

Посвящается академику Б. А. Трофимову

**О. А. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис*, П. Д. Элькинд,
П. Н. Гапоник, Г. Т. Суханов^а, А. Г. Суханова^а**

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ УСТОЙЧИВОСТИ ТАУТОМЕРОВ
С-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ИЗОМЕРОВ N-АЛКИЛ-С-НИТРО-
1,2,4-ТРИАЗОЛА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Методом ВЗLYP выполнены квантово-химические расчеты стандартных энтальпий образования в газовой фазе таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола (Alk = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) с использованием уравнений изодесмических реакций и реакций изомеризации. Рассчитаны относительные энергии Гиббса таутомеров и изомеров в водных растворах. Для таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола вычислены структурные индексы ароматичности и проанализированы электронные заселенности Natural Bond Orbital. На основании результатов расчетов обсуждены относительные устойчивости указанных таутомеров и изомеров в газовой фазе и растворах.

Ключевые слова: С-нитро-1,2,4-триазолы, изомерия, квантово-химические расчеты, метод ВЗLYP, стандартные энтальпии образования.

Пятичленные полиазотистые гетероциклы являются эффективными компонентами смесевых топлив, пиротехнических, взрывчатых и газогенерирующих составов [1, 2]. В этом плане особый интерес представляют нитротриазолы, а также их замещенные производные и триазолиевые соли, которые характеризуются уникальным комплексом свойств – высокой энергоемкостью при значительной термостабильности и большом содержании азота. Кроме того, 1,2,4-триазольный цикл входит в состав субстанций многих лекарственных препаратов [3]. В связи с этим актуальной задачей являются разработка новых и усовершенствование известных методов синтеза производных 1,2,4-триазола, в частности N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазолов и их солей.

Одним из методов получения этих соединений является алкилирование соответствующих С-нитротриазолов, но оно осложняется наличием в молекулах субстратов нескольких реакционных центров для атаки электрофильными агентами – атомов азота гетероцикла [4–7]. Для прогнозирования соотношения изомеров, образующихся в реакциях функционализации цикла, и разработки методов селективного синтеза определенного изомера существенный интерес представляют сведения об относительных устойчивостях изомерных N-замещенных соединений в различных условиях. Кроме того, в связи с возможностью применения производных 1,2,4-триазола в качестве компонентов горючих и термически деструк-

тируемых систем, особое значение приобретают данные об энтальпиях образования этих веществ.

Экспериментальное исследование указанных свойств азолов в ряде случаев сдерживается высокой чувствительностью этих соединений к трению, удару и нагреванию, способностью к изомеризации, прототропной таутомерии и другой их спецификой. Так, среди триазолов энтальпия образования в газовой фазе была экспериментально определена до наших исследований только для незамещенного 1,2,4-триазола [8, 9].

В то же время, в литературе имеется ряд работ, посвященных квантово-химическим расчетам энтальпий образования незамещенных 1,2,3- и 1,2,4-триазолов [10–12], 4-нитро- и 4,5-динитро-1,2,3-триазолов [13] и некоторых солей замещенного 1,2,4-триазолия [14]. С использованием различных физико-химических и квантово-химических методов изучена таутомерия незамещенного 1,2,4-триазола [15–24] и некоторых его С- и N-замещенных производных [25–28]. Однако влияние растворителей на относительные устойчивости таутомерных форм С-нитро-1,2,4-триазола ранее не изучалось. Аналогичные данные для изомерных N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазолов в газовой фазе и в растворах в литературе также отсутствуют.

Ранее нами рассчитаны относительные устойчивости таутомеров С-нитро-1,2,3-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,3-триазола в газовой фазе и в растворах [29] и энтальпии их образования в газовой фазе [30]. Энтальпия образования 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола была также определена экспериментально [30]. Полученные данные позволили объяснить результаты экспериментальных исследований алкилирования 1,2,3-триазолов в кислотных и основных средах и С-нитро-1,2,3-триазола диэтилсульфатом [29].

