

УДК 547.822.5:546.171.8

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИДИНА И ЕГО 3,5-ДИБРОМЗАМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДНОГО

Д.В. Корчагин, С.М. Алдошин, С.В. Чапышев

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской обл., Россия

E-mail: korden@icp.ac.ru

Статья поступила 15 ноября 2015 г.

Методом рентгеноструктурного анализа в сочетании с квантово-химическими расчетами исследованы молекулярные и кристаллические структуры энергоемких 2,4,6-триазидо-пиридина и 2,4,6-триазидо-3,5-дибромпиридина, проанализирована зависимость структурных параметров их азидогрупп от размера заместителей в  $\beta$ -положениях пиридинового кольца. Выявлено влияние внутримолекулярного контакта с участием центрального атома азота  $\gamma$ -азидогрупп в замещенных триазидах на их строение и свойства.

DOI: 10.15372/JSC20160620

**Ключевые слова:** полиазиды, PCA, молекулярная и кристаллическая структура, реакционная способность, высокоэнергетические соединения.

Ароматические полиазиды широко используются в различных областях современной науки и техники, в частности, в качестве фоторезистов в микроэлектронике, сшивающих агентов в полимерной химии, фотоаффинных реагентов в молекулярной биологии и исходных соединений в синтетической химии и фотохимии [1–6]. Многие полиазиды являются инициирующими взрывчатыми веществами, чувствительность которых к удару, трению и электростатическому разряду во многом определяется их молекулярной и кристаллической структурой [7–10]. Кроме того, фотолиз и радиолиз кристаллических полиазидов позволяет получать магнитно-активные материалы, магнитные характеристики которых также зависят от молекулярной и кристаллической структуры исходных полиазидов [11–17]. К настоящему времени известны 25 шестичленных ароматических триазидов, молекулярная и кристаллическая структура десяти из них установлена методом рентгеноструктурного анализа (PCA) (рис. 1) [7–15]. При этом триазид **1** стал первым в истории химии органическим азидом, исследованным методом

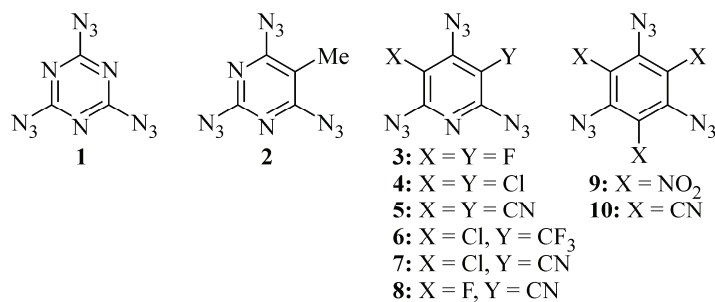


Рис. 1. Ранее изученные методом PCA ароматические триазиды

РСА. На его примере впервые доказали, что азидогруппа имеет структуру слегка изогнутой ( $\sim 172^\circ$ ) цепочки атомов  $N=N=N$ , а не циклического триазирина, как до того предполагалось [7, 18]. Известно, что чем меньше валентный угол  $N=N=N$ , тем выше реакционная способность азидогруппы в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, восстановления, фосфорилирования, термолиты и фотолиза [1—6]. Поэтому выяснение факторов, влияющих на величину валентного угла  $N=N=N$ , является одной из важных задач при разработке новых селективных реакций по неэквивалентным азидогруппам ароматических полиазидов. С целью выяснения данных факторов в настоящей работе изучены структуры 2,4,6-триазидопиридина (**11**) и 2,4,6-триазидо-3,5-дибромпиридина (**12**), имеющих соответственно наименее и наиболее объемные заместители в  $\beta$ -положениях пиридинового кольца.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триазины **11** и **12** синтезировали по описанным в литературе методикам, используя реакции триазидирования соответственно 2,4,6-трифторпиридина и пентабромпиридина азидом натрия в диметилсульфоксиде [19, 20]. Кристаллы триазидов **11** и **12** выращивали медленным упариванием их растворов соответственно в метаноле и этаноле.

РСА триазидов **11** и **12** был выполнен на автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO [21]. Рентгенодифракционные данные были получены при температуре образца 150,0(1) для **11** и 100,0(1) К для **12** с использованием  $MoK_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) излучения. Структуры были решены прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выполняли в анизотропном приближении. Ключевые кристаллографические параметры и параметры уточнения структуры триазидов **11** и **12** представлены в табл. 1. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [22].

