккал/моль)} \quad (1)$$

где E – TOTAL ENERGY для метода DFT/PBE/L1. Коэффициенты c, h, n, o в этой формуле получены по методике [6] минимизацией методом наименьших квадратов отклонений расчетных энергий от экспериментальных теплот образования с

использованием тестового набора [7], ограниченного нейтральными молекулами, не содержащими элементов кроме С, Н, N, О (около 1000 соединений).

### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступали следующие молекулы (рисунок 1): 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан (ТНАР, **1**), его 2-нитро (**2**), 2,6-динитро- (**3**), 2,4,6-тринитро- (**4**), 2,4,6,8,9,11-гексанитро- (**5**), 2-ацетил- (**6**), 2,6-диацетил- (**7**), 2,4,6-триацетил- (**8**), 2,4,6,8,9,11-гексаацетил- (**9**) производные, а также восстановленный 2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан **10** (НАР) с аналогичным набором производных.



- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 2 – 2-нитро- <b>1</b>                 | 6 – 2-ацетил- <b>1</b>                 |
| 3 – 2,6-динитро- <b>1</b>             | 7 – 2,6-диацетил- <b>1</b>             |
| 4 – 2,4,6-тринитро- <b>1</b>          | 8 – 2,4,6-триацетил- <b>1</b>          |
| 5 – 2,4,6,8,9,11-гексанитро- <b>1</b> | 9 – 2,4,6,8,9,11-гексаацетил- <b>1</b> |

Рис. 1. Объекты исследований

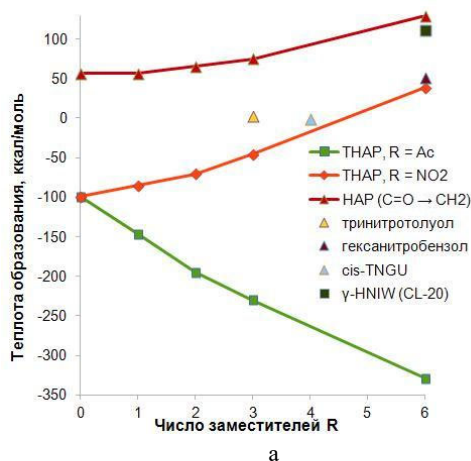


Рис. 3. Зависимость теплоты образования и сгорания от числа заместителей R

Согласно DFT-расчетам, последовательное введение нитрогрупп в **1** и **10** увеличивает теплоты образования получающихся производных, тогда как для ацетильных групп закономерность противоположная. Оказалось, что гексанитропроизводное ТНАР по термодинамической стабильности сравнимо с гексанитробензолом, а

Согласно расчетам методами DFT/PBE/L1 и  $\text{gMP2/L}$  1,3,7,10-триоксо-гексааза[3.3.3]пропеллан **1** в газовой фазе имеет две высокосимметричные стабильные конформации: **1a** симметрии  $C_{3h}$  и **1b** симметрии  $D_6$  (номенклатура по Шёнфлису) (рисунок 2).

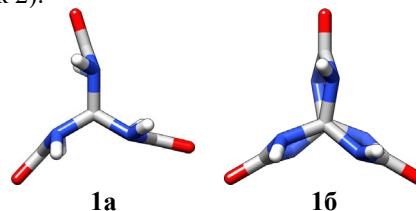
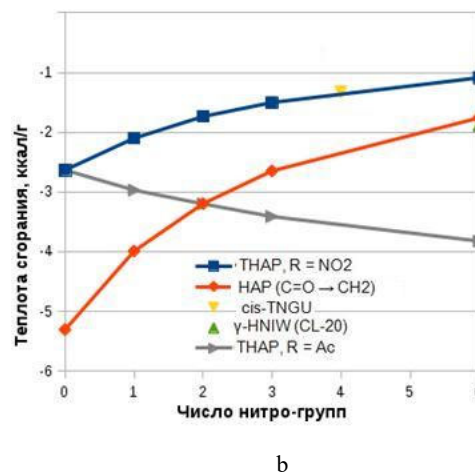


Рис. 2. Конформеры соединения **1** (вид вдоль связи  $C_1-C_5$ ).

Оба метода дают похожие геометрии этих конформаций и близкие относительные энергии: конформер **1a** немного (на 1.3-1.7 ккал/моль) стабильнее, чем **1b**. Дальнейшие расчеты проводились только методом DFT, так как он существенно быстрее, чем MP2.