В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты стандартных энтальпий образования в газовой фазе таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола (Alk = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) с использованием уравнений изодесмических реакций и реакций изомеризации. Рассчитаны относительные энергии Гиббса таутомеров и изомеров в водном растворе. Для таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола вычисленные индексы ароматичности сопоставлены с соответствующими характеристиками таутомеров С-нитро-1,2,3-триазола и тетразола. Обсуждены относительные устойчивости таутомеров и изомеров в газовой фазе и в растворах.

Стандартные энтальпии образования 1Н-5-нитро-1,2,4-триазола и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов в газовой фазе вычисляли, исходя из рассчитанных значений стандартных энтальпий изодесмических реакций. Энтальпия образования 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола получена также при использовании рассчитанного значения энтальпии изомеризации 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол → 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазол и экспериментального значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ (г.) для 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола [30]. Отметим, что последняя реакция не является изодесмической: например, в молекуле продукта реакции отсутствует связь С–С, которая имеется в молекуле исходного вещества.

Структуры молекул исследованных С-нитро-1,2,4-триазолов и соединений, использованных в настоящей работе для составления уравнений

изодесмических реакций и реакции изомеризации, приведены на схеме 1, а экспериментальные значения стандартных энтальпий образования эталонных веществ – в табл. 1. Энтальпии образования 1Н-3-нитро- и 4Н-3-нитротавтомеров и соответствующих N-алкилзамещенных соединений вычисляли, исходя из рассчитанных значений стандартных энтальпий изомеризации и значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ (г.) для 1Н-5-нитро- и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов. Эффективность такого подхода ранее показана нами на

Схема 1

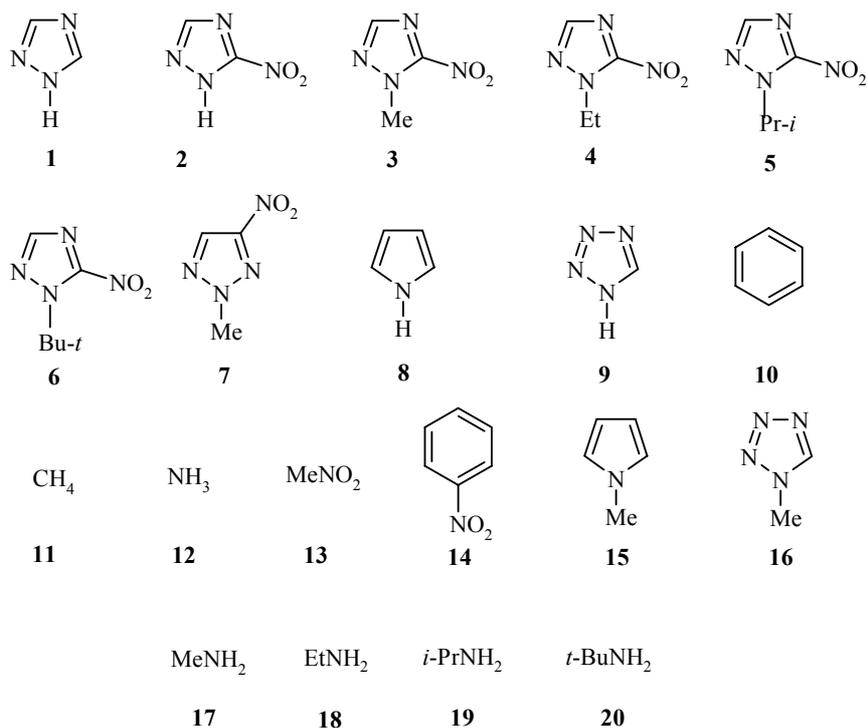


Таблица 1

Стандартные энтальпии образования эталонных соединений в газовой фазе, использованные в схемах изодесмических реакций и реакции изомеризации

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Литература	Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Литература
1	192.9 ± 0.8	[8]	14	65.77 ± 0.42	[37]
7	228.7 ± 3.5	[30]	15	103.1 ± 0.54	[38]
8	108.3 ± 0.50	[31]	16	322.9 ± 2.0	[39]
9	334.3 ± 4.2	[32]	17	-22.50	[40]
10	82.93 ± 0.50	[33]	18	-47.50	[40]
11	-74.85 ± 0.31	[34]	19	-83.7 ± 0.8	[41]
12	-45.90	[35]	20	-120.0 ± 0.8	[41]
13	-81.0 ± 1.0	[36]			