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структуры триазидов **11** и **12**

	<b>11</b>	<b>12</b>
Триазад		
Брутто-формула	$C_5N_{10}H_2$	$C_5N_{10}Br_2$
Молекулярная масса	202,17	359,97
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
$a, b, c, \text{ \AA}; \beta, \text{ град.}$	3,6305(3), 20,432(2), 11,1421(6); 91,792(6)	3,7991(1), 16,0951(5), 16,8912(7); 90
$V, \text{ \AA}^3$	826,1(1)	1032,86(6)
$Z; d_{\text{выч}}, \text{ г/см}^3$	4; 1,626	4; 2,315
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	0,123	7,844
Размер, мм	0,45×0,15×0,1	0,45×0,1×0,1
Область сканирования по $\theta$ , град.	3,51—29,07	2,80—34,06
Завершенность по $\theta$ , %	99,6	99,8
Количество измер. $[R(\text{int})]$ / независ. отражений	4109 [0,0282] / 2186	15194 [0,0324] / 4200
Число уточняемых параметров	144	154
$R1 (wR2) [I > 2\sigma(I)]$	0,0523 (0,1082)	0,0239 (0,0426)
$R1 (wR2)$	0,0843 (0,1208)	0,0303 (0,0437)
GOOF ( $F^2$ )	0,972	0,981
$\Delta\rho(\text{max}) / \Delta\rho(\text{min}), \text{ e/\AA}^3$	0,288 / -0,241	0,682 / -0,438
CCDC	1433148	1433149

Данные по структурам соединений **11** и **12** депонированы в Cambridge Crystallographic Data Center, под CCDC номерами 1433148 и 1433149 соответственно. Эти данные могут быть свободно получены по ссылке [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), по электронной почте [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk) или по запросу в The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; Fax: +44 1223 336033.

Квантово-химические расчеты выполнены методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-311+G(d,p) по программе Gaussian 03 [23]. Исследование особенностей распределения электронной плотности в молекулах рассматриваемых триазидов и оценку энергетики внутримолекулярных взаимодействий в них проводили в рамках топологической теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах" [24] по программе AIMAll [25].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные структуры триазидов **11** и **12** представлены на рис. 2. Подобно триазидам **3—8** [10—15], триазиды **11** и **12** кристаллизуются в виде наиболее стабильных ZZ-конформеров. При этом особенно большая разница в энергиях между конформерами по данным квантово-химических расчетов наблюдается для молекул триазида **12**, содержащих объемные атомы брома в положениях 3 и 5 пиридинового кольца.

Исследования различных арилизидов показали, что чем больше валентный угол C—N=N и меньше валентный угол N=N=N у азидогруппы, тем ниже ее энергия активации в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, фосфорилирования, восстановления, термолиза и фотолиза [1—6, 26—29]. В табл. 2 представлено сравнение геометрических параметров азидогрупп в молекулах триазидов **3**, **4**, **11** и **12**, содержащих разные по объему заместители (H, F, Cl, Br)

Т а б л и ц а 2

Длины связей (Å), валентные и торсионные углы (град.) в азидогруппах 2,4,6-триазидопиридинов **3**, **4**, **11**, **12** по данным PCA и квантово-химическим расчетам (DFT)

Параметр		2H ( <b>11</b> )		2F ( <b>3</b> )*		2Cl ( <b>4</b> )*		2Br ( <b>12</b> )	
N <sub>3</sub>	Метод	PCA	DFT	PCA	DFT	PCA	DFT	PCA	DFT
γ	N(2)—N(3)	1,252(2)	1,237	1,260(2)	1,242	1,249(9)	1,238	1,247(2)	1,237
	N(3)—N(4)	1,125(2)	1,130	1,117(2)	1,127	1,111(9)	1,129	1,124(3)	1,129
	C(3)—N(2)	1,408(2)	1,409	1,399(2)	1,392	1,384(8)	1,389	1,402(3)	1,399
	C(3)N(2)N(3)	115,1(2)	118,3	117,8(1)	121,1	121,9(6)	125,2	122,0(2)	122,2
	N(2)N(3)N(4)	173,3(2)	172,2	169,6(2)	169,1	166,8(8)	167,1	167,5(2)	168,9
	C(4)C(3)N(2)N(3)	6,3(2)	0,2	5,3(2)	0,0	20(1)	0,1	26,9(3)	39,0
α	N(5)—N(6)	1,254(2)	1,241	1,257(2)	1,240	1,247(8)	1,241	1,259(3)	1,241
	N(6)—N(7)	1,119(2)	1,127	1,117(2)	1,127	1,098(8)	1,127	1,122(3)	1,126
	C(1)—N(5)	1,417(2)	1,408	1,408(2)	1,402	1,403(8)	1,401	1,417(2)	1,400
	C(1)N(5)N(6)	114,6(2)	116,7	113,7(1)	116,4	112,6(5)	116,4	113,6(2)	116,5
	N(5)N(6)N(7)	171,9(2)	172,4	172,2(2)	172,4	173,0(7)	172,2	172,3(2)	172,1
	N(1)C(1)N(5)N(6)	4,9(2)	0,0	0,3(2)	0,0	5,9(8)	0,0	9,1(3)	0,1
α'	N(8)—N(9)	1,245(2)	1,241	1,257(2)	1,241	1,237(9)	1,241	1,265(2)	1,241
	N(9)—N(10)	1,116(2)	1,127	1,117(2)	1,127	1,114(9)	1,126	1,113(2)	1,126
	C(5)—N(8)	1,416(2)	1,408	1,408(2)	1,402	1,421(8)	1,402	1,418(2)	1,401
	C(5)N(8)N(9)	115,5(2)	116,6	115,5(2)	116,3	111,9(5)	116,4	111,9(2)	116,4
	N(8)N(9)N(10)	171,3(2)	172,4	171,3(2)	172,5	173,7(7)	172,4	173,4(2)	172,2
	N(1)C(5)N(8)N(9)	0,1(2)	0,0	7,5(2)	0,0	5,0(9)	0,0	7,6(2)	0,2

