

## О влиянии слабых межмолекулярных взаимодействий на плотность молекулярных кристаллов в тринитроалкильных производных 1,3,5-триазина

Кирилл Ю. Супоницкий<sup>1\*</sup>, Алексей А. Анисимов<sup>1</sup>, Иван В. Ананьев<sup>1,2</sup>, Александр А. Лашаков<sup>1</sup>, Светлана В. Осинцева<sup>1</sup>, Владимир А. Заломленков<sup>3</sup>, Александр А. Гидаспов<sup>3</sup>

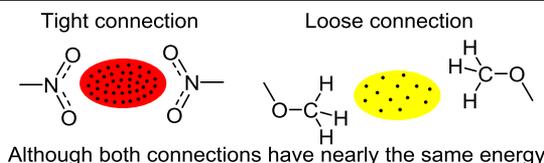
<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия; e-mail: kirshik@yahoo.com

<sup>2</sup> Российский университет экономики им. Г. В. Плеханова, Стремянной пер., 36, Москва 117997, Россия; e-mail: i.ananyev@gmail.com

<sup>3</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара 443100, Россия; e-mail: knil@sstu.smr.ru

Поступило 7.12.2020

Принято 11.12.2020



Хорошо известно, что наиболее плотные органические кристаллы, молекулы которых состоят из атомов С, Н, N, О и F, образованы полинитросоединениями, которые не участвуют и не могут участвовать в сильных межмолекулярных взаимодействиях. В то же самое время множество "обычных" органических кристаллов также стабилизированы слабыми межмолекулярными контактами, такими как С–Н···O(N), O(N)···π, Н···Н и т. д. Однако плотность таких кристаллов значительно ниже. В данной работе синтезированы и охарактеризованы производные 1,3,5-триазина, содержащие как тринитрометильную и/или тринитроэтоксильную, так и изопропоксигруппы. Методами рентгеноструктурного анализа и квантовой химии показано, что кристаллические структуры полученных производных 1,3,5-триазина стабилизированы только слабыми взаимодействиями, такими как NO<sub>2</sub>···NO<sub>2</sub>, O···π, С–Н···O, С–Н···N, Н···Н. Проведена оценка влияния различных типов слабых межмолекулярных контактов на плотность кристаллов. Показано, что между энергией контакта и уменьшением объема системы при образовании такого контакта и выигрышем в плотности нет строгой корреляции. Продемонстрирована эффективность исследования кристаллической упаковки недавно предложенным методом, основанным на анализе критерия Δ<sub>ОЕД</sub>, описывающего увеличение плотности молекулы и ее фрагментов при образовании кристалла из изолированных молекул.

**Ключевые слова:** 1,3,5-триазины, квантовая химия, кристаллическая упаковка, рентгеноструктурный анализ, энергетика межмолекулярных взаимодействий.

Производные 1,3,5-триазина находят применение в качестве биологически активных соединений, дендримеров, термостойких полимеров, энергоемких материалов.<sup>1</sup> Анализ литературы показал, что производные 1,3,5-триазинов способны образовывать достаточно плотные кристаллические упаковки как при наличии относительно прочных водородных связей (например, циануровая кислота),<sup>2</sup> так и при их отсутствии. Последняя ситуация реализуется при наличии заместителей, содержащих нитрогруппу.<sup>3</sup> Следует отметить, что 1,3,5-триазины, содержащие эксплозофорные группы (NO<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, NHNO<sub>2</sub> и др.), рассматриваются в качестве компонентов взрывчатых веществ, ракетных топлив и порохов,<sup>4</sup> для которых плотность имеет очень важное значение.<sup>5</sup>

Анализ Кембриджского банка структурных данных<sup>6</sup> показывает, что кристаллы с высокой плотностью свойственны соединениям, содержащим такие группы, как NO<sub>2</sub>, NNO<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, CN, F.<sup>7</sup> С другой стороны, наличие алкильных или алкоксильных групп не способствует образованию плотных упаковок,<sup>7d,8</sup> что обычно объясняют двумя причинами: во-первых, такие фрагменты состоят из "легких" атомов углерода, и в особенности, водорода, а во-вторых, межмолекулярное взаимодействие осуществляется в основном слабыми контактами С–Н···O(N) и С–Н···Н–С.<sup>8,9</sup> Взаимодействия между нитрогруппами также весьма слабые,<sup>10</sup> однако наиболее плотные органические кристаллы (включающие атомы С, Н, N, О и F) образованы именно полинитро-

соединениями.<sup>11</sup> Более того, относительно прочные водородные связи не являются предпочтительными взаимодействиями для образования плотных упаковок.<sup>3b,12</sup>

Из сказанного выше с очевидностью следует, что не все слабые взаимодействия приводят к формированию кристаллических структур с высокой плотностью. В настоящей работе предпринята попытка выяснить различия между слабыми межмолекулярными взаимодействиями алкильных и нитросодержащих фрагментов и проведен сравнительный анализ кристаллических упаковок 1,3,5-триазинов, содержащих как полинитроалкильные заместители, так и алкоксильные группы.

Анализ кристаллических упаковок проводили с использованием геометрического<sup>13</sup> и энергетического<sup>14</sup> подходов, а также подхода, основанного на анализе изменений молекулярных объемов и плотностей (критерий  $\Delta_{\text{OED}}$ ) при переходе молекулы из изолированного состояния в кристалл.<sup>15</sup> В рамках энергетического подхода проводили расчеты димерных ассоциатов, содержащих центральную молекулу и каждую из молекул ближайшего окружения. Межатомные расстояния и углы связей такого изолированного димера получают непосредственно из рентгеноструктурного анализа кристаллической упаковки. В качестве критерия для выбора ближайшего соседа использовали значение, равное  $r_{\text{vdw}}(1) + r_{\text{vdw}}(2) + 0.5 \text{ \AA}$ , где  $r_{\text{vdw}}$  – вандерваальсов радиус атома.<sup>12a</sup> Если расстояние между какой-либо парой атомов двух соседних молекул меньше этого значения, то молекулы рассматриваются как ближайшие соседи. Энергия взаимодействия центральной молекулы с соседом (энергия парного взаимодействия) рассчитывается по общеизвестной формуле  $E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$ , где  $E_{\text{AB}}$  – энергия димера, а  $E_{\text{A}}$  и  $E_{\text{B}}$  – энергии составляющих димер молекул. В случае одной симметрично независимой молекулы в кристалле –  $E_{\text{A}} = E_{\text{B}}$ .

