

Синтез, структура и свойства высокоэнергоемкого тетраазидопиридин-4-карбонитрила

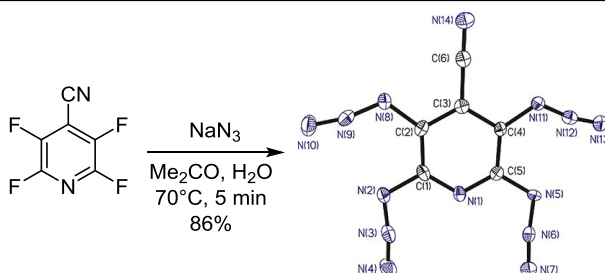
Сергей В. Чапышев^{1*}, Денис В. Корчагин^{1,2}, Юрий В. Ганин¹, Евгений Н. Ушаков¹

¹ Институт проблем химической физики РАН,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Россия; e-mail: chap@icp.ac.ru

² Российский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: korden@icp.ac.ru

Поступило 13.01.2017

Принято 28.02.2017



Нуклеофильным замещением атомов фтора в 2,3,5,6-тетрафторпиридин-4-карбонитриле азидом натрия получен тетраазидопиридин-4-карбонитрил, строение которого изучено спектральными методами и рентгеноструктурным исследованием, проведена оценка его энтальпии образования и чувствительности к удару.

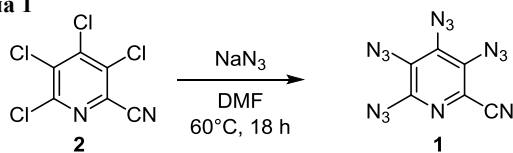
Ключевые слова: азиды, высокоэнергоемкие материалы, пиридины, полиазиды, азидирование.

С 1973 г. и по настоящее время тетраазидопиридин-2-карбонитрил (**1**) остается единственным описанным в литературе представителем тетраазидозамещенных азидов.¹ Этот тетраазид был получен длительным нагреванием тетрахлорпиридин-2-карбонитрила (**2**) с избытком NaN_3 в ДМФА (схема 1) и запатентован в качестве иницирующего взрывчатого вещества.² Спектральные характеристики, термическая стабильность, энтальпия образования и чувствительность к удару и трению тетраазида **1** были исследованы лишь недавно.³ По чувствительности к удару и трению это соединение сопоставимо с очень взрывоопасным 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазином, но существенно превосходит его по энтальпии образования 5162 Дж/г (2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин) и 5814 Дж/г (тетраазид **1**).^{3a} Кроме того, скорость термического разложения тетраазида **1** на три порядка выше скорости термоллиза 2,4,6-триазидопиридинов, что объяснялось влиянием соседних азидо-

групп и его способностью легко распадаться с образованием газообразных продуктов – четырех молекул азота и трех молекул цианогена.^{3b} При быстром нагревании (50 град/мин) тетраазид **1** взрывается уже при 23 °С, а при медленном нагревании плавится при 101–103 °С.

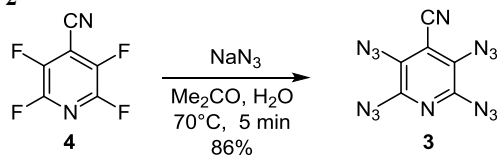
Все попытки вырастить подходящие для рентгеноструктурного анализа кристаллы тетраазида **1** оказались безуспешными из-за его высаживания из органических растворов исключительно в виде застывшего расплава. С практической и теоретической точек зрения большой интерес представляет симметричный изомер соединения **1**, а именно 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрил (**3**), который мог бы быть получен азидированием пергалойдированных пиридин-4-карбонитрилов. Тем не менее тетраазид **3** не был получен. Сообщалось лишь, что реакция тетрахлорпиридин-4-карбонитрила с эквимолярным количеством NaN_3 в MeOH при комнатной температуре приводит к образованию 2-азидо-3,5,6-трихлорпиридин-4-карбонитрила,² а обработка тетрафторпиридин-4-карбонитрила (**4**) избытком NaN_3 в ДМФА при комнатной температуре дает смесь 3-азидо-2,5,6-трифтор-, 2,3-диазидо-5,6-дифтор- и 2,5-диазидо-3,6-дифторпиридин-4-карбонитрилов.⁴

Схема 1



В настоящей работе нами был разработан способ получения и исследованы структура и свойства ранее недоступного тетраазидопиридина **3**. В качестве исходного соединения использовался коммерчески доступный тетрафторпиридин **4**. Было обнаружено, что реакция тетрафторпиридина **4** с четырехкратным мольным избытком NaN_3 легко проходит в водном ацетоне при непродолжительном нагреве при 70 °С (схема 2). Анализ реакционной смеси методом ТСХ показал образование единственного продукта. По данным элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^{15}N , масс-спектрометрии и PCA (рис. 1 и 2) этот продукт является тетраазидом **3**.