\* Данные PCA триазидов **3** и **4** взяты из работ [11] и [13] соответственно.

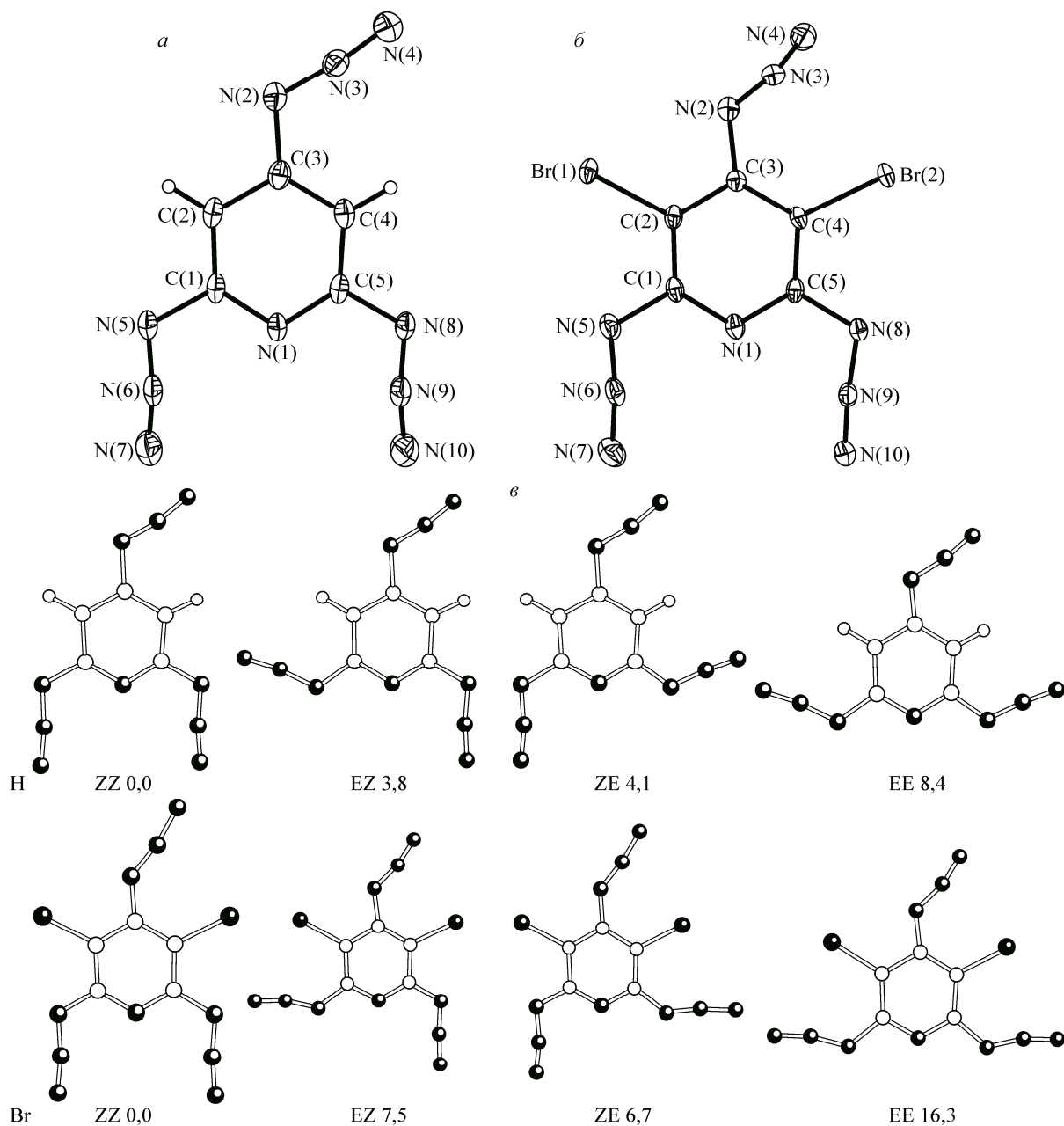


Рис. 2. Молекулярные структуры соединений **11** (а) и **12** (б) в приближении тепловых эллипсоидов (с 50%-й вероятностью). Наиболее стабильные конформеры триазидопиридинов **11** и **12**, рассчитанные в приближении B3LYP/6-311+G(*d,p*), относительная энергия представлена в ккал/моль (в)