Для ответа на вопрос о стабильности производных **1** и **10** была проверена зависимость расчетной теплоты образования из элементов в их стандартном состоянии от количества заместителей в пропеллановом остове (рисунок 3а). Предварительно был проведен конформационный анализ [8]; данные на рисунке 3 относятся к наиболее стабильным конформерам исследуемых соединений.

Для сравнения были проверены тринитротолуол (TNT), гексанитробензол (HNB), CL-20 и тетранитрогликольурил.



восстановленный пропеллан с шестью нитрогруппами сравним с CL-20.

Характерной особенностью строения пропеллана **1** является удлиненная связь  $C_1-C_5$ , длина которой в конформере **1a** составляет 1.59 Å. Это на 0.05 Å длиннее, чем аналогичная связь ( $C_4-C_5$ ) в «непропеллановом» аналоге **11** (рис. 4). Отметим, что такое же удлинение связи характерно и для структур в

кристаллах (для DFT  $r_1-r_{11}=1.594-1.543=0.051$  Å, для PCA [3, 9]  $r_1-r_{11}=1.551-1.499=0.052$  Å).

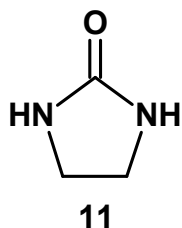


Рис. 4. Структурный аналог 3,7,10-триоксогексаза[3.3.3]пропеллана – имидазолин-2-он 11

Любопытно поведение длины пропеллановой связи  $C_1-C_5$  при последовательном замещении соединения 1 нитро- и ацетильными группами (рисунок 5). Накопление ацетильных групп вызывает монотонное укорочение этой связи, вплоть до обычной длины  $C(sp^3)-C(sp^3)$ . В случае нитрогрупп тенденция более сложная: сначала укорочение, а затем значительное удлинение, до 1.67 Å для шести нитрогрупп в соединении 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексанитро-2,4,6,8,9,11-гексаза[3.3.3]пропеллане 5. Кроме того, в случае нитрогрупп происходит существенное удлинение связей  $N-NO_2$ , от 1.43 Å в мононитро-производном 2 до 1.56 Å в 5.

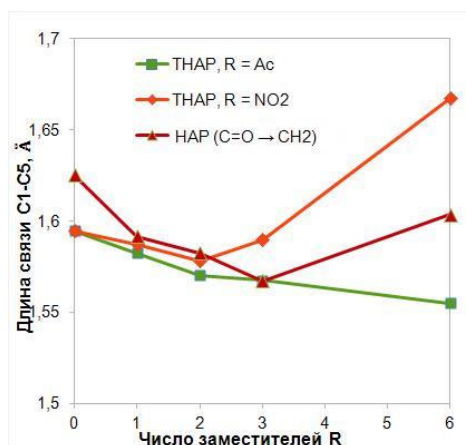


Рис. 5. Зависимость длины пропеллановой  $C_1-C_5$  связи от числа заместителей R

Затруднительно объяснить описанные выше закономерности. Очевидно, что дело не (или не только) в стерических причинах, так как ацетильная группа более объемная [10]. Можно предположить, что разрыхление всех напряженных связей (пропеллановой  $C_1-C_5$  и  $N-NO_2$ ) в соединении 5 является причиной его нестабильности.

Конформационный анализ показывает, что в наиболее стабильных конформерах исследуемых соединений конформация остова может быть как типа 1а, так и типа 1б (табл. 1, рисунок 6). Ацетильная группа предпочитает конформацию, в которой метильная группа находится в *син*-положении к соседней карбонильной группе остова.

Табл. 1. Типы конформаций производных соединения 1

Количество заместителей	Соединение	Тип конформации	Соединение	Тип конформации
1	2	а	6	а
2	3	б	7	б
3	4	б	8	б
6	5	а	9	б

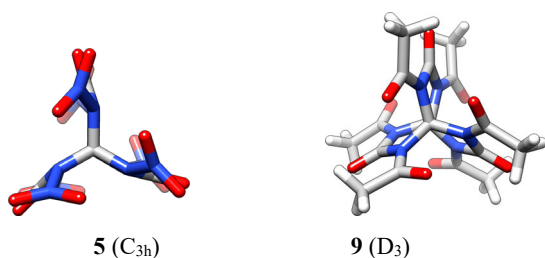


Рис. 6. Наиболее стабильные конформеры соединений 5 и 9 (вид вдоль связи  $C_1-C_5$ ).