Подход, основанный на анализе критерия  $\Delta_{\text{OED}}$ , рассматривает степень уменьшения объема изолированной молекулы при образовании кристалла за счет межмолекулярных взаимодействий, которые, в свою очередь, формируются посредством перекрывания молекулярных электронных плотностей, что и приводит к уменьшению объема молекулы и, как следствие, к увеличению ее плотности. Таким образом, критерий  $\Delta_{\text{OED}}$ , определенный как разность между плотностью молекулы в кристалле ( $d_{\text{crist}}$ ) и плотностью изолированной молекулы ( $d_{\text{mol}}$ ),

$$\Delta_{\text{OED}} = d_{\text{crist}} - d_{\text{mol}}, \quad (1)$$

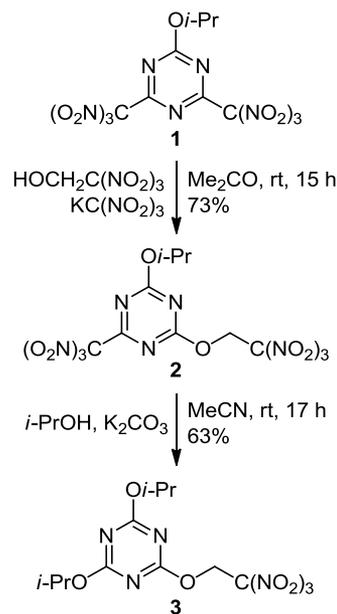
является мерой эффективности кристаллической упаковки (мерой уплотнения молекулы при встраивании ее в кристалл из изолированного состояния). Одновременный анализ значений  $d_{\text{mol}}$  и  $\Delta_{\text{OED}}$  позволяет разделить вклады в плотность кристалла на две составляющие: (i) вклад самой молекулы и (ii) вклад, связанный с тем, как молекулы упаковываются. Важным является и тот факт, что значения  $d_{\text{mol}}$  и  $\Delta_{\text{OED}}$  могут быть рассчитаны не только для молекулы в

целом, но и для любого фрагмента молекулы, что позволяет анализировать вклад в плотность отдельных функциональных групп (более детальное описание подхода дано в файле сопроводительных материалов).

Все квантово-химические расчеты проводили в приближении M052X/6-311G(df,pd), успешно применяемом для исследования полинитросоединений,<sup>16</sup> с использованием программы GAUSSIAN.<sup>17</sup> Рассчитанное распределение электронной плотности анализировали в рамках топологической теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах"<sup>18</sup> с использованием программы AIMALL.<sup>19</sup>

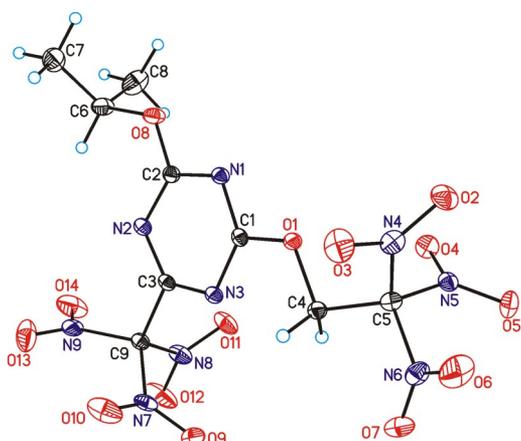
Синтез необходимых соединений был осуществлен в соответствии с ранее разработанным протоколом для получения аналогичных производных 1,3,5-триазина.<sup>3b,20</sup> Схема 1 демонстрирует подход, использованный для получения целевых производных 1,3,5-триазина исходя из 2-изопропокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (1). Продукты 6-изопропокси-4-тринитрометил-2-(2,2,2-тринитроэтокси)-1,3,5-триазин (2) и 4,6-(диизопропокси)-2-(2,2,2-тринитроэтокси)-1,3,5-триазин (3) отличаются одним заместителем; тринитрометильная группа соединения 2 в соединении 3 заменяется изопропилокси-группой.

Схема 1



Соединения 2 и 3 были охарактеризованы стандартными методами, а их строение однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа. Общий вид молекул представлен на рис. 1 и 2.

Независимая часть элементарной ячейки соединения 2 содержит две молекулы, которые лишь слегка различаются разворотом изопропильной группы (табл. 1). В кристалле соединения 3 содержится одна симметрически независимая молекула. Строение тринитроэтоксигруппы в соединениях 2 и 3 одинаково, о чем свидетельствуют близкие значения торсионных углов O–C–N и C–C–N–O (табл. 1), однако ориентация



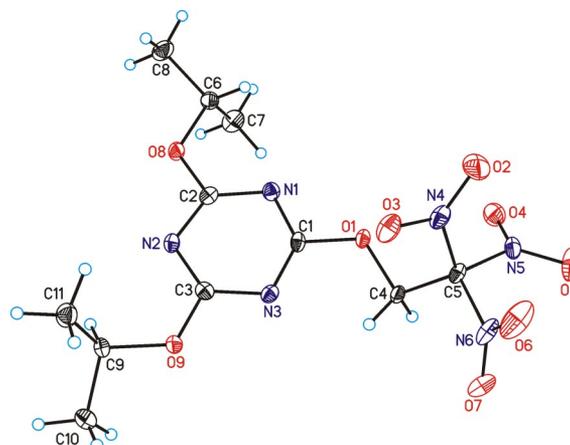
**Рисунок 1.** Общий вид молекулы соединения **2** (показана первая независимая молекула А) в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

этой группы относительно триазинового цикла различна (угол C(1)–O(1)–C(4)–C(5) в табл. 1). Группы *i*-PrO в соединениях **2** и **3** расположены в плоскости цикла (углы N–C–O–C близки к 0 и 180°). В соединении **2** эта группа повернута от тринитроэтоксигруппы к тринитрометильной группе. В соединении **3** одна из групп *i*-PrO развернута от тринитроэтоксизаместителя, а другая – к тринитроэтоксизаместителю. Проведенные квантово-химические расчеты изолированных молекул показывают, что между заместителями не наблюдается внутримолекулярных аттрактивных нековалентных взаимодействий, следовательно ориентация заместителей в значительной мере определяется эффектами кристаллической упаковки.