в  $\beta$ -положениях пиридинового кольца. Из представленных данных видно, что независимо от объема  $\beta$ -заместителей  $\alpha$ -азидогруппы всех триазидов имеют примерно одинаковые длины связей C(3)—N(2), N(2)—N(3) и N(3)—N(4), а также валентные углы C(3)N(2)N(3) и N(2)N(3)N(4). Небольшое отклонение данных азидогрупп от плоскости пиридинового кольца наблюдается только в кристаллах азидов из-за наличия межмолекулярных контактов между соседними молекулами. Вместе с тем, с увеличением объема  $\beta$ -заместителей в молекулах триазидопиридинов наблюдается заметное изменение структурных параметров  $\gamma$ -азидогрупп, проявляющееся в постепенном уменьшении валентного угла N(2)N(3)N(4) и увеличении валентного угла C(3)N(2)N(3), а также торсионного угла C(4)C(3)N(2)N(3). Единственным исключением является

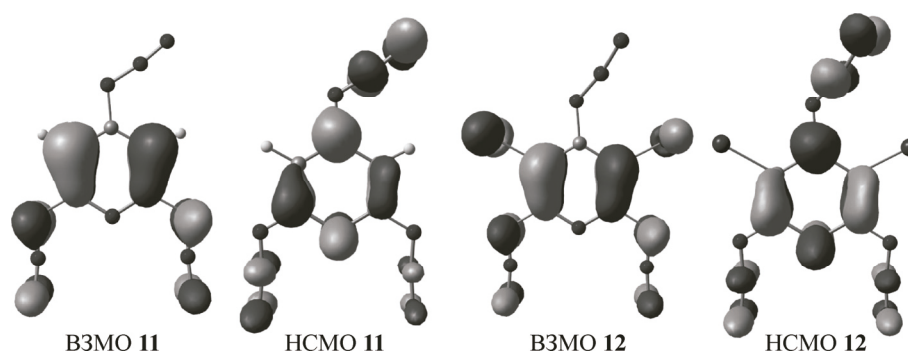


Рис. 3. ВЗМО и НСМО триазидов **11** и **12**

небольшое увеличение валентного угла  $N(2)N(3)N(4)$  в  $\gamma$ -азидогруппе триазида **12** по сравнению с аналогичным углом триазида **4** из-за более короткой связи  $C-Hal$  в последнем. Еще одним важным свойством  $\gamma$ -азидогрупп триазидопиридинов является их заметно укороченная связь  $C(3)-N(2)$  по сравнению с аналогичными связями в  $\alpha$ -азидогруппах. Данный эффект свидетельствует о более сильном сопряжении  $\gamma$ -азидогрупп с пиридиновым кольцом и, как следствие, повышенной электронодефицитности этих групп. Так, недавние исследования показали, что  $\gamma$ -азидогруппа триазида **11** имеет на 0,098 е меньший суммарный отрицательный заряд по сравнению с  $\alpha$ -азидогруппами [30]. Из проведенного анализа следует, что  $\gamma$ -азидогруппы триазидов **11** и **12** способны селективно фосфорилироваться соединениями трехвалентного фосфора и восстанавливаться до аминов. Действительно, недавно было показано, что реакция триэтилфосфита с триазидом **12** протекает селективно по его  $\gamma$ -азидогруппе, давая соответствующий 2,6-диазидо-3,5-дибром-4-триэтоксифосфориминопиридин в качестве единственного продукта [20]. Аналогичную селективность реакций следует ожидать для триазидов **11** и **12** и в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения к богатым электронами диполярофилам вследствие более высокой локализации орбитальной плотности низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) на  $\gamma$ -азидогруппах (рис. 3). При этом в случае триазида **12** такие реакции должны получать дополнительный выигрыш в энергии активации благодаря меньшему валентному углу  $N(2)N(3)N(4)$  у его  $\gamma$ -азидогруппы. В случае же триазида **11** больший валентный угол  $N(2)N(3)N(4)$  у его  $\gamma$ -азидогруппы по сравнению с аналогичными углами в  $\alpha$ -азидогруппах указывает на то, что 1,3-диполярное циклоприсоединение данного триазида к богатым электронами диполярофилам будет контролироваться исключительно орбитальными факторами без дополнительного выигрыша в энергии активации. Из-за отсутствия орбитальной плотности ВЗМО на  $\gamma$ -азидогруппах оба триазида **11** и **12** должны селективно реагировать с бедными электронами диполярофилами исключительно по  $\alpha$ -азидогруппам (см. рис. 3). Данный тип реакций был ранее изучен для триазида **4** [31].