Например, в случае соединения 2,6,8,9,11-гексаза[3.3.3]пропеллана (НАР) конформационный поиск с последующей оптимизацией на уровне DFT дал 22 конформера в диапазоне 11 ккал/моль (рисунок 7). Характерной особенностью этих конформеров (и

другим проявлением структурной нежесткости) является высокая вариабельность длины связи  $C_1-C_5$  – от 1.55 до 1.63 Å.

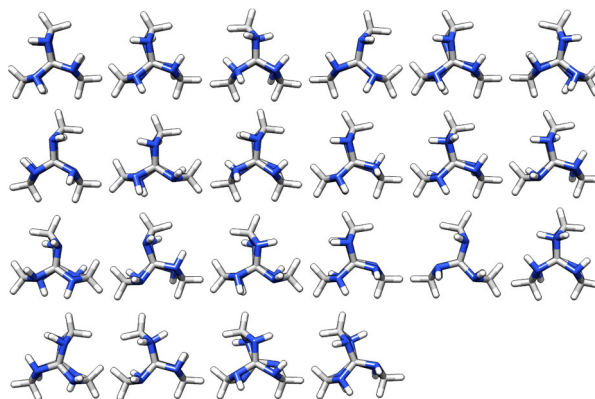


Рис. 7. Конформеры соединения 10 (расположены по возрастанию энергии).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов обосновано стабильность нитро- и ацетилпроизводных ТНАР. Нестабильность 2,4,6,8,9,11-гексанитро-ТНАР (ННТНАР) объясняется жесткой структурой и разрывлением связей в молекуле. Восстановленный ТНАР, гексаазопропеллан, несмотря на жесткую структуру, имеет 22 стабильных конформера и более короткие связи, что вероятно в дальнейшем позволит синтезировать его гексанитро производное. Успешный синтез гексаацетил ТНАР объясняется тем, что при введении дополнительных ацетильных групп длина связи C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> становится короче, тем самым молекула приобретает дополнительную стабильность.

## СПИСОК ИСПОЛЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Shin, M. Synthesis of novel 2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane derivatives [Текст] / Shin, M., M.H. Kim, T. Ha, J. Jeon, K.-H. Chung, J. S.Kim, Y. GyuKim // Tetrahedron.– 2014.– Т. 70.– №. 8.– P. 1617-1620.
2. Shin, M. Nitration of 3,7,9,11-Tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane [Текст] / M. Shin, T. Ha, K. Chung, J.S. Kim, Y.G. Kim // Appl. Chem. Eng.–2014.–Т.25.–№2.–P.188-192.
3. Lee, B. Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives [Текст] / B. Lee, M. Shin, Y. Seo, M.H. Kim // J. Tetrahedron.–2018.– V.74.– P. 130-134.
4. Sinitsyna, A.A. Synthesis of alkyl derivatives of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane and evaluation of their biological activity / A.A. Sinitsyna, S. G. Il'yasov // Bulletin of the university of Karaganda-Chemistry.–2021.–№1(101).–P.19-26
5. Синицына А.А. Ацилирование 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11 гексааза[3.3.3]пропеллана / А.А. Синицына, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 5. – с. 65-69.
6. Byrd, E.F.C. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations / E.F.C. Byrd, B.M. Rice // Journal of Physical Chemistry A.– 2006.– V. 110.–№ 3.–P. 1005–1013.
7. Byrd, E.F.C. Correction: improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations / E.F.C. Byrd, B.M. Rice // Journal of Physical Chemistry A.– 2009.– V. 113.–№ 9.– P. 5813.
8. Imre, G., Jakli, I., Kalaszi, A., and Farkas, O., Advanced Automatic Generation of 3D Molecular Structures. 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, August 27–31, 2006.
9. Kapon, M. Structure of 2-imidazolidinone hemihydrate. / M.Kapon, G.M. Reiser // Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications.–1989.–Т.45. – №5. – P. 780–782. doi:10.1107/s010827018801368x
10. Verloop, A. Development and application of new steric substituent parameters in drug design / A. Verloop, W. Hoogenstraaten, J. Tipker // Drug Design.– 1976.– P. 165–207. doi: 10.1016/B978-0-12-060307-7.50010-9

*Минакова Анастасия Александровна (автор для связи) – младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия; e-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3850-3132>*

*Сергей Гаврилович Ильясов – доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия; электронная почта: [ilysov@ipcet.ru](mailto:ilysov@ipcet.ru). ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7853-6118>*