Плотности кристаллов соединений **2** и **3** (при температуре 100К) различаются значительно (1.712 и 1.471 г/см<sup>3</sup> соответственно). В пересчете на комнатную температуру<sup>3b,7d</sup> эти плотности равны 1.654 и 1.412 г/см<sup>3</sup> соответственно, и эти значения использовали для

**Таблица 1.** Основные торсионные углы (град.), определяющие конформацию молекул соединений **2** и **3**

Торсионный угол	Соединение <b>2</b>		Соединение <b>3</b>
	молекула А	молекула А'	
N(1)–C(1)–O(1)–C(4)	–179.76(2)	–175.4(2)	–174.84(10)
C(1)–O(1)–C(4)–C(5)	166.5(2)	160.2(2)	–137.88(10)
O(1)–C(4)–C(5)–N(4)	46.8(2)	45.2(2)	41.39(13)
O(1)–C(4)–C(5)–N(5)	–75.4(2)	–7.4(2)	–79.61(12)
O(1)–C(4)–C(5)–N(6)	165.4(2)	163.6(2)	160.03(9)
C(4)–C(5)–N(4)–O(2)	–135.3(2)	–138.1(2)	–131.18(13)
C(4)–C(5)–N(5)–O(3)	–146.4(2)	–142.2(2)	–137.72(12)
C(4)–C(5)–N(6)–O(4)	–143.9(2)	–145.5(2)	–147.28(12)
N(2)–C(2)–O(8)–C(6)	2.1(3)	–1.1(3)	–177.75(10)
C(2)–O(8)–C(6)–C(7)	125.5(2)	151.4(2)	80.16(14)
C(2)–O(8)–C(6)–C(8)	–112.8(2)	–87.6(2)	–158.06(11)
N(3)–C(3)–C(9)–N(7)	27.8(2)	34.2(2)	–
N(3)–C(3)–C(9)–N(8)	–88.7(2)	–82.7(2)	–
N(3)–C(3)–C(9)–N(9)	153.6(2)	159.3(2)	–
N(3)–C(3)–O(9)–C(9)	–	–	179.70(10)
C(3)–O(9)–C(9)–C(10)	–	–	154.54(12)
C(3)–O(9)–C(9)–C(11)	–	–	–82.94(14)

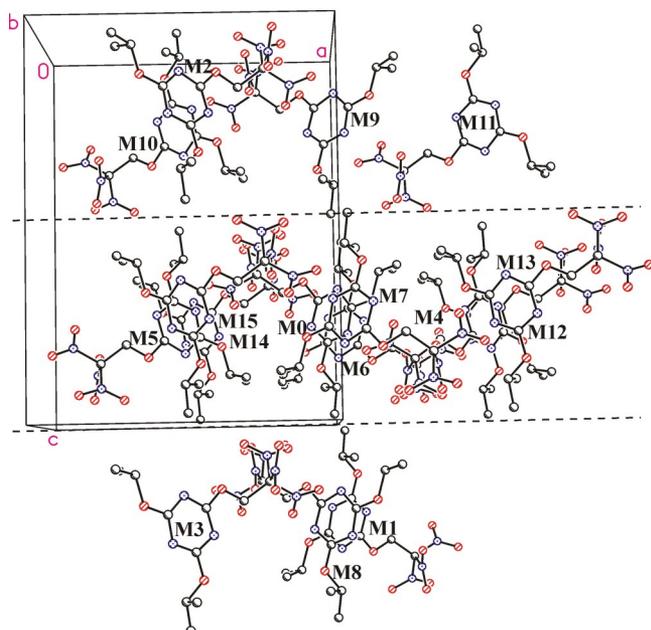


**Рисунок 2.** Общий вид молекулы соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

оценки взрывчатых характеристик по описанной методике.<sup>21</sup> Для сравнения использовали тринитротолуол (ТНТ, плотность при комнатной температуре равна 1.64 г/см<sup>3</sup>). Триазин **2** является энергоемким соединением (скорость детонации *D* 7650 м/с; давление детонации *P*<sub>сд</sub> 23 ГПа), более мощным, чем ТНТ (*D* 6970 м/с; *P*<sub>сд</sub> 19 ГПа), тогда как соединение **3** (*D* 5880 м/с; *P*<sub>сд</sub> 12 ГПа) заметно уступает ТНТ и соединению **2** по этим показателям.

Для объяснения различий в плотности (и, как следствие, в свойствах) мы провели анализ кристаллических упаковок соединений **2** и **3** с использованием описанной выше методологии. Короткие контакты и энергии парных межмолекулярных взаимодействий в кристалле представлены в табл. 1S–3S (см. сопроводительные материалы). Как и следовало ожидать, наибольший вклад в энергию кристалла соединения **3** вносят слабые водородные связи C–H···O и C–H···N (табл. 1S, №№ 6, 7), а также контакты между неподеленными парами атомов кислорода нитрогрупп и π-системой триазинового цикла (табл. 1S, №№ 4, 5, 14, 15). Все остальные взаимодействия – ван-дерваальсовы, в том числе образованные контактами H···H. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **3** представлен на рис. 3. Контакты C–H···O и C–H···N объединяют молекулы в колонки, параллельные оси *b*, которые за счет взаимодействий O···π связываются в слои, параллельные плоскости *ab*. Энергия, стабилизирующая молекулу внутри слоя (табл. 1S, №№ 4–7, 12–15), составляет –37.0 ккал/моль, в то время как энергия взаимодействия между слоями (табл. 1S, №№ 1–3, 8–11) равна лишь –7.1 ккал/моль.