Большой валентный угол  $N(2)N(3)N(4)$  триазида **12** по сравнению с аналогичным углом триазида **4** указывает, что объемные свойства *орто*-заместителей при азидогруппах наиболее заметно влияют на величину торсионного угла  $C(4)C(3)N(2)N(3)$  и в значительно меньшей степени на величину валентного угла  $N(2)N(3)N(4)$ . Так, например, в молекуле триазида **6**, содержащего объемные трифторметильный и хлорный *орто*-заместители, торсионный угол  $C(4)C(3)N(2)N(3)$  достигает  $39,5^\circ$ , тогда как валентные углы  $C(3)N(2)N(3)$  и  $N(2)N(3)N(4)$  равны  $118,7$  и  $169,8^\circ$  соответственно [14]. Данные параметры практически совпадают с параметрами азидогрупп в триазиде **9**, содержащем три объемных нитрогруппы [8]. Выход азидогруппы из плоскости (гетеро)ароматического кольца (вплоть до перпендикулярного расположения [32]) с сохранением квазилинейного строения с углом  $NNN \sim 170^\circ$  в случае наличия стерических затруднений, обусловленных объемными заместителями в *орто*-положениях, является характерной особенностью азидогрупп [33—35]. С другой стороны, содержащие менее объемные *орто*-заместители триазиды **4** и **10** имеют заметно меньшие валентные углы  $N(2)N(3)N(4)$ , рав-

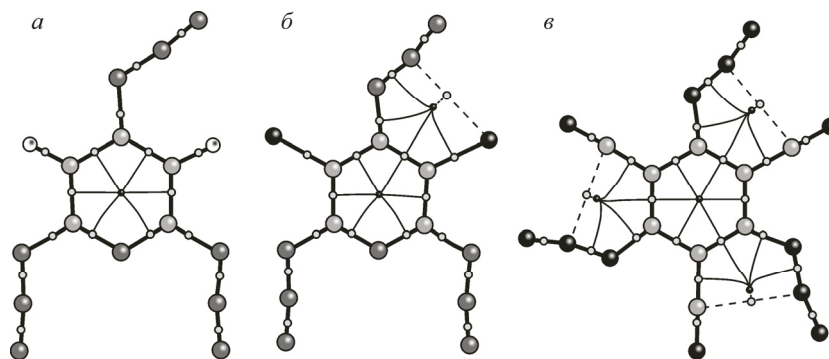


Рис. 4. Молекулярные графы триазидов **11** (а), **4** (б) и **10** (в)

ные  $166,7$  и  $166,8^\circ$  соответственно [9, 13]. Наименьший валентный угол  $N(2)N(3)N(4)$   $163,0^\circ$  среди известных арилизидов был недавно обнаружен для 2,6-дiazидотрихлорпиридин-N-оксида, в молекуле которого центральные атомы азидогрупп имеют внутримолекулярные контакты с атомом кислорода [36]. Аналогичные внутримолекулярные аттрактивные взаимодействия (с энергией  $\sim 2,5$  ккал/моль) также реализуются в молекулах триазидов **4** и **10** (рис. 4), что может объяснять их необычно малые валентные углы  $N(2)N(3)N(4)$ . С другой стороны, отсутствие внутримолекулярных контактов и рекордно большой валентный угол  $N(2)N(3)N(4) = 173,3^\circ$  в триазиде **11** показывают, что ранее обнаруженное существенное искривление  $\gamma$ -азидогрупп в триазидах **3—8** никак не связано с расположением этих групп вдоль линии симметрии пиридинового кольца, как это предполагалось ранее.

Триазид **11** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$ . Проекция фрагментов его кристаллической структуры на кристаллографические плоскости  $bc$  и  $ac$  представлены на рис. 5. В кристалле молекулы за счет слабых ван-дер-ваальсовых контактов образуют характерные для триазидопиридинов двумерные слои, как показано на рис. 5, а. Между собой данные слои связаны за счет  $\pi$ — $\pi$ -стэкинг-взаимодействий [37, 38] пиридиновых цик-