# PROPELLANS – PERSPECTIVE FRAME COMPOUNDS FOR THE CREATION OF HIGH-ENERGY SUBSTANCES

A.A. Minakova, S.G. Ilyasov

*Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Chemical and Energy Problems  
Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk*

Heterocyclic compounds are of great interest to researchers as potential compounds in the creation of biologically active substances or substances with high energy. 3,7,10-Trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane (THAP) consists of three condensed rings connected by a single C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> bond, is a new, poorly studied substance synthesized in the second decade of the 21st century. Theoretical calculations of the energies of nitro-derivatives of propellanes with five or six nitrogen atoms have shown that they are promising for use as high-energy substances. The aim of the work was to carry out quantum-chemical calculations of the heats of formation and combustion, as well as the length of the propellane bond of nitro- and acetyl derivatives of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane, as well as its reduced analogue 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane (HAP) with a different number of substitutes. As a result of the research work, the following regularity was revealed: the successive introduction of nitro groups into the structure under study increases the heats of formation of the resulting derivatives, while the trend is opposite for acetyl groups. It turned out that the hexanitro derivative of THAP is comparable in thermodynamic stability to hexanitrobenzene, and the reduced propellane (HAP) with six nitro groups is comparable to CL-20. Behavior of the C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> propellane bond length upon successive substitution of THAP compound with nitro- and acetyl groups. The accumulation of acetyl groups causes a monotonic shortening of this bond, up to the usual length of C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>). In the case of nitro groups, the trend is more complex: first, shortening and then significant lengthening, up to 1.67 Å for six nitro groups in 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexanitro-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane. Hexaazapropellane (HAP), despite its non-rigid structure, has 22 stable conformers, whereas THAP has two, and shorter bonds, which is likely to make it possible to synthesize its hexanitro derivative in the future.

*Key words: Propellane, azapropellane, quantum chemical calculations*

## REFERENCES

1. Shin, M. Synthesis of novel 2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane derivatives [Текст] / Shin, M., M.H. Kim, T. Ha, J. Jeon, K.-H. Chung, J. S.Kim, Y. GyuKim // Tetrahedron.– 2014.–Т. 70.– №. 8.– P. 1617-1620.
2. Shin, M. Nitration of 3,7,9,11-Tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane [Текст] / M. Shin, T. Ha, K. Chung, J.S. Kim, Y.G. Kim // Appl. Chem. Eng.–2014.–Т.25.–№2.–P.188-192.
3. Lee, B. Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives [Текст] / B. Lee, M. Shin, Y. Seo, M.H. Kim // J. Tetrahedron.–2018.– V.74.– P. 130-134.
4. Sinitsyna, A.A. Synthesis of alkyl derivatives of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane and evaluation of their biological activity / A.A. Sinitsyna, S. G. Il'yasov // Bulletin of the university of Karaganda-Chemistry.–2021.–№1(101).–P.19-26
5. Sinitsyna A.A. Acylation of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11 hexaaza[3.3.3]propellane / A.A. Sinitsyna, S.G. Ilyasov // South Siberian Scientific Bulletin. - 2020. - No. 5. - p. 65-69.
6. Byrd, E.F.C. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations / E.F.C. Byrd, B.M. Rice // Journal of Physical Chemistry A.– 2006.– V. 110.–№ 3.– P. 1005–1013.
7. Byrd, E.F.C. Correction: improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations / E.F.C. Byrd, B.M. Rice // Journal of Physical Chemistry A.– 2009.– V. 113.–№ 9.– P. 5813.
8. Imre, G., Jakli, I., Kalaszi, A., and Farkas, O., Advanced Automatic Generation of 3D Molecular Structures. 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, August 27–31, 2006.
9. Kapon, M. Structure of 2-imidazolidinone hemihydrate. / M.Kapon, G.M. Reisner // Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications.–1989.–Т.45. – №5. – P. 780–782. doi:10.1107/s010827018801368x
10. Verloop, A. Development and application of new steric substituent parameters in drug design / A. Verloop, W. Hoogenstraaten, J. Tipker // Drug Design.– 1976.– P. 165–207. doi: 10.1016/B978-0-12-060307-7.50010-9

*Minakova Anastasia Aleksandrovna – Junior Research Scientist 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), nastya.sinitsyna.1994@mail.ru, st. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-19-80*

*Il'yasov Sergey Gavrilovich – Dr. (Chem.), Chief researcher, Head of 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), ilyasov@ipcet.ru, st. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322, Russia, tel.: 8 (3854) 30-59-37*