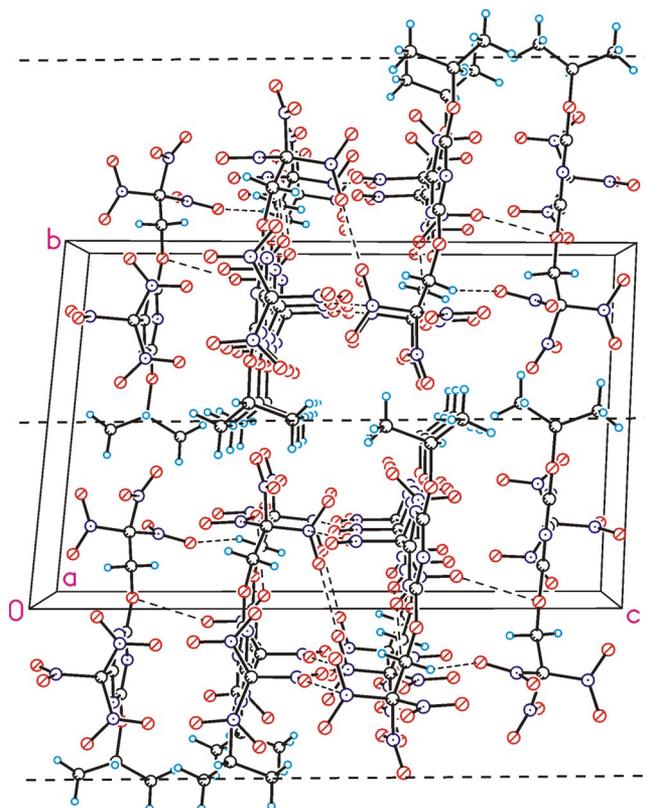
В отличие от соединения **3**, энергия стабилизации кристаллической структуры соединения **2** существенно выше (55.1 и 53.4 ккал/моль для первой (А) и второй (А') независимой молекулы соответственно, в то время как для соединения **3** она равна 44.1 ккал/моль, табл. 1S–3S). Несколько большей оказывается и доля межмолекулярных взаимодействий, в стабилизацию которых вносят вклад специфические контакты, а не только ван-дерваальсовы взаимодействия (6 из 15 для соеди-



**Рисунок 3.** Фрагмент кристаллической упаковки соединения **3**. Ближайшее окружение центральной молекулы, обозначенной как **M0**. Номера молекул окружения (**M1–M15**) соответствуют номерам строк в табл. 1S. Границы слоев показаны пунктирами.

нения **3**, и 6 из 13 для соединения **2**). По табл. 2S, 3S видно, что основную роль в стабилизации кристаллической упаковки соединения **2** играют нитрогруппы, вклад которых составляет около половины всей энергии кристалла (табл. 1S, №№ 5–7; табл. 2S, №№ 5–8). При этом роль контактов C–H...O заметно ниже: только одна молекулярная пара стабилизируется этим типом взаимодействия (табл. 1S, 2S, № 10). Как и в соединении **3**, кристаллическая структура соединения **2** имеет слоистое строение (рис. 4).

Внутри слоя молекулы связаны взаимодействиями NO<sub>2</sub>...NO<sub>2</sub>, O...π и слабыми контактами C–H...O (табл. 2S, 3S, №№ 5–8, 10, 13), что в сумме дает (усредняя по обеим независимым молекулам) 45.4 ккал/моль. Взаимодействие между слоями осуществляется лишь вандер-



**Рисунок 4.** Фрагмент кристаллической упаковки соединения **2**. Границы слоев показаны толстыми пунктирами.

ваальсовыми контактами (табл. 2S, 3S, №№ 1–4, 9, 11, 12), а суммарная энергия равна 4.4 ккал/моль.

В целом результаты анализа в рамках геометрического и энергетического подходов указывают на соединение **2** как более плотное.

Однако ряд интересных и важных деталей, не учитываемых в двух вышеупомянутых подходах, может быть получен на основе анализа молекулярных плотностей ( $d_{mol}$ ) и критерия  $\Delta_{OED}$  (табл. 2, 3). Как указано во введении, одна из причин большей плотности полинитросоединений, по сравнению с "обыч-

**Таблица 2.** Рассчитанные объемы, плотности и значения критерия  $\Delta_{OED}$  для фрагментов молекул А и А' соединения **2**

Молекулярный фрагмент	Изолированная молекула		Молекула А в кристалле		Молекула А' в кристалле		$\Delta_{OED}$ , г/см <sup>3</sup>	
	Объем, Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем, Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем, Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Молекула А	Молекула А'
Триазиновый цикл	71.379	1.816	63.233	2.050	62.739	2.066	0.234	0.250
OCH <sub>2</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	180.103	1.660	161.653	1.850	162.250	1.843	0.189	0.183
C(5)(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	143.367	1.738	125.115	1.991	124.934	1.994	0.254	0.256
N(4)O(2)O(3)	45.763	1.670	41.839	1.826	40.284	1.897	0.157	0.227
N(5)O(4)O(5)	46.036	1.660	36.844	2.074	36.565	2.090	0.414	0.430
N(6)O(6)O(7)	46.516	1.643	40.443	1.889	42.078	1.816	0.247	0.173
<i>i</i> -PrO	111.711	0.879	103.700	0.946	103.181	0.951	0.068	0.073
C(7)H <sub>3</sub>	40.796	0.612	36.456	0.685	35.304	0.707	0.073	0.095
C(8)H <sub>3</sub>	39.593	0.631	39.832	0.627	40.367	0.619	-0.004	-0.012
C(9)(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	142.756	1.745	124.776	1.997	127.018	1.962	0.251	0.216
N(7)O(9)O(10)	45.883	1.665	40.385	1.892	38.459	1.987	0.227	0.321
N(8)O(11)O(12)	45.875	1.665	39.105	1.954	40.316	1.895	0.288	0.230
N(9)O(13)O(14)	45.666	1.673	37.195	2.054	38.026	2.009	0.381	0.336

**Таблица 3.** Рассчитанные объемы, плотности и значения критерия  $\Delta_{\text{OED}}$  для фрагментов молекулы соединения **3**

Молекулярный фрагмент	Изолированная молекула		Молекула в кристалле		$\Delta_{\text{OED}}$ , г/см <sup>3</sup>
	Объем, Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем, Å <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
Триазиновый цикл	74.032	1.751	62.944	2.059	0.308
OCH <sub>2</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	180.125	1.660	158.480	1.887	0.227
C(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	143.359	1.738	125.177	1.990	0.252
N(4)O(2)O(3)	45.741	1.670	38.064	2.007	0.337
N(5)O(4)O(5)	46.028	1.660	40.200	1.901	0.241
N(6)O(6)O(7)	46.528	1.642	40.923	1.867	0.225
<i>i</i> -PrO(8)	112.427	0.873	102.442	0.958	0.085
C(7)H <sub>3</sub>	40.194	0.621	37.187	0.672	0.051
C(8)H <sub>3</sub>	41.114	0.607	36.285	0.688	0.081
<i>i</i> -PrO(9)	112.497	0.872	101.930	0.963	0.091
C(10)H <sub>3</sub>	41.121	0.607	41.202	0.606	-0.001
C(11)H <sub>3</sub>	40.224	0.621	34.427	0.725	0.104