Схема 2



Соединение **3** кристаллизуется в виде оранжево-желтых пластинок, не взрывающихся при быстром нагревании и плавящихся при 103 °С. По сравнению с изомером **1**, тетраазид **3** оказался менее чувствительным к механическим воздействиям. Так, например, кристаллы **3** не взрывались при слабом надавливании, а испытания на чувствительность к удару показали, что 100% взрываемость тетраазида **3** наблюдается при падении груза весом 200 г с высоты 15 см (энергия удара 0.29 Дж). Таким образом, тетраазид **3** почти в три раза менее чувствителен к удару, чем изомер **1** (0.11 Дж)^{3a} и эталонный тринитрорезорцинат свинца (0.11 Дж).^{3a}

Данные PCA тетраазида **3** впервые позволяют проанализировать геометрическое строение азидогрупп, расположенных в β -положениях пиридинового цикла. Табл. 1 наглядно демонстрирует, что у β -азидогрупп соединения **3** существенно меньшие валентные углы $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ и большие валентные углы $\text{C-N}_\alpha\text{-N}_\beta$, а также укороченные связи $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$. Такие параметры, согласно литературным данным,^{1,5} указывают на относительно низкие энергии активации β -азидогрупп соединения **3** в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, восстановления и фосфорилирования по Штаудингеру, в переходных состояниях которых углы $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ уменьшаются до 125–130°. В целом геометрия β -азидогрупп соединения **3** аналогична γ -азидогруппам 2,4,6-триазидопиридинов,⁶ которые селективно взаимодействуют с богатыми электронами диполярофилами, трифенилфосфином и триэтилфосфитом, а также селективно восстанавливаются дихлоридом олова до аминогрупп.^{1,5} Квантово-химические расчеты показывают (табл. 2), что β -азидогруппы соединения **3**, по сравнению с его α -азидогруппами, имеют несколько меньший суммарный отрицательный заряд, т. е. являются более электронодефицитными. Это означает, что в реакциях с электронодефицитными диполярофилами наиболее реакционноспособными должны быть более богатые электронами α -азидогруппы соединения **3**, аналогично α -азидогруппам 2,4,6-триазидопиридинов.^{1,5}

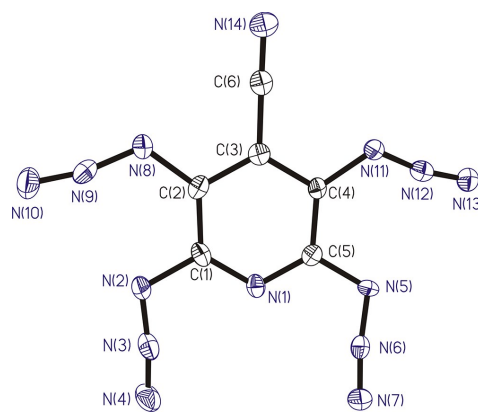


Рисунок 1. Молекулярная структура тетраазида **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

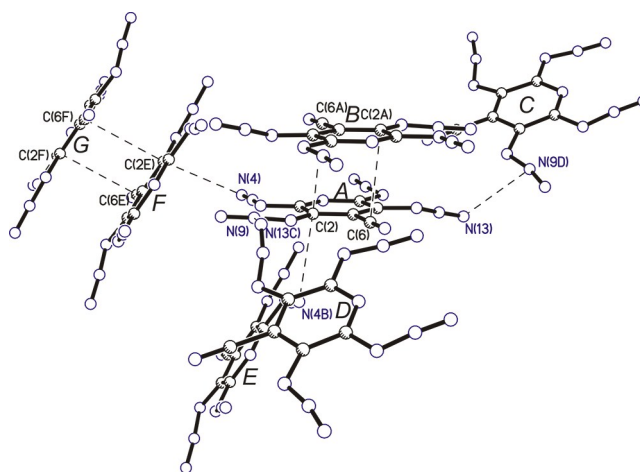


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической структуры тетраазида **3** (сокращенные межмолекулярные контакты $\text{C}(2)\cdots\text{C}(6\text{A})$ 3.22, $\text{N}(4)\cdots\text{C}(2\text{E})$ 3.13, $\text{N}(13)\cdots\text{N}(9\text{D})$ 3.22 Å показаны штриховой линией).