примере производных С-нитро-1,2,3-триазола [30]. Так, полученное в работе [30] рассчитанное значение $\Delta_f H^\circ_{298}$ (г.) для 2-метил-4-нитро-1,2,3-

триазола (233.5 кДж/моль) хорошо согласуется с экспериментальным (228.7 ± 3.5 кДж/моль) [30].

Схемы изодесмических реакций и реакции изомеризации, использованные для расчета $\Delta_f H^\circ_{298}$ (г.) для 1Н-5-нитро- и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов, и соответствующие рассчитанные значения стандартных энтальпий приведены в табл. 2. Для ароматических соединений важно не только сохранение в изодесмической реакции числа химических связей каждого вида, но и ароматического фрагмента. Соблюдая последнее условие, мы выбрали в качестве эталонного соединения 1Н-1,2,4-триазол и составляли схемы изодесмических реакций таким образом, чтобы в ходе реакции 1,2,4-триазольный фрагмент не разрушался.

Для 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола были рассмотрены шесть изодесмических реакций и одна реакция изомеризации. Энтальпии образования остальных С-нитро-1,2,4-триазолов были рассчитаны на основании двух изодесмических реакций. Для 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола наиболее сильно различаются энтальпии образования, рассчитанные с использованием первой и четвертой схем изодесмических реакций: энтальпия образования в первой из них на 17.9 кДж/моль меньше, чем в четвертой (табл. 2).

Эта разница обусловлена ошибками в расчетных и экспериментальных значениях энтальпий образования пиррола, N-метилпиррола, метана, нитрометана, 1Н-тетразола, 1-метилтетразола, бензола и нитробензола.

Т а б л и ц а 2

Схемы изодесмических реакций и реакции изомеризации для 1Н-5-нитро- и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов и расчетные значения стандартных энтальпий реакций ($\Delta_f H^\circ_{298}$) и образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) в газовой фазе

Соединение	Схема реакции	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
2	$1 + 13 = 2 + 11$	15.2	202.0
	$1 + 14 = 2 + 10$	36.0	211.7
3	$1 + 13 + 15 = 3 + 11 + 8$	7.3	188.9
	$1 + 13 + 16 = 3 + 11 + 9$	21.7	197.0
	$1 + 14 + 15 = 3 + 10 + 8$	28.1	198.6
	$1 + 14 + 16 = 3 + 10 + 9$	42.4	206.8
	$1 + 13 + 17 = 3 + 11 + 12$	-15.8	194.3
	$1 + 14 + 17 = 3 + 10 + 12$	5.0	204.1
	$7 = 3$	-34.0	194.7
4	$1 + 13 + 18 = 4 + 11 + 12$	-11.1	174.1
	$1 + 14 + 18 = 4 + 10 + 12$	9.7	183.9
5	$1 + 13 + 19 = 5 + 11 + 12$	-10.9	138.1
	$1 + 14 + 19 = 5 + 10 + 12$	9.9	147.8
6	$1 + 13 + 19 = 6 + 11 + 12$	10.9	123.5
	$1 + 14 + 19 = 6 + 10 + 12$	31.6	133.3

Одним из недостатков метода изодесмических реакций является то, что для вычисления энтальпии образования соединения требуются экспери-

ментальные значения энтальпий образования эталонных веществ. В то же время, не для всех эталонных веществ имеются надежные экспериментальные данные. Кроме того, при расчетах тепловых эффектов изодесмических реакций также возникают ошибки. Нахождение среднего значения для набора энтальпий образования, вычисленных для всех изодесмических реакций, использованных для данного соединения, позволяет частично компенсировать ошибки, обусловленные особенностями конкретной изодесмической реакции.