ними" органическими соединениями (с высокой долей атомов С и Н), связана с разницей в весе самих изолированных молекул. Это подтверждается и данными, приведенными в табл. 2 и 3. В частности, объемы метильной и нитрогруппы близки, однако масса последней значительно выше, что и сказывается на ее существенно большей плотности. Но это не единственная причина. При переходе молекулы в кристалл ее объем и, соответственно, объемы молекулярных фрагментов уменьшаются в результате межмолекулярных взаимодействий. Например, нитрогруппа в соединении **3** теряет в среднем 6.37 Å<sup>3</sup>, в то время как метильная – 3.39 Å<sup>3</sup>, то есть несколько меньше. Аналогично для соединения **2** имеем  $\Delta V_{\text{NO}_2}$ (среднее) = 6.66 Å<sup>3</sup>,  $\Delta V_{\text{Me}}$ (среднее) = 2.21 Å<sup>3</sup>. Однако, если перейти к более универсальным единицам плотности (г/см<sup>3</sup>), то есть критерию  $\Delta_{\text{OED}}$ , то оказывается, что, поскольку нитрогруппа существенно более "тяжелая", разница в значении  $\Delta_{\text{OED}}$  становится весьма заметной (усредненное значение по трем группам NO<sub>2</sub> соединения **3** составляет 0.270 г/см<sup>3</sup>; усредненное значение по четырем метильным группам соединения **3** составляет всего лишь 0.059 г/см<sup>3</sup>; для соединения **2** эти усредненные значения равны 0.286 и 0.038 г/см<sup>3</sup> соответственно).

В соответствии с определением, данным в методологическом разделе, уравнение (1) может быть переписано как

$$d_{\text{cryst}} = d_{\text{mol}} + \Delta_{\text{OED}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно разложить на вклады отдельных молекулярных фрагментов в виде

$$d_{\text{cryst}} = (1/V_{\text{mol}})\sum_i V_{\text{mol}}^i d_{\text{mol}}^i + (1/V_{\text{cryst}})\sum_i V_{\text{cryst}}^i \Delta_{\text{OED}}^i. \quad (3)$$

Здесь  $V_{\text{mol}}$  и  $V_{\text{mol}}^i$  – объем изолированной молекулы и объем *i*-го молекулярного фрагмента соответственно;  $V_{\text{cryst}}$  и  $V_{\text{cryst}}^i$  – объем молекулы в кристалле и объем *i*-го молекулярного фрагмента в кристалле соответственно;  $d_{\text{mol}}^i$  и  $\Delta_{\text{OED}}^i$  – плотности *i*-го молекулярного фрагмента

в изолированной молекуле и степень уплотнения *i*-го молекулярного фрагмента соответственно. Очевидно, что

$$(1/V_{\text{mol}})\sum_i V_{\text{mol}}^i = 1 \text{ и } (1/V_{\text{cryst}})\sum_i V_{\text{cryst}}^i = 1. \quad (4)$$

Следует отметить, что произведение  $V^i d^i$  является, очевидно, массой ( $m^i$ ) молекулярного фрагмента. Однако мы полагаем, что уравнение (3), записанное в данной форме, более удобно для дальнейшего изложения, поскольку отношения  $V_{\text{mol}}^i/V_{\text{mol}}$  (или  $V_{\text{cryst}}^i/V_{\text{cryst}}$ ) можно рассматривать как весовые множители соответствующего (*i*-го) молекулярного фрагмента, вносящего свой вклад в общую плотность.

Представляя значения плотности соединений **2** и **3** в виде совокупности вкладов триазинового, изопропилоксильного, тринитрометильного и тринитроэтоксильного фрагментов, уравнение (3) можно записать для соединения **2** (используя усредненные значения для первой (А) и второй (А') симметрично независимых молекул) как

$$\begin{aligned} d_{\text{cryst}} = & [0.141 \times 1.816 + (0.139 \times 0.234 + 0.137 \times 0.250)/2]^{\text{триазин}} + \\ & + [0.356 \times 1.660 + (0.356 \times 0.189 + 0.356 \times 0.182)/2]^{\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3} + \\ & + [0.220 \times 0.879 + (0.229 \times 0.068 + 0.226 \times 0.073)/2]^{\text{i-PrO}} + \\ & + [0.282 \times 1.745 + (0.275 \times 0.251 + 0.279 \times 0.216)/2]^{\text{C}(\text{NO}_2)_3} = \\ & = 0.289 + 0.556 + 0.209 + 0.657 = 1.711 \text{ г/см}^3 \quad (5) \end{aligned}$$

и для соединения **3** как

$$\begin{aligned} d_{\text{cryst}} = & [0.154 \times 1.751 + 0.147 \times 0.308]^{\text{триазин}} + \\ & + [0.375 \times 1.660 + 0.372 \times 0.227]^{\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3} + \\ & + [0.234 \times 0.873 + 0.240 \times 0.085]^{\text{i-PrO(8)}} + \\ & + [0.234 \times 0.872 + 0.239 \times 0.091]^{\text{i-PrO(9)}} = \\ & = 0.314 + 0.706 + 0.224 + 0.225 = 1.469 \text{ г/см}^3 \quad (6) \end{aligned}$$

Очевидно, что весовой множитель фрагмента пропорционален занимаемому им объему. Очевидно также, что в плотность изолированных молекул доминирующий вклад вносят нитрогруппы (первые члены в квадратных скобках).

Однако и уплотнение молекул при образовании кристалла (критерий  $\Delta_{\text{OED}}$ , второй член в квадратных скобках) в большей степени определяется вкладом именно полинитросодержащих фрагментов, несмотря на тот факт, что все (а не только с участием нитрогрупп) межмолекулярные взаимодействия слабые. Это означает, что нитрогруппа имеет двойное преимущество перед алкоксильным фрагментом: она не только "тяжелее" сама по себе, но и уплотняется намного лучше.

Из уравнений (5) и (6) и табл. 2 и 3 также следует, что 1,3,5-триазиновый цикл является весьма полезным строительным блоком с точки зрения достижения высокой плотности кристалла. Он наиболее "тяжелый" и при этом значение его  $\Delta_{\text{OED}}$  максимально (рассматривая усредненное по обоим соединениям значение). Однако, вследствие объемных заместителей, весовой множитель и, как следствие, общий вклад триазинового цикла в плотность кристалла не высок.