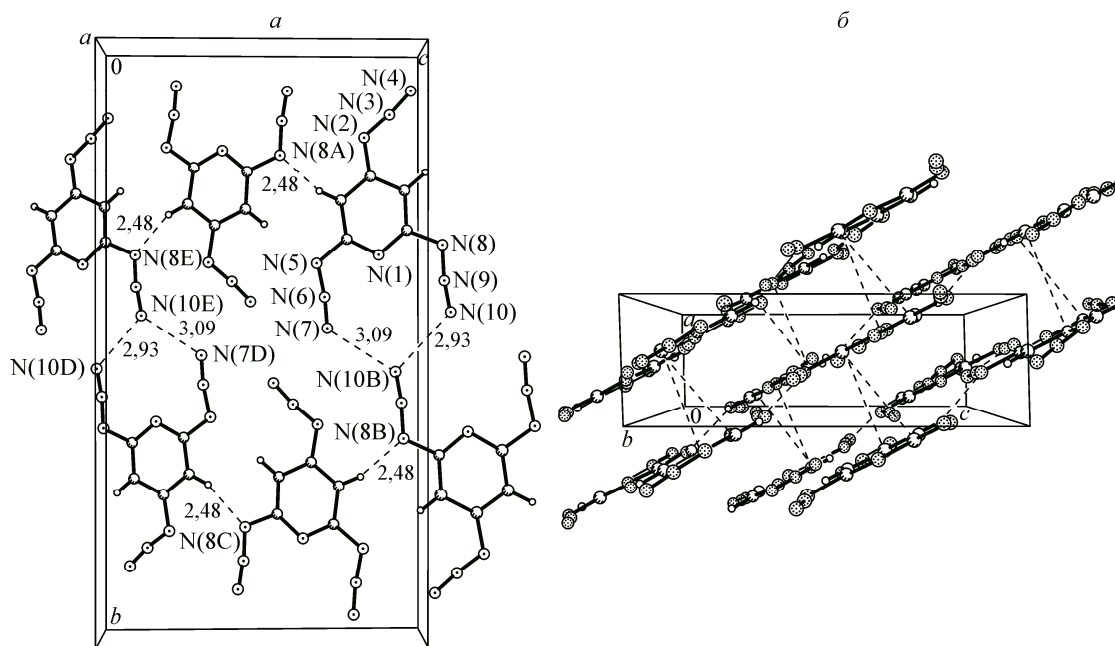


Рис. 5. Проекция фрагментов кристаллической структуры соединения **11** на кристаллографические плоскости  $bc$  (а) и  $ac$  (б).

Штриховой линией показаны сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты, расстояния приведены в ангстремах

лов молекул триазидопиридина из соседних слоев (см. рис. 5, б, межплоскостное расстояние 3,28 Å). В целом, кристаллическая структура триазида **11** практически идентична кристаллической структуре ранее изученного триазида **3** [11]. Похожие слоистые кристаллические структуры были получены и для триазидов **4—8** [12—15]. Четкая локализация азидогрупп в слоях вдоль определенных осей свидетельствует о наличии в кристаллах заметно разделенных зон с большим отрицательным (азидогруппы) и большим положительным (пиридиновые кольца) электростатическим зарядом, что свидетельствует о повышенной чувствительности данных кристаллов к удару, трению и электростатическому разряду [39]. Кроме того, фотолиз или радиолиз таких кристаллов может приводить к образованию множества нитреновых центров, способных магнитно взаимодействовать друг с другом и придавать кристаллам полезные магнитные свойства [16].

Триазид **12** кристаллизуется в ортогональной сингонии в пространственной группе  $P2_12_1$ . Проекция фрагментов его кристаллической структуры на кристаллографические плоскости  $bc$  и  $ac$  представлены на рис. 6. Молекулы упакованы в трансляционные стопки вдоль оси  $a$  (см. рис. 6, б) с  $\pi$ — $\pi$ -стэкинг-взаимодействием [37, 38] между пиридиновыми циклами (межплоскостное расстояние 3,34 Å). Между молекулами из соседних стопок наблюдаются сокращенные межмолекулярные контакты с участием атомов брома и концевых атомов азота азидогрупп, как показано на рис. 6, а. Кристаллическая структура триазида **12** принципиально отличается от кристаллических структур всех ранее изученных триазидов **3—8** отсутствием параллельных слоев молекул [11—15]. Такого рода кристаллические структуры представляют наибольший интерес для фотохимического получения новых магнитно-активных органических материалов, в которых возникающие после фоторазложения азидогрупп триплетные нитреновые центры из разных стопок молекул имеют возможность обменно взаимодействовать друг с другом [17]. Более того, недавние исследования показали, что генерируемые при фотолизе триазида **12** нитрены обладают рекордно большой магнитной анизотропией и являются одними из наиболее перспективных органических магнитных молекул [40].