Для 1Н-5-нитро-1,2,4-триазола и 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов рассчитанные средние значения приведены в табл. 3 (для 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола с учетом реакции изомеризации). Заметим, что значение энтальпии образования 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола, вычисленное по схеме реакции изомеризации (194.7 кДж/моль), хорошо согласуется со средним значением (198.3 кДж/моль), рассчитанным с использованием схем изодесмических реакций (табл. 2). Таким образом, использование принципиально различных подходов приводит к близким результатам, что свидетельствует о корректности применяемых методов.

Рассчитанные энтальпии образования для таутомерных форм С-нитро-1,2,4-триазола несколько выше, чем для 1Н-1,2,4-триазола (табл. 1 и 3). Энтальпии образования 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов (N(2)-изомеров) уменьшаются при возрастании числа атомов углерода в алкильном заместителе (на 25–35 кДж/моль при увеличении числа атомов углерода на единицу). Для 1-алкил-5-нитро- и 4-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов (N(1)- и N(4)-изомеров) при переходе от метильного к этильному и от изопропильного к *трет*-бутильному производным энтальпии образования уменьшаются только на 19 и 15 кДж/моль, соответственно (табл. 3), что обусловлено, видимо, возрастанием стерического отталкивания при увеличении объема заместителя. При этом изменение энтальпий образования в зависимости от природы и положения в цикле алкильного заместителя хорошо согласуется с таковым для N-алкил-С-нитро-1,2,3-триазолов [30]. N(1)- и N(2)-Таутомерные формы С-нитро-1,2,4-триазола характеризуются близкими значениями энтальпий образования, тогда как для N(4)-формы оно более чем на 20 кДж/моль выше (табл. 3).

Полученные результаты хорошо согласуются с рассчитанными полными энергиями (CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G** и CCSD(T)/6-311++G**//B3PW91/6-311++G**) и энергиями Гиббса (B3LYP/6-311++G** и B3PW91/6-311++G**) для таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола [28]. Для изомерных N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазолов N(4)-изомеры также наименее устойчивы, однако с увеличением объема алкильного заместителя N(2)-изомеры становятся заметно более стабильными, чем соответствующие N(1)-производные. Например, для изомерных N-*трет*-бутил-С-нитро-1,2,4-триазолов энтальпия образования N(1)-изомера более чем на 30 кДж/моль выше по сравнению N(2)-производным (табл. 3). N(2)-Таутомеры С-нитро-1,2,4-триазола и N(2)-изомеры N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазолов более полярны, чем соответствующие N(1)-соединения. Например, расчетные значения дипольных моментов N(1)-, N(2)- и

N(4)-таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола равны соответственно 2.93, 7.21 и 5.63 D, поэтому в водном растворе N(2)-таутомер заметно более устойчив,

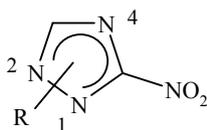
чем N(1)-аналог (табл. 3). N(2)-Изомеры в водном растворе, как и в газовой фазе, наиболее устойчивы (табл. 3).

Характеризуя строение молекул, их физические свойства и реакционную способность с термодинамических или кинетических позиций, часто используют понятие ароматичности [42–47]. На сегодняшний день существует множество критериев ароматичности. Эти критерии условно можно разделить на три группы: магнитные, структурные и энергетические. Кроме того, предложено анализировать NBO (Natural Bond Orbital) при изучении степени π -электронной делокализации и ароматичности (электронные критерии) [48].

В настоящей работе для таутомерных форм С-нитро-1,2,4-триазола, С-нитро-1,2,3-триазола и С-нитротетразола использованы структурные индексы ароматичности (индекс НОМА – Harmonic Oscillator Model of Aromaticity [49], индекс A , предложенный Пожарским [50], индекс I_5 ,

Т а б л и ц а 3

Расчетные значения стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) и изомеризации ($\Delta_f H^\circ_{298}$) в газовой фазе и относительных энергий Гиббса в водном растворе (ΔG_s) для таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола



Р и его положение в цикле	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	ΔG_s , кДж/моль
H(1)	0.0	206.8	0.0
H(2)	1.9	208.7	-20.8
H(4)	24.5	231.3	4.6
CH ₃ (1)	0.0	197.8	0.0
CH ₃ (2)	-7.6	190.2	-26.4
CH ₃ (4)	33.0	230.8	12.5
C ₂ H ₅ (1)	0.0	179.0	0.0
C ₂ H ₅ (2)	-13.9	165.1	-30.6
C ₂ H ₅ (4)	33.3	212.2	12.3
<i>i</i> -C ₃ H ₇ (1)	0.0	143.0	0.0
<i>i</i> -C ₃ H ₇ (2)	-13.2	129.8	-31.2
<i>i</i> -C ₃ H ₇ (4)	35.2	178.2	13.1
<i>t</i> -C ₄ H ₉ (1)	0.0	128.4	0.0
<i>t</i> -C ₄ H ₉ (2)	-30.9	97.5	-49.0
<i>t</i> -C ₄ H ₉ (4)	34.4	162.8	11.8

предложенный Бердом [51, 52]) и параметр Δ , который в приближении NBO характеризует степень делокализации π -электронов и может

выступать в качестве электронного критерия ароматичности: $\Delta = 2 - n_{p_z}$, где n_{p_z} – заселенность p_z -орбитали пиррольного атома азота.

Действительно, в молекулах исследованных гетероциклов два из шести π -электронов циклической системы (правило Хюккеля) представляются "неподеленной электронной парой" гетероатома. В качестве примера две резонансные структуры для молекулы 1Н-5-нитро-1,2,4-триазола приведены на схеме 2.

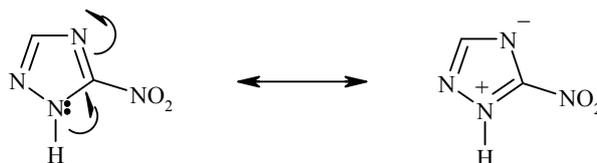


Схема 2

При отсутствии заметного вклада резонансных структур с разделенными зарядами молекула не будет ароматичной, поскольку связи N(1)–N(2) и N(1)–C(5) будут одинарными. Тогда заселенность p_z -орбитали атома N(1) можно использовать для количественной оценки делокализации π -электронов: чем больше значение Δ , тем выше делокализация π -электронов.

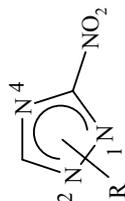
Расчитанные индексы НОМА, I_5 и A для таутомеров С-нитротетразола (результаты расчетов представлены в табл. 4) хорошо согласуются с вычисленными в работах [53–55]. Для всех изученных азолов наиболее устойчивым таутомером соответствуют максимальные значения всех индексов ароматичности (исключение – индекс A для С-нитро-1,2,4-триазола). Таким образом, сравнение индексов ароматичности позволяет в некоторых случаях определить наиболее устойчивый изомер.

Однако эти факторы не всегда являются адекватными. Например, меньшая устойчивость N(4)-таутомерной формы С-нитро-1,2,4-триазола по сравнению с N(1)- и N(2)-формами может быть объяснена отталкиванием неподеленных электронных пар атомов N(1) и N(2) в N(4)-таутомере [28], а также наибольшая устойчивость N(2)-таутомеров С-нитро-1,2,3-триазола и С-нитротетразола. Индексы ароматичности некорректно использовать для оценок относительной термодинамической устойчивости изомеров производных 1,2,4- и 1,2,3-триазолов, поскольку в них присутствуют различные виды химических связей (например, в 1,2,3-триазольном цикле имеется связь С–С, которая отсутствует в 1,2,4-триазольном цикле).