Еще одна полезная информация может быть получена из сравнения ролей тринитрометильной и тринитроэтоксильной групп. Последняя несколько менее

плотная из-за наличия метиленового мостика. При этом, благодаря присутствию фрагмента  $\text{OCH}_2$ , она должна быть более лабильной, и можно ожидать, что тринитрометильный фрагмент этой группы будет уплотняться более эффективно, чем тот, который непосредственно связан с триазиновым циклом. Действительно, соответствующие значения критерия  $\Delta_{\text{OED}}$  для этой группы, равные 0.255 и 0.233 г/см<sup>3</sup> (табл. 2), подтверждают это предположение. Однако из-за наличия фрагмента  $\text{OCH}_2$  тринитроэтоксигруппа в целом уплотняется значительно хуже: 0.186 и 0.227 г/см<sup>3</sup> для соединений **2** и **3** соответственно. Как результат, тринитроэтоксильная группа несколько уступает тринитрометильной группе, как по плотности самой группы, так и по степени уплотнения ( $\Delta_{\text{OED}}$ ).

Таким образом, на основе данных РСА и квантовой химии проведен сравнительный анализ влияния тринитрометильного, тринитроэтоксильного и изопророксильного заместителей при 1,3,5-триазиновом цикле на плотность кристаллической упаковки.

Как и в большинстве высокоплотных полинитросоединений, в изученных триазинах не наблюдается прочных межмолекулярных взаимодействий. Были зафиксированы контакты  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{N})$ , в которые вовлечены изопророксигруппы (в большей степени), триазиновый цикл и нитрогруппа (в меньшей степени), контакты  $\text{O}\cdots\text{O}$  между нитрогруппами и триазиновым циклом, взаимодействия  $\text{NO}_2\cdots\text{NO}_2$ , а также вандерваальсовы взаимодействия, в которых участвуют все фрагменты. Эти различные типы контактов проанализированы на основе значений  $d_{\text{mol}}$  и  $\Delta_{\text{OED}}$ , что позволило провести сравнение влияния различных строительных блоков молекул на значение плотности, что удобно представить в виде простой (на качественном уровне) табл. 4.

Несмотря на общую черту нитрогрупп и углеводородных фрагментов, связанную со слабой направленностью слабых контактов (что является одним из необходимых условий образования плотных молекулярных кристаллов), их вклад в плотность соединения различается значительно. Это связано не только с различием собственных масс этих фрагментов, но и с различием в изменении их плотностей при образовании кристалла. Кажущийся на первый взгляд противоречивым факт, что слабые взаимодействия в одних случаях могут приводить, а в других не приводить к образованию плотных упаковок оказывается закономерным. Хотя уменьшение объемов функциональных групп (например,  $\text{CH}_3$  и  $\text{NO}_2$ ) может оказаться соиз-

меримым, однако увеличение плотности может весьма значительно различаться.

Мы полагаем, что полученные результаты могут быть использованы при конструировании высокоэнергетических материалов, свойства которых во многом определяются плотностью кристаллов, и представляют собой основу эффективного механизма сравнительного анализа влияния различных функциональных групп на плотность кристалла.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе Bruker ALPHA в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM-300 (300, 75 и 51 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$  при 299К. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приведены относительно ТМС,  $^{14}\text{N}$  – относительно  $\text{MeNO}_2$ . Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer Series II 2400. Температуры плавления определены по Кофлеру на столике Voetius (скорость нагрева 4°C/мин) и не исправлены. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silicagel 60 F<sub>254</sub>.

Исходный 2-изопророкси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (**1**) получен по литературной методике.<sup>20b,c</sup>

**2-Изопророкси-4-тринитрометил-6-(2,2,2-тринитроэтоксид)-1,3,5-триазин (2)**. Смесь 7.240 г (39.98 ммоль) тринитроэтанола, 4.370 г (9.99 ммоль) соединения **1**, 1.890 г (9.99 ммоль) калиевой соли нитроформа в 30 мл абсолютного сухого  $\text{Me}_2\text{CO}$  перемешивают при комнатной температуре в течение 15 ч (контроль методом ТСХ). Реакционную смесь разбавляют 50 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , фильтруют, а фильтрат концентрируют до объема 30 мл. Остаток разбавляют 70 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и нейтрализуют до pH 7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают  $\text{H}_2\text{O}$  (4 × 20 мл) и высушивают на воздухе. Перекристаллизовывают из *i*-PrOH. Выход 3.620 г (73%), белые кристаллы, т. пл. 104–105°C (т. пл. 104–105°C<sup>3b</sup>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 1.47 (6H, д, *J* = 6.0, 2CH<sub>3</sub>); 5.37 (1H, уш. с, OCH); 5.73 (2H, с, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 21.3 (2CH<sub>3</sub>); 64.5 (OCH<sub>2</sub>); 76.9 (OCH); 122.1 (уш. с, 2C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 164.7 (C-4); 170.7 (C-2); 171.4 (C-6). Данные спектров ЯМР находятся в полном соответствии с ранее опубликованными.<sup>3b</sup> Найдено, %: C 23.20; H 1.97; N 26.92.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_{14}$ . Вычислено, %: C 23.14; H 1.94; N 26.98.