Таким образом, в настоящей работе изучены молекулярные и кристаллические структуры двух 2,4,6-триазидопиридинов, содержащих наименее и наиболее объемные заместители в  $\beta$ -положениях пиридинового кольца (соответственно триазиды **11** и **12**). Установлено, что  $\gamma$ -азидогруппа триазида **11** имеет стандартный для всех *орто*-незамещенных арилазидов валентный угол

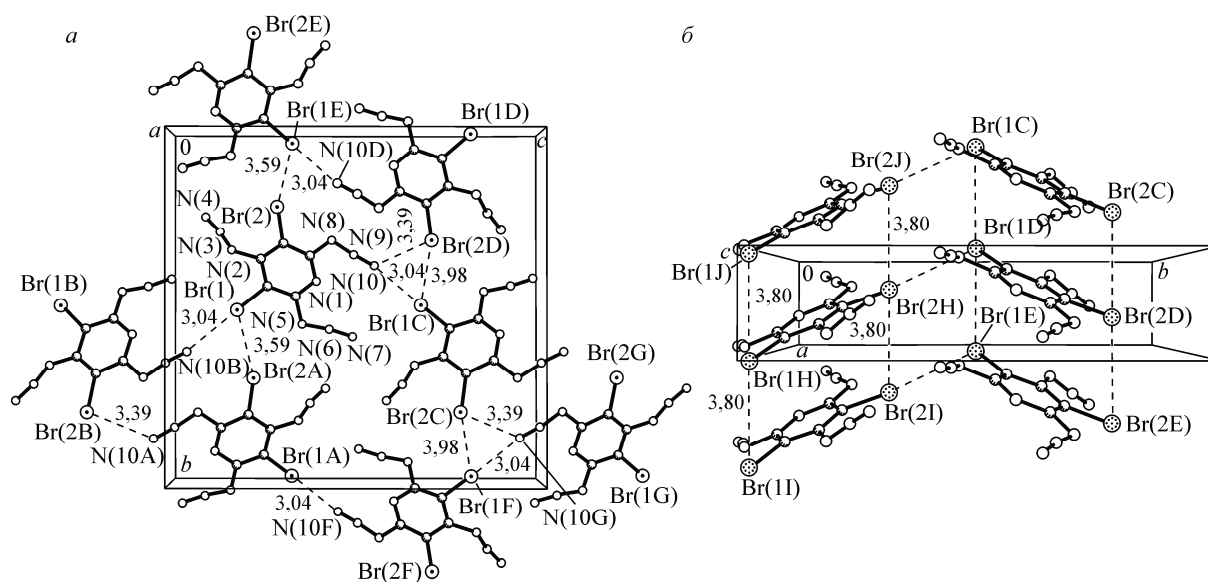


Рис. 6. Проекция фрагментов кристаллической структуры соединения **12** на кристаллографические плоскости  $bc$  (а) и  $ab$  (б).

Штриховой линией показаны сокращенные ван-дер-ваальсовы контакты, расстояния приведены в ангстремах