Таким образом, при использовании составленных схем изодесмических реакций и реакций изомеризации выполнены квантово-химические расчеты стандартных энтальпий образования в газовой фазе таутомеров С-нитро-1,2,4-триазола и изомеров N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазола (Alk = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu). Для 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола значение, рассчитанное с использованием схем изодесмических реакций, хорошо согласуется со значением, вычисленным по схеме реакции изомеризации:

Таблица 4

Расчетные значения относительных энергий при 0 К ($E_0 = E + ZPVE$), длин связей (l) в цикле, структурных индексов ароматичности и значений Δ для таутомерных форм изолированных молекул С-нитроазолов*



Соединение	E_0 , кДж/моль	l , Å					НОМА	A	I_5	Δ
		1-2	2-3	3-4	4-5	1-5				
1Н-5-Нитро-1,2,4-гриазол	0.0	1.345	1.334	1.360	1.313	1.348	95	74	83	0.480
2Н-5-Нитро-1,2,4-гриазол	1.9	1.347	1.356	1.319	1.352	1.324	95	75	83	0.462
4Н-5-Нитро-1,2,4-гриазол	24.5	1.373	1.320	1.359	1.362	1.308	88	58	73	0.444
1Н-4-Нитро-1,2,3-гриазол	0.0	1.362	1.298	1.356	1.378	1.347	91	56	73	0.483
2Н-4-Нитро-1,2,3-гриазол	-13.9	1.336	1.319	1.332	1.405	1.332	98	84	90	0.502
3Н-4-Нитро-1,2,3-гриазол	5.3	1.315	1.337	1.354	1.378	1.358	95	66	77	0.495
1Н-5-Нитротетразол	0.0	1.341	1.303	1.358	1.310	1.344	92	66	79	0.493
2Н-5-Нитротетразол	-11.1	1.321	1.336	1.307	1.350	1.326	98	83	90	0.524

* Названия азолов соответствуют нумерации связей в таблице.

2-метил-4-нитро-1,2,3-триазол → 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазол. Энтальпии образования изученных производных 1,2,4-триазола ниже рассчитанных для соответствующих производных 1,2,3-триазола [30]. N(1)- и N(2)-Таутомерные формы С-нитро-1,2,4-триазола характеризуются близкими энтальпиями образования, но для изомерных N-алкил-С-нитро-1,2,4-триазолов с увеличением объема алкильного заместителя N(2)-изомеры становятся заметно более стабильными, чем соответствующие N(1)-соединения. N(4)-Таутомеры и изомеры наименее устойчивы. В водном растворе устойчивость более полярных N(2)-таутомеров и изомеров повышается по сравнению с N(1)-соединениями.

Для таутомерных форм С-нитро-1,2,4-триазола, 1,2,3-триазола и тетразола вычислены индексы ароматичности. Для всех изученных азолов наиболее устойчивым таутомером соответствуют максимальные значения всех индексов ароматичности.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian-03 [56] в рамках теории функционала плотности (функционал B3LYP) [57]. Геометрические характеристики вычисляли в базисе 6-31G*, поскольку он для производных тетразола обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными значениями [58–60]. Для полученных структур находили энергии нулевых колебаний (ZPVE). Полные энергии (E) и дипольные моменты рассчитывали в базисе 6-311+G**, а анализ электронных заселенностей NBO выполняли в базисе 6-311++G**. Процедура расчетов энтальпий изодесмических реакций ($\Delta_r H^\circ_{298}$) описана в работе [30].

Энергии Гиббса с учетом сольватации рассчитывали в рамках модели COSMO [61], в которой молекула растворенного вещества помещается в полость в растворителе и взаимодействие между такими молекулами сводится к локальным взаимодействиям между виртуальными соприкасающимися поверхностями растворенной молекулы и молекул растворителя. Локальные взаимодействия определяются только зарядовыми плотностями на соприкасающихся поверхностях. При проведении расчетов использовали оптимизированные геометрии изолированных молекул. Ранее показано, что эта модель позволяет правильно описывать влияние растворителя на относительные устойчивости N-замещенных производных тетразола [62], таутомерных и протонированных форм тетразола, 1,2,3-триазола и их производных [29, 30, 63–65]. Процедура расчетов относительных энергий Гиббса для таутомеров и изомеров описана в работе [30].