**2,4-Ди(изопророкси)-6-(2,2,2-тринитроэтоксид)-1,3,5-триазин (3)**. К раствору 2.340 г (5.01 ммоль) соединения **2** в 15 мл MeCN при комнатной температуре добавляют 3.800 мл (51.00 ммоль) *i*-PrOH и при постоянном перемешивании порциями в течение 5 ч присыпают 0.970 г (7.02 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Реакционную смесь перемешивают в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего осадок (соли) отфильтровывают, промывают свежим MeCN. Маточный раствор и промывной MeCN отгоняют при пониженном давлении. К оставшемуся вязкому маслу добавляют 50 мл дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  и перемешивают в течение 1 ч до получения мелкодисперсной суспензии. Осадок отфильт-

**Таблица 4.** Качественный анализ вкладов молекулярных фрагментов исследованных триазинов **2** и **3** в плотность кристалла

Фрагмент	$d_{\text{mol}}$	$\Delta_{\text{OED}}$
Триазиновый цикл	Самый высокий	Самый высокий
$\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Высокий	Высокий
$\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	Высокий (но меньше $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ )	Высокий (но меньше $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ )
<i>i</i> -PrO	Невысокий	Невысокий

рывают, промывают холодной H<sub>2</sub>O (2 × 10 мл) и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из *i*-PrOH. Выход 1.190 г (63%), белые кристаллы, т. пл. 121–122°C. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2991, 2966, 2941, 2899, 1601, 1591, 1549, 1500, 1454, 1441, 1400, 1319, 1304, 1182, 1136, 1304, 1095, 1080, 906, 856, 818, 806, 785, 733. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.42 (12H, д, *J* = 6.2, 4CH<sub>3</sub>); 5.37 (2H, секстет, *J* = 6.2, 2OCH); 5.67 (2H, с, 2OCH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 21.6 (4CH<sub>3</sub>); 64.1 (OCH<sub>2</sub>); 74.6 (2OCH); 122.7 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 171.5, 172.7 (С триазин). Спектр ЯМР <sup>15</sup>N, δ, м. д.: -27.69 (NO<sub>2</sub>); -177.6 (триазин); -180.67 (триазин). Найдено, %: С 35.17; Н 4.38. С<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>. Вычислено, %: С 35.11; Н 4.29.

**Рентгеноструктурный анализ соединений 2 и 3** проведен на дифрактометре APEX II CCD (λ(МоКа) 0.71073 Å, графитовый монохроматор, ω-сканирование) при 100К. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по  $F^2_{\text{hkl}}$ . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в рамках модели "наездник". Для расшифровки и уточнения структур использована программа SHELXTL.<sup>22</sup> Кристаллы соединения **2** (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>9</sub>O<sub>14</sub>) триклинные, пространственная группа  $P\bar{1}$ ; *a* 7.7128(6), *b* 12.7283(10), *c* 19.2083(15) Å; α 85.796(2), β 87.538(2), γ 74.6650(10)°; *V* 1813.1(2) Å<sup>3</sup>; *Z* 4; *M* 467.25; *d*<sub>cryst</sub> 1.712 г/см<sup>3</sup>. *wR*<sub>2</sub> 0.0939 рассчитан по  $F^2_{\text{hkl}}$  для всех 7845 независимых отражений с 2θ < 54.0° (*GOF* 1.073, *R* 0.0380 рассчитан по  $F_{\text{hkl}}$  для 6764 отражений с *I* > 2σ(*I*)). Кристаллы соединения **3** (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>) ромбические, пространственная группа *Pbca*; *a* 14.9304 (5), *b* 11.4102(4), *c* 19.9541(7) Å; *V* 3399.4(2) Å<sup>3</sup>; *Z* 8; *M* 376.30; *d*<sub>cryst</sub> 1.471 г/см<sup>3</sup>. *wR*<sub>2</sub> 0.0966 рассчитан по  $F^2_{\text{hkl}}$  для всех 4480 независимых отражений с 2θ < 54.0° (*GOF* 1.022, *R* 0.0382 рассчитан по  $F_{\text{hkl}}$  для 3608 отражений с *I* > 2σ(*I*)). Полные данные PCA соединений **2** и **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 2048762 и CCDC 2048763 соответственно).

Файл сопроводительной информации, содержащий описание Δ<sub>оед</sub>-подхода и таблицы с данными межмолекулярных контактов и энергий взаимодействий соединений **2**, **3**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской государственной программы исследований (проект РНФ 19-13-00437).

### Список литературы

- (a) *Triazines: Synthesis, Applications, and Toxicity*; Patel, R. B.; Malhotra, A., Eds.; Nova Science Publishers: New York, 2012. (b) Korepin, A. G.; Shastin, A. V.; Glushakova, N. M.; Kosilko, V. P.; Malygina, V. S.; Lagodzinskaya, G. V.; Lodygina, V. P. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2019**, *68*, 610. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2019**, 610.] (c) Zakharov, V. V.; Chukanov, N. V.; Larikova, T. S.; Shilov, G. V.; Korepin, A. G.; Pivkina, A. N.; Monogarov, K. A.; Korsunskiy, B. L.; Korchagin, D. V.; Aldoshin, S. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2020**, *69*, 118. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2020**, 118.]
- Kutoglu, A.; Hellner, E. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *B34*, 1617.
- (a) Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Gidaspov, A. A.; Selezneva, E. V.; Baymuratov, M. R.; Averkiev, B. B.; Sheremetev, A. B. *Heterocycl. Commun.* **2016**, *22*, 7. (b) Gidaspov, A. A.; Zalomlenkov, V. A.; Bakharev, V. V.; Parfenov, V. E.; Yurtaev, E. V.; Struchkova, M. I.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34921. (c) Gidaspov, A. A.; Bakharev, V. V.; Suponitsky, K. Yu.; Nikitin, V. G.; Sheremetev, A. B. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 104325. (d) Shastin, A. V.; Korepin, A. G.; Aliev, Z. G.; Korchagin, D. V.; Glushakova, N. M.; Malygina, V. S.; Kosilko, V. P.; Lodygina, V. P.; Lagodzinskaya, G. V.; Aldoshin, S. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2016**, *65*, 2469. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2016**, 2469.] (e) Korepin, A. G.; Shastin, A. V.; Lagodzinskaya, G. V.; Shilov, G. V.; Korchagin, D. V.; Glushakova, N. M.; Malygina, V. S.; Kosilko, V. P.; Lodygina, V. P.; Aldoshin, S. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, *67*, 1891. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2018**, 1891.]
- (a) Shastin, A. V.; Godovikova, T. I.; Korsunskii, B. L. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 279. [*Ученый химии* **2003**, *72*, 311.] (b) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A. In *Triazines: Synthesis, Applications, and Toxicity*; Patel, R. B.; Malhotra, A., Eds.; Nova Science Publishers: New York, 2012, p. 1. (c) Zhang, X.; Li, Y.; Liu, W.; Yang, Y.; Peng, L.; Pang, S. *Chin. J. Energ. Mater.* **2012**, *20*, 491. (d) Bakharev, V. V.; Gidaspov, A. A.; Parfenov, V. E. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 659. [*Химия гетероцикл. соединений* **2017**, *53*, 659.]
- (a) Викторова, С. Б.; Губин, С. А.; Маклашова, И. В.; Пелекин, В. И. *Хим. физика* **2005**, *24*(12), 22. (b) Perekin, V. I. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2010**, *4*, 954. [*Хим. физика* **2010**, *29*(12), 8.]
- (a) Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380. (b) Taylor, R.; Wood, P. A. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9427.
- (a) Göbel, M.; Klapötke, T. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 347. (b) Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Yu.; Aleksandrova, N. S.; Sheremetev, A. B.; Novikova, T. S. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 2129. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 2065.] (c) Kettner, M. A.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Sućeska, M.; Wunder, S. *Chem.–Eur. J.* **2014**, *20*, 7622. (d) Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Tartakovskiy, V. A.; Suponitsky, K. Y. *Chem.–Eur. J.* **2013**, *19*, 12446. (e) Yin, P.; Zhang, J.-H.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8834. (f) Dalinger, I. L.; Serushkina, O. V.; Muravyev, N. V.; Meerov, D. B.; Miroshnichenko, E. A.; Kon'kova, T. S.; Suponitsky, K. Yu.; Vener, M. V.; Sheremetev, A. B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 18669. (g) Zhao, G.; Yin, P.; Kumar, D.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19581. (h) Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Semyakin, S. S.; Suponitsky, K. Yu.; Lempert, D. B. *Chem.–Asian J.* **2019**, *14*, 4255. (i) Aleksandrova, N. S.; Monogarov, K. A.; Sheremetev, A. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 619. [*Химия гетероцикл. соединений* **2020**, *56*, 619.]
- (a) Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Pivkina, A. N.; Sheremetev, A. B. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 789. (b) Aleksandrova, N. S.; Semyakin, S. S.; Anisimov, A. A.; Sheremetev, A. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2018**, *67*, 2035. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2018**, 2035.]
- (a) Grabowski, S. J.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J. *Chem. Phys.* **2007**, *337*, 68. (b) Dolgushin, F. M.; Goloveshkin, A. S.; Ananyev, I. V.; Osintseva, S. V.; Torubaev, Y. V.; Krylov, S. S.; Golub, A. S. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2019**, *75*, 402.