Таблица 1. Геометрические параметры азидогрупп тетраазида **3**

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
C(1)–N(2)	1.413(4)	C(1)–N(2)–N(3)	113.0(3)
C(5)–N(5)	1.405(4)	C(5)–N(5)–N(6)	113.8(3)
C(2)–N(8)	1.400(4)	C(2)–N(8)–N(9)	120.4(3)
C(4)–N(11)	1.403(4)	C(4)–N(11)–N(12)	119.1(3)
N(2)–N(3)	1.269(3)	N(2)–N(3)–N(4)	172.8(3)
N(5)–N(6)	1.267(3)	N(5)–N(6)–N(7)	172.8(3)
N(8)–N(9)	1.255(4)	N(8)–N(9)–N(10)	167.7(3)
N(11)–N(12)	1.249(4)	N(11)–N(12)–N(13)	168.5(3)
N(3)–N(4)	1.127(3)	N(1)–C(1)–N(2)–N(3)	1.5(4)
N(6)–N(7)	1.120(3)	C(1)–C(2)–N(8)–N(9)	4.3(5)
N(9)–N(10)	1.135(4)	C(5)–C(4)–N(11)–N(12)	21.3(5)
N(12)–N(13)	1.131(4)	N(1)–C(5)–N(5)–N(6)	4.7(4)

Таблица 2. Рассчитанные методом NPA суммарные заряды на азидогруппах тетраазида **3**^{3c}

Свойство	Азидогруппа			
	2-N ₃	3-N ₃	5-N ₃	6-N ₃
Суммарный заряд	–0.077	–0.067	–0.067	–0.077

Выявленные структурные различия между α - и β -азидо- группами соединения **3** проявляются и в спектре ЯМР ^{15}N , в котором сигналы α - и β -азидогрупп почти идентичны сигналам соответственно α - и γ -азидогрупп 2,4,6-триазидопиридинон.⁷

Кристаллическая структура тетраазида **3** не имеет аналогов в химии ароматических полиазидов. В отличие от характерных для всех ароматических полиазидов плоскопараллельных или паркетного типа упаковок⁶ в кристаллической структуре **3** молекулы формируют centrosymmetric димеры *A-B* или *F-G*, энергия парных взаимодействий в которых достигает 12.4 ккал/моль (рис. 2). Из-за довольно хаотичной ориентации димеров в кристаллической структуре **3** отсутствуют четко выраженные зоны отрицательно (азидогруппы) и положительно (ароматические ядра) заряженных потенциалов, что, по-видимому, и объясняет относительно невысокую чувствительность этого соединения к удару. Согласно литературным данным,^{8a} чем значительнее разделение зон отрицательно и положительно заряженных потенциалов в кристаллических структурах, тем выше чувствительность полиазидов к механическим воздействиям.