Индекс ароматичности НОМА вычисляли, исходя из расчетных длин связей (l_i), по формуле:

$$\text{НОМА} = 100 - \frac{100}{n} \sum \alpha (l_{\text{орт}} - l_i)^2,$$

где n – число связей в цикле (5), α – нормировочный множитель. Значения параметров $l_{\text{орт}}$ и α для различных связей приведены в табл. 5. Порядки

связей (N), необходимые для расчета индекса ароматичности A , вычисляли по формуле:

$$N = \frac{a}{l^2} - b,$$

где l – рассчитанная длина связи.

Значения параметров a и b даны в табл. 5. Определив среднее значение δN – разностей между всеми порядками связей, рассчитывали индекс A :

$$A = 100 - \frac{\delta N}{0.49} 100$$

Для расчета индекса ароматичности I_5 , вычисляли степень выравненности порядков связей:

$$V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum (N - \bar{N})^2}{n}},$$

где \bar{N} – среднее арифметическое значений порядков связей. Индекс ароматичности I_5 представляется в виде

$$I_5 = 100 - \frac{V}{35} 100$$

Т а б л и ц а 5

Значения параметров $l_{\text{орт}}$, α , a и b , использованные при вычислениях индексов ароматичности

Связи	$l_{\text{орт}}, \text{Å}$	α	a	b
C–C	1.397	257.7	6.80	1.71
C–N	1.334	93.52	6.48	2.00
N–N	1.309	93.52	5.28	1.41

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № X07CO-010.

С П И С О К Л И Т Е Р А Т У Р Ы

1. V. A. Ostrovskii, M. S. Pevzner, T. P. Kofman, M. B. Shcherbinin, I. V. Tselinskii, in *Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties*, 1999, vol. 3, p. 467.
2. R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 3584 (2006)
3. *Энциклопедия лекарств 2008*, под ред. Г. Л. Вышковского, РЛС, Москва, 2007.
4. Г. Т. Суханов, Г. В. Сакович, А. Г. Суханова, А. Ю. Лукин, *ХТС*, 1168 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 994 (2005)].
5. Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова, *ХТС*, 1584 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1370 (2006)].
6. Г. Т. Суханов, А. Г. Суханова, Ю. В. Шейков, *ХТС*, 927 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 786 (2007)].
7. Г. Т. Суханов, Г. В. Сакович, А. Г. Суханова, *ХТС*, 1680 (2008).
8. P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turton, *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 985 (1987).

9. M. Faour, T. S. Akasheh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 811 (1985).
10. G. da Silva, E. E. Moore, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem., A*, **110**, 13979 (2006).
11. C. I. Williams, M. A. Whitehead, *THEOCHEM*, **393**, 9 (1997).
12. K. E. Gutowski, R. D. Rogers, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem., A*, **110**, 11890 (2006).
13. V. N. Gamezo, S. Odiod, M. Blain, S. Fliszar, A. Delpuech, *THEOCHEM*, **337**, 189 (1995).
14. H. Xue, H. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Mater.*, **19**, 1731 (2007).
15. O. Mo, J. L. G. de Paz, M. Yanez, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5597 (1986).
16. F. Billes, H. Endre' di, G. Keresztury, *THEOCHEM*, **530**, 183 (2000).
17. K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, A. Mishra, *Chem. Commun.*, **873** (1971).
18. K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, A. Mishra, *J. Mol. Struct.*, **27**, 261 (1975).
19. P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 135 (1969).
20. G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, J. H. Yates, *Acta Crystallogr.*, **B39**, 388 (1983).
21. P. Luger, T. Koritsa'nszky, P. Fuhrmann, *Z. Kristallogr.*, **212**, 213 (1997).
22. E. Bojarska-Olejnik, L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **35**, 85 (1987).
23. M. Witanowski, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **35**, 305 (1987).
24. V. Jimenez, J. B. Alderete, *THEOCHEM*, **775**, 1 (2006).
25. E. Bojarska-Olejnik, L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **34**, 289 (1986).
26. E. Bojarska-Olejnik, L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 911 (1986).
27. M. H. Palmer, D. Christen, *J. Mol. Struct.*, **705**, 177 (2004).
28. W. P. Ozimiński, J. Cz. Dobrowolski, A. P. Mazurek, *THEOCHEM*, **680**, 107 (2004).
29. O. A. Ивашкевич, Вадим Э. Матулис, П. Н. Гапоник, Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова, *XTC*, 1816 (2008).
30. Vadim E. Matulis, O. A. Ivashkevich, P. N. Gaponik, P. D. Elkind, G. T. Sukhanov, A. B. Bazyleva, Dz. H. Zaitsau, *THEOCHEM*, **854**, 18 (2008).
31. D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard, J. F. Messerly, S. S. Todd, D. R. Douslin, J. P. McCullough, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2263 (1967).
32. J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, Thermodynamic Research Center, College Station, TX, 1994, 1.
33. E. J. Prosen, R. Gilmont, F. D. Rossini, *J. Res. NBS*, **34**, 65 (1945).
34. E. J. Prosen, F. D. Rossini, *J. Res. NBS*, **35**, 263 (1945).
35. M. W. Chase, Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4 Ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, vol. 9.
36. Y. K. Knobel, E. A. Miroshnichenko, Y. A. Lebedev, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 425 (1971).
37. J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, New York, 1986.
38. W. D. Good, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 28 (1972).
39. А. А. Козыро, В. В. Смирский, А. П. Красулин, В. М. Севрук, Г. Я. Кабо, М. Л. Френкель, П. Н. Гапоник, Ю. В. Григорьев, *Журн. физ. химии*, **64**, 656 (1990).
40. M. Frenkel, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit, G. J. Kabo, G. N. Roganov, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Thermodynamics Research Center, College Station, TX, 1994.
41. D. W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 843 (1971).
42. P. J. Garrat, *Aromaticity*, Wiley, New York, 1986.
43. V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, 1994.
44. A. R. Katritzky, K. Jug, D. C. Oniciu, *Chem. Rev.*, **101**, 1421 (2001).
45. P. V. R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 209 (1996).