$N(2)N(3)N(4) = 173,3^\circ$  и, как следствие, должна иметь стандартные для арилазидов энергии активации в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, фосфорилирования, восстановления, термолитиза и фотолитиза. Напротив,  $\gamma$ -азидогруппа триазида **12** имеет уменьшенный валентный угол  $N(2)N(3)N(4) = 167,5^\circ$ , который, однако, несколько больше аналогичного угла в триазиде **4**. Данное сравнение показывает, что основными факторами, влияющими на величину валентных углов  $N=N=N$  в арилазидах, являются присутствие объемных заместителей в *орто*-положениях к азидогруппам и возможность таких заместителей внутримолекулярно взаимодействовать с центральными атомами азидогрупп. Анализ кристаллических структур триазидов **11** и **12** показывает, что обе структуры представляются перспективными средами для фотохимического генерирования, стабилизации и межмолекулярных обменных взаимодействий высокоспиновых нитренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015, уникальный идентификатор RFMEFI61315X0043.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Organic Azides: Synthesis, Applications* / Ed. S. Brase, K. Banert. – Chichester: Wiley, 2010.
2. *Azides, Nitrenes, Reactivity, Utility* / Ed. E.F.V. Scriven. – New York: Academic Press, 1984.
3. Brase S., Gil C., Knepper K., Zimmermann V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – **44**. – P. 5188 – 5240.
4. Scriven E.F.V., Turnbull K. // *Chem. Rev.* – 1988. – **88**. – P. 297 – 368.
5. Chapyshev S.V. // *Synlett.* – 2009. – **1**. – P. 1 – 8.
6. Чанышев С.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2011. – **60**, № 7 – С. 1250. [*Chapyshev S.V.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2011. – **60**. – P. 1274 – 1285.]
7. Keßenich E., Klapötke T.M., Knitzek J. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1998. – P. 2013 – 2016.
8. Adam D., Karaghiosoff K., Klapötke T.M. et al. // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2002. – **27**. – P. 7 – 11.
9. Becker M., Voss K., Villenger A. et al. // *Z. Naturforsch.* – 2012. – **67b**. – P. 643 – 649.
10. Ye C., Gao H., Boatz J.A. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – **45**. – P. 7262 – 7265.
11. Finke C., Grote D., Seidel R.W. et al. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – **25**. – P. 486 – 492.
12. Кузина С.И., Корчагин Д.В., Шилов Г.В. и др. // *ДАН.* – 2008. – **418**, № 3. – С. 341 – 347. [*Kuzina S.I., Korchagin D.V., Shilov G.V. et al.* // *Doklady Phys. Chem.* – 2008. – **418**, Part. 1. – P. 7 – 12.]
13. Кузина С.И., Михайлов А.И., Чанышев С.В. и др. // *Журн. физ. химии.* – 2008. – **82**, № 11. – С. 2081 – 2088. [*S.I. Kuzina, A.I. Mikhailov, S.V. Chapyshev et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2008. – **82**. – P. 1870 – 1877.]
14. Алдошин С.М., Корчагин Д.В., Боженко К.В. и др. // *Изв. АН, Сер. физ.* – 2008. – **72**. – С. 1254 – 1256.
15. Чанышев С.В., Корчагин Д.В., Шилов Г.В. и др. // *Химия гетероцикл. соед.* – 2011. – № 7. – С. 998 – 1008. [*Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Shilov G.V. et al.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2011. – **47**. – P. 817 – 825.]
16. Кузина С.И., Токарев С.В., Корчагин Д.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2013. – **62**, № 2. – С. 259. [*Kuzina S.I., Tokarev S.V., Korchagin D.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2013. – **62**. – P. 255 – 264.]
17. Чанышев С.В., Лавицкий В.Ф., Акимов А.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – **57**, № 12. – С. 513 – 520. [*Chapyshev S.V., Lavitskii V.F., Akimov A.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2008. – **57**. – P. 524 – 531.]
18. Bragg W.H. // *Nature.* – 1934. – **134**. – P. 138.
19. Chapyshev S.V., Chernyak A.V. // *Synthesis.* – 2012. – **44**. – P. 3158 – 3160.
20. Chapyshev S.V., Chernyak A.V., Yakushchenko I.K. // *J. Heterocycl. Chem.* – 2015. DOI: 10.1002/jhet.2339.
21. *CrysAlis PRO* version 171.36.20, Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011.
22. *Sheldrick G.M. SHELXTL v.6.14, Structure Determination Software Suite* – Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision D.01.* – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
24. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. – М.: Мир, 2001.
25. Todd A. Keith // *AIMAll (Version 14.11.23)*, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)).
26. Eksterowicz J.E., Houk K.N. // *Chem. Rev.* – 1993. – **93**. – P. 2437 – 2461.
27. Gronowitz S., Zanirato P. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1994. – N 8. – P. 1815 – 1819.



28. *Budyka M.F., Zyubina T.S.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1997. – **419**. – P. 191 – 199.
29. *Alajarin M., Conesa C., Rzepa H.S.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1999. – N 9. – P. 1811 – 1814.
30. *Chapyshev S.V., Ushakov E.N., Chernyak A.V.* // Magn. Reson. Chem. – 2013. – **51**. – P. 562 – 568.
31. *Chapyshev S.V.* // Mendeleev Commun. – 1999. – **9**. – P. 164 – 166.
32. *Peters K., Peters E.M., Balthasar J., Quast H.* // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 1998. – **213**. – P. 723.
33. *Wright R.J., Phillips A.D., Allen T.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**. – P. 1694.
34. *Budyka M.F., Shilov G.V., Biktimirova N.V., Korchagin D.V., Gavrishova T.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2006. – **80**, Suppl. 1. – P. S49 – S54.
35. *Srinivas D., Ghule V.D., Tewari S.P., Muralidharan K.* // Chem. Eur. J. – 2012. – **18**. – P. 15031 – 15037.
36. *Чапъшев С.В., Корчагин Д.В., Шилов Г.В. и др.* // Журн. орган. химии. – 2011. – **47**, № 9. – С. 1306 – 1311 [*Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Shilov G.V. et al.* // Russ. J. Org. Chem. – 2011. – **47**. – P. 1323 – 1328.]
37. *Janiak C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2000. – P. 3885 – 3896.
38. *Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F.* // Angew. Chemie Internat. Ed. – 2003. – **42**. – P. 1210 – 1250.
39. *Klapötke T.M.* Chemistry of High-Energy Materials. – Berlin, Germany: Walter de Gruyter, 2011. – P. 135 – 140.
40. *Misochko E.Ya., Akimov A.V., Masitov A.A. et al.* // J. Chem. Phys. – 2012. – **137**. – P. 064308.