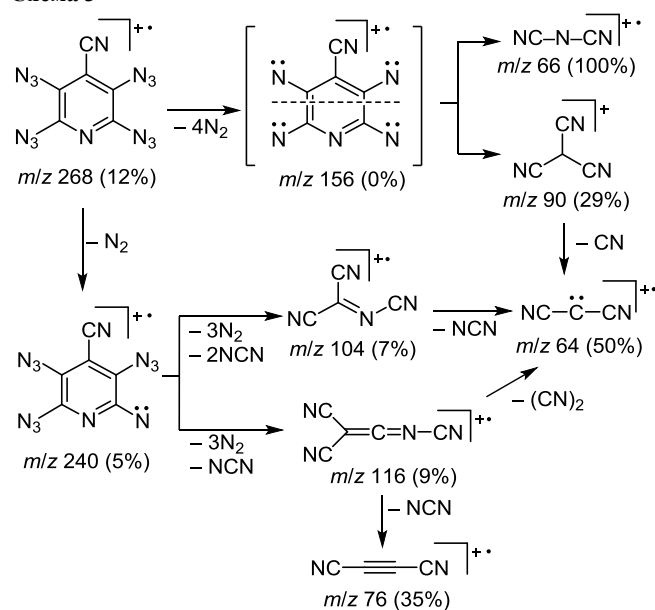
Масс-спектр с ионизацией электронным ударом (ЭУ) тетраазида **3** довольно схож с аналогичным спектром 2,4,6-триазидопиридин-3,5-дикарбонитрила.⁹ В спектрах обоих соединений наблюдается большое число одинаковых продуктов фрагментации, а именно ионов с m/z 116, 102, 90, 76, 64, 52 и 38. В области высоких масс присутствуют только пики молекулярного иона $[\text{M}]^+$ (12%) и иона $[\text{M}-\text{N}_2]^+$ (5%), что указывает на очень низкую стабильность тетраазида **3** к действию ЭУ. Максимальную интенсивность имеет пик иона $[\text{NC}-\text{N}-\text{CN}]^+$, образующегося в результате разложения четырех азидогрупп иона $[\text{M}]^+$ и последующего распада гипотетического иона с m/z 156 на фрагменты $[\text{NC}-\text{N}-\text{CN}]^+$ и $[(\text{NC})_3\text{C}]^+$ (схема 3). Аналогичный процесс с образованием максимально интенсивного пика иона $[\text{NC}-\text{N}-\text{CN}]^+$ ранее наблюдался в масс-спектре 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина.¹⁰ Вторым по интенсивности пиком в масс-спектре тетраазида **3** является пик иона $[\text{NC}-\text{C}-\text{CN}]^+$, образующегося при распаде ионов с m/z 116, 104 и 90. Фрагмент $\text{NC}-\text{C}-\text{CN}$ представляет собой карбен, который является одним из главных продуктов фотохимического разложения 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина¹¹ и 2,4,6-триазидопиримидина.¹²

Для оценки энергоёмкости тетраазида **3** нами использовался стандартный метод расчета изодесмических реакций, широко применяемый в химии высоко- энергоёмких органических соединений.¹³ Конкретно для тетраазидов **1** и **3** рассматривалась изодесмическая реакция, приведенная на схеме 4. Энтальпии образования для азидов в твердой фазе рассчитывали известным^{13b} способом по формуле (1):

$$\Delta H_f^{\text{solid}} = \Delta H_f^{\text{gas}} - 188 \times T_{\text{пл.}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_f^{\text{solid}}$ энтальпия образования в твердой фазе, Дж/моль, ΔH_f^{gas} – энтальпия образования в газовой фазе, Дж/моль; $T_{\text{пл.}}$ – температура плавления, К.

Схема 3



Результаты расчетов и литературные данные по энтальпиям образования пиридина, метана, метилазида и ацетонитрила приведены в табл. 3. Рассчитанная для твердой фазы энтальпия образования тетраазида **1** (1552 кДж/моль) хорошо согласуется с данными экспериментальных исследований (1558 кДж/моль).^{3a} Наши расчеты для изомера **3** показывают, что энтальпия образования данного тетраазида в твердой фазе составляет 1522 кДж/моль, т. е. немного меньше, чем у тетраазида **1**.

Схема 4

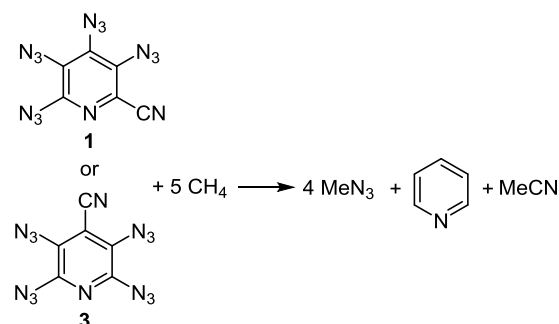


Таблица 3. Рассчитанные методом CBS-4M^{13a} полные энергии (E) и энтальпии образования (ΔH_f) рассматриваемых соединений

Соединение	E^* , а. е.	ΔH_f , кДж/моль
Тетраазид 1	-993.563699	1622.39**/1551.67***
Тетраазид 3	-993.575164	1592.29**/1521.57***
CH_4	-40.425402	-74.87 ¹⁴
MeN_3	-203.803562	296.5 ¹⁵
Py	-247.876035	140.2 ¹⁶
MeCN	-132.542473	74.04 ¹⁷

* $E = E_e + \text{ZPE} + E_{298}^{\circ}$, где E_e – полная электронная энергия молекулы, ZPE – поправка на энергию нулевых колебаний, E_{298}° – температурная поправка к энергии молекулы при 298.15 К.