46. K. B. Wiberg, in: *Pauling's Legacy: Modern Modelling of the Chemical Bond*, Z. B. Maszic, W. J. Orville-Thomas (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1999, p. 519.
47. T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Haefelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, **56**, 1783 (2000).
48. G. P. Bean, *J. Org. Chem.*, **63**, 2497 (1998).
49. T. M. Krygowski, M. Cyranski, *Tetrahedron*, **52**, 1713 (1996).
50. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985.
51. C. W. Bird, *Tetrahedron*, **41**, 1405 (1985).
52. C. W. Bird, *Tetrahedron*, **52**, 9945 (1996).
53. A. N. Chermahini, H. A. Dabbagh, A. Teimouri, *THEOCHEM*, **822**, 33 (2007).
54. N. Sadlej-Sosnowska, *J. Org. Chem.*, **66**, 8737 (2001).
55. R. E. Trifonov, I. Alkorta, V. A. Ostrovskii, J. Elguero, *THEOCHEM*, **668**, 123 (2004).
56. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
57. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
58. P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, A. S. Lyakhov, Vadim E. Matulis, O. A. Ivashkevich, M. Quesada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta.*, **358**, 2549 (2005).
59. P. N. Gaponik, M. M. Degtyarik, A. S. Lyakhov, Vadim E. Matulis, O. A. Ivashkevich, M. Quesada, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta.*, **358**, 3949 (2005).
60. Vadim E. Matulis, A. S. Lyakhov, P. N. Gaponik, S. A. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *J. Mol. Struct.*, **649**, 309 (2003).
61. F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.*, **48**, 369 (2002).
62. О. А. Ивашкевич, П. Н. Гапоник, Вит. Э. Матулис, Вад. Э. Матулис, *ЖОХ*, **73**, 296 (2003).
63. M. W. Wong, R. Leung-Toung, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2465 (1993).
64. A. P. Mazurek, N. Sadlej-Sosnowska, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 212 (2000).
65. Вад. Э. Матулис, Дис. канд. хим. наук, Минск, 2005.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета,
Минск 220030, Беларусь
e-mail: fhr@bsu.by

Поступило 07.05.2008

^aИнститут проблем химико-энергетических
технологий СО РАН, Бийск 659322, Россия
e-mail: admin@ipcet.ru