10. Dmitrienko, A. O.; Ananyev, I. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2019**, 68, 1. [Изв. АН, Сер. хим. **2019**, 1.]
11. (a) Bolotina, N. B.; Hardie, M. J.; Speer, R. L., Jr.; Pinkerton, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 808. (b) Zhang, M.-X.; Eaton, P. E.; Gilardi, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 401. (c) Bougeard, D.; Boese, R.; Polk, M.; Woost, B.; Schrader, B. *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, 47, 1129. (d) Dalinger, I. L.; Suponitsky, K. Yu.; Shkineva, T. K.; Lempert, D. B.; Sheremetev, A. B. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 14780.
12. Tang, Y.; He, C.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 5136.
13. (a) Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384. (b) Zefirov, Yu. V.; Zorkii, P. M. *Russ. Chem. Rev.* **1995**, 64, 415. [Успехи химии **1995**, 64, 446.]
14. (a) Zorkii, P. M.; Bel'skii, V. K.; Lazareva, S. G.; Porai-Koshits, M. A. *J. Struct. Chem.* **1967**, 8, 267. (b) Suponitsky, K. Yu.; Tsirelson, V. G.; Feil, D. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1999**, 55, 821. (c) Shishkin, O. V.; Dyakonenko, V. V.; Maleev, A. V. *CrystEngComm* **2012**, 14, 1795. (d) Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Ananyev, I. V.; Kozeev, A. M.; Sheremetev, A. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 4439.
15. (a) Palysaeva, N. V.; Gladyshevskii, A. G.; Vatsadze, I. A.; Suponitsky, K. Yu.; Dmitriev, D. E.; Sheremetev, A. B. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 249. (b) Sinditskii, V. P.; Burzhava, A. V.; Usuntsinova, A. V.; Egorshchev, V. Yu.; Palysaeva, N. V.; Suponitsky, K. Yu.; Ananiev, I. V.; Sheremetev, A. B. *Combust. Flame* **2020**, 213, 343. (c) Smolyakov, A. F.; Shapovalov, A. V.; Lashakov, A. A.; Petrova, P. R.; Koval'skaya, A. V.; Tsypysheva, I. P. *Pharm. Chem. J.* **2020**, 54, 654. [Хим.-фарм. журн. **2020**, 54(6), 60.] (d) Suponitsky, K. Yu.; Smolyakov, A. F.; Ananyev, I. V.; Khakhalev, A. V.; Gidasov, A. A.; Sheremetev, A. B. *ChemistrySelect* **2020**, 5, 14543.
16. (a) Dmitrienko, A. O.; Karnoukhova, V. A.; Potemkin, A. A.; Struchkova, M. I.; Kryazhevskikh, I. A.; Suponitsky, K. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 532. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 532.] (b) Suponitsky, K. Yu.; Masunov, A. E. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 094310. (c) Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S.; Suponitsky, K. Yu.; Antipin, M. Yu.; Tartakovskiy, V. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 249. (d) Suponitsky, K. Yu.; Masunov, A. E.; Antipin, M. Yu. *Mendeleev Commun.* **2008**, 18, 265.
17. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Treven, K. N.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2004.
18. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
19. Keith, T. A. *AIMAll, Version 14.11.23*; TK Gristmill Software: Overland Park, 2014. [aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)
20. (a) Gidasov, A. A.; Bakharev, V. V.; Kukushkin, I. K. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 2154. [Изв. АН, Сер. хим. **2009**, 2089.] (b) Gidasov, A. A.; Bakharev, V. V.; Zalomenkov, V. A.; Burkov, P. S.; Artemyeva, I. I.; Kuleshova, I. A. *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the 16th Seminar*; Pardubice, Czech Republic, 2013, p. 613. (c) Gidasov, A. A.; Bakharev, V. V.; Zalomenkov, V. A.; Burkov, P. S.; Shaposhnikov, M. N.; Bayzarov, D. A. *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the 16th Seminar*; Pardubice, Czech Republic, 2013, p. 617.
21. (a) Smirnov, S. P.; Smirnov, A. S. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, 82, 1807. [Журн. прикл. химии **2009**, 82, 1655.] (b) Smirnov, A.; Lempert, D.; Pivina, T.; Khakimov, D. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2011**, 8, 233.
22. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, C71, 3.