** Газовая фаза при 298 К.

*** Твердая фаза при 298 К.

Таким образом, нами разработан простой и эффективный метод синтеза и исследованы структура и свойства нового тетраазидозамещенного азина – 2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрила. Это соединение имеет уникальную для ароматических полиазидов кристаллическую структуру, высокую энтальпию образования и относительно безопасно в работе. 2,3,5,6-Тetraазидопиридин-4-карбонитрил представляет потенциальный интерес в качестве компонента энергоемких материалов и исходного соединения в органической химии.

Экспериментальная часть

ИК спектры поликристаллов записаны на приборе PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N записаны на приборе Bruker Avance III (125 и 50 МГц соответственно) с использованием TMS и CD_3NO_2 (δ_{N} 0 м. д.) в качестве внутренних стандартов. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Kratos MS-30 с прямым вводом образца в ионный источник (ионизация ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе CHNS/O varioMICROcube Elemental Analyzer. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. В работе использован коммерчески доступный тетрафторпиридин-4-карбонитрил (Aldrich) без дополнительной очистки.

Квантово-химические расчеты проведены с помощью программы Gaussian 09.¹⁸ Полные энергии соединений рассчитаны методом CBS-4M.^{13a} Эффективные заряды на атомах определены методом NPA¹⁹ в приближении TPSSH/6-311+G(d,p). Чувствительность азидов к удару определена на копре К-44-1 при массе груза 0.2 кг и навеске образца 0.006 г. В качестве эталона использован тринитрорезорцинат свинца.

2,3,5,6-Тетраазидопиридин-4-карбонитрил (3). К раствору 3.52 г (20 ммоль) соединения **4** в 100 мл ацетона добавляют навеску 5.2 г (80 ммоль) NaN_3 и 5 мл воды, полученную смесь кипятят при 70 °С в течение 5 мин, после чего ацетон отгоняют при пониженном давлении, а к остатку приливают 100 мл воды. Твердый продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из EtOH. Выход 4.61 г (86%), оранжево-желтые кристаллы, т. пл. 102–103 °С (EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2236 (CN), 2163, 2116 и 2041 (N_3), 1572, 1548, 1424, 1413, 1367, 1314, 1298, 1243, 1221, 1187, 1133, 1091, 1050, 1022, 945, 912, 881, 791, 765. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 107.3 (C-4); 110.5 (CN); 125.0 (C-3,5); 141.4 (C-2,6). Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3), δ , м. д.: –99.5 (1N, CN); –114.6 (1N, N Py); –137.0 (2N, N_γ , $\alpha\text{-N}_3$); –143.6 (2N, N_β , $\alpha\text{-N}_3$); –144.4 (2N, N_β , $\beta\text{-N}_3$); –145.3 (2N, N_γ , $\beta\text{-N}_3$); –276.9 (2N, N_α , $\alpha\text{-N}_3$); –294.7 (2N, N_α , $\beta\text{-N}_3$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 [M]⁺ (12), 240 [$\text{M}-\text{N}_2$]⁺ (5), 116 (9), 104 (7), 102 (6), 94 (8), 90 (29), 78 (21), 76 (35), 66 (100), 64 (50), 52 (11), 38 (13). Найдено, %: C 27.13; N 72.87; C_6N_{14} . Вычислено, %: C 26.87; N 73.13.

Рентгеноструктурный анализ соединения 3. Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре XCalibur с координатным детектором

EOS (Agilent Technologies UK Ltd). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведен при температуре 100(1) К с использованием монохроматизированного $\text{MoK}\alpha$ -излучения с λ 0.71073 Å по программе CrysAlis PRO.^{20a} Структура расшифрована прямыми методами. Все расчеты выполнены в программном комплексе SHELXL.^{20b} Брутто-формула C_6N_{14} , M 268.20, размер монокристалла $0.4 \times 0.3 \times 0.05$ мм; ортогональная сингония; пространственная группа $Pbca$; a 16.3819(9), b 7.0736(6), c 18.587(2) Å; V 2153.9(3) Å³; Z 8; $d_{\text{выч}}$ 1.654 г/см³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ 0.128 мм⁻¹. Измерены интенсивности 4884 отражений ($2\theta < 52.62^\circ$) и 2174 независимых отражения (R_{int} 0.0522) использованы в дальнейшем уточнении. Окончательное значение факторов недостоверности: R_1 0.0668 (wR_2 0.1020) для 1264 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$, R_1 0.1202 (wR_2 0.1210) для всех независимых отражений, число уточняемых параметров 181, GOF 1.054. Полный набор кристаллографических данных соединения **3** депонирован в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1526207)

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема "Создание высокоэнергоемких материалов") при финансовой поддержке программой Президиума РАН "Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности" и Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015).

К. Д. В. благодарит за поддержку Министерства образования и науки РФ (соглашение № 02.а03.21.0008).

Список литературы

1. Chapyshev, S. V. *Molecules* **2015**, *20*, 19142.
2. Pannell, C. E. US Patent 3773774; *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 59869.
3. (a) Mikhailov, Yu. M.; Chapyshev, S. V.; Nedel'ko, V. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 2097. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2009**, 2034.] (b) Nedel'ko, V. V.; Korsunskii, B. L.; Larikova, T. S.; Mikhailov, Yu. M.; Chapyshev, S. V.; Chukanov, N. V. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2011**, *5*, 244. [*Хим. физика* **2011**, *30*, 57.] (c) Chapyshev, S. V.; Chernyak, A. V.; Ushakov, E. N. *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 99.
4. Gerhards, H.; Krest, A.; Eulgem, P. J.; Nauman, D.; Rokitta, D.; Valldor, M.; Klein, A. *Polyhedron* **2015**, *100*, 271.
5. (a) Chapyshev, S. V. *Synlett* **2009**, 1. (b) Chapyshev, S. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 1274. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2011**, 1250.]
6. (a) Kuzina, S. I.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Chapyshev, S. V.; Mikhailov, A. I.; Aldoshin, S. M. *Dokl. Phys. Chem.* **2008**, *418*, 7. [*Докл. АН* **2008**, *418*, 341.] (b) Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I.; Chapyshev, S. V.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Aldoshin, S. M. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2008**, *82*, 1870. [*Журн. физ. химии* **2008**, *82*, 2081.] (c) Chapyshev, S. V.; Lavitskii, V. F.; Akimov, A. V.; Misochko, E. Ya.; Shastin, A. V.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Aldoshin, S. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2008**, *57*, 524. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 513.] (d) Chapyshev, S. V.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Aldoshin, S. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, *47*, 817. [*Химия*

- гетероцикл. соединений **2011**, 998.] (e) Chapyshev, S. V.; Korchagin, D. V.; Shilov, G. V.; Aldoshin, S. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 1323. [Журн. орган. химии **2011**, 47, 1306.] (f) Finke, C.; Grote, D.; Seidel, R. W.; Chapyshev, S. V.; Sander, W. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 486. (j) Korchagin, D. V.; Aldoshin, S. M.; Chapyshev, S. V. *J. Struct. Chem.* **2016**, 57, 1195. [Журн. структур. химии **2016**, 57, 1255.]
7. Chapyshev, S. V.; Ushakov, E. N.; Chernyak, A. V. *Magn. Reson. Chem.* **2013**, 51, 562.
 8. (a) Klapötke, T. M. In *Chemistry of High-Energy Materials*; Walter de Gruyter: Berlin, 2011, p. 135. (b) Matyáš, R.; Pachman, J. *Primary Explosives*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2013, p. 71.
 9. Chapyshev, S. V.; Bergstrasser, U.; Regitz, M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, 32, 59. [Химия гетероцикл. соединений **1996**, 67.]
 10. Gillan, E. G. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3906.
 11. Sato, T.; Narazaki, A.; Kawaguchi, Y.; Niino, H.; Bucher, G.; Grote, D.; Wolff, J. J.; Wenk, H. H.; Sander, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7846.
 12. Chapyshev, S. V.; Ushakov, E. N.; Neuhaus, P.; Sander, W. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6047.
 13. (a) Montgomery, J. A., Jr.; Frisch, M. J.; Ochterski J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532. (b) Goebel, M.; Klapötke, T. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 347 (c) Pan, Y.; Zhu, W.; Xiao, H. *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 3125.
 14. Chase, M. W., Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* (Monograph No. 9) 1998, 4 ed., 1951 p.
 15. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, 2002, 84 ed.
 16. Hubbard, W. N.; Frow, F. R.; Waddington, G. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 1326.
 17. An, X.; Mansson, M. *J. Chem. Thermodyn.* **1983**, 15, 287.
 18. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, J. L.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Strautmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian Inc.: Wallingford, 2013.
 19. Reed, E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.
 20. (a) *CrysAlis PRO version 171.35.19*, Agilent Technologies UK Ltd.: Yarnton, 2011 (6) Sheldrick, G. M. *SHELXTL., Structure Determination Software Suite, Version. 6.14*; Bruker AXS: Madison, 2000.